

T 2-78

T. P. 100 23/43



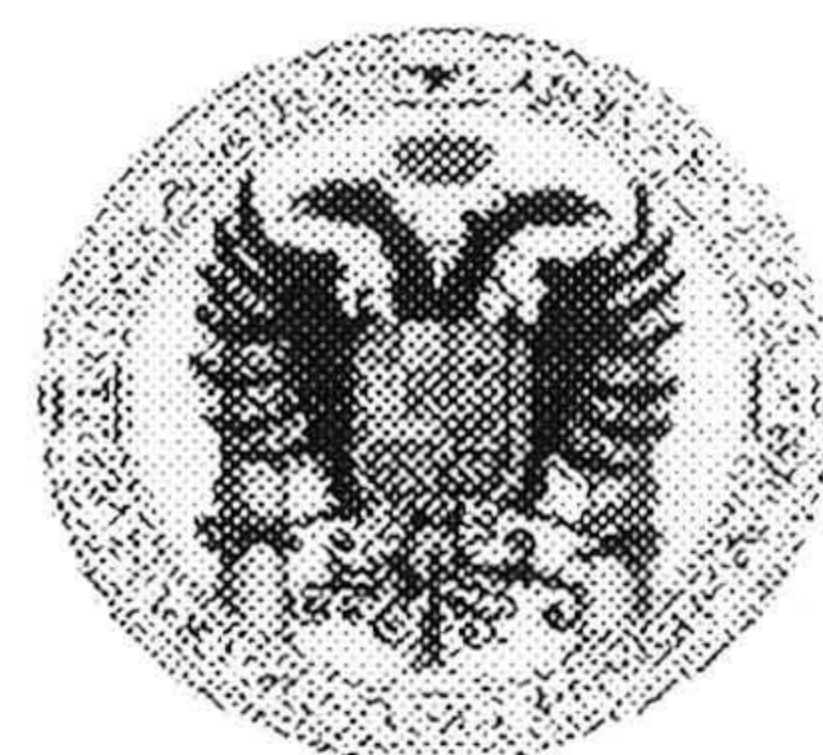
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS**

Estación Experimental del Zaidín

\*

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**

Departamento de Mineralogía y Petrología



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha ..23/02/00.....
ENTRADA NUM. 701.....

# Estudio Experimental de la Formación de Interestratificados Esmectita-ilita por Alteración Hidrotermal de una Toba Volcánica

<b>BIBLIOTECA UNIVERSITARIA</b>
<b>G R A N A D A</b>
N.º Documento 513377825
N.º Copia 615377799

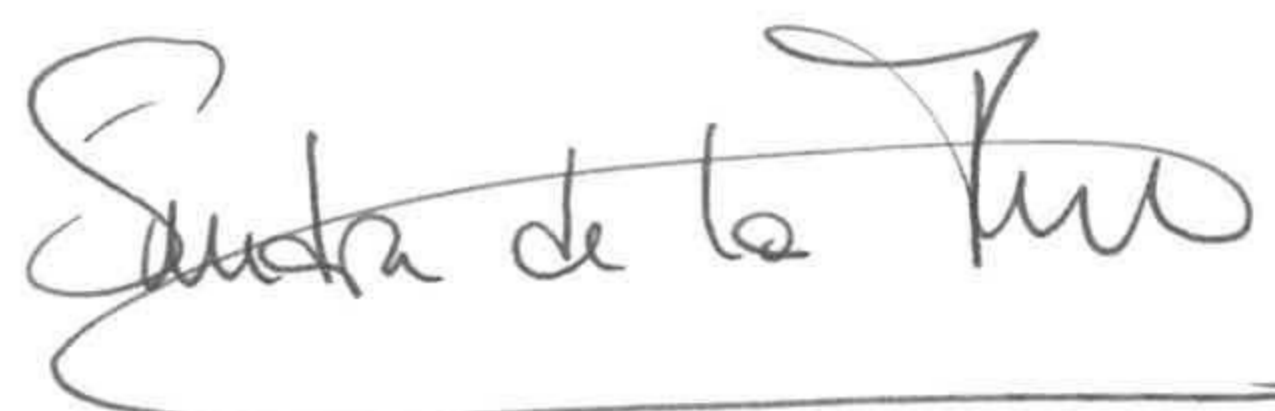
Sandra de la Fuente López

Tesis Doctoral  
2000

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA FORMACIÓN DE INTERESTRATIFICADOS  
ESMECTITA-ILITA POR ALTERACIÓN HIDROTHERMAL DE UNA TOBA  
VOLCÁNICA

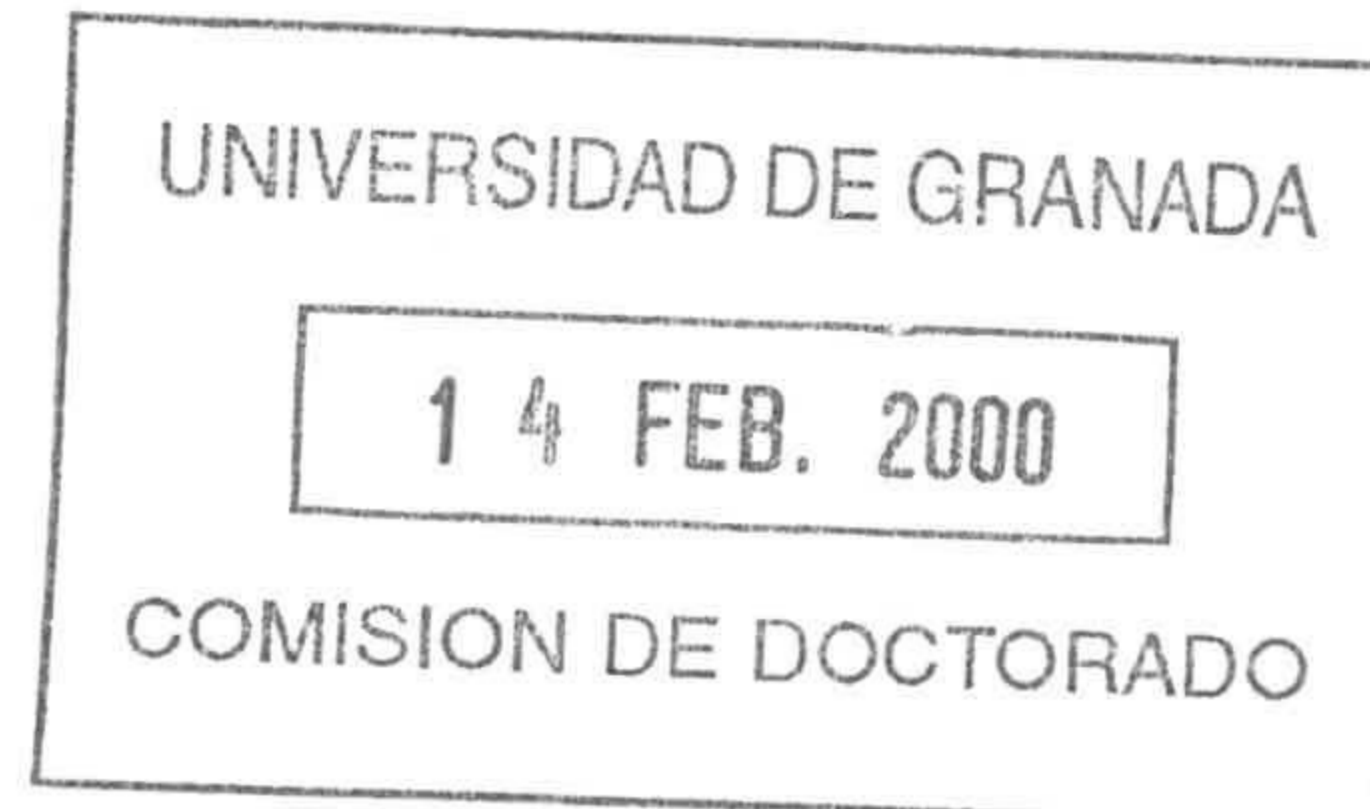
Memoria presentada para optar al  
Grado de Doctor en Ciencias,  
Sección de Geológicas, por D<sup>a</sup>  
Sandra de la Fuente López.

Granada, 14 de Febrero de 2000



Visado en Granada a 14 de Febrero de 2000

LOS DIRECTORES



Fdo.: Dr. D. José Linares González



Fdo.: Dr. D. Javier Cuadros Ojeda

Toda Tesis que se realiza actualmente, requiere del trabajo de todo un grupo de personas que colaboran, ayudan y guían al doctorando durante sus primeros pasos en la investigación. Es por esto por lo que deseo expresar mi agradecimiento a todos aquellos que de una forma u otra han hecho posible este trabajo, así como a las Instituciones que me han brindado la oportunidad de realizarlo.

En primer lugar, al Ministerio de Educación y Cultura por la beca FPI que he disfrutado durante cuatro años, al Departamento de Postgrado del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, que ha financiado mis estancias en centros extranjeros, al proyecto PB94-0120 de la DGICYT del que forma parte la presente Memoria de Tesis Doctoral y al grupo de investigación al que pertenezco.

A los Centros donde he llevado a cabo este trabajo: Departamento de Ciencias de la Tierra y Química Ambiental de la Estación Experimental del Zaidín, CSIC, y al Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. A ellos quiero manifestar mi gratitud.

A mis directores, José Linares González, por ofrecerme la oportunidad de trabajar con él y por la confianza que ha puesto en mí, y a Javier Cuadros Ojeda por su dedicación y paciencia para introducirme y guiarme en el mundo de la investigación.

A Francisco Huertas, por su inestimable ayuda y su sincera disposición en todo momento en que lo he necesitado, y por sus valiosas enseñanzas en el laboratorio.

A M<sup>a</sup> Jesús Cívantos por su desinteresada ayuda en el laboratorio. A Juan Rodríguez por la esmerada realización de los difractogramas de rayos X. A M<sup>a</sup> Teresa, M<sup>a</sup> Ángeles, Iñaki, Lolí, Emilia, Conchilla, Conchí y Javier Huertas. Gracias por vuestra colaboración, tanto científica como humana.

A José Luis Guardiola, por su ayuda e interés en la realización las láminas delgadas. A Enrique Barahona por su apoyo en el tratamiento estadístico de los datos.

*A Miguel Ortega Huertas y Eduardo Sebastián Pardo, por su disposición en cuantas ocasiones lo he requerido.*

*A Fernando Nieto y M<sup>a</sup> del Mar Abad por su ayuda prestada en el campo de la microscopía electrónica.*

*A Bendición Funes, del Centro de Instrumentación Científica por su colaboración en la realización de los análisis de FTIR. A África por útil introducción en el análisis de imagen.*

*Mi agradecimiento a Saverio Fiore, del Istituto di Ricerca sulle Argille, por su inestimable ayuda en el SEM y las valiosas discusiones y consejos aportados durante mis estancias en Potenza y Bari (Italia). Por hacer estas estancias sumamente fructíferas tanto en el plano profesional como personal. A Vito Summa por su amable asistencia en la utilización del analizador láser de partículas. Vaya también desde aquí mi agradecimiento a Paola Di Leo, Fabio Tateo y Fernando Cifelli.*

*A mi hermano Javier, por su ayuda con la informática, y a mi hermana Olga por su paciencia en los buenos y malos momentos. A Coral, por sus consejos en la maquetación de esta Tesis.*

*A mis amigos, Paco, Jose, María, Toni, Pili, Kike, Julia, Juan Carlos, Juanito, Cristina, Charo, Ramona, por los buenos ratos que pasamos y por los ánimos recibidos que me han servido para continuar.*

*A mis padres, por su comprensión y consejos y a quienes debo lo que soy.*

*A Pepe, por su ayuda como geólogo, como informático, como psicólogo... Por ser como eres y estar siempre ahí. Sin tí no hubiera sido igual.*

*A mis Padres*

*A Pepe*

# ÍNDICE

## I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. Planteamiento del Problema y Antecedentes .....	1
2. Estructura y Alteración del Vidrio Volcánico .....	3
3. Objetivos e Interés del Trabajo .....	11

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

Descripción de la Toba Utilizada .....	12
1. Encuadre Geológico: La Región Volcánica de Cabo de Gata .....	12
2. Caracterización de la Toba Natural .....	16
3. Toba de Partida .....	22
4. Alteración de la Toba .....	23
Análisis de los Productos de Reacción .....	28
Análisis de las Soluciones .....	29
Diagramas de Fases .....	29
Análisis de los Sólidos .....	30
Estudio Mineralógico .....	30
Estudio de Microscopía Electrónica .....	32
Estudio del Tamaño y la Morfología de las Partículas .....	34
Analizador Láser de Tamaños de Partícula .....	34
Análisis de Imagen .....	35
Cuantificación del Producto Neoformado .....	36
Reflectancia Difusa .....	37
Espectroscopía de Transmisión .....	40
Rectas de Calibrado .....	42
Análisis de los Espectros .....	45

## III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

1. Análisis de las Soluciones .....	47
1.1. Análisis de pH .....	47
1.2. Análisis de Sílice .....	51
1.3. Análisis de Alúmina .....	55
1.4. Análisis de Hierro .....	58
1.5. Análisis de Calcio .....	58
1.6. Análisis de Magnesio .....	62
1.7. Análisis de Sodio .....	65
1.8. Análisis de Potasio .....	69
1.9. Diagramas de Fases .....	72

2. Análisis de los Sólidos .....	75
2.1. Estudio Mineralógico: difracción de rayos X .....	75
2.2. Estudio Cuantitativo de las Fases Neoformadas: FTIR .....	78
2.3. Estudio del Tamaño y Morfología de las Partículas .....	84
Estudio Granulométrico .....	84
Estudio Morfométrico .....	91
2.4. Estudio de Microscopía Electrónica .....	91
Microscopía Electrónica de Barrido .....	93
Microscopía Electrónica de Transmisión .....	102
Alta Resolución .....	114

#### **IV. DISCUSIÓN**

Intercambio Catiónico .....	119
pH .....	123
FTIR .....	125
Análisis de AEM .....	127
TEM-SEM .....	131
Resumen .....	138

<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	144
------------------------------	-----

<b>VI. REFERENCIAS</b> .....	146
------------------------------	-----

<b>VII. APÉNDICES</b> .....	153
-----------------------------	-----

# **I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**



## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y ANTECEDENTES

El vidrio volcánico es inestable bajo condiciones atmosféricas, transformándose en fases secundarias termodinámicamente más estables. El tipo de fase resultante depende de un gran número de factores que van desde la composición y textura del vidrio, hasta las condiciones físicas y químicas del sistema.

Muchos de los estudios sobre alteración natural de vidrio realizados hasta el momento, centran su atención principalmente en la descripción de los productos neoformados, ya que el estudio de las condiciones específicas de tiempo, temperatura, composición de los fluidos alterantes responsables de la alteración son muy complejas de establecer. En general, cuando los tiempos de alteración son cortos, o las temperaturas bajas, o ambas condiciones conjuntamente, están descritas en la literatura la formación de fases no cristalinas o de cristalinidad pobre (Crovisier *et al.*, 1982; Magonthier *et al.*, 1992; Kawano *et al.*, 1997). Altas temperaturas y largos periodos de tiempo favorecen la formación de fases cristalinas, generalmente esmectitas y ceolitas.

Está descrito en la bibliografía que, en sistemas naturales, condiciones concretas de alteración afectan a la formación de fases secundarias determinadas:

Hofmann y Jager (1959) encontraron que el vidrio de composición basáltica favorece la formación de saponitas, mientras que Banfield y Barker (1998) describen la formación de ceolitas a partir de toba composicionalmente similar. El efecto del tipo de fluido alterante ha

sido establecido, entre otros, por Caballero (1985) donde se muestra que soluciones hidrotermales de composición granítica favorecen la formación de esmectita, y por McDaniel *et al.*, (1995), los cuales describen la formación de beidellita a partir de tefra en presencia de agua con bajo pH y agentes orgánicos metal-acomplejantes. El régimen de agua también puede ser un factor influyente en el tipo de productos de alteración que se produzcan. Berkgaut *et al.*, (1994) encuentran interestratificados illita-esmectita en suelos desarrollados sobre material piroclástico y los relacionan con la alternancia de épocas húmedas y secas. Haloisita y caolinita están descritas predominantemente como productos de alteración en climas húmedos y en suelos formados a partir de cenizas volcánicas y pómez (Wada, 1987). Banfield y Barker (1998) encuentran que la formación de esmectita se favorece en sistemas de baja porosidad, en los cuales la circulación del agua es escasa y la concentración iónica en solución es alta.

La alteración experimental de vidrio volcánico permite un conocimiento exacto de las condiciones de alteración y un mejor control sus efectos. Esto facilita el establecimiento de las condiciones que han dado lugar a la formación de las distintas fases secundarias. En estos casos y al igual que en los estudios de muestras naturales, tiempos cortos y bajas temperaturas de alteración favorecen la formación de fases pobremente cristalinas, como hidrotalcita (Abdelouas *et al.*, 1994) y alofana (Kawano y Tomita, 1992; Kawano *et al.*, 1993; Kawano y Tomita, 1995). Condiciones de bajo pH se relaciona con la formación de haloisita y caolinita (Sudo y Shimoda, 1978; Kawano y Tomita, 1995); en condiciones de pH neutras o ligeramente básicas, se forma principalmente esmectita (Kawano *et al.*, 1993; Ghiara *et al.*, 1993; Kawano y Tomita, 1997); valores de pH básico favorecen la formación de ceolitas

(Mariner y Surdam, 1970; Kawano y Tomita, 1997; Hall, 1998). Otro factor influyente es la disponibilidad de sodio; altas concentraciones de Na en solución favorecen la formación de esmectita sobre ceolita (Keene *et al.*, 1976; Tomita *et al.*, 1993).

Ilita e interestratificados I-S han sido también descritos como productos de transformación de vidrio. Son frecuentemente interpretados como resultado de procesos de ilitización de la fase esmectítica previamente formada (Amouric y Olives, 1991; Inoue *et al.*, 1990, 1992; Šucha *et al.*, 1993; Drits *et al.*, 1996). Sin embargo, la alteración hidrotermal de rocas volcánicas a ilita puede no realizarse necesariamente a través del proceso de ilitización de una esmectita previa. La alteración hidrotermal puede conllevar la formación de ilita o I-S directamente a partir del vidrio precursor (Alt y Jiang, 1991; Lanson y Champion, 1991. Zevenbergen *et al.*, (1996) estudiaron los materiales vítreos producto de la incineración de las basuras municipales tras doce años de depósito. Encontraron que los materiales vítreos presentaban fases arcillosas bien ordenadas, que fueron interpretadas como ilita. Šucha *et al.*, (1998) llevaron a cabo una alteración hidrotermal de vidrio sintético de composición ílítica a 300°C, con soluciones de K y NH<sub>4</sub>. Los productos de alteración fueron identificados como NH<sub>4</sub>-ilite-smectita con 85% de capas expansibles.

## **2. ESTRUCTURA Y ALTERACIÓN DEL VIDRIO VOLCÁNICO**

Según la Unión Internacional de Ciencias Geológicas (IUGS) (Le Maitre, 1989), una toba se define como un depósito piroclástico (fragmentos de cristales, vidrio o roca, generados durante erupciones volcánicas explosivas) formado fundamentalmente por partículas de

tamaño ceniza (< 2 mm de diámetro) y litificado. Según la proporción y tipo de partículas que componga la ceniza; cristales, vidrio o fragmentos de roca, la toba se denomina cristalina, vítrea o lítica, respectivamente.

La clasificación de las rocas volcánicas según la IUGS (Le Bas *et al.*, 1986), se realiza mediante la composición química de las mismas, basada exclusivamente en dos parámetros, contenido en álcalis total ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) y contenido en sílice. Estos parámetros definen unos diagramas divididos en 15 campos correspondientes a tipos composicionales distintos (figura 1.1).

En el caso concreto que nos ocupa, la toba objeto de estudio se clasifica como una toba fundamentalmente vítrea y con altos contenidos en álcalis y sílice, lo que la sitúan en el campo riolítico.

Los diferentes mecanismos de alteración pueden ser debidos a diferentes condiciones de alteración (temperatura, relación agua:roca, composición de la solución de alteración, movilidad de la solución...) pero parece ser que son los factores estructurales y composicionales de los diferentes vidrios los que juegan un papel decisivo en su alteración (Trichet, 1969; Tokashaki y Wada, 1975; Kirkman y McHardy, 1980; Stevens y Vucetich, 1984).

Un vidrio silicatado ideal consiste en cadenas lineales de sílice con variaciones de densidad y de enlaces entre ellas. Diferentes cationes provocan diferentes estados de polimerización de las cadenas de sílice, influyendo así en la estructura del vidrio. Las tasas de los diferentes

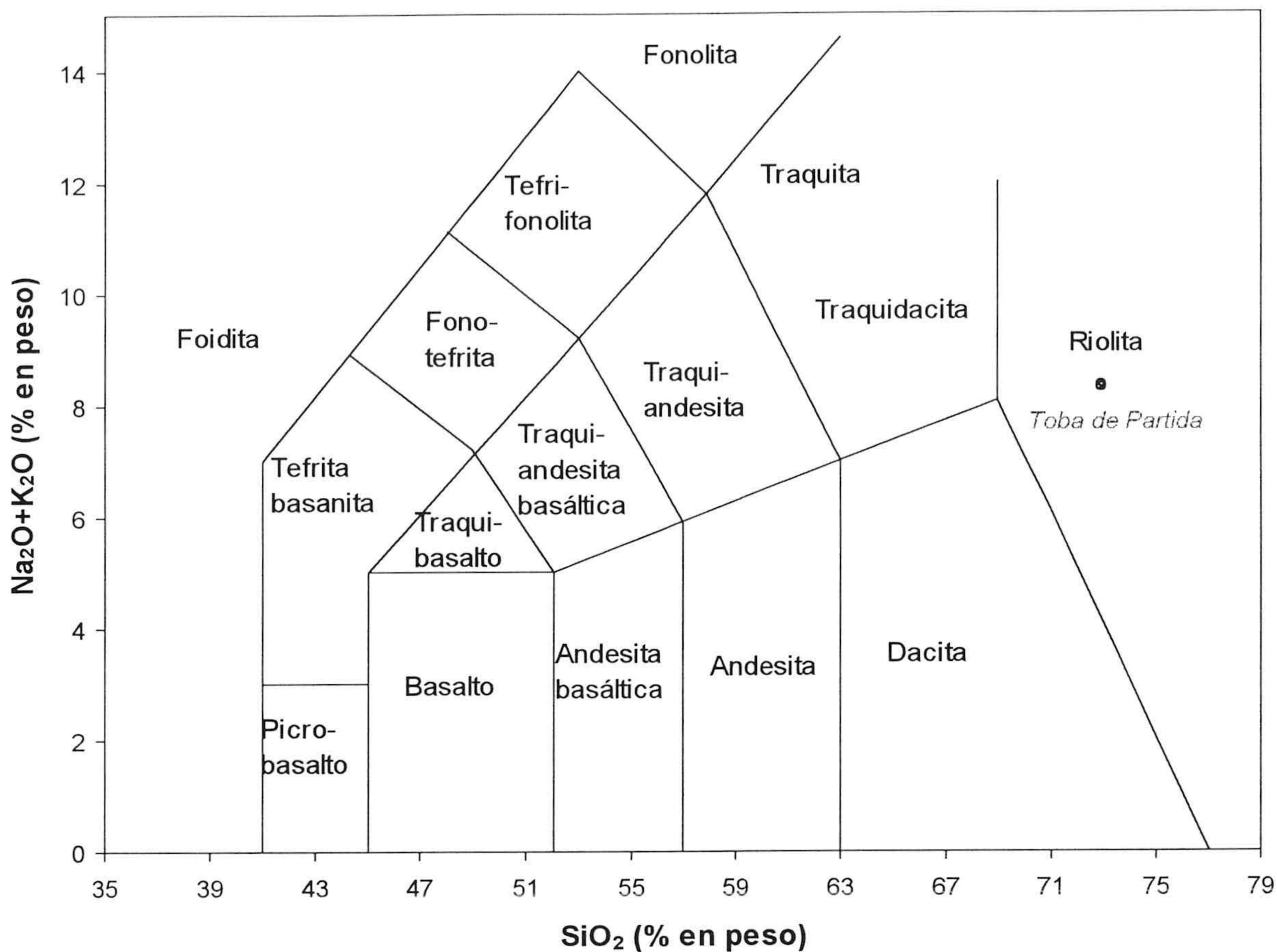
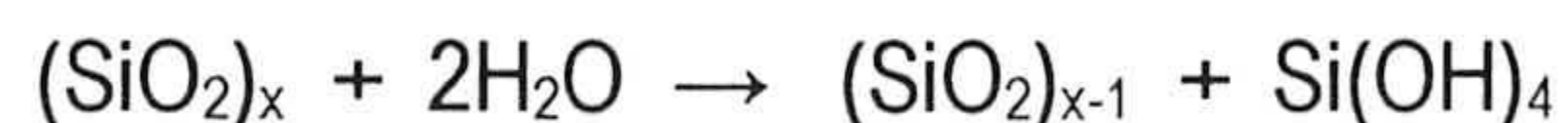


Figura I.1. Diagrama de los campos composicionales de las rocas volcánicas en términos de sílice y álcalis total, según Le Bas *et al.*, (1986). El punto ubicado en el diagrama indica la situación de la toba utilizada en este trabajo.

procesos de alteración que ocurren en un vidrio, tales como el intercambio catiónico, difusión de iones y agua y ruptura de cadenas de sílice, estarán afectadas por la composición y estado de polimerización del vidrio (Casey y Bunker, 1990). En la figura 1.2 se muestra un esquema simplificado de la estructura de un vidrio silicatado. Está compuesto por cadenas de átomos de silicio rodeados de oxígenos que a su vez pueden estar *enlazados* o *no enlazados*, con cationes situados en los huecos, llamados *cationes modificadores* los cuales suelen ser cationes alcalinos ( $\text{Na}^+$ ) o alcalino-térreos ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Estos cationes realizan dos funciones en la estructura del vidrio: coordinar los *oxígenos no enlazados* y compensar el balance de carga.

Los **mecanismos generales de reacción** que dan lugar a la alteración de un vidrio silicatado suelen agruparse en tres importantes tipos de reacciones: hidratación, intercambio catiónico e hidrólisis.

**La hidratación** consiste en la simple entrada de agua en el material vítreo a nivel muy superficial de la estructura:



los factores que controlan la tasa de hidratación son: (i) el tamaño de los poros estructurales en el material, (ii) el grado de enlaces covalentes conectados en la estructura del polímero, y (iii) energías de hidratación de los cationes unidos por enlace iónico a la estructura.

Normalmente, el proceso de hidratación simplemente causa una relajación en la estructura del polímero, y no suele alcanzar gran profundidad en el material.

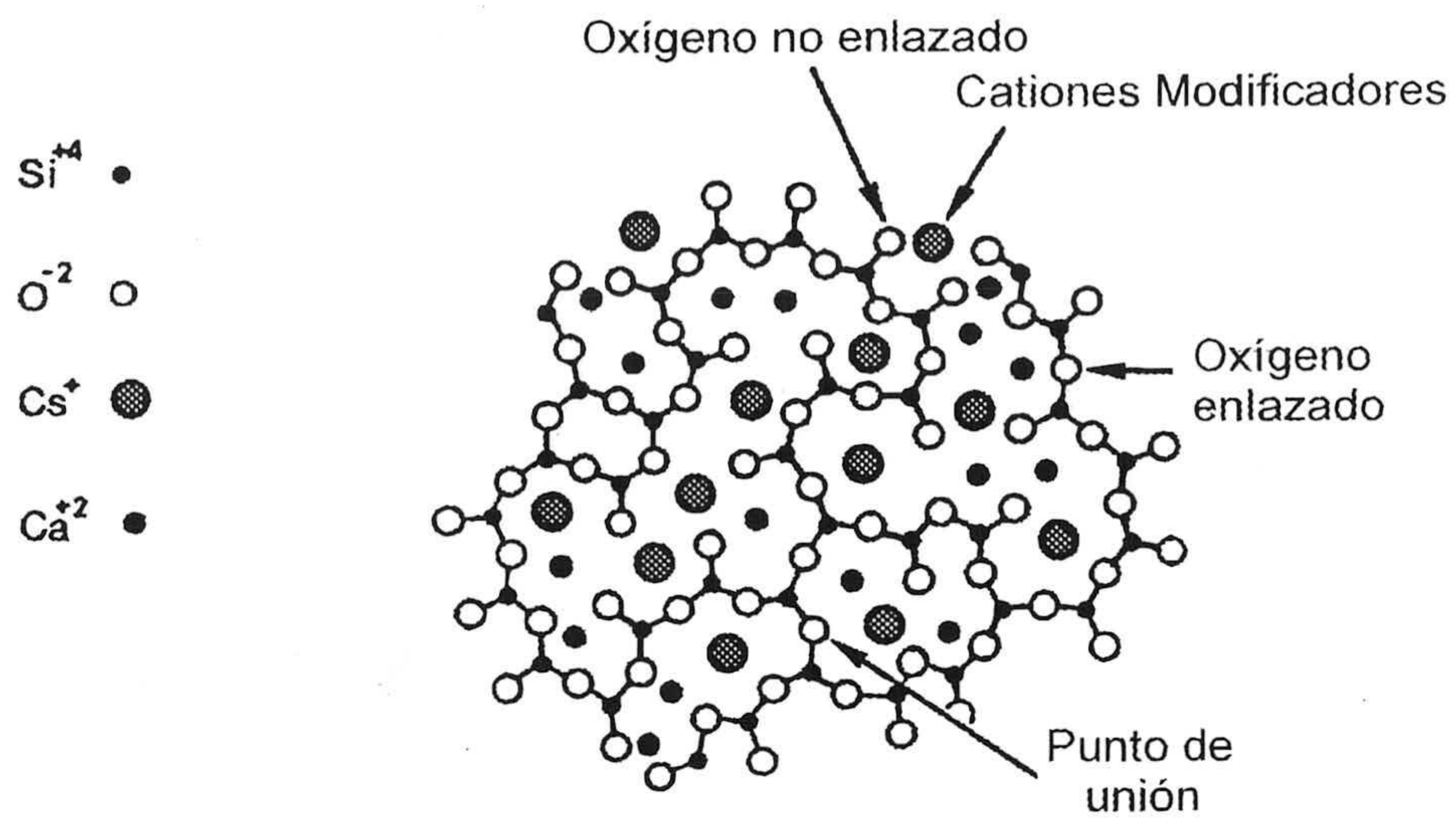


Figura I.2. Esquema simplificado de la estructura de un vidrio silicatado, según Casey y Bunker (1990).

### Reacción de Intercambio Catiónico:

La superficie de alteración está caracterizada por el reemplazamiento de *cationes modificadores* por iones hidrógeno:



La superficie de alteración está caracterizada por el reemplazamiento de cationes modificadores por iones hidrógeno. Este intercambio es rápido y el transporte catiónico puede llegar a zonas muy profundas de la estructura.

### Hidrólisis:

Es el tipo de alteración más importante por la cual se crea o destruyen enlaces covalentes metal-oxígeno o metal-hidróxido en la estructura. Se llama hidrólisis a las reacciones donde el agua se disocia para formar hidróxilos:



La tasa de hidrólisis depende fuertemente del carácter y la estructura de los enlaces metal-oxígeno cerca de la superficie del mineral.

La disolución de sílice en agua es una despolimerización mediante hidrólisis. La estructura de la sílice amorfa es una estructura de enlaces muy abiertos. En la superficie ha espacios entre oxígenos suficientemente grandes para acomodar iones hidroxilos. Así la superficie tiene una carga y está intercambiando constantemente en un equilibrio entre solución y superficie. La reacción comienza con la adsorción de  $\text{OH}^-$  del agua por parte del sólido, después de la cual los átomos de sílice pasan a solución como iones silicato (figura 1.3), de esta forma las cadenas de polímeros de sílice que forman la estructura del vidrio van siendo disgregadas poco a poco.



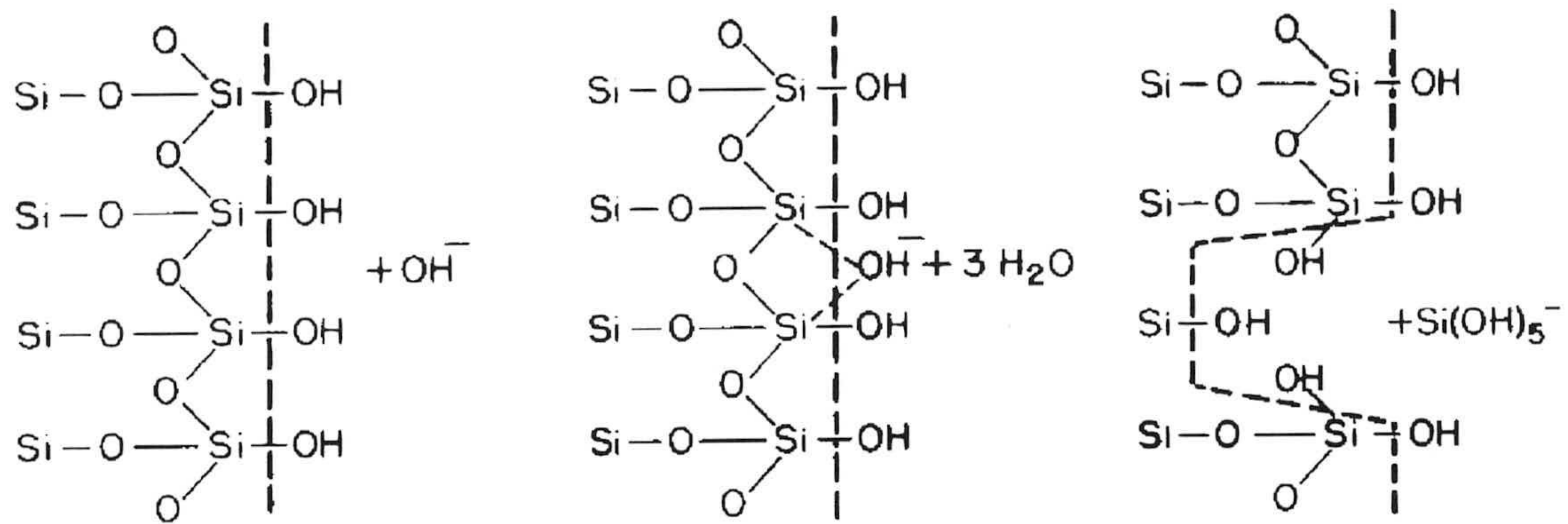


Figura I.3. Esquema del mecanismo de disolución de sílice en agua in presencia de hidroxilos propuesto por Iler, (1979). Las líneas de trazado discontinuo representan la interfase entre sílice a l izquierda, y agua a la derecha.

Otra importante cuestión en relación con la alteración de los vidrios volcánicos son los **procesos de reacción**. Los mecanismos descritos en la bibliografía se pueden agrupar en los siguientes:

Formación de una **capa de alteración** sobre la superficie del vidrio por disolución incongruente del mismo y retención selectiva de iones procedentes de la disolución (Thomassin *et al.*, 1989; Magonthier *et al.*, 1992; Kawano *et al.*, 1993).

**Disolución congruente** del vidrio y precipitación de nuevas fases (Crovisier *et al.*, 1992).

**Reordenamiento de átomos** en la matriz vítrea formando dominios protocristalinos que se desarrollarían hasta dar lugar a nuevas fases (Tazaki *et al.*, 1989; Fiore *et al.*, 1999). Este mecanismo implicaría importantes difusiones iónicas a través del vidrio.

Así, dependiendo de la composición y estructura del vidrio, el proceso de alteración predominante puede ir desde una disolución uniforme, la formación de una capa de alteración sobre la superficie del vidrio, o formación de nuevas fases en el seno de la matriz vítrea.

### 3. OBJETIVOS E INTERÉS DEL TRABAJO

Los objetivos que se han pretendido cubrir con esta Tesis han sido los siguientes:

- ✓ Estudiar los **procesos de alteración** de una toba volcánica desde los primeros estadios, así como los **mecanismos de su transformación** en esmectita-ilita, bajo condiciones hidrotermales experimentales.
  
- ✓ Analizar la influencia de los distintos **factores fisicoquímicos** responsables de la alteración de la toba y de la formación de esmectita-ilita tenidos en cuenta durante los experimentos, tales como tiempo, temperatura, rango granulométrico, relación Na/K y concentración salina.
  
- ✓ **Cuantificación** de los productos neoformados durante los experimentos, para lo cual ha sido necesario la puesta a punto de un método basado en espectroscopía infrarroja.

## **II. MATERIAL Y MÉTODOS EXPERIMENTALES**

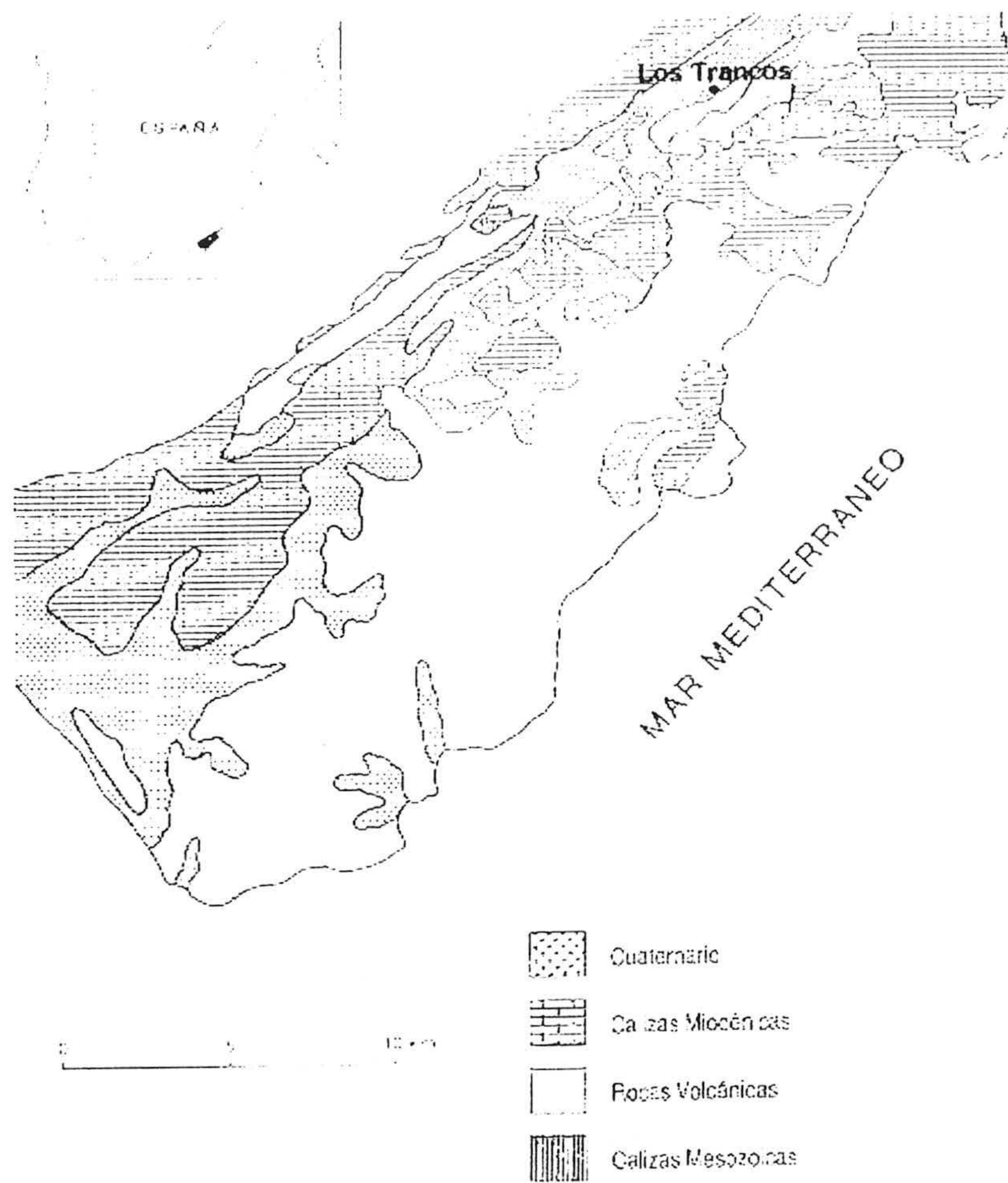
## 1. DESCRIPCIÓN DE LA TOBA UTILIZADA

### 1 Encuadre Geológico: La región volcánica de Cabo de Gata

El material utilizado en este estudio procede de la región volcánica de Cabo de Gata, Almería. La región de Cabo de Gata pertenece al complejo volcánico del sureste de España. El origen de este volcanismo parece estar relacionado a un proceso de delaminación litosférica posterior al engrosamiento continental colisional del orógeno Bético-Rifeño. Esta delaminación causa los intensos procesos extensionales en el dominio de Alborán y como consecuencia la fusión parcial del manto litosférico y la circulación de fluidos metasomatizantes.

En Cabo de Gata, el volcanismo más difundido es de tipo calcoalcalino con edad comprendida entre 17 y 8 millones de años (López y Rodríguez, 1980). En la figura II.1 se observa la situación geográfica de la zona así como el tipo y la edad de los materiales.

La actividad volcánica es predominantemente extrusiva, y el tipo de elemento volcánico más abundante son los campos de domos, fisuralmente relacionados entre sí en acuerdo con los sistemas de fracturación regionales reconocidos. Las rocas pertenecientes a estas unidades están composicionalmente próximas al límite andesita-dacita. Otros productos volcánicos abundantes han sido formados en episodios piroclásticos, dando lugar a una variedad de facies que van desde coladas piroclásticas pumíticas de volumen intermedio, pobres en líticos y emplazadas en caliente (ignimbritas riodacíticas), a algunas coladas piroclásticas de bloques y ceniza de tipo peleano, pasando por algunas coladas

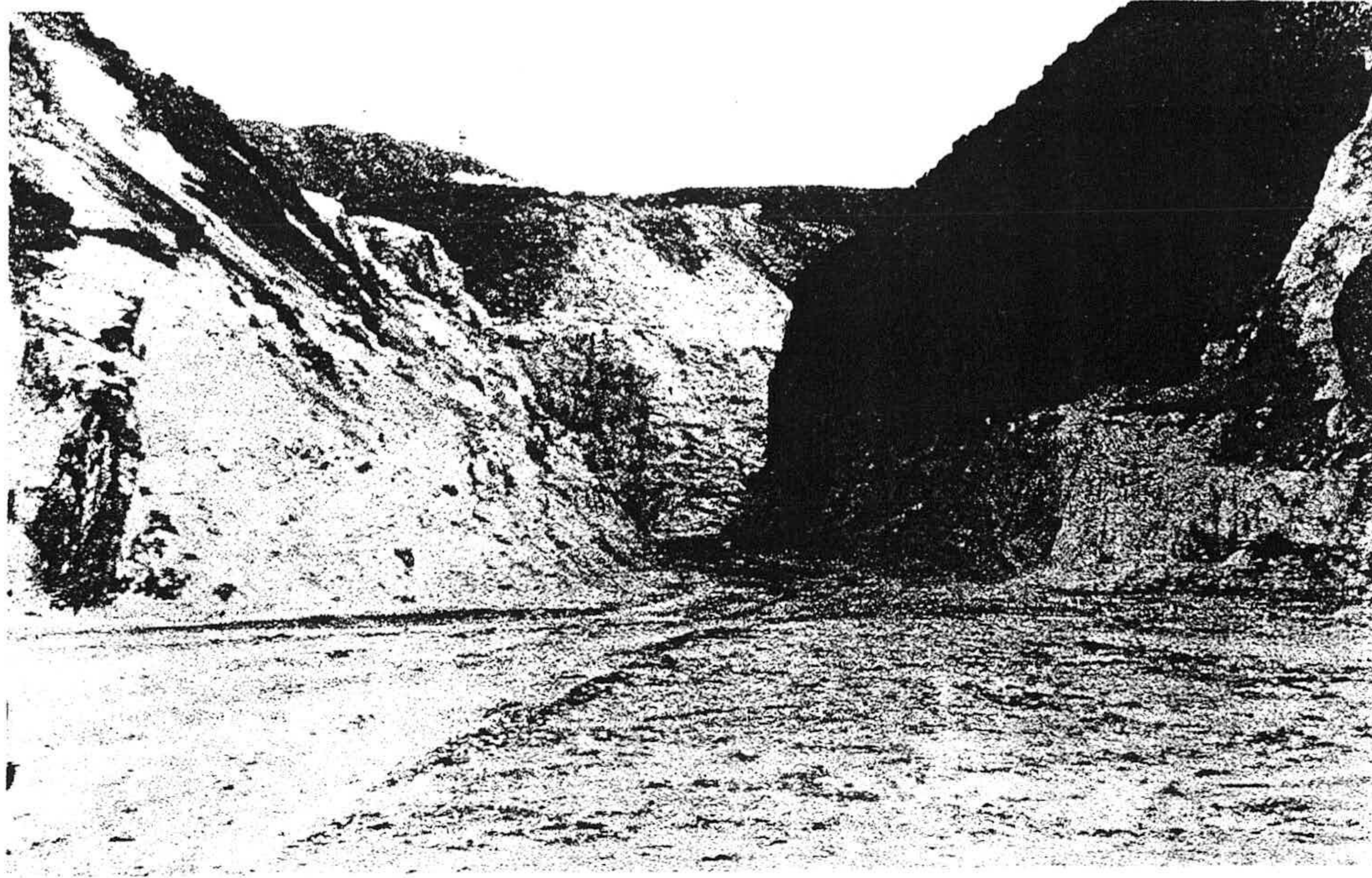


II.1. Situación geográfica de la región volcánica de Cabo de Gata y yacimiento de Los Trancos.

piroclásticas pumíticas, de pequeño volumen, canalizadas, de composición andesítica o dacítica, emplazadas en frío. El análisis de facies de muchas de las unidades volcano-estratigráficas indica que buena parte del magmatismo de Cabo de Gata se desarrolló en condiciones submarinas o costeras, lo que está de acuerdo con la presencia de intercalaciones de sedimentos marinos entre rocas volcánicas.

Las rocas de Cabo de Gata forman una serie calco-alkalina típica, con contenidos en potasio medios a altos, y comprendiendo todos los términos desde andesitas basálticas a riolitas (53-74% SiO<sub>2</sub>). (Fernández Soler, 1992). En esta región existen dos conjuntos geográficos definidos: la Serrata de Nijar al Oeste y la Sierra de Gata que discurre paralela a la costa. Es en la Sierra de Gata, donde se encuentra ubicado el yacimiento de Los Trancos, al que pertenecen las muestras utilizadas en este estudio, y del que se citan a continuación algunas características. La figura II.2 muestra una vista panorámica del yacimiento de los Trancos.

El depósito original está formado principalmente por tres materiales característicos: andesitas anfibólicas, dacitas anfibólicas y tobas poligénicas ácidas. Éstos se formaron a partir de una serie de episodios eruptivos durante el Tortoniense Superior (8 - 9 m.a.) (Bellon, 1976; Bellon *et al.*, 1983; Di Battistini *et al.*, 1987; Fernández Soler, 1992). Las tobas muestran una composición riolítica, son de color gris claro ceniciento, presentan cantos de naturaleza dacítica y andesítica en una matriz cinerítica o tobácea fina, siendo los más numerosos los cantos andesíticos de pequeño tamaño, en los que se observan principalmente plagioclasas y piroxenos englobados en una pasta vítrea.



II.2. Vista panorámica de la explotación de bentonita del yacimiento de Cabo de Gata.



Los materiales bentoníticos de la zona, se encuentran relacionados principalmente a las zonas de fracturación asociadas a la falla de Carboneras y producidas principalmente en los materiales tobáceos. En estas zonas la toba ha sufrido un proceso de alteración hidrotermal producida por la circulación de aguas meteóricas en relación con las zonas de fractura (Linares, 1985). La temperatura de alteración debió ser de unos 70°C o algo superior (Leone *et al.*, 1983) y las soluciones hidrotermales de alteración debieron ser de tipo bicarbonatado-cálcico (Caballero *et al.*, 1985). Las bentonitas producto de la alteración presentan la esmectita como componente mayoritario, con una abundancia media del 98%. Como minerales accesorios se observan cuarzo, plagioclasa y mica (Reyes 1977). Las esmectitas son dioctaédricas y fundamentalmente montmorilloníticas.

Estos estudios son valiosos en la medida que posibilitan la comparación entre los materiales alterados por procesos naturales, y el mismo material alterado experimentalmente que es objeto de esta Memoria.

## **2 Caracterización de la Toba Natural**

Para evitar posibles confusiones, a lo largo de este trabajo se denominará ***toba natural***, a la toba procedente del yacimiento, sin manipulación alguna. Por otro lado, se llamará ***toba de partida*** al material procedente de la *toba natural* que ha sido modificado en el laboratorio y que será el material utilizado en la alteración experimental.

La *toba natural* se molió y homogeneizó en un mortero de ágata. Se realizó un análisis mineralógico mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Philips PW 1710/00 equipado con radiación Cu-K $\alpha$ , monocromador de grafito y rendija automática. Las condiciones de trabajo fueron: tensión 35 kV, intensidad 40 mA, velocidad del goniómetro 0,2 °2 $\theta$ /s y tiempo de integración 0,4 s, con salida en soporte magnético. La muestra total se analizó como polvo. La fracción menor de 2  $\mu$ m se extrajo para su análisis mediante sedimentación y se preparó como agregado orientado en atmósfera de aire y solvado con etilén glicol. El estudio de los difractogramas mostró que la *toba natural* estaba compuesta principalmente por vidrio, algo de esmectita y contenidos traza de biotita, cuarzo, anfíbol, piroxeno, feldespato potásico y plagioclasa. La figura II.3 muestra el difractograma realizado en polvo para la *toba natural*.

La cantidad de esmectita contenida en la *toba* se determinó mediante termogravimetría (TG), con un equipo Netzsch (STA 409 EP), bajo las siguientes condiciones: peso de la muestra aproximadamente 50 mg; referencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; rango de temperatura 20-1020°C; velocidad de calentamiento 10°C/min. En la figura II.4 se muestra del gráfico correspondiente al análisis de TG. La cuantificación de la fase esmectítica se ha realizado mediante la determinación de la pérdida de peso asociada a su deshidroxilación. Se ha asumido que la pérdida de peso a aproximadamente 620°C, corresponde sólo a la deshidroxilación de la esmectita (Mackenzie, 1970), y la pérdida de peso asociada a la deshidroxilación de la esmectita y de acuerdo con su contenido en agua estructural es de 5% (Brindley y Lemaitre, 1987). En este caso, la figura II.4 muestra que a aproximadamente 615°C se produce un cambio en la pendiente de la curva de TG que se traduce a su vez en una inflexión en la curva de la derivada de TG (DTG). El porcentaje de pérdida de peso total

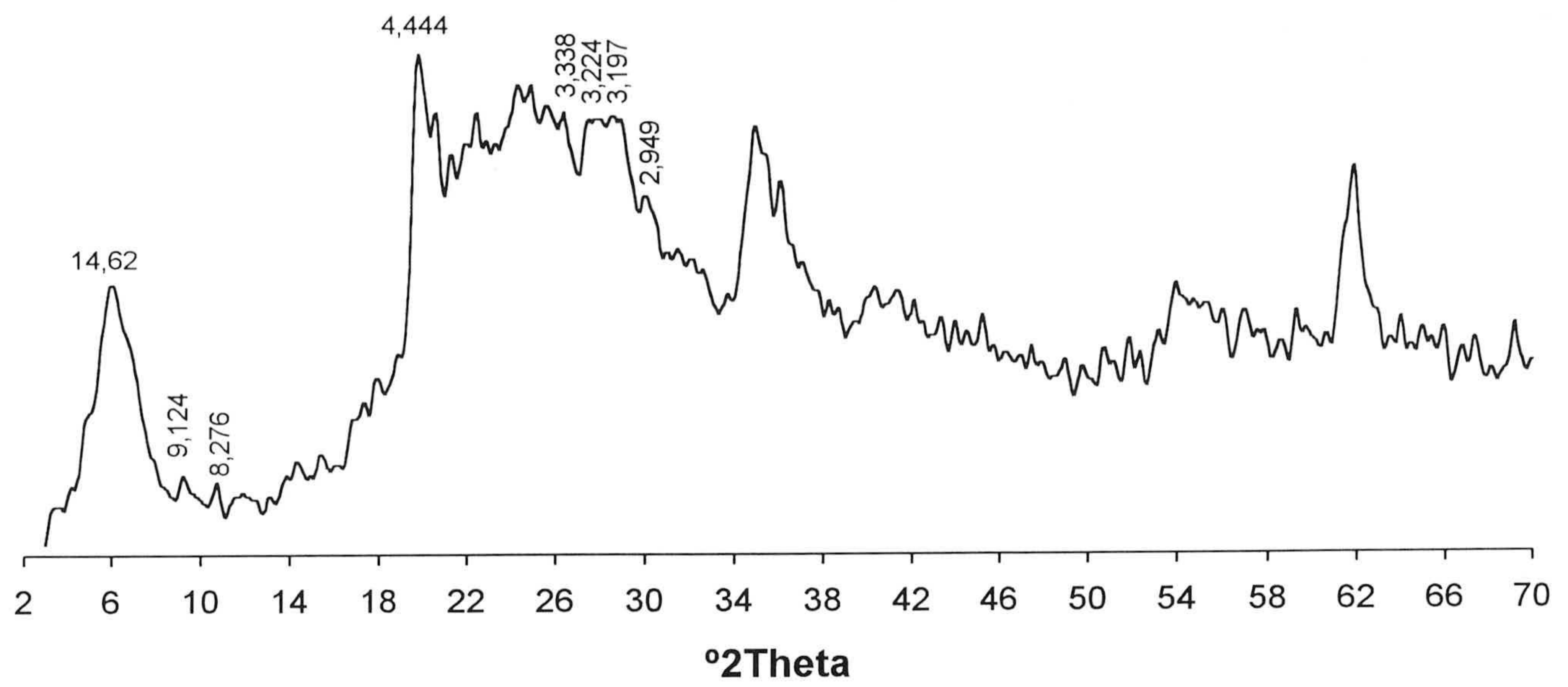


Figura II.3. Difractograma de rayos X perteneciente a la toba natural, realizado en la fracción total.

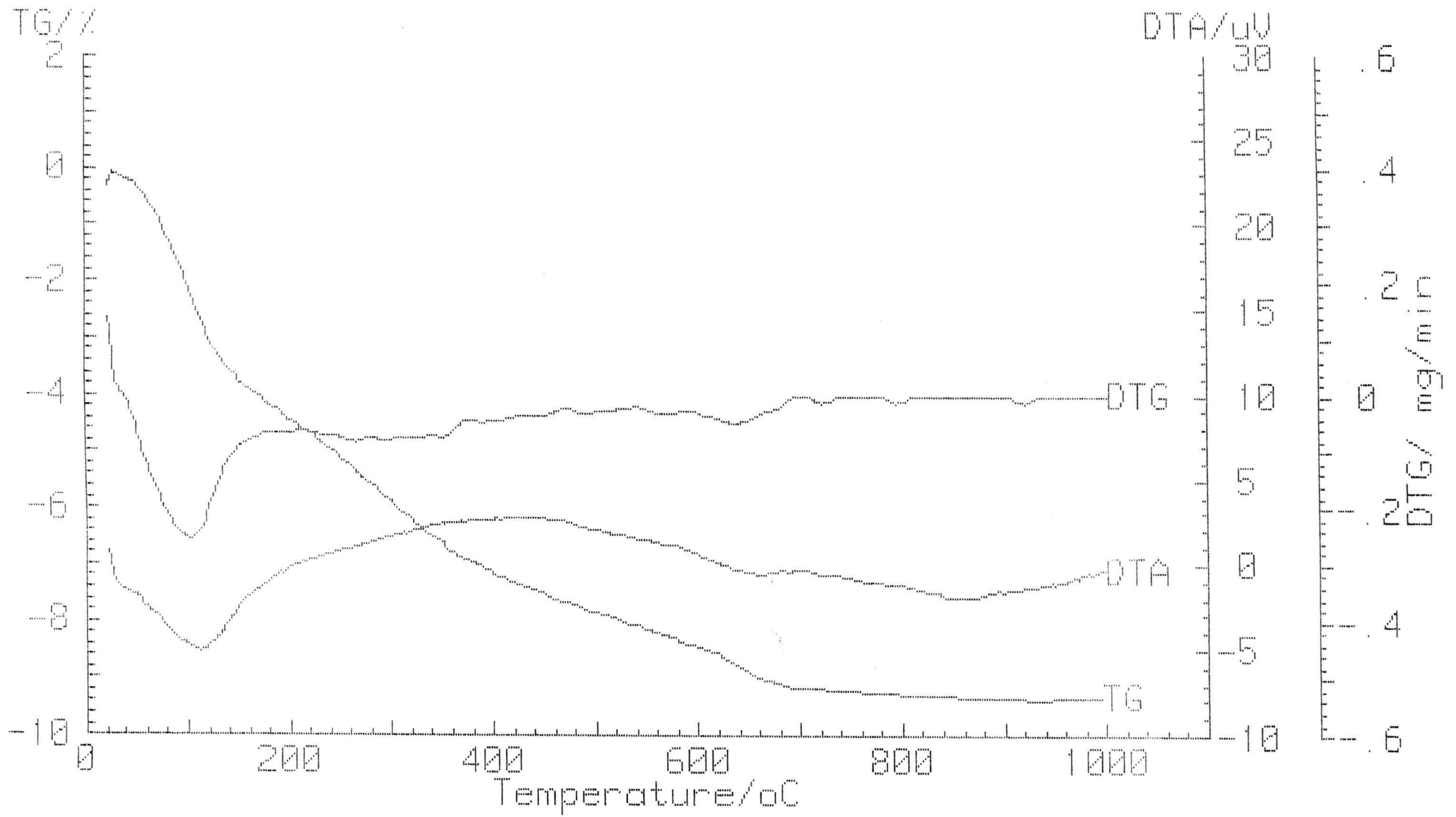


Figura II.4. Diagrama de termogravimetría (TG) de la toba natural.

a lo largo del análisis TG es de 9,18%, y a 610°C le corresponde una pérdida de peso de 8,40%. Por tanto, la diferencia entre ambas pérdidas, corresponde a la pérdida de peso por deshidroxilación de la esmectita:

$$9,18\% - 8,40\% = 0,78\%$$

Como el peso de los hidroxilos correspondientes a esmectitas es de 5%, la cantidad de esmectita que contiene la toba será:

$$\frac{0,78\%}{5\%} \times 100 = 15,6\%$$

A partir de estos datos, se calculó una composición de la *toba natural* de: 84% vidrio y 16% esmectita aproximadamente. No obstante, el contenido de esmectita podría estar ligeramente sobrestimado debido a la posible pérdida de agua por parte del vidrio a la temperatura de deshidroxilación de la esmectita (~620°C).

Mediante el estudio de DRX de los agregados orientados solvatados con etilén glicol (figura II.5), se ha podido determinar que se trata de un interestratificado desordenado esmectita-ilita (S-I) con aproximadamente un 15% de capas de ilita, según las tablas de Moore y Reynolds (1989) tomando como referencia a distancia entre los picos 001/002 y 002/003.

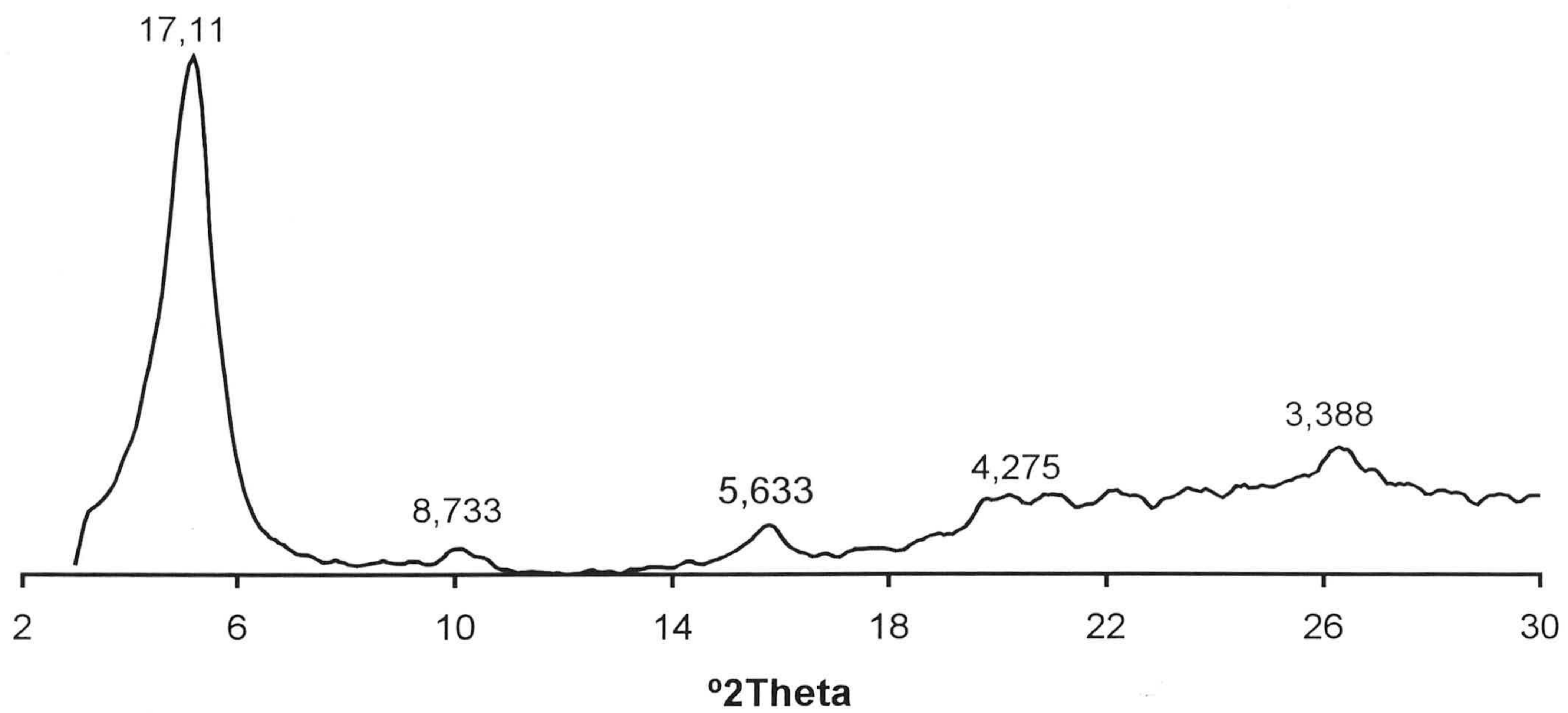


Figura II.5. Difractograma de rayos X correspondiente a la toba natural, realizado en la fracción  $<2 \mu\text{m}$  en agregado orientado solvatado con etilén glicol.

### 3 Toba de Partida

Puesto que la *toba natural*, presentaba un contenido importante de esmectita, fue necesario modificarla para eliminar la esmectita y partir de un material completamente vítreo. Esto era necesario para poder asegurar que la alteración sufrida por la *toba de partida* se debía únicamente al tratamiento hidrotermal experimental.

La razón de escoger esta toba como base de un experimento de alteración y no un material totalmente vítreo y homogéneo (obsidiana, por ejemplo), radica en que se deseaba realizar este experimento con una toba característica de Cabo de Gata, sin embargo, las tobas de esta región muy frecuentemente contienen esmectita, con lo que era necesario su eliminación.

La *toba natural* molida, se sometió a diversos tratamientos con el fin de obtener la *toba de partida*, que finalmente sería el material a partir del cual se realizaron los experimentos de alteración. Se llevaron a cabo experimentos de alteración hidrotermal para dos poblaciones de tamaño de grano distinto. La razón por la que se ha trabajado con dos rangos granulométricos distintos, ha sido estudiar la influencia del tamaño de grano durante la alteración. De esta forma, se obtuvieron dos *tobas de partida*:

1) La *toba natural* molida se pasó por un tamiz de 2 mm. La fracción menor de 2 mm se separó a su vez mediante decantación en mayor y menor de 10  $\mu\text{m}$ . La fracción mayor de 10  $\mu\text{m}$  se calcinó durante dos horas a 900°C, para posteriormente obtener la fracción menor

## 1 ALTERACIÓN DE LA TOBA

Para la elección de las condiciones de reacción se tuvieron en cuenta un gran número de variables que una vez aplicadas permitiesen obtener por tanto, un número suficiente de resultados experimentales. De esta forma se podría estudiar la influencia de cada uno de los factores que han intervenido en la alteración de la toba.

A continuación se muestra de forma esquemática las condiciones de reacción para la *toba de partida 1 y 2*, en los **experimentos 1 y 2** respectivamente.

Experimento 1: *Toba de partida 1 (T1)*

Rango granulométrico: 10 - 200  $\mu\text{m}$ .

Temperatura: 60, 80, 120 y 160°C.

Tiempo: 60, 90, 180 y 360 días.

Relación Na/K en la solución: 0,01; 0,1; 1; 10 y 100; agua desionizada (a.d.).

Concentración salina total: 1,01; 0,33; 0,2; 0,33 y 1,01 M.

Experimento 2: *Toba de partida 2 (T2)*

Rango granulométrico: 20 - 60  $\mu\text{m}$ .

Temperatura: 80, 120 y 160°C.

Tiempo: 60, 90 y 180 días.

Relación Na/K en la solución: 0,01; 1 y 100.

Concentración salina total: 1,01; 0,1 y 1 M, para todos los casos.

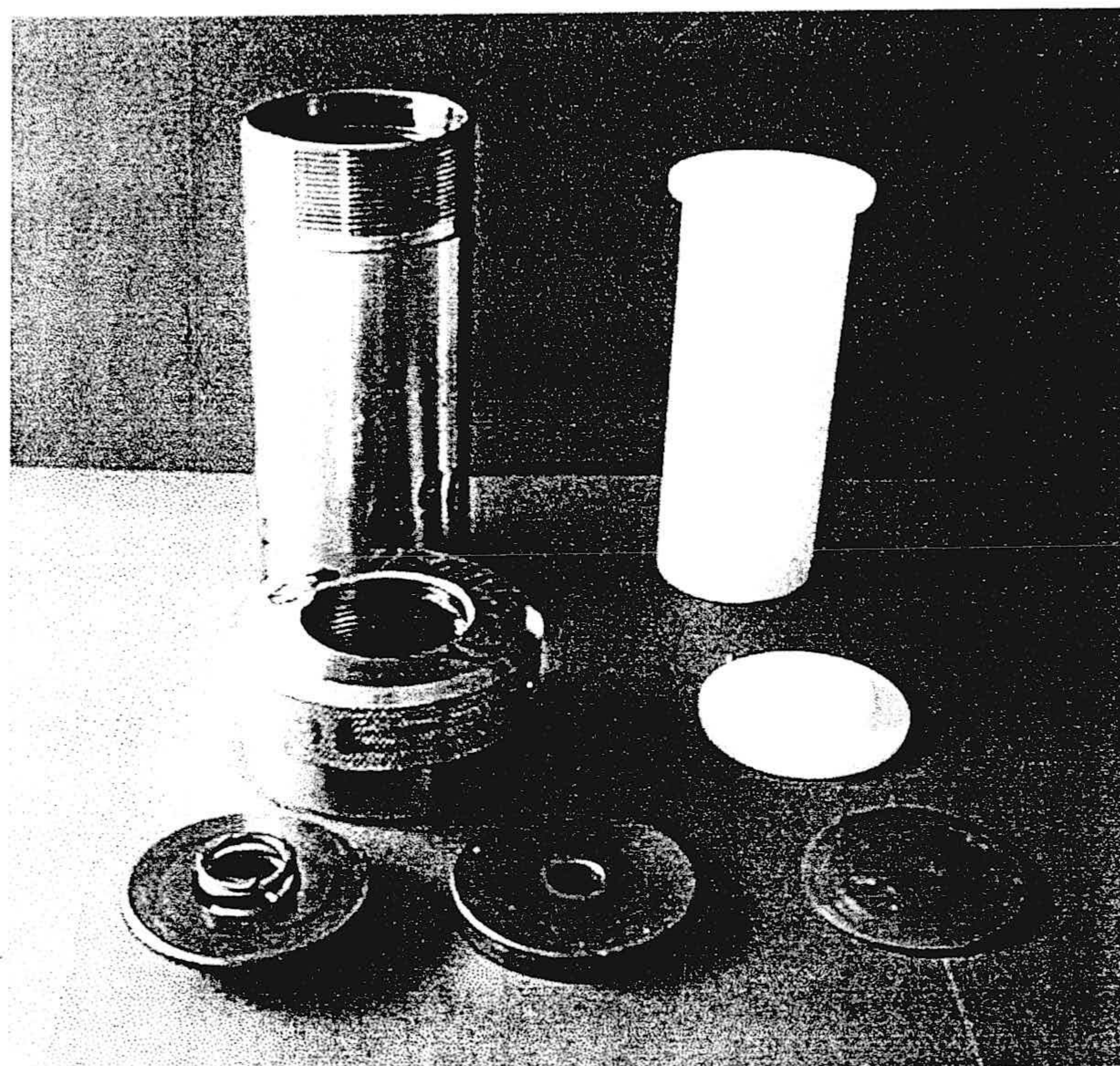


Para ambos experimentos, los distintos factores se combinaron entre sí. Se prepararon una serie de soluciones reactantes combinando soluciones con distintas relaciones de Na/K y concentración salina total, así como una serie de soluciones correspondientes a agua desionizada. Así, cada muestra está caracterizada por un tamaño de grano, temperatura, tiempo, razón Na/K y concentración salina total, distintos entre sí, obteniendo 96 y 81 puntos experimentales para los experimentos 1 y 2, que se encuentran recogidos en las Tablas II.1 y II.2 respectivamente.

La muestra se introdujo en el reactor junto con la solución, con una relación sólido:líquido de 5 g : 25 ml. El motivo de utilizar esta relación fue favorecer el progreso de la reacción, ya que cuanto menor sea dicha relación más rápida es la transformación, ya que actúan procesos de disolución y difusión (Whitney, 1990). La presión fue la correspondiente a la presión de vapor de agua a cada temperatura.

El proceso de alteración se llevó a cabo en unos reactores capaces de soportar las altas temperaturas alcanzadas durante los experimentos. Se trata de unos contenedores de teflón que se introducen en una carcasa de acero inoxidable. El reactor lleva incorporado un sistema de cierre a presión que lo hace hermético hasta 250°C. Fueron provistos por la Parr Instrument Company, Moline, Illinois, EE.UU. Su referencia completa es 4744 Acid Digestion Bomb. En la figura II.6 se muestra uno de los reactores utilizados.

Figura II.6. Reactores de teflón con carcasa de acero donde se han llevado a cabo los experimentos.



**Tabla II. 1.- Condiciones de reacción correspondientes a las muestras del experimento 1. (a.d. = agua desionizada)**

Sigla	Relación Na/K	Concentración salina total (M)	T (°C)	t (días)	Sigla	Relación Na/K	Concentración salina total (M)	T (°C)	t (días)
1	0,01	1,00	60	60	1a	0,01	1,00	60	360
2	0,1	0,33	60	60	2a	0,1	0,33	60	360
3	1	0,20	60	60	3a	1	0,20	60	360
4	10	0,33	60	60	4a	10	0,33	60	360
5	100	1,00	60	60	5a	100	1,00	60	360
6	a.d.	0,00	60	60	6a	a.d.	0,00	60	360
7	0,01	1,00	60	90	7a	0,01	1,00	60	180
8	0,1	0,33	60	90	8a	0,1	0,33	60	180
9	1	0,20	60	90	9a	1	0,20	60	180
10	10	0,33	60	90	10a	10	0,33	60	180
11	100	1,00	60	90	11a	100	1,00	60	180
12	a.d.	0,00	60	90	12a	a.d.	0,00	60	180
13	0,01	1,00	80	60	13a	0,01	1,00	80	360
14	0,1	0,33	80	60	14a	0,1	0,33	80	360
15	1	0,20	80	60	15a	1	0,20	80	360
16	10	0,33	80	60	16a	10	0,33	80	360
17	100	1,00	80	60	17a	100	1,00	80	360
18	a.d.	0,00	80	60	18a	a.d.	0,00	80	360
19	0,01	1,00	80	90	19a	0,01	1,00	80	180
20	0,1	0,33	80	90	20a	0,1	0,33	80	180
21	1	0,20	80	90	21a	1	0,20	80	180
22	10	0,33	80	90	22a	10	0,33	80	180
23	100	1,00	80	90	23a	100	1,00	80	180
24	a.d.	0,00	80	90	24a	a.d.	0,00	80	180
25	0,01	1,00	120	60	25a	0,01	1,00	120	360
26	0,1	0,33	120	60	26a	0,1	0,33	120	360
27	1	0,20	120	60	27a	1	0,20	120	360
28	10	0,33	120	60	28a	10	0,33	120	360
29	100	1,00	120	60	29a	100	1,00	120	360
30	a.d.	0,00	120	60	30a	a.d.	0,00	120	360
31	0,01	1,00	120	90	31a	0,01	1,00	120	180
32	0,1	0,33	120	90	32a	0,1	0,33	120	180
33	1	0,20	120	90	33a	1	0,20	120	180
34	10	0,33	120	90	34a	10	0,33	120	180
35	100	1,00	120	90	35a	100	1,00	120	180
36	a.d.	0,00	120	90	36a	a.d.	0,00	120	180
37	0,01	1,00	160	60	37a	0,01	1,00	160	360
38	0,1	0,33	160	60	38a	0,1	0,33	160	360
39	1	0,20	160	60	39a	1	0,20	160	360
40	10	0,33	160	60	40a	10	0,33	160	360
41	100	1,00	160	60	41a	100	1,00	160	360
42	a.d.	0,00	160	60	42a	a.d.	0,00	160	360
43	0,01	1,00	160	90	43a	0,01	1,00	160	180
44	0,1	0,33	160	90	44a	0,1	0,33	160	180
45	1	0,20	160	90	45a	1	0,20	160	180
46	10	0,33	160	90	46a	10	0,33	160	180
47	100	1,00	160	90	47a	100	1,00	160	180
48	a.d.	0,00	160	90	48a	a.d.	0,00	160	180

**Tabla II.2.- Condiciones de reacción correspondientes a las muestras del experimento 2.**

Sigla	Relación Na/K	Concentración salina total (M)	T (°C)	t (días)	Sigla	Relación Na/K	Concentración salina total (M)	T (°C)	t (días)
110	0,01	0,01	80	60	570	100	0,01	120	90
120	0,01	0,1	80	60	580	100	0,1	120	90
130	0,01	1	80	60	590	100	1	120	90
140	1	0,01	80	60	610	0,01	0,01	160	90
150	1	0,1	80	60	620	0,01	0,1	160	90
160	1	1	80	60	630	0,01	1	160	90
170	100	0,01	80	60	640	1	0,01	160	90
180	100	0,1	80	60	650	1	0,1	160	90
190	100	1	80	60	660	1	1	160	90
210	0,01	0,01	120	60	670	100	0,01	160	90
220	0,01	0,1	120	60	680	100	0,1	160	90
230	0,01	1	120	60	690	100	1	160	90
240	1	0,01	120	60	710	0,01	0,01	80	180
250	1	0,1	120	60	720	0,01	0,1	80	180
260	1	1	120	60	730	0,01	1	80	180
270	100	0,01	120	60	740	1	0,01	80	180
280	100	0,1	120	60	750	1	0,1	80	180
290	100	1	120	60	760	1	1	80	180
310	0,01	0,01	160	60	770	100	0,01	80	180
320	0,01	0,1	160	60	780	100	0,1	80	180
330	0,01	1	160	60	790	100	1	80	180
340	1	0,01	160	60	810	0,01	0,01	120	180
350	1	0,1	160	60	820	0,01	0,1	120	180
360	1	1	160	60	830	0,01	1	120	180
370	100	0,01	160	60	840	1	0,01	120	180
380	100	0,1	160	60	850	1	0,1	120	180
390	100	1	160	60	860	1	1	120	180
410	0,01	0,01	80	90	870	100	0,01	120	180
420	0,01	0,1	80	90	880	100	0,1	120	180
430	0,01	1	80	90	890	100	1	120	180
440	1	0,01	80	90	910	0,01	0,01	160	180
450	1	0,1	80	90	920	0,01	0,1	160	180
460	1	1	80	90	930	0,01	1	160	180
470	100	0,01	80	90	940	1	0,01	160	180
480	100	0,1	80	90	950	1	0,1	160	180
490	100	1	80	90	960	1	1	160	180
510	0,01	0,01	120	90	970	100	0,01	160	180
520	0,01	0,1	120	90	980	100	0,1	160	180
530	0,01	1	120	90	990	100	1	160	180
540	1	0,01	120	90					
550	1	0,1	120	90					
560	1	1	120	90					

Los cálculos correspondientes a la realización de las soluciones de alteración se encuentran en la Tabla 1 del Apéndice.

## **2 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN**

Tras finalizar el periodo de reacción de cada experimento, los reactores se enfriaron mediante ventilación y se procedió a la separación inmediata de las fases sólida y líquida mediante centrifugación, lavado de los sólidos y nueva centrifugación. El proceso se realizó tantas veces como fue necesario hasta que no se detectó la presencia de  $\text{Cl}^-$  en los líquidos de lavado mediante el test con  $\text{AgNO}_3$ . Los lavados se realizaron únicamente con agua destilada para los sólidos del experimento 2. En el caso de los sólidos correspondientes al experimento 1, la mayor presencia de fracción fina obligó a realizar los lavados primero con agua y a continuación adicionando acetona en cantidades crecientes en los progresivos lavados, para evitar que las partículas más finas quedasen en suspensión. La acetona favorece la floculación de fracciones minerales finas por su carácter apolar. Todos los líquidos de lavado de cada muestra se reunieron y llevaron a volumen para su posterior análisis químico. En las muestras donde había acetona, ésta se dejó evaporar previamente.

De la fase sólida se reservó aproximadamente 1 g de muestra para el estudio de la fracción total, y el resto de la muestra se separó mediante centrifugación en sus fracciones mayor y menor de  $2 \mu\text{m}$ .

## 2.1 Análisis de las Soluciones

Se midió el pH en las soluciones obtenidas inmediatamente después de la separación de los productos sólidos y antes de proceder a su lavado. Tras los lavados, la solución se llevó a volumen. A continuación se analizaron químicamente Si, Al, Fe, Na, K, Ca y Mg siguiendo la metodología anteriormente expuesta para cada elemento.

### 2.1.1 Diagramas de Fases

A partir de las concentraciones iónicas en las soluciones finales, se realizaron los cálculos de las actividades de las especies en disolución, a la temperatura de reacción, mediante el programa SOLMINEQ.88 (Kharaka *et al.*, 1988). Se representó el  $\log a_{K^+} / a_{H^+}$  frente a  $\log a_{SiO_2}$ , en diagramas de fase tomados de la literatura (Aja *et al.*, 1991; Aja, 1995; Yates y Rosemberg, 1996). Para la construcción de estos diagramas los autores realizan experimentos donde las fases implicadas son equilibradas bajo condiciones hidrotermales utilizando rangos de temperatura, presión y soluciones de alteración controladas. El equilibrio del sistema se logra basándose en la reversibilidad de las razones de  $a_{K^+}/a_{H^+}$  en las soluciones. Durante el experimento, los puntos de equilibrio se determinan monitorizando las composiciones de las soluciones en equilibrio. A partir de ellas se calculan las constantes de equilibrio y los parámetros termodinámicos. Con estos datos se construyen los diagramas de fase donde los representados definen los campos de estabilidad de cada fase para las condiciones dadas. Las temperaturas utilizadas por estos autores (60, 125, 150°C) no son exactamente coincidentes con las de este estudio (60, 120, 160°C), por tanto, los diagramas

muestran una aproximación de las fases minerales en equilibrio con las soluciones de alteración .

## **2.2 Análisis de los Sólidos**

Los productos sólidos correspondientes a la fracción total y a la fracción mayor de 2  $\mu\text{m}$  y se secaron en estufa a 60°C.

La fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  se intercambi6 con Ca mediante dispersi6n en una soluci6n de  $\text{CaCl}_2$  1 N durante 24 horas y repetic6n del proceso una vez separa el s6lido de la disoluci6n mediante centrifugaci6n. El intercambio con Ca se realiz6 con el fin de discernir entre illita y esmectita pot6sica, que permanece contraída o no hincha completamente con el tratamiento con etil6n glicol. Los s6lidos intercambiados con Ca fueron lavados de id6ntica forma a la descrita anteriormente, hasta la desaparici6n de iones  $\text{Cl}^-$ . Posteriormente se secaron en estufa a 60°C y se disgregaron moliendo delicadamente.

### **2.2.1 Estudio Mineral6gico**

El primer an6lisis del estudio mineral6gico de los productos de alteraci6n se realiz6 mediante DRX. Para ello se prepararon agregados orientados de la fracci6n menor de 2  $\mu\text{m}$  de las muestras previamente intercambiadas con Ca. Para ello se prepararon dispersiones del 5% en agua destilada, que posteriormente fueron depositadas sobre portamuestras de vidrio. A continuaci6n de dejaron secar en atm6sfera de aire y de etil6n glicol a 60°C durante 24 horas. Debido a la poca cantidad de fracci6n menor de 2  $\mu\text{m}$  obtenida (del orden de unos

pocos mg) y la baja concentración de fases cristalinas neoformadas, se utilizaron condiciones de análisis del difractómetro que aumentasen suficientemente la relación señal/ruido. De este modo, las condiciones de trabajo para las todas muestras alteradas fueron: velocidad del goniómetro de  $0,0034 \text{ }^\circ 2\theta/\text{s}$  y tiempo de integración de la señal 15 s. El estudio de los difractogramas se ha realizado mediante el programa POLVO (J. Daniel Martín Ramos, Univ. Granada, España).

La identificación de los productos neoformados fue realizada mediante un estudio comparativo de los difractogramas experimentales con otros simulados con el programa NEWMOD<sup>®</sup> (Robert C. Reynolds, Hanover, New Hampshire, EE.UU.). El programa permite calcular difractogramas teóricos tras especificar los tipos y proporciones de fases que se desea simular.

Se llevaron a cabo distintas simulaciones, ya que era necesario hacer varias combinaciones: por un lado se simuló el contenido de esmectita+ilita que contenía la muestra. Para ello, se utilizaron distintas concentraciones de ambas fases, hasta obtener la que más se adecuara a los difractogramas originales. A continuación se realizó una segunda mezcla donde se combinaban la proporción de las fases esmectita+ilita determinada previamente con distintas cantidades de vidrio, y, como en el caso anterior, se realizaron numerosas pruebas hasta conseguir las relaciones que proporcionaban el mejor ajuste de la simulación.



### 2.2.2 Estudio de Microscopía Electrónica

Tanto los productos de reacción como la *toba de partida* fueron analizados detalladamente mediante las técnicas de microscopía electrónica.

El estudio de las relaciones morfológicas de conjunto, así como los análisis químicos semicuantitativos, fueron realizados en la fracción total del sólido mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un equipo Cambridge Stereoscan S360, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) LINK ISIS300, operando a 20 kV de tensión, 7 mm de distancia de trabajo para SEM y 26 mm para EDS. Para este estudio las muestras en forma de polvo se depositaron directamente sobre un portamuestras de aluminio cubierto con un film adhesivo y, posteriormente, se metalizaron con carbono.

El estudio sistemático de la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$ , así como algunos análisis concretos realizados en fracción total, se realizó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con microanálisis (AEM). Los análisis se realizaron en un microscopio Philips CM-20, equipado con un detector Kevex Quantum solid-state EDX. Los espectros de las muestras obtenidos mediante AEM se llevaron a cabo en modo barrido (STEM), a 200 kV de tensión, utilizando una ventana de 200 x 1000 nm y un *spot* de 70 Å. El tiempo de conteo para los análisis de Na y K fue de 30 s, y para los demás elementos de 200 s (se excluye de este tiempo el tiempo muerto del detector, que fue siempre inferior al 10% del total). Para el análisis mediante TEM y AEM las muestras se dispersaron en alcohol etílico ultrapuro, se

trataron con ultrasonidos en un baño, y se depositó una gota de la suspensión sobre una microrrejilla de Cu cubierta con un film *Formvar*.

Asimismo, se han realizado diversos estudios de medida de espaciados interlaminares utilizando la técnica de alta resolución (HRTEM). En el caso, los procedimientos habituales de preparación de muestras (ultramicrotomo y adelgazador iónico), no eran aplicables a este tipo de material, ya que los granos silicatados de los que se compone fundamentalmente la toba poseen una dureza que supera los límites de uso del ultramicrotomo, y el adelgazador iónico requiere para su utilización que el material se presente en forma compacta (en bloques), por lo que no fue posible su uso para la muestra objeto de estudio formada por finos granos. Debido a estas limitaciones, la muestra total se llevó a ultrasonidos, se dejó sedimentar y tras varias horas, se recogió el sobrenadante más fino ( $<0,5 \mu\text{m}$ ), en el cual se realizaron los análisis siguiendo el mismo procedimiento que para TEM. En este caso es necesario orientar la partícula de forma adecuada para poder observar los espaciados interlaminares perpendiculares al eje c.

Los análisis químicos de las partículas de esmectita-ilita ( a lo largo de este trabajo serán referidas como S-I) de los productos fueron transformados en fórmulas estructurales calculadas para 22 cargas negativas. Para ello, se tomó todo el Si y Al necesario hasta obtener los 4 átomos necesarios que conforman la capa tetraédrica. Todo el Al restante junto con el Mg necesario hasta alcanzar el equivalente a 2 átomos se ubicó en la capa octaédrica. Sodio, K, Ca y Mg restante fueron ubicados en la interlámina.

### ***2.2.3 Estudio del Tamaño y la Morfología de las Partículas***

Debido a la utilización de dos rangos granulométricos distintos en los experimentos, se ha estimado conveniente el empleo de técnicas y equipos que permitiesen determinar si se han producido variaciones en parámetros morfológicos como tamaño y forma de las partículas a lo largo de la alteración. Tanto de las *tobas de partida* como de sus respectivos productos de alteración han sido caracterizadas mediante el analizador láser de partículas y análisis de imagen.

#### ***2.2.3.1 Analizador Láser de Tamaños de Partícula***

Previamente a la medida de tamaños, los sólidos fueron dispersados en agua desionizada y sometidos a un tratamiento de dispersión en sonda de ultrasonidos durante 80 s para disgregar los posibles agregados de partículas que pueden formarse durante el proceso de alteración. Con el fin de tener la certeza de que el tratamiento sólo dispersaba las partículas sin llegar a romperlas, las muestras fueron observadas mediante SEM antes y después de someterlas al tratamiento de ultrasonidos. El aspecto que presentaban las partículas era en ambos casos muy similar para todas las muestras, y sin ninguna evidencia de ruptura de granos.

Mediante un analizador láser de tamaños de partícula (Malvern MasterSizer/E) se llevó a cabo el estudio de la distribución del tamaño de partículas. Esta técnica calcula la distribución de tamaños de partículas de un sólido disperso en agua haciendo pasar un rayo

a través de la dispersión y midiendo la amplitud angular en la que el rayo láser es dispersado y la distribución de energía en los distintos ángulos de dispersión. El ángulo de dispersión del haz aumenta al disminuir el tamaño de partícula. Durante el proceso de medida, el sólido en solución está siendo agitado constantemente de forma automática, con el fin de evitar la sedimentación de las partículas.

### ***2.2.3.2 Análisis de Imagen***

Se ha llevado a cabo un estudio morfológico cuantitativo de las muestras (*tobas de partida* y productos) mediante SEM y análisis de imagen. Para ello, una porción de la fracción total fue embutida en resina y se fabricó una lámina delgada de entre 30 y 35  $\mu\text{m}$ . Cada una de las láminas fue metalizada con carbono y observada mediante SEM. Se realizaron diversas fotografías de cada una de las imágenes de SEM, las cuales muestran entre 149 y 912 partículas. Los granos, de color claro, presentan un contraste nítido con respecto a la matriz de resina, de color oscuro, lo que permite una fácil identificación de los bordes de las partículas.

Las fotografías fueron digitalizadas mediante un escáner, y analizadas con el programa Mip4adv (versión 1.0) Sistema General de Proceso y Análisis de Imagen, Microm<sup>®</sup> España, S.A. Los bordes de los granos fueron definidos con mayor claridad aún transformando las imágenes de 256 niveles de intensidad de gris en imágenes con sólo dos niveles (blanco y negro). A continuación se midieron el tamaño de las partículas expresado como áreas, y su morfología. Esta última se expresó como "circularidad". La circularidad de

las partículas se calculó con la fórmula  $4 \pi \text{ área} / (\text{perímetro})^2$ . Con esta expresión un círculo tiene por tanto, una circularidad de uno. Cualquier geometría presentará una circularidad de entre cero y uno, correspondiendo los valores más cercanos a uno a partículas con una morfología más similar a un círculo.

#### **2.2.4 Cuantificación del Producto Neoformado**

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido la cuantificación de las fases neoformadas durante el proceso de alteración de la toba. De esta forma se podría conocer la relación de los distintos factores que intervienen en el experimento con respecto a la formación de nuevas fases.

Para ello, el estudio se centró en la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$ , donde se concentra el tamaño arcilla. La escasa proporción de productos obtenidos hizo necesario la utilización de un método que se caracterizase por requerir poca cantidad de muestra, no ser destructivo con la misma, y por poseer una alta sensibilidad para la detección de las fases. Para ello, fue necesario diseñar y poner a punto una metodología basada en la técnica de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

La técnica de FTIR ha sido frecuentemente utilizada en la determinación tanto cualitativa como cuantitativa de especies minerales (McMillan *et al.*, 1988; Pandya *et al.*, 1992; Schroeder, 1992; Yanasiwa *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 1997). El método presenta un importante número de ventajas: simple preparación de las muestras, alta sensibilidad, rápido

análisis, entre otras. La determinación cuantitativa de minerales en presencia de vidrio es de especial interés debido a la dificultad que presenta el vidrio en estas determinaciones. Huertas *et al.*, 1991, desarrollaron un método de cuantificación de arcilla en presencia de vidrio mediante DRX. Sin embargo, las pequeñísimas cantidades de arcilla presente en las muestras, han imposibilitado el uso de esta técnica, recurriendo a su determinación mediante FTIR. El método que a continuación se propone, posibilita el análisis cuantitativo de esmectita aluminica, (S-I), o illita, en presencia de vidrio volcánico.

Los espectros fueron realizados en el equipo y con las condiciones ya descritas, en un equipo Nicolet 20SXB, en un rango de entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , con 500 scans de adquisición y con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Para eliminar en la medida de lo posible la interferencia del vapor de agua atmosférico, la cámara donde se coloca la muestra, se tuvo durante 15 minutos purgándose con aire seco antes de cada medida.

#### ***2.2.4.1 Reflectancia Difusa***

Se mezclaron 3 mg de muestra de fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  con 100 mg de KBr, cuya función es actuar como matriz inerte. La correcta utilización de la reflectancia difusa como método cuantitativo, requiere una serie de premisas que garanticen el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer. Para este caso en concreto, esta ley postula que la intensidad de la señal infrarroja absorbida por la muestra es proporcional a la concentración de la muestra. Es decir, el haz infrarrojo incidente debe atravesar la superficie de la muestra, produciendo absorción y la reflexión del rayo. No debe producirse dispersión, lo que implica pérdida de la

señal, con el objeto de que la proporcionalidad entre concentración y respuesta del haz quede preservada. Cuando el material que se estudia está diluido en una matriz transparente a la radiación de infrarrojos, el efecto de reflexión y dispersión es eliminado (Kortüm, 1969).

Se realizó un espectro correspondiente sólo a KBr, que fue usado como fondo, y que fue sustraído a todos los espectros del resto de las muestras. Todo ello se hizo con objeto de que las medidas entre los espectros de las distintas muestras fuesen comparables entre sí. La geometría de la óptica del equipo de FTIR se mantuvo constante para todas las medidas. La altura del sólido en el portamuestras fue siempre el mismo para todas las muestras, ya que se utilizó la misma cantidad de muestra y de KBr para todas ellas, y el mismo procedimiento de mezclado de muestra y KBr y de llenado de los portamuestras.

Los espectros fueron realizados en el equipo y con las condiciones ya descritas, utilizando una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Para la cuantificación se decidió usar la banda a  $3620\text{ cm}^{-1}$  ya que la fase que se pretendía cuantificar correspondía en todos los casos a un interestratificado esmectita-ilita de similar composición, y de capa octaédrica aluminica. Las bandas correspondientes a flexión de OH<sup>-</sup> entre  $920$  y  $840\text{ cm}^{-1}$  están también presentes en las fases esmectita, S-I, e ilita (Farmer, 1974), sin embargo, no eran observables en los espectros debido a su baja intensidad, por lo que no pudieron ser usadas. La banda de  $3620\text{ cm}^{-1}$  se encuentra presente en las esmectitas ricas en aluminio (montomorillonita y beidellita), S-I, e ilita (Farmer, 1974; Russell, 1987). Esta es una banda compleja compuesta por bandas elementales que corresponden a diferentes pares catiónicos unidos al grupo OH. Estos componentes

elementales son dos bandas de Al-OH-Mg a 3684 y 3602  $\text{cm}^{-1}$ , dos bandas de Al-OH-Al a 3635 y 3618  $\text{cm}^{-1}$ , una banda de Al-OH-Fe a 3587  $\text{cm}^{-1}$ , una banda de Fe-OH-Mg a 3568  $\text{cm}^{-1}$ , y dos bandas de Fe-OH-Fe a 3554 y 3532  $\text{cm}^{-1}$  (Madejová *et al.*, 1994). Las bandas correspondientes a Fe-OH-Fe tienen baja intensidad excepto en esmectitas férricas. La posición de la banda compuesta viene definida por las intensidades relativas de sus componentes, y por tanto, por la composición de la capa octaédrica, aunque factores estructurales como el ordenamiento catiónico pueden afectar también a las intensidades relativas de las bandas (Cuadros y Altaner, 1998b). En cualquier caso, la posición de la banda de tensión de OH en su conjunto para el total de las series esmectita-ilita con composición aluminica en la capa octaédrica, es de 3620  $\text{cm}^{-1}$ . La proporción relativa de uno y otro miembro de la serie no es relevante en la posición general de la banda. Esto implica que los resultados obtenidos a partir de este estudio podrán ser aplicados a la serie completa de esmectita-ilita aluminicas. Por otra parte, este método no discrimina entre las distintas fases esmectita, S-I, e ilita, siendo necesario recurrir a otro procedimiento para ello.

Los análisis realizados mediante reflectancia difusa presentaron la dificultad de que la banda de tensión de OH a 3620  $\text{cm}^{-1}$  escogida para las medidas, se superponía con otra banda de gran intensidad debida a la tensión de OH correspondiente al agua ambiental adsorbida por la muestra (Bishop, 1994). Sin embargo, el agua no solo provendría de la muestra, sino también del KBr que se usa como matriz para la preparación de las muestras y que es un compuesto altamente higroscópico.



#### 2.2.4.2 *Espectroscopía de Transmisión*

Los análisis de FTIR en modo transmisión se realizaron con el propósito de utilizar unas condiciones experimentales que permitiesen eliminar el agua presente en las muestras y que había dificultado su cuantificación mediante reflectancia difusa. Para ello se tomaron 5 mg de muestra en 1 ml de agua desionizada, y a continuación, la suspensión se llevó a una sonda de ultrasonidos para obtener una dispersión completa. Se depositó 50  $\mu$ l de la suspensión en una ventana circular de AgCl donde se dejó secar. La ventana es parte de un dispositivo consistente en una célula (Willmad<sup>®</sup>) que cierra herméticamente permitiendo la obtención de espectros de infrarrojo de muestras aisladas de la humedad atmosférica. En la figura II.7 se muestra un esquema de las piezas que componen la célula. Estas células consisten en dos finos discos de AgCl, de 1 cm de diámetro, con una depresión circular en el centro de 0,1 mm donde se aloja la muestra, y un borde externo levantado con respecto al centro que hace de cierre (figura II.7b). Los dos discos se unen simétricamente y quedan sellados al introducirlos en dos piezas cilíndricas que se atornillan (figura II.7a). Las muestras depositadas en las ventanas de AgCl fueron calentadas en estufa a 150°C durante 2 horas y las células se montaron dentro de las estufas para evitar la rehidratación. También se obtuvo el espectro de una célula vacía con el objeto de usarlo como fondo para sustraerlo de los espectros de las muestras. Los espectros fueron recogidos en el aparato y las condiciones previamente descritos, con una resolución de 16  $\text{cm}^{-1}$ . La resolución de estos análisis es menor que la utilizada en reflectancia difusa debido a que la intensidad del ruido era mayor. Al disminuir la resolución se obtenían unos espectros limpios de ruido. Este procedimiento no

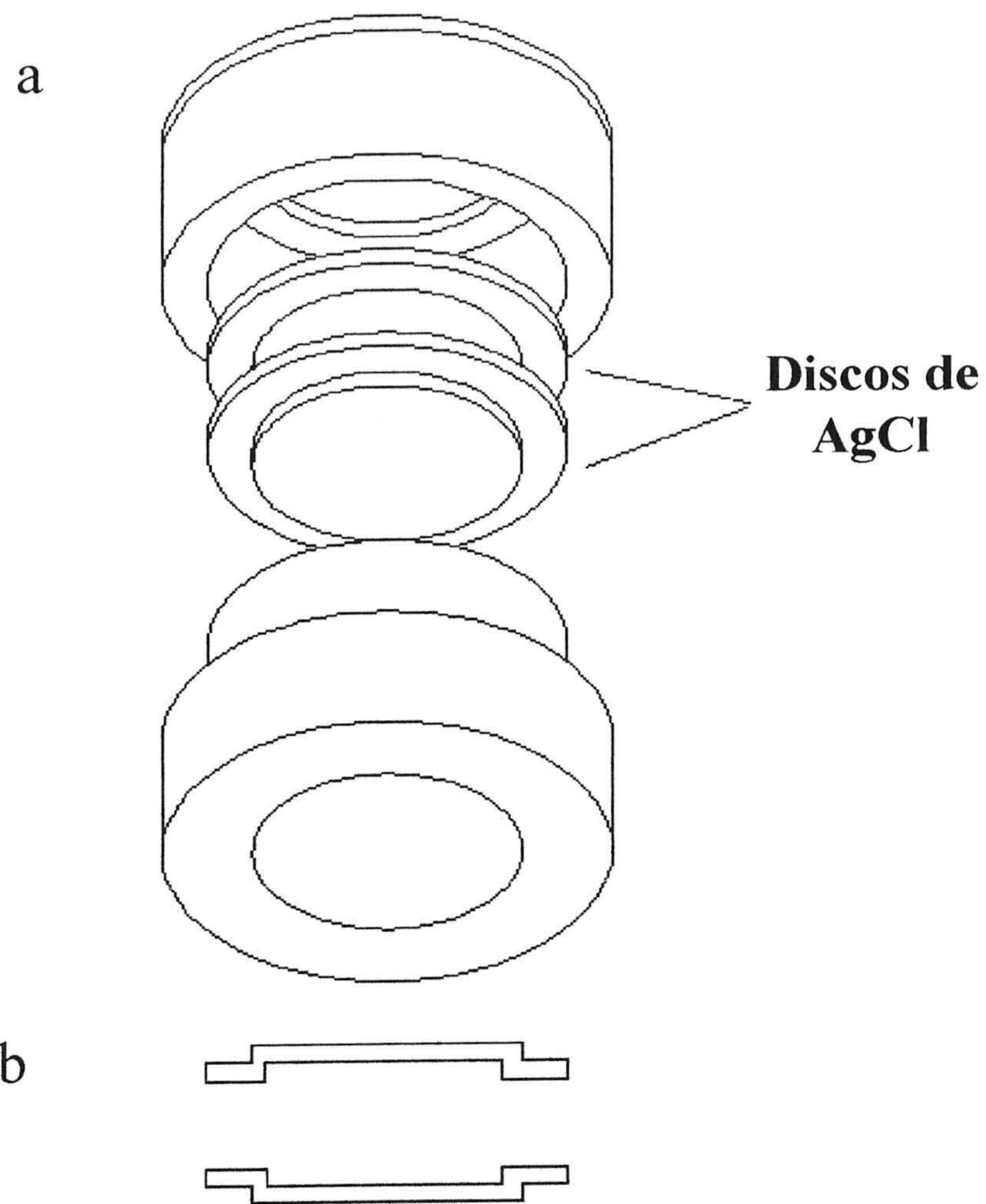


Figura II.7. (a) Esquema del dispositivo utilizado para los análisis de FTIR por transmisión. (b) detalle de las ventanas de AgCl.

altera la calidad de las medidas ya que la banda de tensión de OH en la esmectita es mucho más ancha (aproximadamente  $100\text{ cm}^{-1}$ ) que el límite de resolución utilizado.

### ***2.2.5 Rectas de Calibrado***

La cuantificación de las fases neoformadas en los experimentos, se realizó a partir de la construcción de unas rectas de calibrado. Se construyeron dos rectas, para reflectancia y transmisión respectivamente. Para ello se utilizó una muestra patrón de S-I, con 15% de capas de ilita (descripción de la muestra patrón en Cuadros y Linares, 1996), y se mezcló con la toba de partida, hasta formar una mezcla perfectamente homogénea. Las proporciones de la mezcla fueron de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 80 y 100 % de S-I para reflectancia difusa, y de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, y 40 % de S-I para transmisión.

Para las mezclas realizadas con S-I y toba para el cálculo de las líneas de calibrado, el área de las bandas de S-I era correlacionable con el contenido de S-I de la mezcla. El área de las bandas de las líneas de calibrado y de las muestras analizadas fueron corregidas para las proporciones exactas de S-I:toba, y muestra:KBr. Los resultados muestran una buena correlación entre las medidas de las áreas de las bandas y los contenidos de S-I, tanto para reflectancia difusa como para transmisión. Todos los cálculos se recogen en la Tabla 2 del Apéndice.

La figura II.8a representa la recta de calibrado correspondiente a los experimentos de reflectancia difusa. Se han utilizado puntos entre 0 y 100% de S-I, obteniendo un alto grado

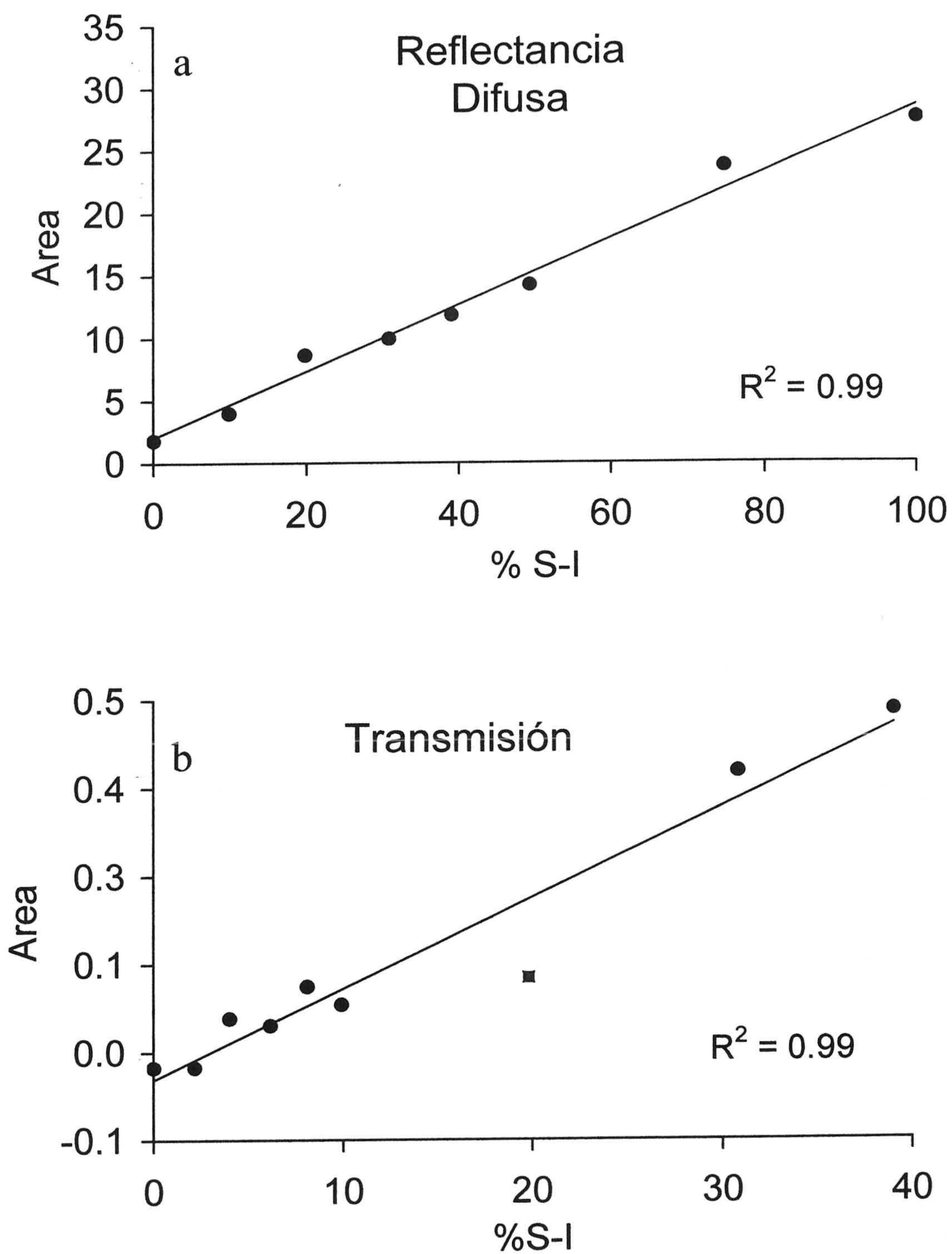


Figura II.8. Rectas de calibrado realizadas para la cuantificación de S-I mediante FTIR (a) en reflectancia difusa, (b) en transmisión; área de la banda de tensión de OH de S-I *versus* porcentaje de S-I en las muestras. El punto representado por un cuadrado en la figura de transmisión no ha sido usado en la regresión.

de correlación entre los puntos (0,99) y un error en la medida de la concentración de S-I por debajo de 6,5%.

En la figura II.8b se muestra la recta de calibrado realizada para los experimentos de transmisión. El punto correspondiente a 20% de S-I, representado por un cuadrado rojo no se ha usado en a los cálculos, ya se encuentra fuera de la línea de regresión, probablemente debido a un error en la preparación de la muestra. Mediante este método se han reproducido las medidas del contenido de S-I de las muestras a partir de la recta de calibrado, cometiendo errores menores de 2% del total de S-I.

Se han elegido contenidos de S-I entre 0 y 40% para la construcción de la recta de calibrado, analizando con más detalle la región entre 0 y 10% (6 puntos), ya que es en este rango donde con mayor probabilidad van a estar situadas las muestras alteradas. Los análisis realizados mostraron que el límite de detección para transmisión está en torno a 4% de S-I.

Las rectas de calibrado de los dos métodos tienen diferente intersección. Para transmisión, el valor de intersección es cero, como sería de esperar. Para reflectancia difusa, el valor de intersección está por encima de cero. Esto puede deberse a la presencia de una banda de tensión de OH correspondiente al agua molecular o a los hidroxilos del vidrio. Esta banda se encuentra totalmente solapada con la banda de tensión de OH de S-I, y sus intensidades se suman. El hecho de que esta banda no esté presente en transmisión, donde los niveles de hidratación son mucho menores, sugiere que se debe al agua molecular. De

hecho, existe una banda a  $3650\text{ cm}^{-1}$  asignada al agua de hidratación en esmectitas (Madejová *et al.*, 1994). La presencia de dicha banda ha sido confirmada por experimentos llevados a cabo en nuestro laboratorio con muestras de S-I en distintos estados de hidratación (datos no publicados).

### 2.2.6 *Análisis de los Espectros*

Los espectros fueron analizados en la región de  $4000$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ , posteriormente a la sustracción de la línea base. Éstos fueron simulados mediante la descomposición de bandas utilizando el programa Spectra Calc® (versión 3.00 Galactic Industries Corporation). En la descomposición de bandas su trabajo concretamente con la banda de  $3620\text{ cm}^{-1}$  además de un grupo de bandas correspondientes a la tensión de OH de agua absorbida en S-I, toba y KBr, y grupos OH en la toba, las cuales están localizadas entre  $3600$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas correspondientes a este rango, presentan variaciones de posición y anchura. Por esta serie de razones, no se ha tratado de simular el rango de  $3600$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  mediante un espectro que representase todas las bandas que lo componen, sino que se ha usado un número de bandas (que no tienen necesariamente un significado físico) que permitiesen realizar una descomposición que diese como resultado un buen ajuste de bandas. El número de bandas utilizado varía entre cuatro y nueve, siendo todas ellas de tipo gaussiano (Papin *et al.*, 1997). La posición de las bandas se fijó para un primer cálculo de aproximación, y se dejó libre en el cálculo final.

Se realizaron pruebas de control para comprobar la fiabilidad de los resultados. Se observó que, para un mismo espectro, se podía imponer un pequeño desplazamiento en el ajuste de las bandas con respecto al cálculo original, y el resultado final de la medida no variaba.

### **III. RESULTADOS EXPERIMENTALES**



En este capítulo se exponen los resultados obtenidos con cada una de las técnicas analíticas utilizadas. La discusión de dichos datos será tratada en el siguiente capítulo.

## 1. ANÁLISIS DE LAS SOLUCIONES

El objeto de trabajar con soluciones de alteración de distinta concentración y relación Na/K era forzar las condiciones fisicoquímicas de manera que se formasen illita, esmectita, o ambos conjuntamente y así poder deducir las condiciones de formación y estabilidad de esmectita-illita. Por otra parte, este estudio ha permitido conocer la influencia de Na y K, y el efecto que produce la diferente concentración de cada uno de ellos en la alteración de una toba volcánica.

### 1.1 Análisis de pH

El pH se midió en las soluciones inmediatamente después de su separación del sólido y antes de llevar a volumen, como ya se dijo en el capítulo de métodos. Todos los valores de pH medidos se encuentran recogidos en la Tabla 3 del Apéndice.

En las figuras III.1 y III.2 se muestra el comportamiento del pH con respecto al tiempo de alteración, para todas las temperaturas y soluciones de reacción. La figura III.1 corresponde a las soluciones del *experimento 1* (10-200  $\mu\text{m}$ ), y la III. 2 a las del *experimento 2* (20-60  $\mu\text{m}$ ). Como se puede observar, las tendencias generales son similares para ambos

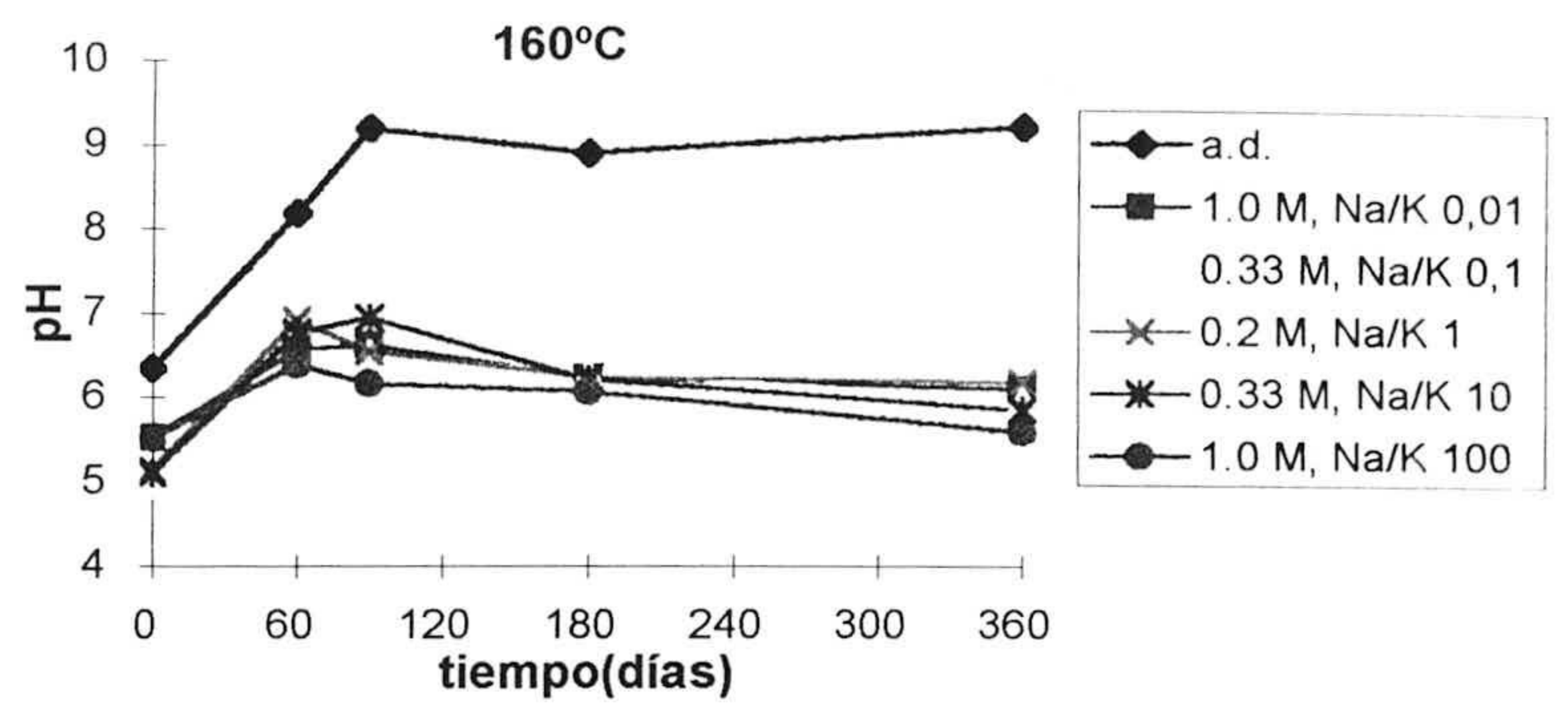
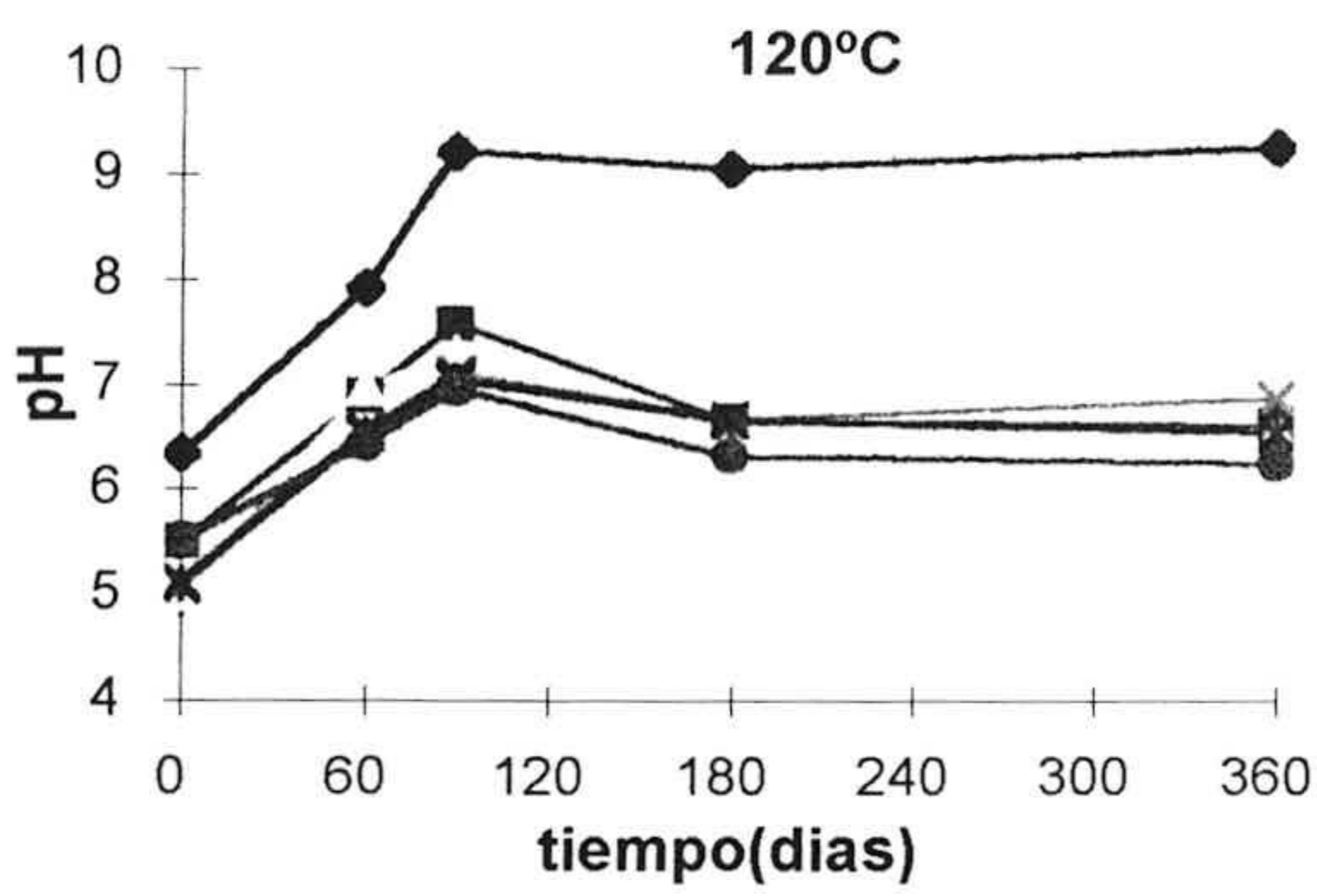
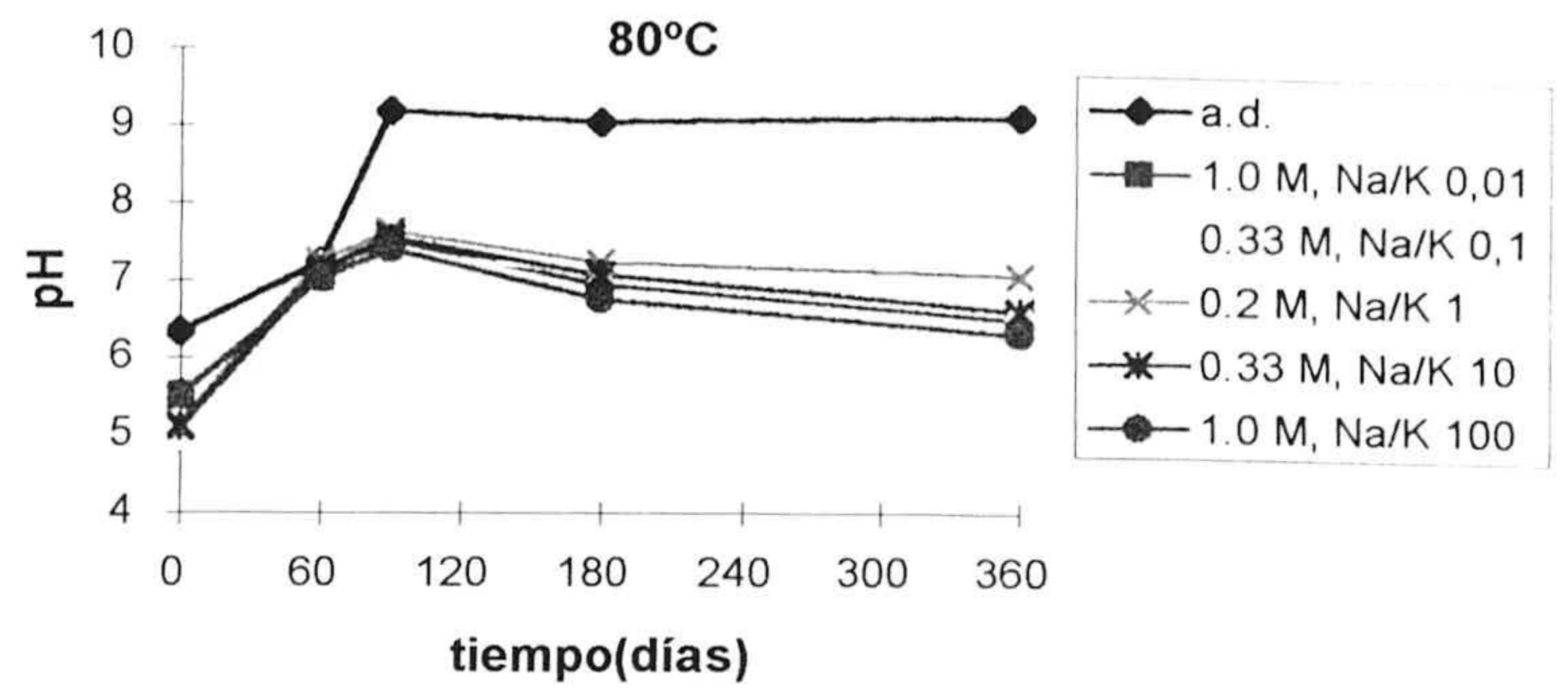
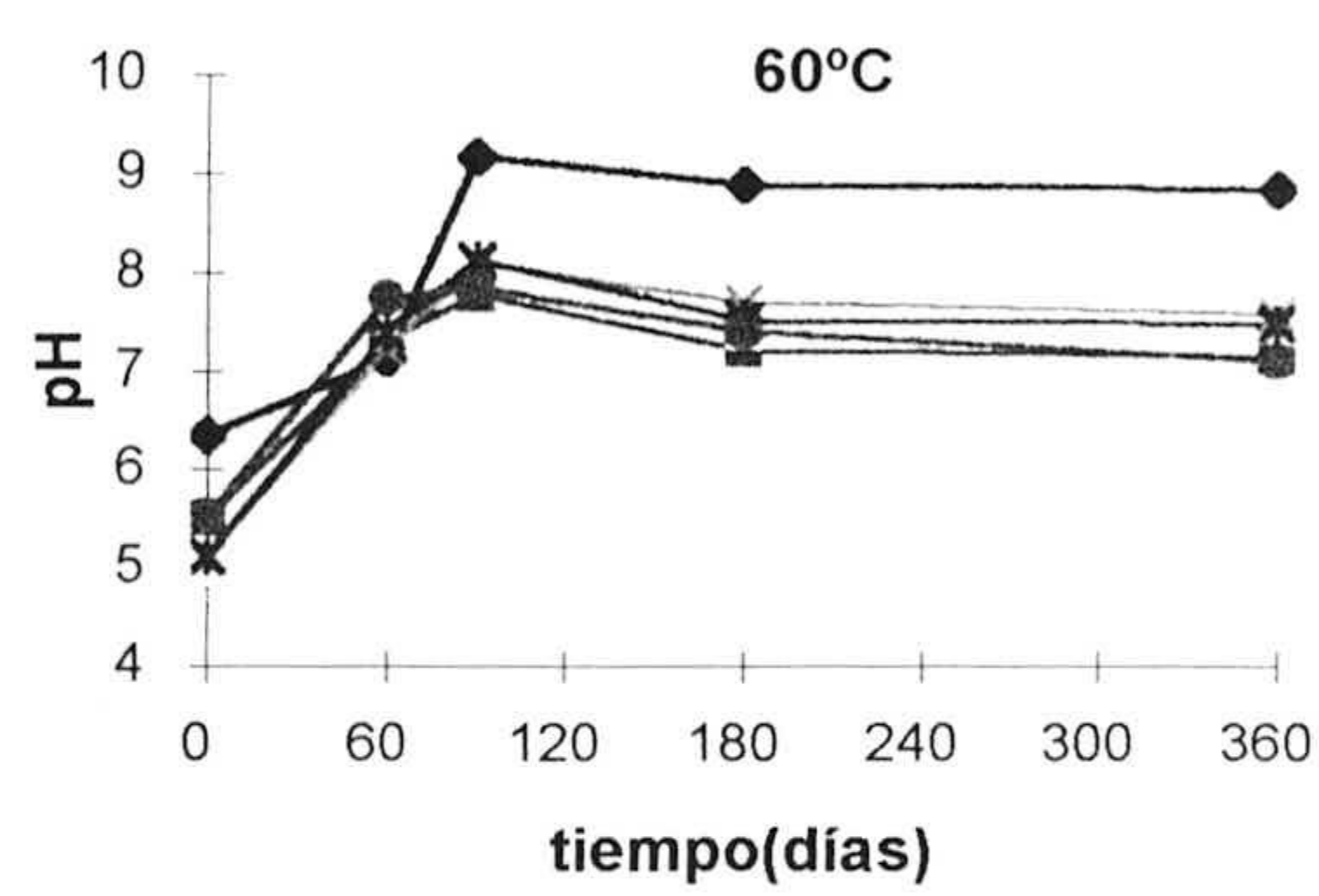


Figura III.1. Evolución del pH con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 1. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

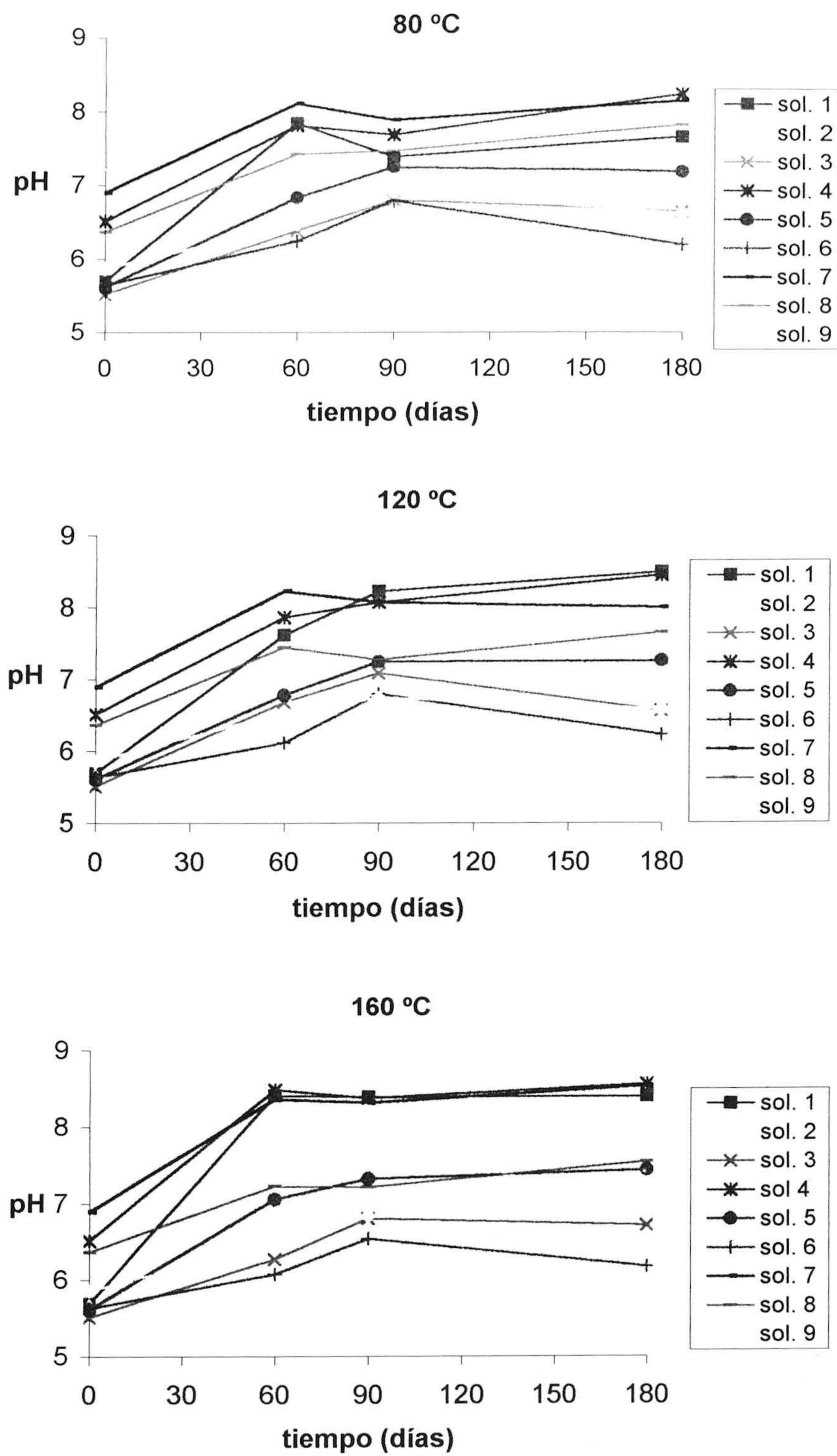


Figura III.2. Evolución del pH con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 2. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

casos. El pH inicial de las soluciones está en un rango aproximado en torno a 5-6,5 y 5,5-7 para los *experimentos 1* y *2* respectivamente. Durante los primeros 60-90 días de reacción, el pH sufre un importante incremento, para mantenerse aproximadamente constante a partir de ese momento. El incremento total de pH en la figura III.1 es ligeramente mayor (1-3 unidades de pH) que el de la figura III.2 (0,5-2,5). Esto puede ser un efecto provocado bien por las diferencias en el rango de tamaño de grano, o bien por las diferencias en la concentración salina total de las soluciones de reacción existentes entre los dos experimentos.

En la figura III.1 se observa una variación de pH significativa entre la solución de agua desionizada y el resto de las soluciones. En todos los casos el incremento de pH entre 60 y 90 días es más acusado para la solución de agua desionizada que para las demás, pasando de valores iniciales ligeramente superiores a 6 a valores finales de 9. El resto de las soluciones se comporta de forma casi idéntica entre sí. En general, se observan las mismas tendencias para todas las temperaturas pero las diferencias entre la solución de agua desionizada y el resto de las soluciones son más evidentes conforme las temperaturas se hacen más altas.

La figura III.2 muestra unas tendencias generales similares a las observadas anteriormente. Con el incremento de temperatura se van diferenciando tres grupos de soluciones que se distribuyen según la concentración salina. En la figura correspondiente a 160°C se observan claramente estas diferencias. El grupo de soluciones que presenta mayor pH (entre 8 y 9) corresponde a las soluciones de concentración salina total de 0,01 M. El grupo de pH intermedio (entre 7 y 7,5) está formado por las soluciones de concentración

salina intermedia, 0,1M; el grupo de menor valor de pH (en torno a 6) corresponde a las soluciones de concentración 1M. En los tres grupos hay soluciones con diferentes relaciones Na/K, lo que indica que la razón de concentraciones de los electrolitos no ejerce un efecto aparente sobre el pH.

## 1.2 Análisis de Sílice

Los valores de las concentraciones de sílice medidas en las soluciones tras la reacción se muestran en la Tabla 4 del Apéndice. Las concentraciones se midieron en las disoluciones ya frías, por tanto, se encuentran muy por encima de los valores de solubilidad a temperatura ambiente. Ello es posible ya que al dejar enfriar los productos de reacción, la sílice se polimeriza y queda en solución (Crerar *et al.*, 1981; Cary *et al.*, 1982; Williams y Crerar, 1985). Puesto que las disoluciones fueron inmediatamente diluidas 4 veces, los polímeros formados se mantuvieron estables en disolución. Luego, en el análisis químico, la nueva dilución de la solución asegura que toda la sílice está presente en forma monómera y es capaz de formar el complejo coloreado base del análisis.

En las figuras III.3 y III.4 se representa la concentración de sílice en solución con respecto al tiempo de alteración, para las distintas temperaturas y soluciones de reacción, correspondientes a los *experimentos 1 y 2* respectivamente. Como en el caso del pH, se puede observar que las tendencias generales que siguen los dos experimentos son similares. En ambos casos se produce una rápida disolución de sílice hasta los 60-90 días de reacción, a partir de los cuales la concentración se mantiene aproximadamente estable. El

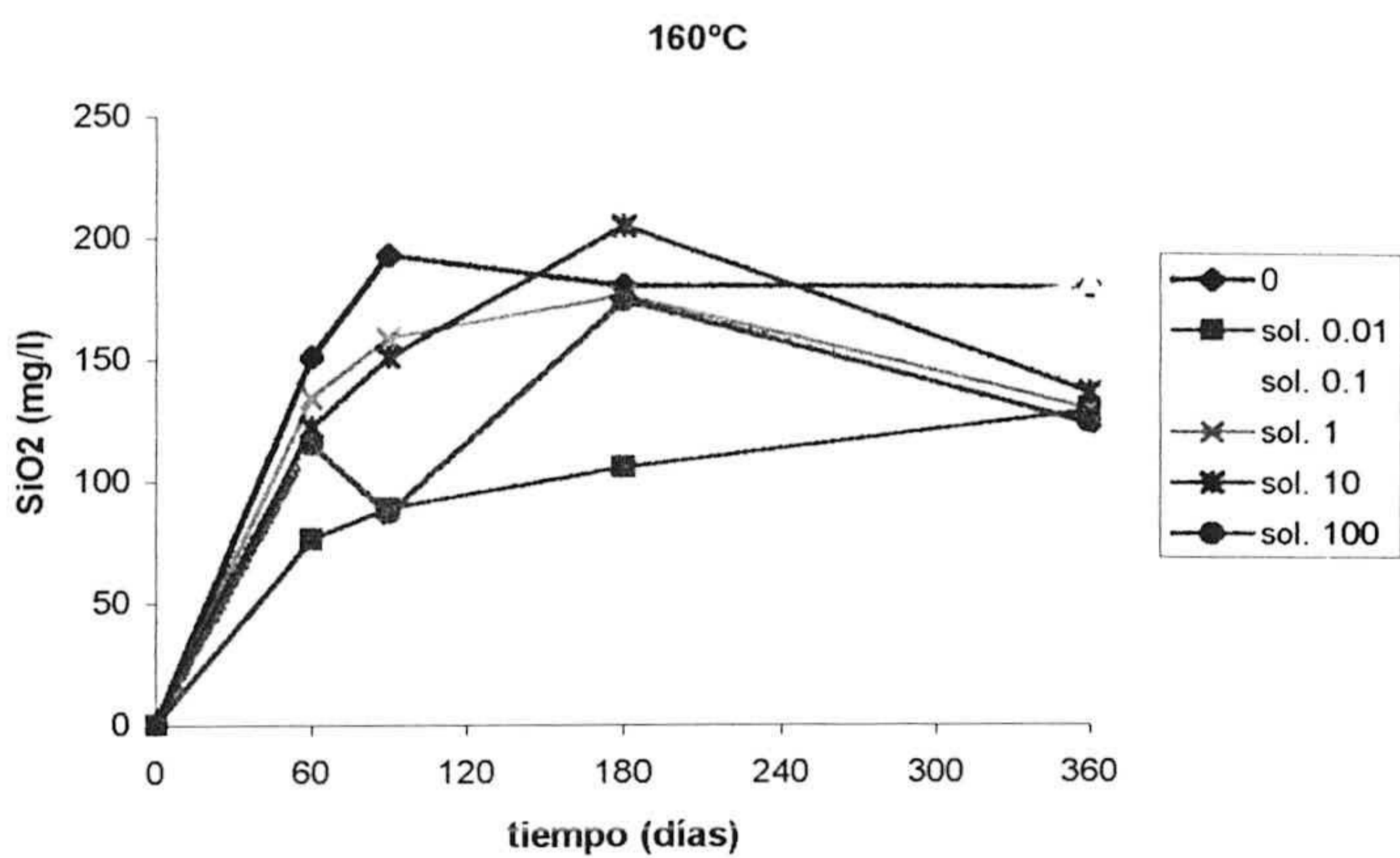
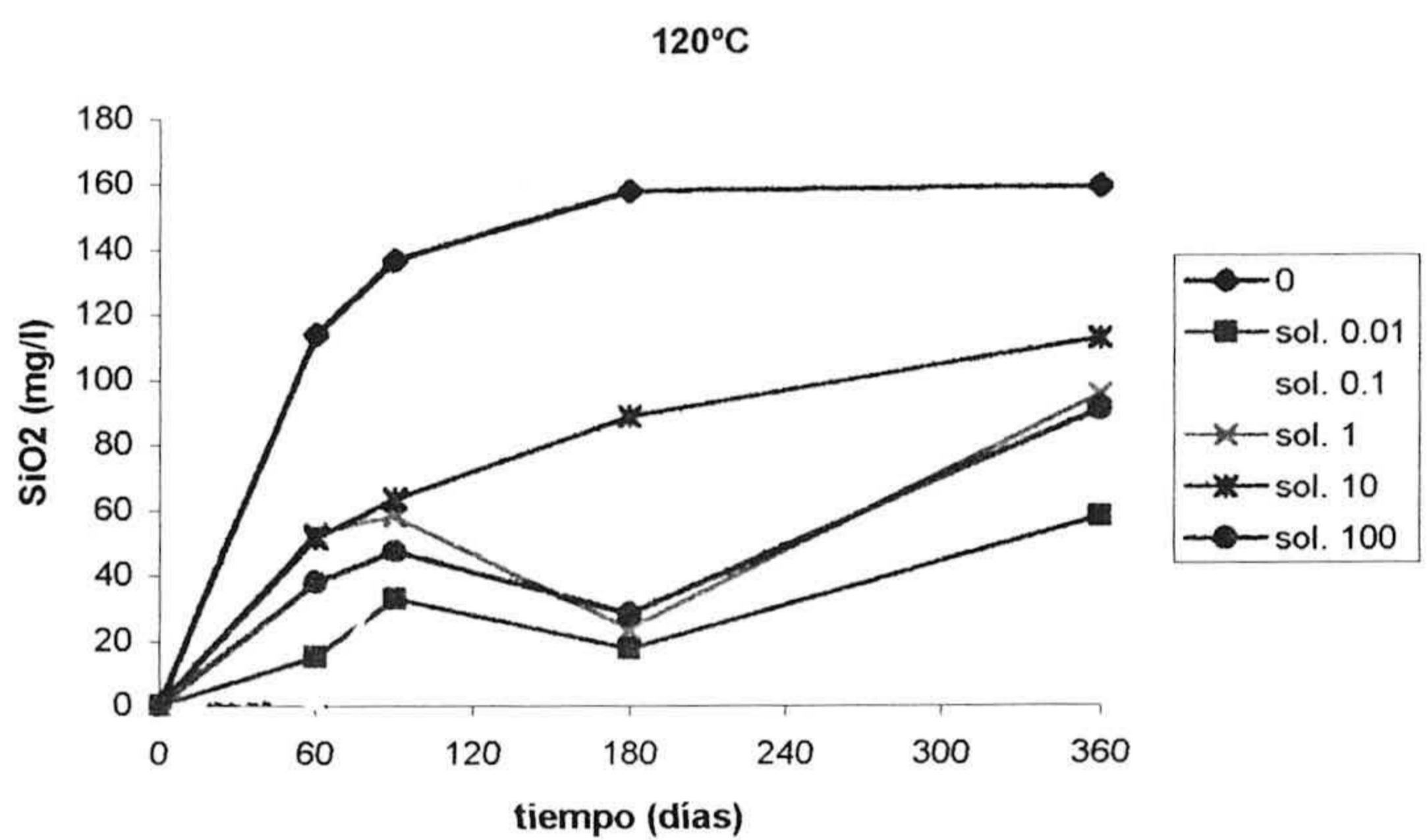
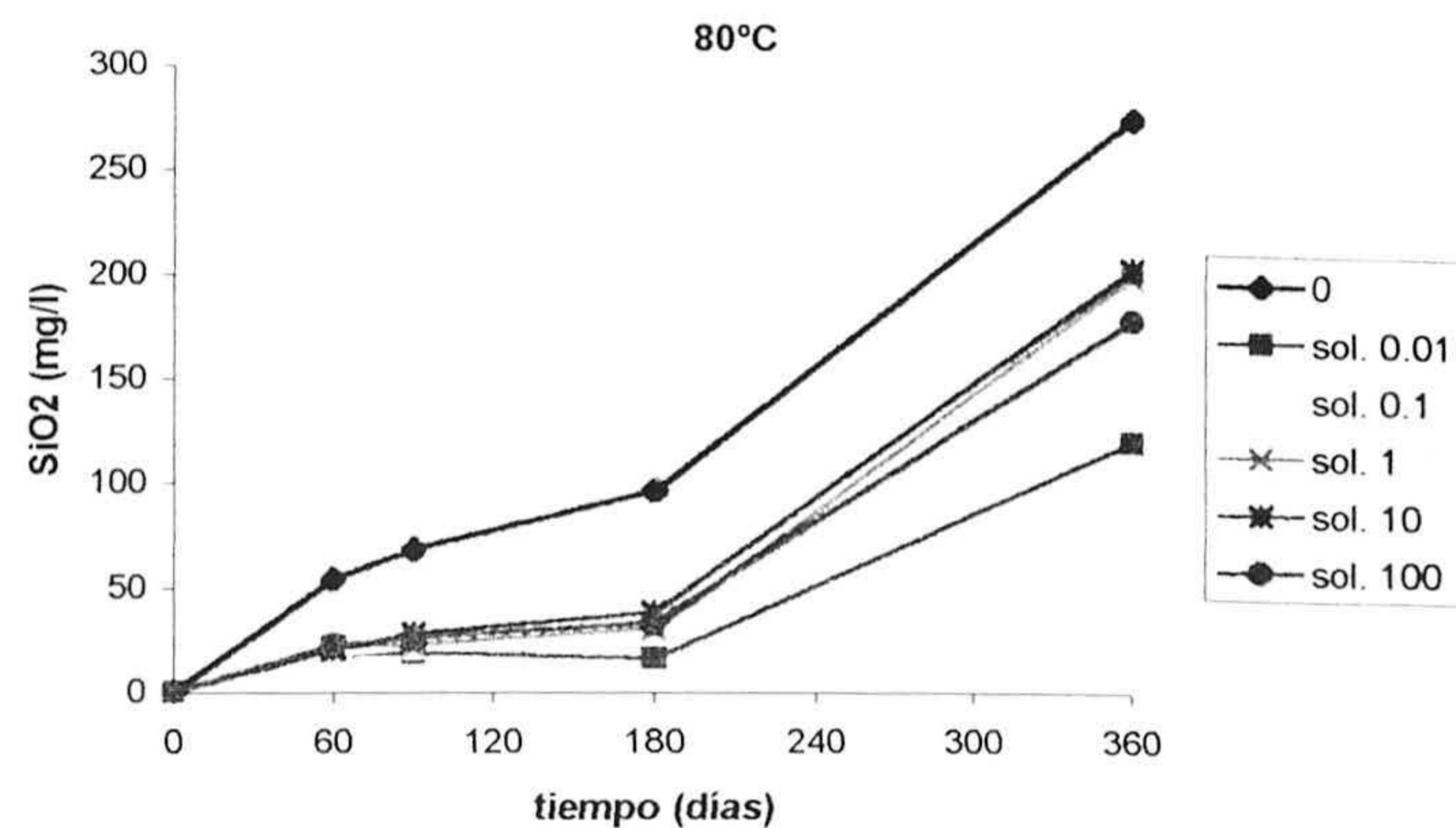
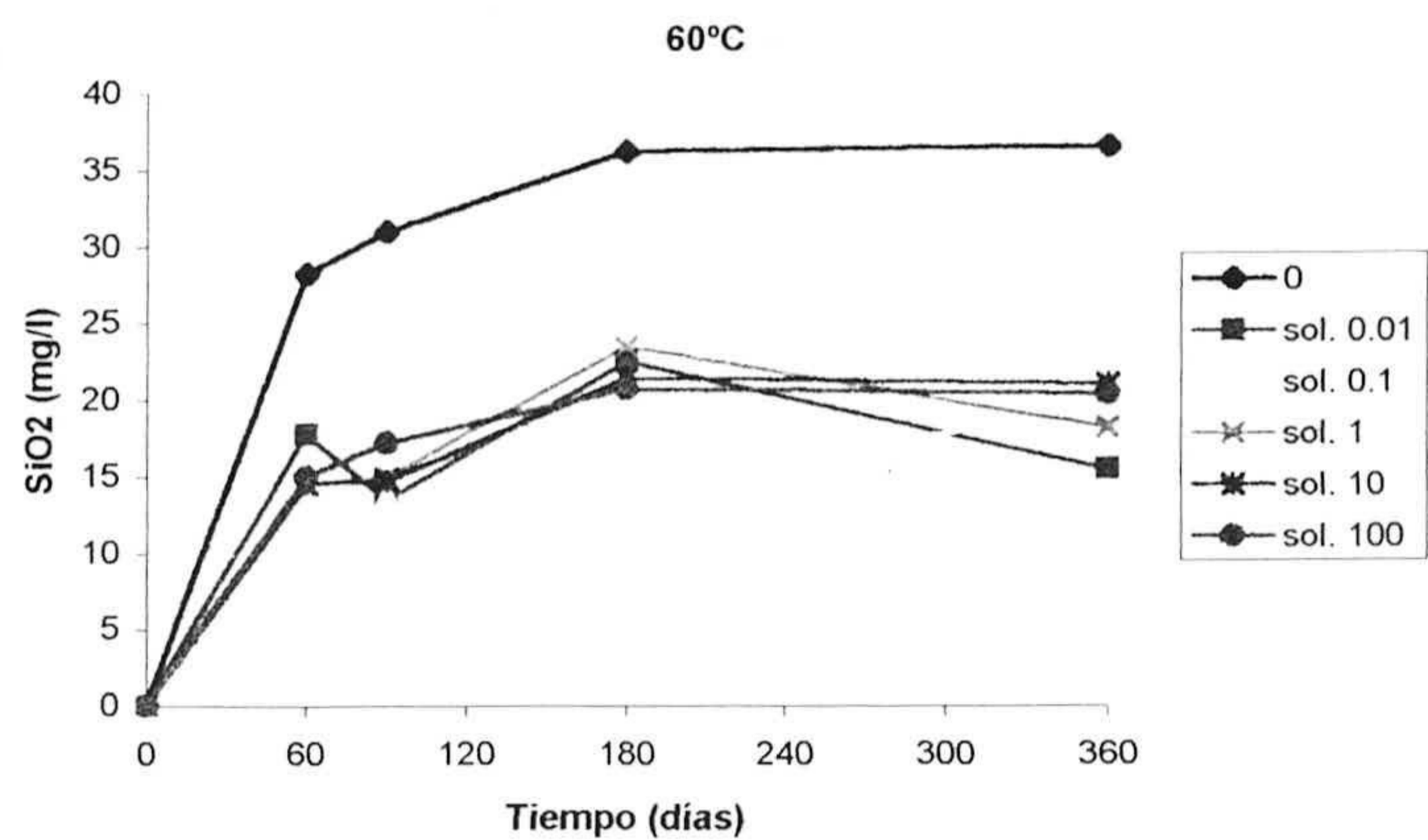


Figura III.3. Evolución de la concentración de sílice en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 1. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

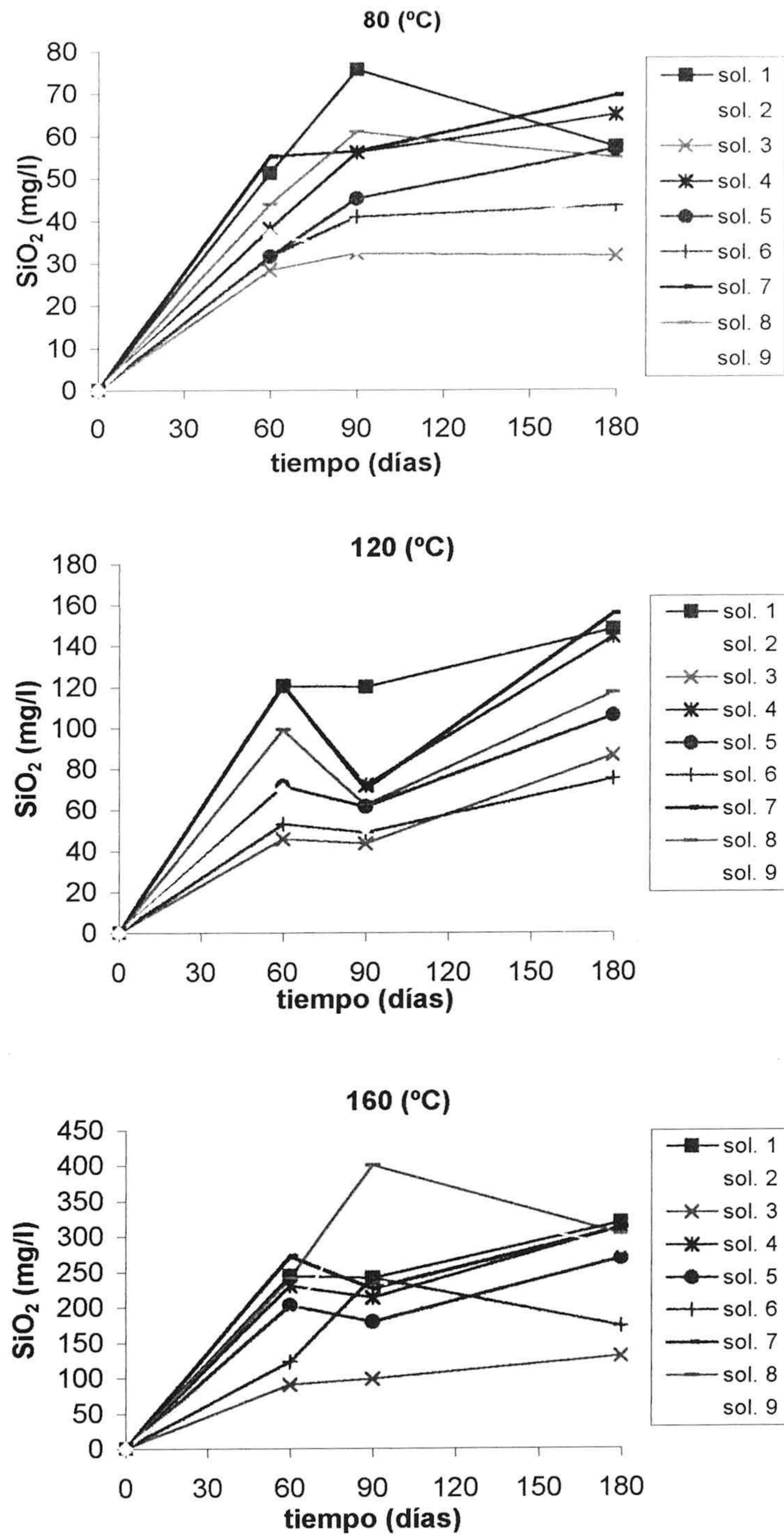


Figura III.4. Evolución de la concentración de sílice en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 2. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

contenido total de sílice en solución aumenta con la temperatura, si bien hay grandes variaciones de concentración para una misma temperatura. Estas variaciones son, en parte, dependientes de la concentración salina de la solución original, de forma que, en general, la concentración de sílice disuelta aumenta cuando disminuye la concentración salina total. La relación Na/K no parece afectar a la disolución de sílice. La concentración de sílice en solución está siempre por encima del límite de solubilidad de la sílice amorfa y, en la mayoría de los casos, por encima del correspondiente a la del cuarzo.

La figura III.3, correspondiente al *experimento 1*, muestra que los valores máximos de concentraciones oscilan aproximadamente entre 35 y 200 mg/l para 60 y 160°C respectivamente. Las figuras correspondientes a 60, 120 y 160°C muestran las tendencias comentadas anteriormente. No ocurre así con la figura de 80°C, donde la concentración de sílice aumenta de manera importante entre 180 y 360 días. No se han podido establecer las causas de este comportamiento, aunque no se descarta un error analítico durante el transcurso de la medida de los puntos correspondientes a 360 días. Se puede observar que, en la mayoría de los casos, la mayor concentración de sílice en solución corresponde a agua desionizada, seguida de las soluciones con menor concentración salina total.

La figura III.4 corresponde al *experimento 2*. En comparación con la figura III.3 se observa que, aunque muestran tendencias similares, los valores de concentración de sílice en el experimento 2 son por lo general mayores a los que presentan sus análogos del experimento 1 (excepto en el caso de 80°C por las anomalías comentadas anteriormente).



Este hecho debe, principalmente, a la menor salinidad de las soluciones del experimento 2 con respecto al experimento 1.

El comportamiento de la sílice en solución es semejante al que muestra el pH, de forma que la mayor disolución de sílice se produce en las muestras tratadas con soluciones de baja concentración salina, siendo aparentemente independiente de la razón Na/K que presenten.

### 1.3 Análisis de Aluminio

El estudio del aluminio en disolución no ha arrojado datos de gran ayuda, debido a la baja solubilidad en las condiciones de trabajo. Su puesta en solución ha sido muy escasa y los resultados obtenidos están muy cerca del límite de detección del aparato de medida (2 mg/l). No obstante, se ha querido mostrar las tendencias observadas en el comportamiento del Al, aunque es necesario considerar los datos mostrados con cierta cautela. Todos sus valores se encuentran recogidos en la Tabla 5 del Apéndice.

Las figuras III.5 y III.6 representan los valores de aluminio con respecto al tiempo, para todas las temperaturas y soluciones de alteración, en los *experimentos 1 y 2* respectivamente. Se observa que las concentraciones están siempre por debajo de 5 mg/l, excepto para la solución de agua desionizada que alcanza valores máximos en torno a 22 mg/l de Al.

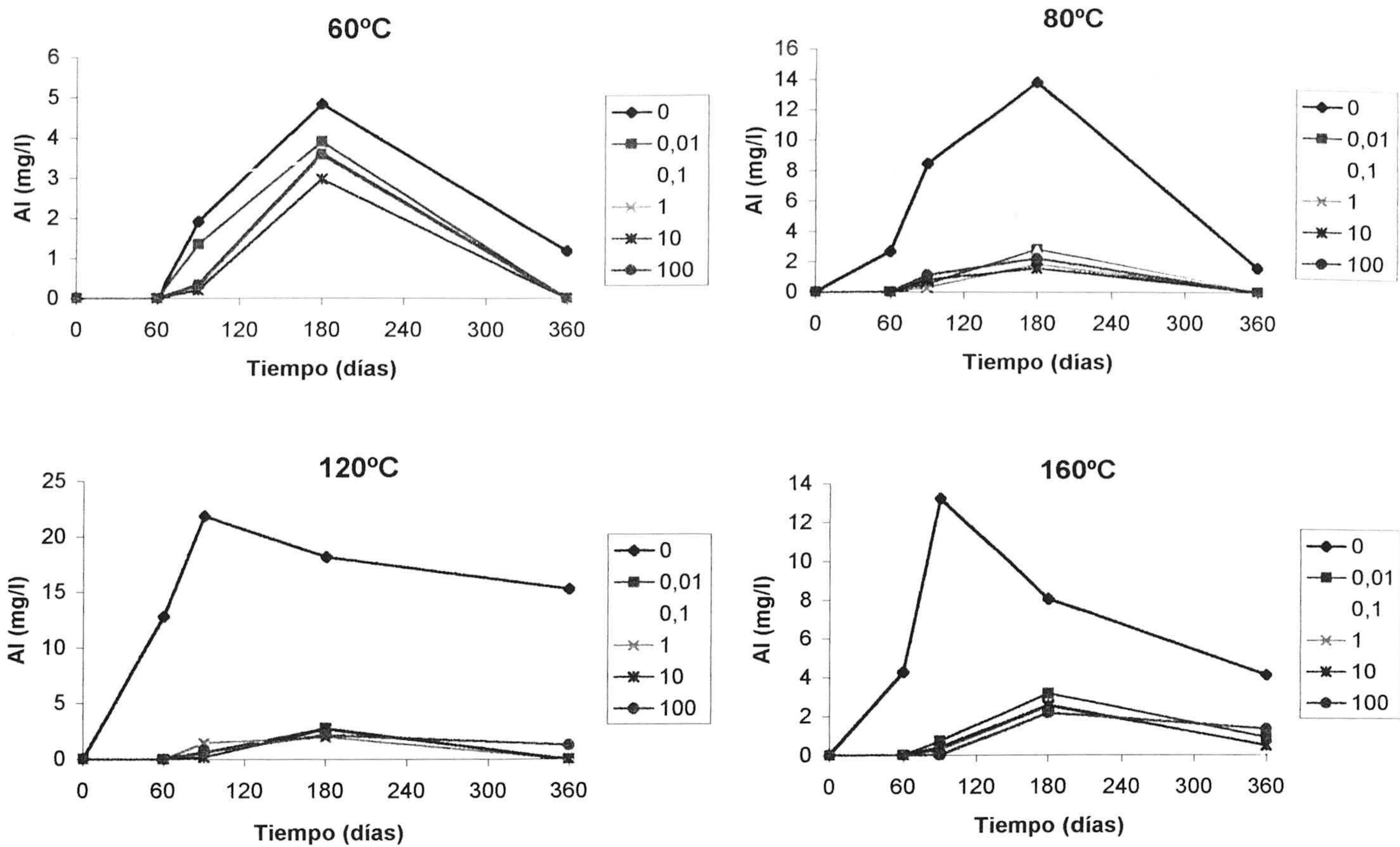


Figura III.5. Evolución de la concentración de alúmina en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 1. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

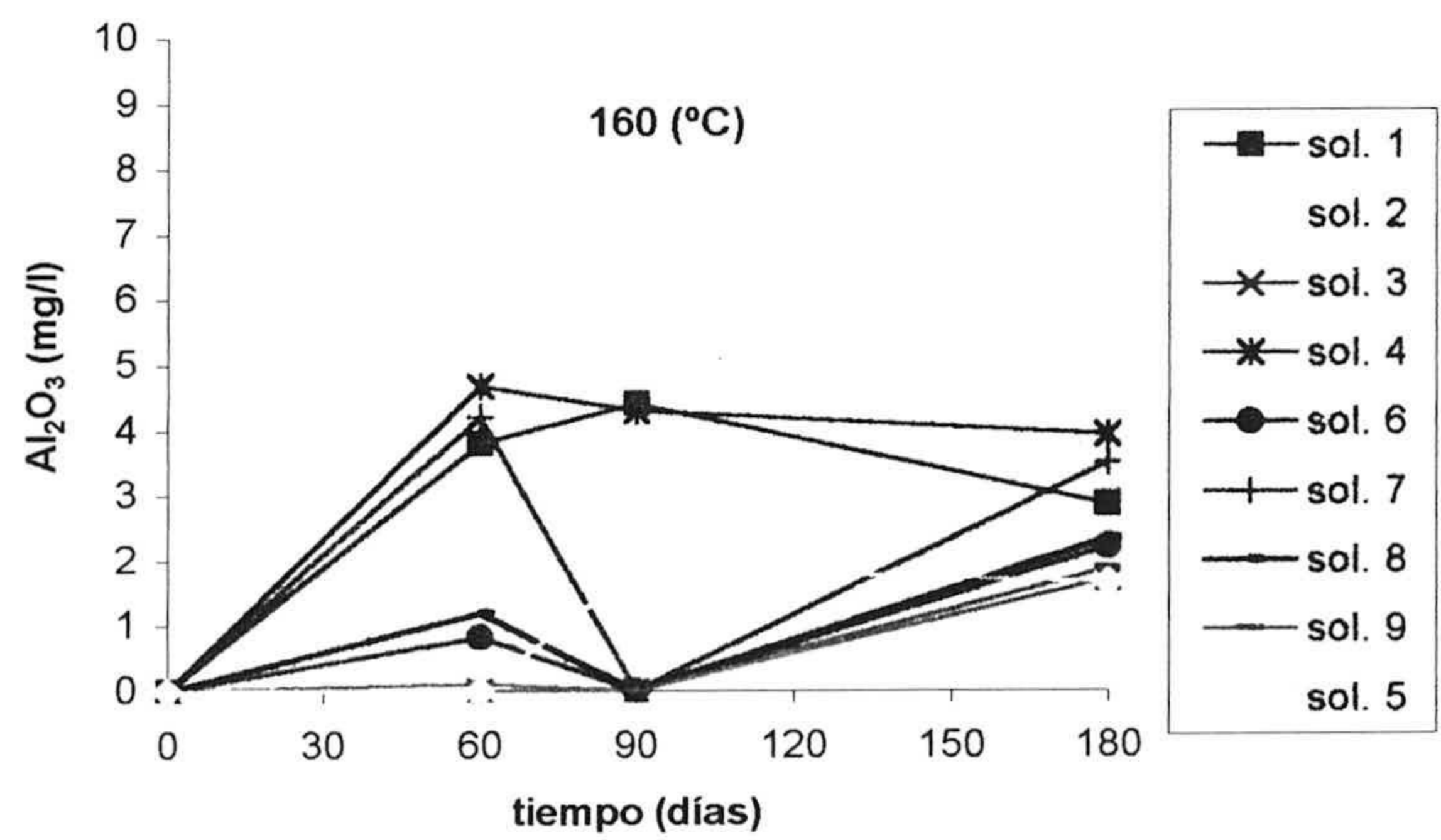
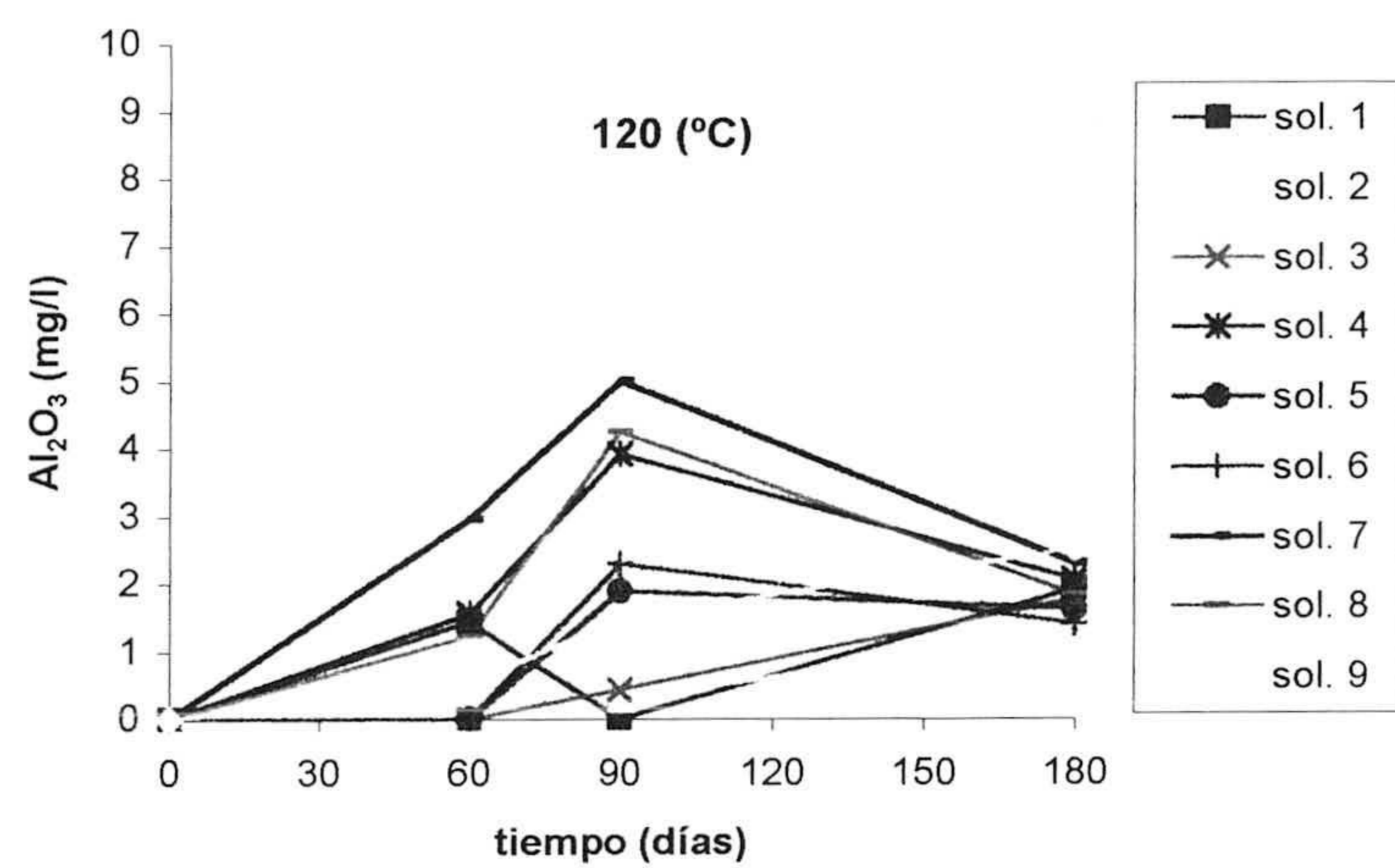
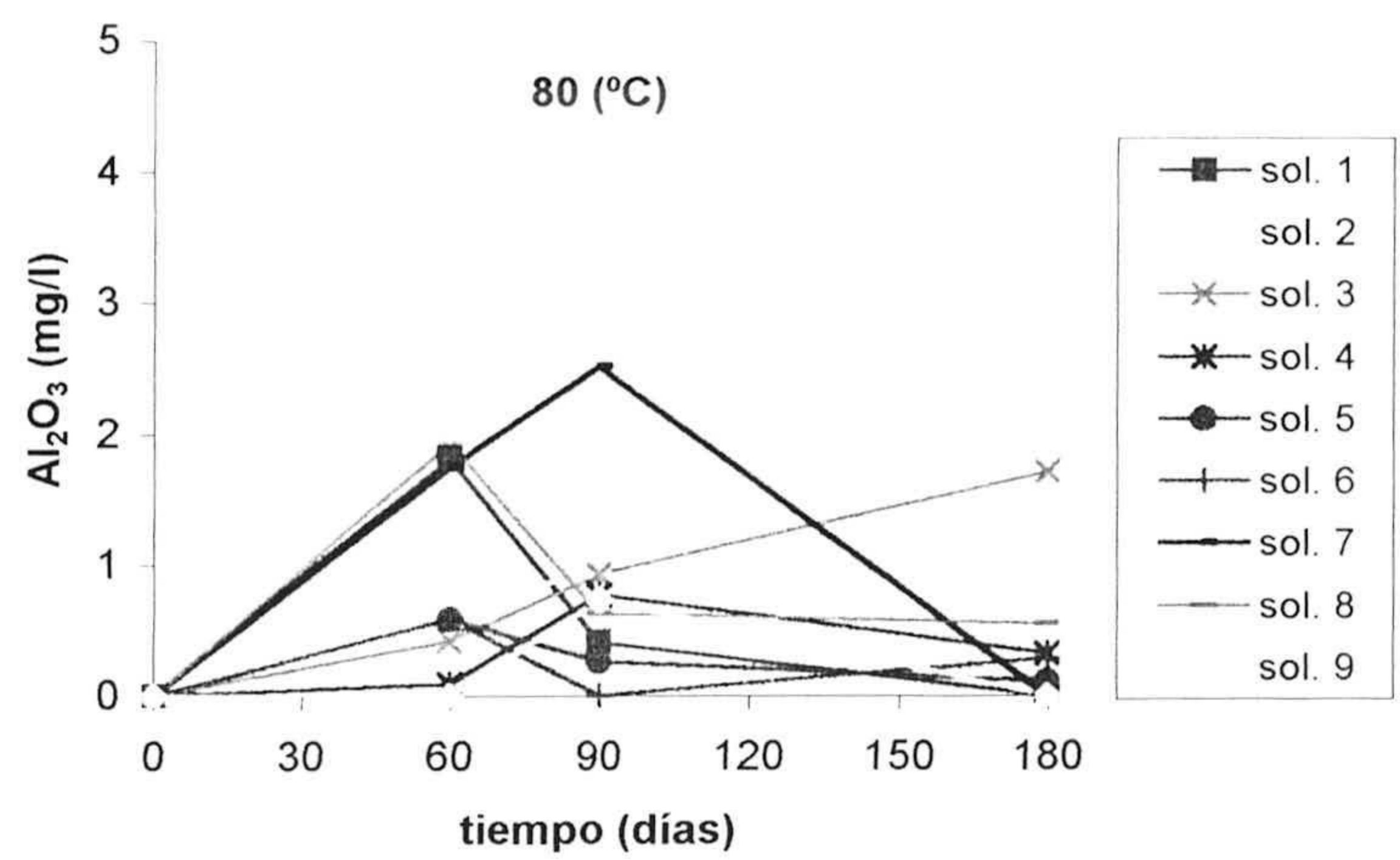


Figura III.6. Evolución de la concentración de alúmina en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 2. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

En la figura III.5 se observan unas tendencias muy similares a lo largo del tiempo para todas las temperaturas. La solución de agua desionizada se corresponde con la mayor concentración de Al, marcando diferencias más acusadas con respecto al resto de las disoluciones para las temperaturas más altas. La temperatura de reacción no parece afectar de manera notable la disolución de aluminio.

Prácticamente todas las soluciones alcanzan su máxima concentración de Al en los 180 días, para volver a disminuir en 360 días.

#### **1.4 Análisis de Hierro**

No se detectó Fe en ninguna de las soluciones, por tanto, su concentración máxima en solución está siempre por debajo del límite de detección del método de medida (4 mg/l).

#### **1.5 Análisis de Calcio**

En las figuras III.7 y III.8 se representa la concentración de calcio en solución con respecto al tiempo de alteración, para las distintas temperaturas y soluciones de reacción. Las figuras corresponden a los *experimentos 1 y 2* respectivamente. Todos los valores se encuentran recogidos en la Tabla 6 del Apéndice.

En la figura III.7 se describe por separado el comportamiento de las soluciones salinas, y el de la solución de agua desionizada. En referencia a las soluciones salinas, la figura muestra que para los estadios más tempranos de la alteración (60-90 días) se

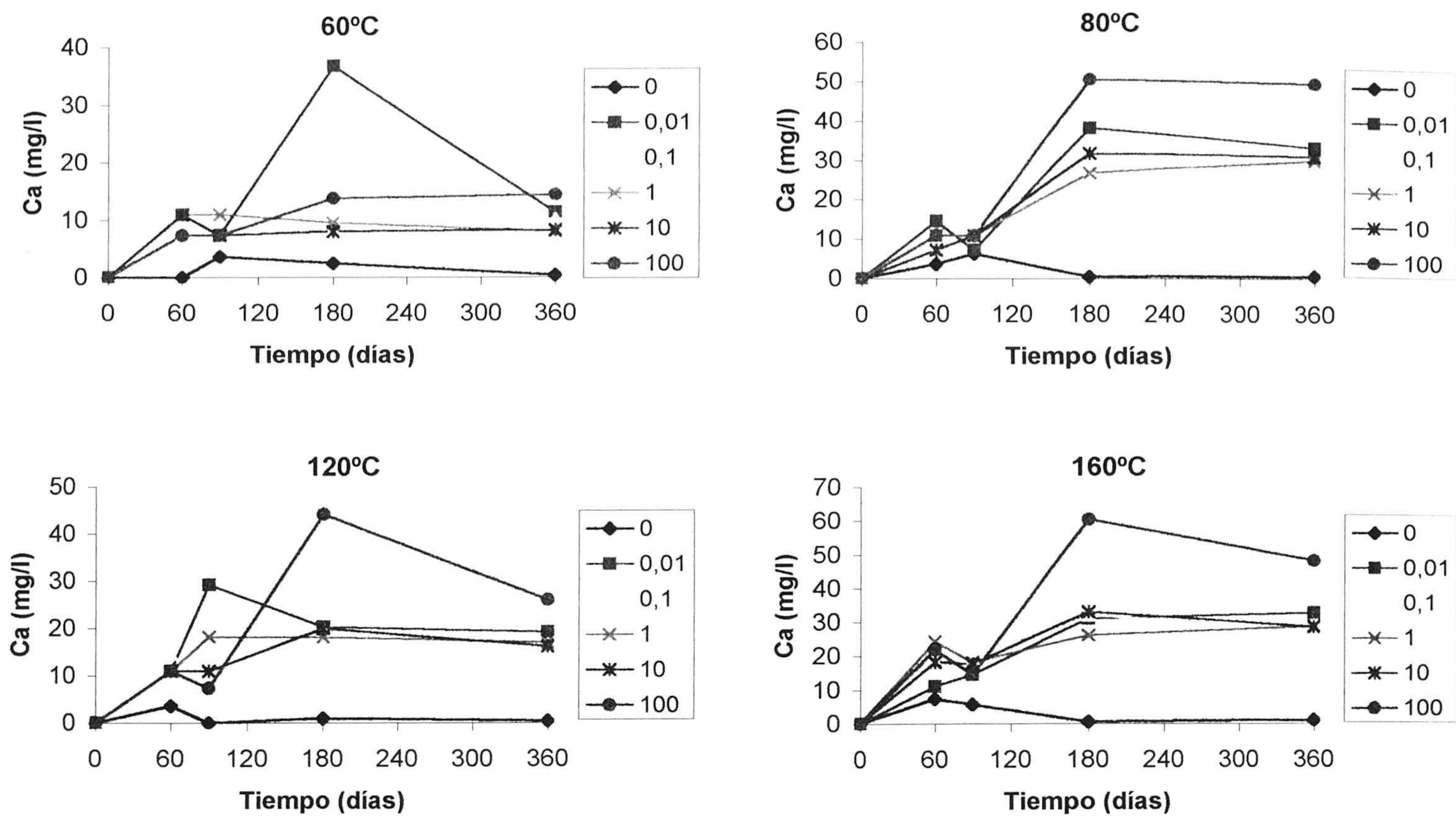


Figura III.7. Evolución de la concentración de Ca en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 1. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

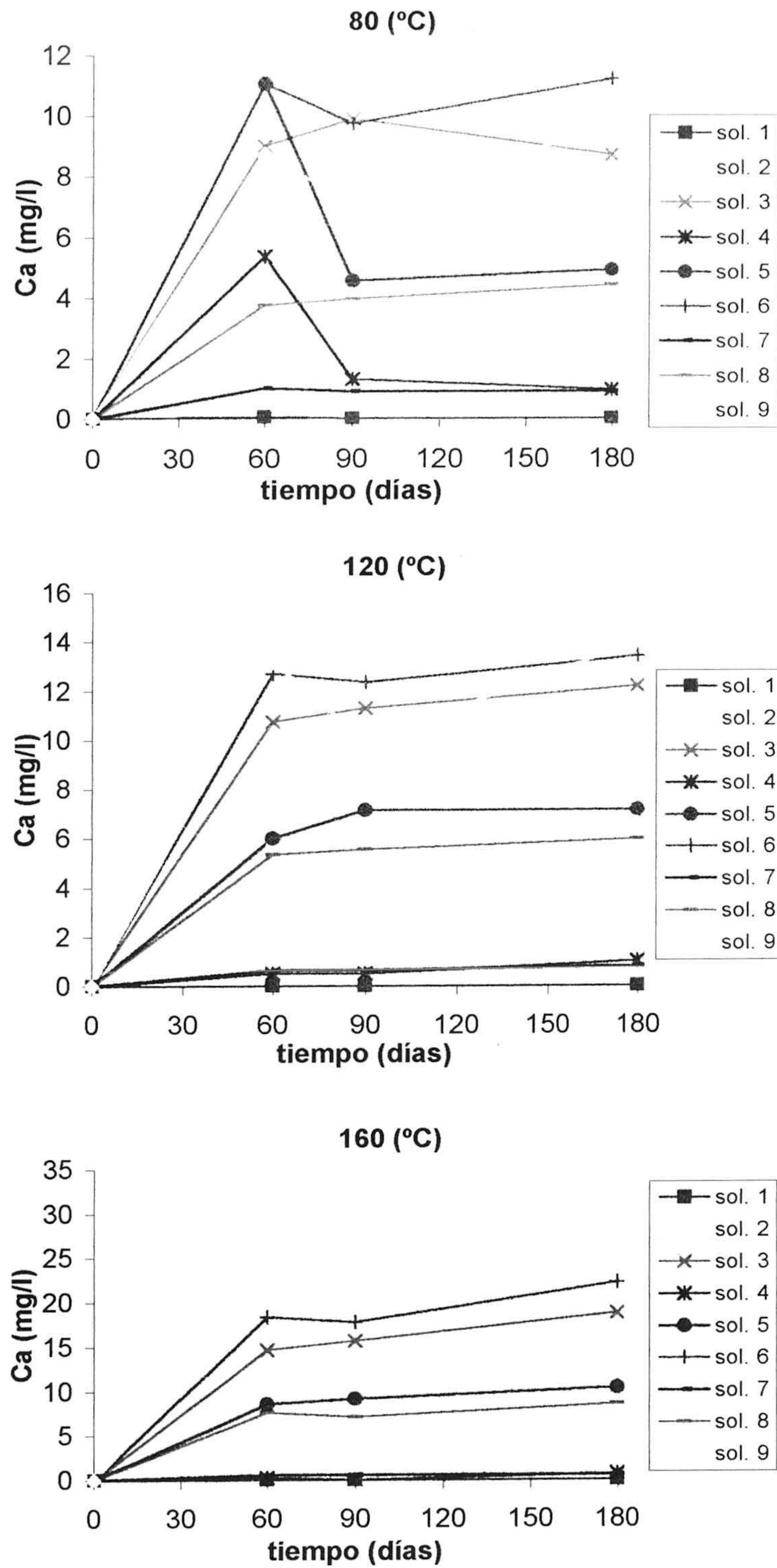


Figura III.8. Evolución de la concentración de Ca en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 2. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

producen fluctuaciones en las concentraciones de calcio en solución. A partir de ese momento y hasta 180 días se produce un aumento de Ca en la mayoría de las soluciones que se mantiene constante en casi todos los casos hasta 360 días. Las soluciones siguen una tendencia similar entre sí, encontrándose en unos rangos de concentración de Ca entre 10 mg/l para las 60°C y 30 mg/l para las mayores temperaturas de reacción. La concentración de Ca en la solución de agua desionizada se encuentra siempre por debajo de 10 mg/l.

En la figura III.8 correspondiente al experimento 2 se observa que se produce una importante disolución de Ca en los primeros 60 días de reacción, seguida de una estabilización hasta 180 días continúan estables la mayoría, aunque existen algunas tendencias ascendentes.

Las mayores concentraciones de Ca se producen para las mayores concentraciones totales de electrolito (1M), mientras que la relación Na/K de las soluciones iniciales no parece influir en la presencia de Ca en solución. Los valores de concentración de Ca en solución para el experimento 2 son menores que para el 1. Las soluciones de concentración inicial más baja (0,01 M) presentan siempre valores muy cercanos a cero, comportándose de forma análoga a como lo hace la solución de agua desionizada en el experimento 1. Esto indica que la concentración de Ca en solución aumenta con el incremento de la concentración salina total (Na+K) de la solución. La concentración de calcio en solución aumenta de forma progresiva, aunque no muy importante, con el incremento de la temperatura de reacción.

## 1.6 Análisis de Magnesio

En las figuras III.9 y III.10 está representada la concentración de magnesio en solución con respecto al tiempo de alteración, para las distintas soluciones y temperaturas reacción. Como en los casos anteriores, las figuras corresponden a los *experimentos 1 y 2* respectivamente, y sus valores se encuentran recogidos en la Tabla 7 del Apéndice.

Se puede observar que el comportamiento del Mg en solución es muy similar, tanto en tendencias generales como en valores de concentraciones, al del Ca. La figura III.9 muestra un incremento importante en la concentración de magnesio para los primeros 90 días de reacción, con algunas fluctuaciones que posteriormente se atenúan. Las soluciones iniciales de concentración más salina son también las que tienen mayor concentración de Mg en solución. La solución de agua desionizada, como en el caso del Ca, permanece durante todo el experimento con unas concentraciones de Mg muy bajas, en este caso, por debajo de 5 mg/l. La temperatura no parece ser un factor muy influyente en la concentración de este elemento en solución, aunque existe una ligera tendencia proporcional entre concentración y temperatura.

La figura III.10 muestra una importante disolución de Mg para los primeros 60 días de reacción, para continuar aproximadamente estable hasta el final del experimento. Se puede observar que los datos se agrupan aproximadamente en tres grupos correspondiente a los valores de concentración salina inicial (1 M, 0,1 M y 0,01 M). Como en el caso del Ca, la concentración de Mg es proporcional al de la concentración inicial de Na+K, con



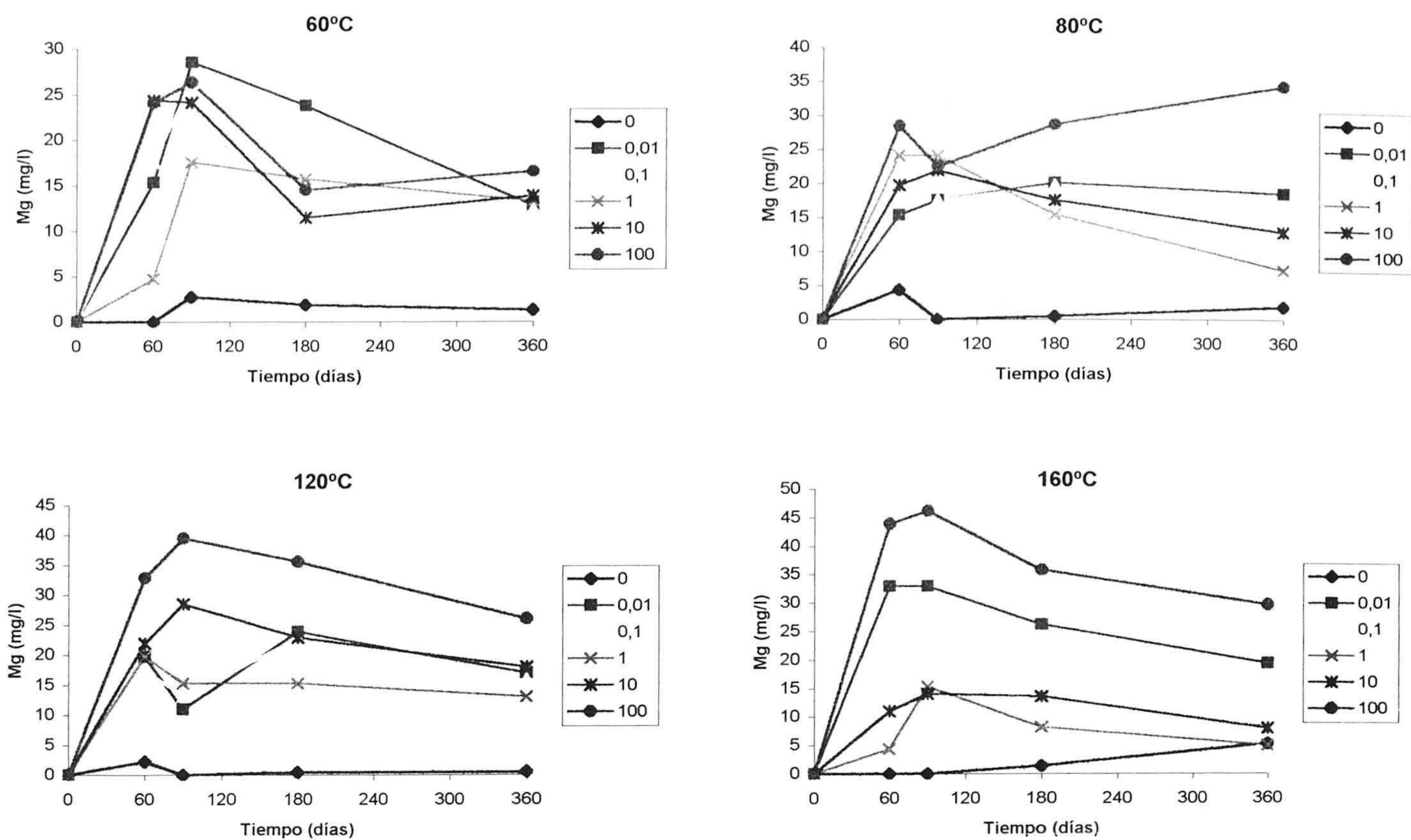


Figura III.9. Evolución de la concentración de Mg en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 1. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

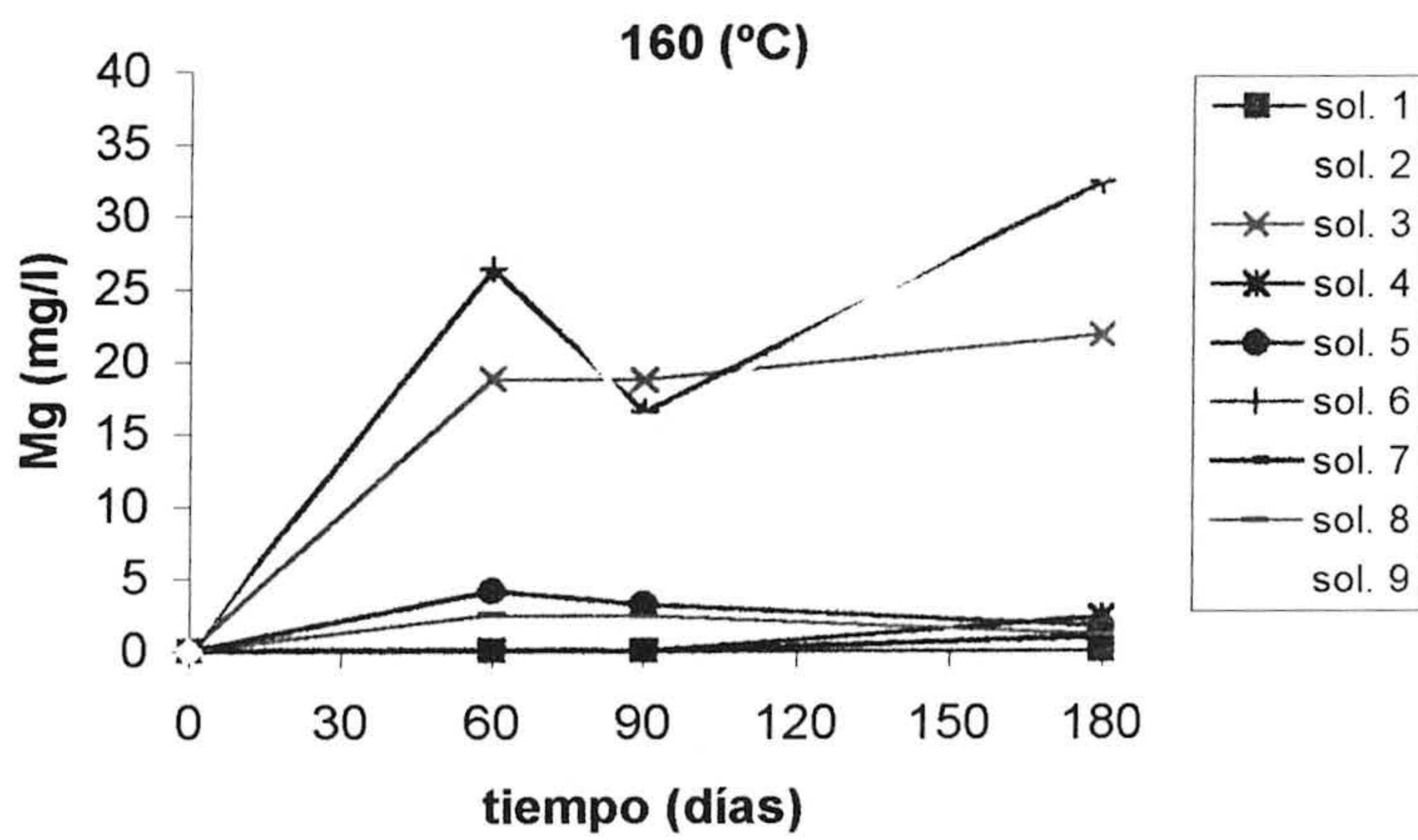
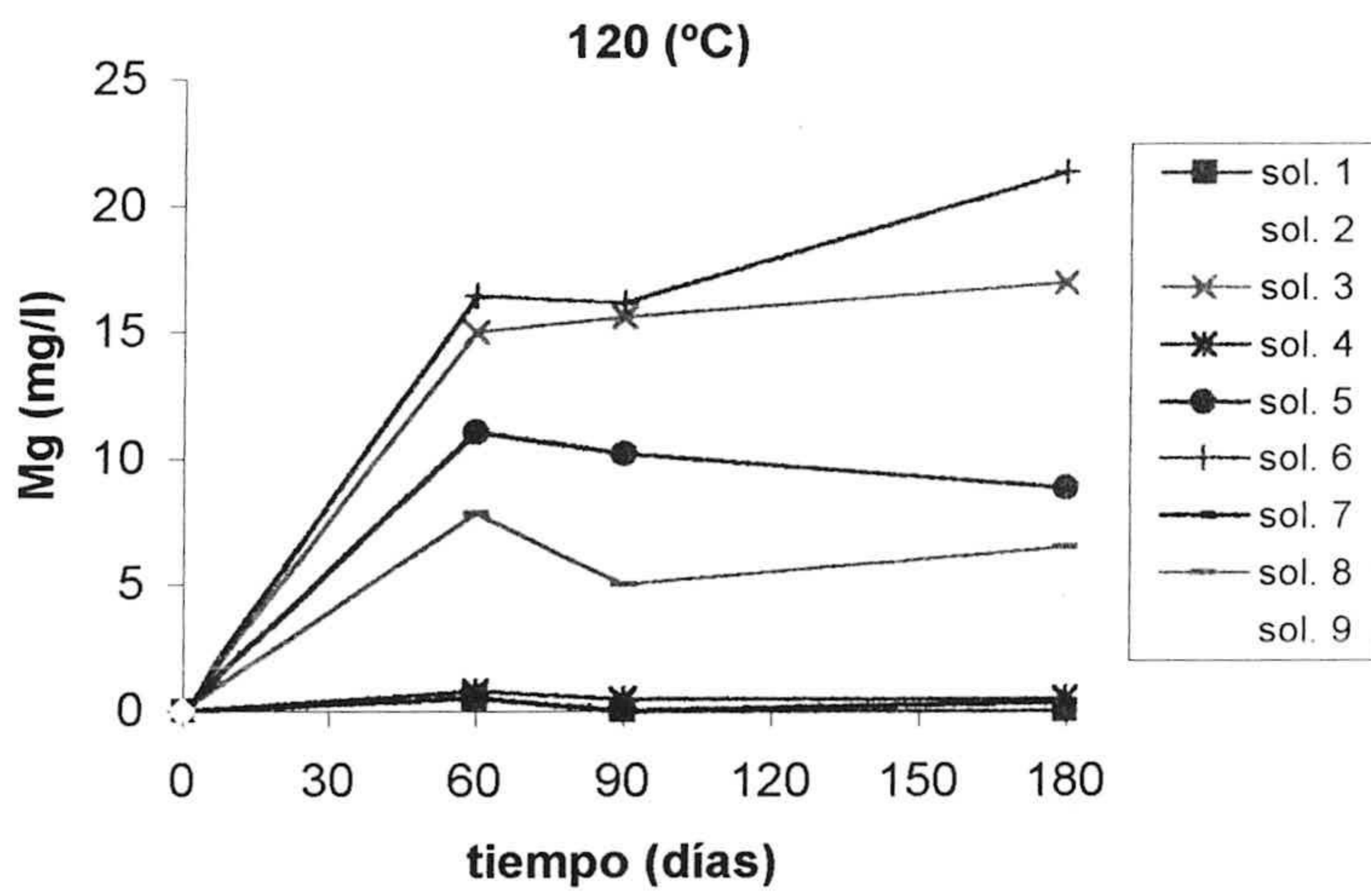
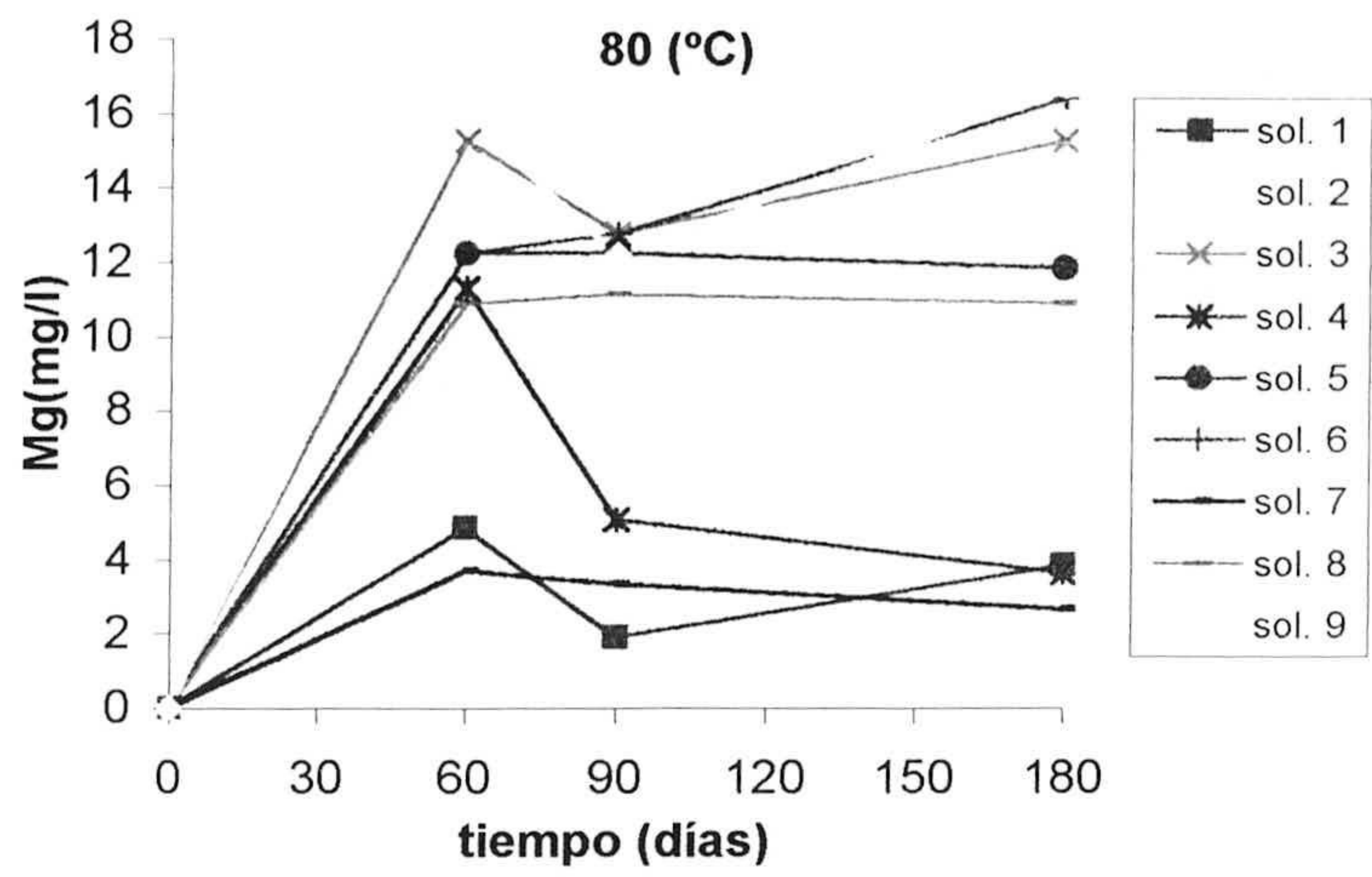


Figura III.10. Evolución de la concentración de Mg en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 2. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

independencia de su relación Na/K. No obstante, las concentraciones de Mg en las soluciones de concentración inicial intermedia (0,1 M) son muy bajas para 160°C, e iguales a las de las soluciones de concentración 0,01 M. Como en el caso del Ca, la concentración de Mg en solución para el *experimento 2* es por lo general, menor que para el *experimento 1*.

### 1.7 Análisis de Sodio

Como se explicó en el capítulo anterior en relación con los *Métodos Experimentales*, las soluciones de alteración estaban compuestas por NaCl y KCl en distintas concentraciones y razones. Se ha estimado oportuno que el análisis de Na en las soluciones finales, se realizase a partir de las concentraciones netas de estos elementos, calculando la concentración “diferencia” ( $\Delta\text{Na}$ ) para cada uno de ellos, obtenida a partir de la diferencia entre  $\text{Na}_{\text{final}}$  y  $\text{Na}_{\text{inicial}}$ , donde  $\text{Na}_{\text{inicial}}$  es la concentración de Na correspondiente a la solución de alteración, y  $\text{Na}_{\text{final}}$  es la concentración de Na en solución medida tras el experimento. Así,  $\Delta\text{Na}$  puede ser un valor positivo o negativo, indicando que se ha producido disolución o incorporación del Na a la fase sólida, respectivamente. Los valores de las concentraciones para Na se han expresado en mg totales. Todos sus valores se encuentran recogidos en la Tabla 8 del Apéndice.

Las figuras III.11 y III.12 muestran la relación de  $\Delta\text{Na}$  con respecto al tiempo, para las distintas soluciones y tiempos de reacción, en los *experimentos 1 y 2* respectivamente. Se puede observar que los valores de  $\Delta\text{Na}$  oscilan en un amplio rango que va desde 120 a -120 mg aproximadamente.

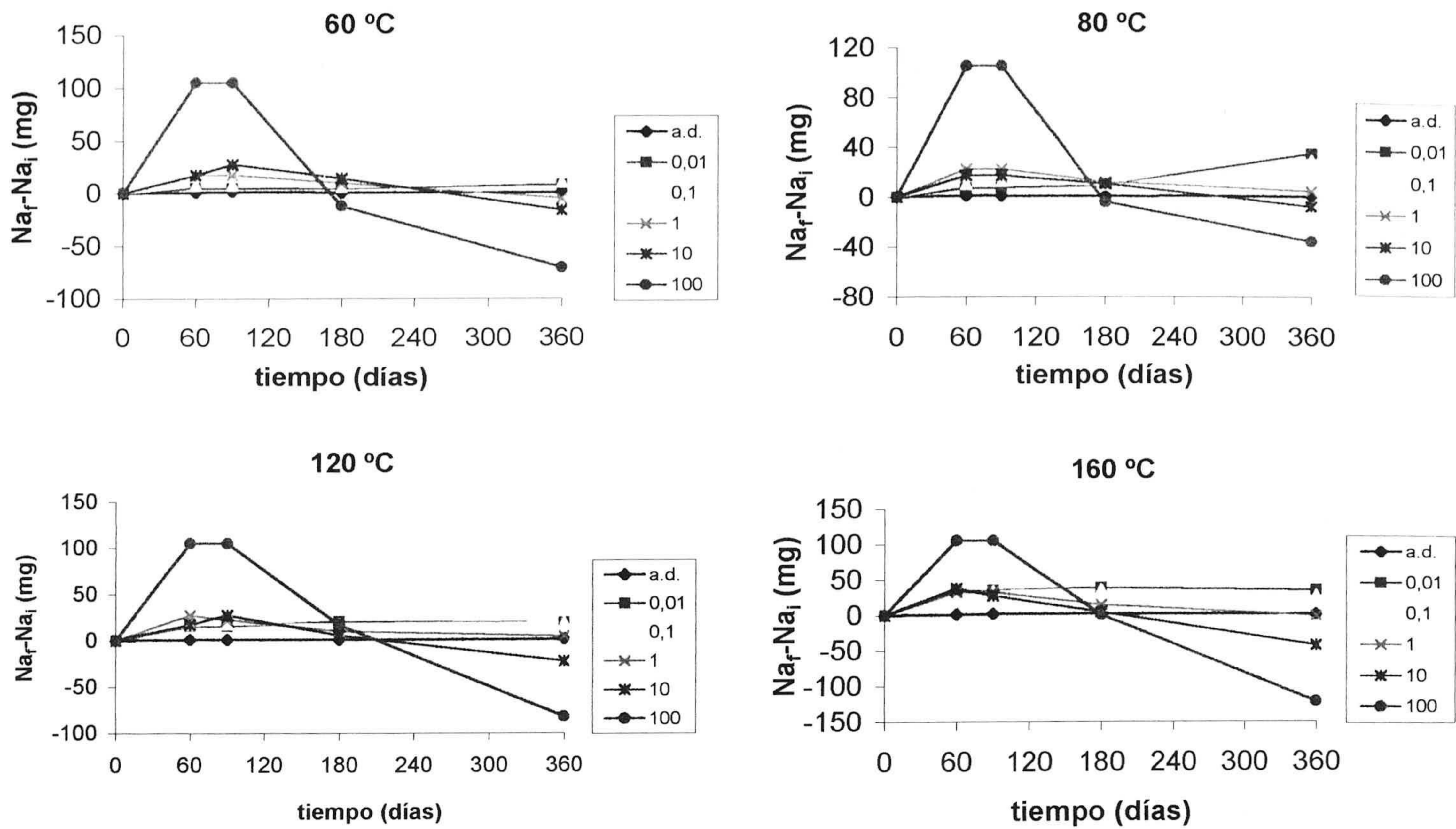
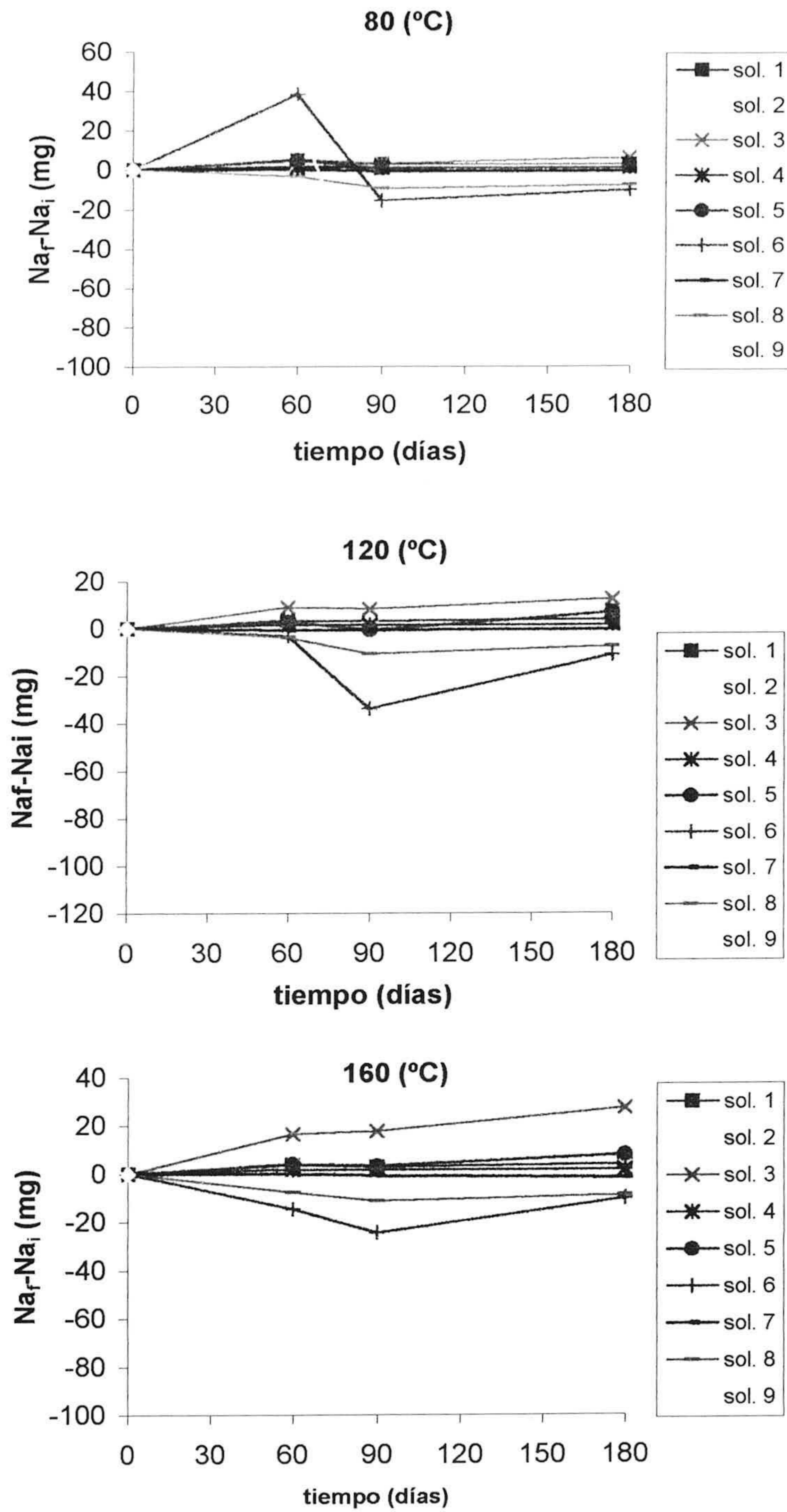


Figura III.11. Evolución de la concentración de Na neto ( $Na_{final} - Na_{inicial}$ ) en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 1. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
 14 FEB. 2000  
 COMISION DE DOCTORADO

Figura III.12. Evolución de la concentración de Na neto ( $Na_{final} - Na_{inicial}$ ) en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 2. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

En la figura III.11 se muestra que las mayores oscilaciones, tanto positivas como negativas corresponden a las soluciones de razón Na/K=100. Las variaciones positivas de  $\Delta\text{Na}$  no se ven aparentemente afectadas por la temperatura, encontrándose en torno a 100 mg de Na en solución. Por su parte, las diferencias negativas, se acentúan con el incremento de la temperatura, pasando aproximadamente de -50 mg en los experimentos de 60 y 80°C a -125 mg en el gráfico de 160°C. Estas oscilaciones, muestran un aumento en la concentración total de Na para los primeros 90 días de reacción, seguida de una disminución hasta 360 días. El punto que distingue el incremento positivo, que indicaría una disolución de Na, y el negativo relacionado con la retención del Na por el sólido, estaría situado en 180 días.

El resto de las soluciones, es decir, la solución de agua desionizada, y las soluciones de razón Na/K 0,01; 0,1; 1 y 10 permanecen durante todo el proceso de alteración en un estrecho rango entre 0 y 50 mg totales de  $\Delta\text{Na}$ . El comportamiento de la solución de agua desionizada es especialmente interesante, ya que su valor de concentración de Na para las distintas temperaturas y tiempos de reacción es siempre cero. Esto indica que el Na no pasa a la solución de agua desionizada en las condiciones del experimento.

La figura III.12 presenta unas tendencias generales parecidas a las comentadas antes. En este caso, las soluciones de relación Na/K = 100, son también las que mayores oscilaciones presentan, pero predominan los incrementos negativos, estando en rango de -10 a -100 mg de Na. Existe una diferencia notable entre la retención de Na para las muestras

de igual relación Na/K (100), y distinta concentración salina total (0,01; 0,1 y 1 M). Así se observa que las soluciones de razón Na/K 0,01 y 0,1 muestran valores próximos al resto de las soluciones, en torno a -10 mg de Na, mientras que la solución de mayor concentración salina (1 M), es también la que presenta el mayor incremento negativo de Na (-100 mg). Este incremento negativo de Na comienza en el inicio del experimento y se hace máximo a los 90 días, momento en el que se estabiliza o disminuye ligeramente. El resto de las soluciones permanecen en torno a 0-10 mg de Na para los distintos tiempos y temperaturas de reacción.

### 1.8 Análisis de Potasio

Como en el caso del sodio, los datos de K en solución, se presentan como incremento de K ( $\Delta K$ ), expresado en mg. Todos sus valores se encuentran recogidos en la Tabla 9 del Apéndice.

En las figuras III.13 y III.14 se representan las concentraciones de  $\Delta K$  en solución con respecto al tiempo de reacción, para las temperaturas y soluciones de alteración correspondientes a los *experimentos 1 y 2* respectivamente. El rango de concentración de  $\Delta K$  oscila entre 20 y -250 mg.

La figura III.13 es semejante a la figura III.11 para el Na. En este caso, las mayores oscilaciones mostradas por las soluciones, corresponden a las de mayor contenido en K en las soluciones de reacción, es decir, razones Na/K de 0,01 y 0,1, independientemente de las concentraciones totales. En general, los máximos valores absolutos de  $\Delta K$  se recogen para 360 días. Excepto para la solución de Na/K 0,01 de 60 días y 60°C, que presenta un valor

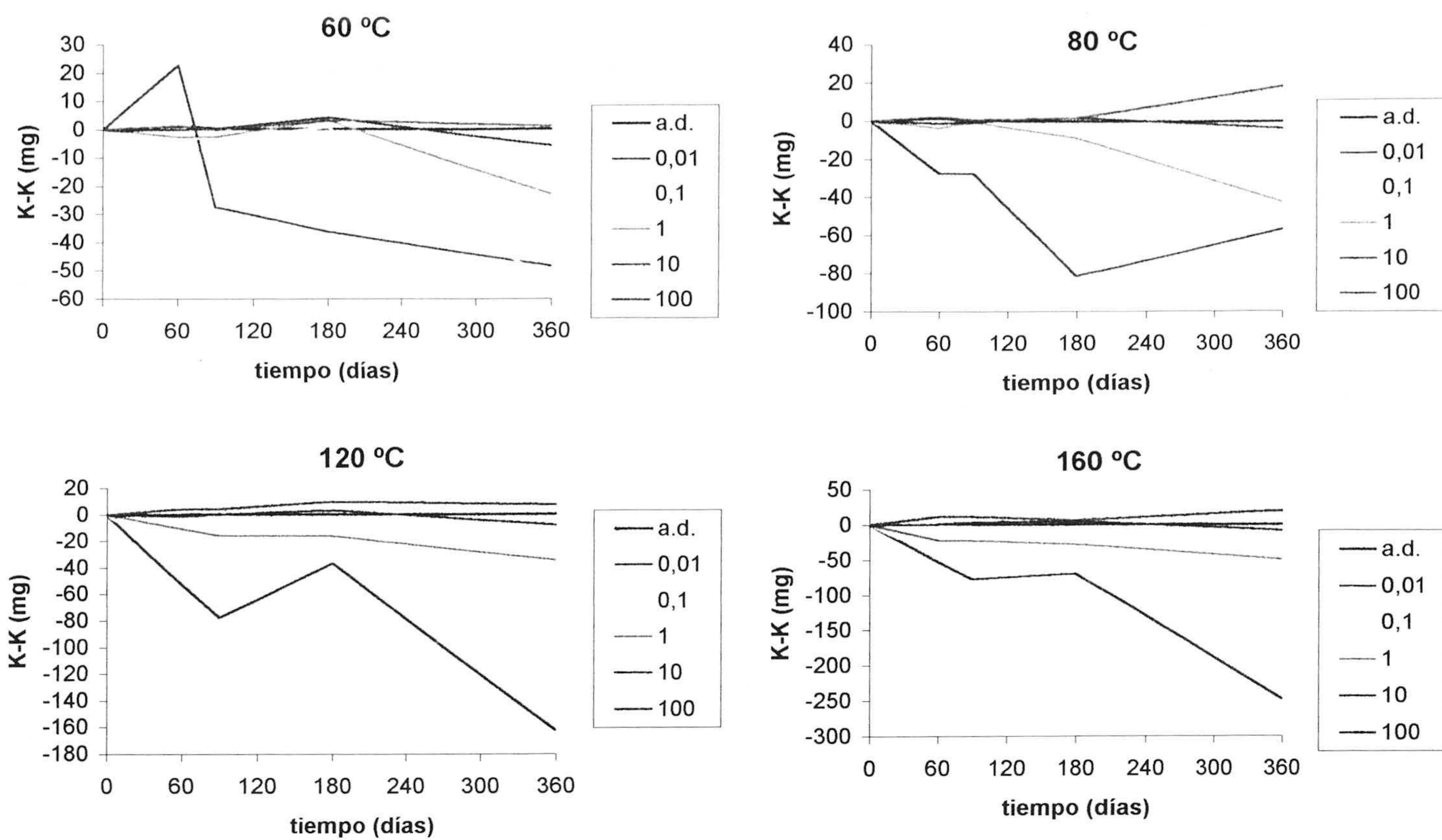


Figura III.13. Evolución de la concentración de K neto ( $K_{\text{final}}-K_{\text{inicial}}$ ) en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento I. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.



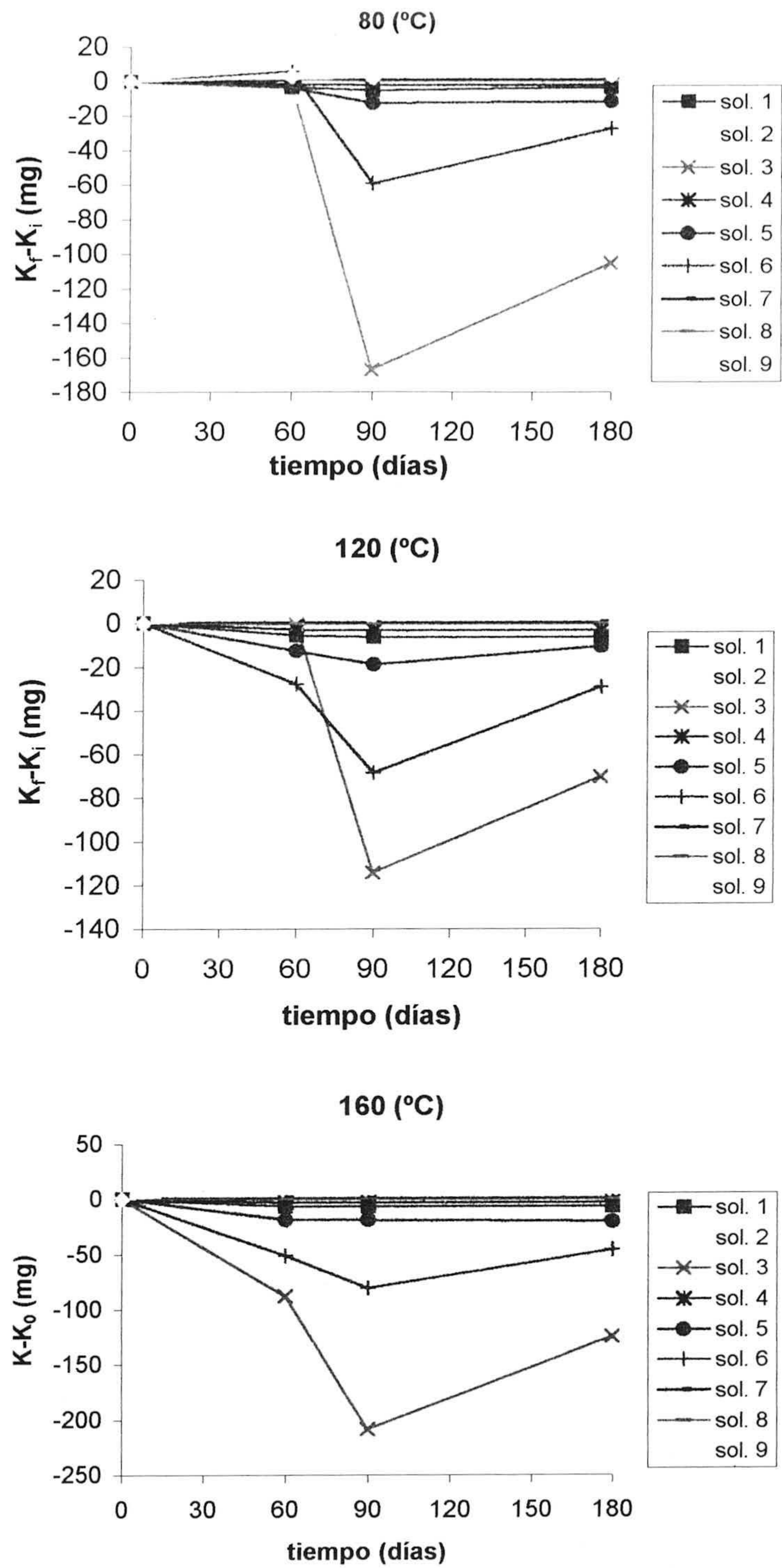


Figura III.14. Evolución de la concentración de K neto ( $K_{\text{final}} - K_{\text{inicial}}$ ) en solución con respecto al tiempo, para las temperaturas indicadas, correspondiente al experimento 2. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas.

positivo de  $\Delta K$  de aproximadamente 20 mg, el valor de  $\Delta K$  es siempre negativo, con un máximo en torno a -250 mg. La solución con razón Na=K se sitúa también en el campo de los valores negativos de  $\Delta K$ , aunque no sobrepasando los -50 mg totales. Las soluciones de razón Na/K 10 y 100 permanecen durante todo el proceso de alteración en un estrecho rango entre 0 y 20 mg de K neto, indicando que se produce una ligera disolución. Como en el caso del Na, la solución de agua desionizada permanece siempre con concentración de K cero.

La figura III.14 presenta unas tendencias muy similares a las comentadas para la figura III.13. En este caso, las soluciones de relación Na/K = 0,01 y 1, son también las que mayores oscilaciones presentan, siendo éstas siempre negativas. Sin embargo, además de la razón Na/K, también hay que tener en cuenta la concentración salina total. El mayor  $\Delta K$  negativo se da para una solución con Na/K 0,01 y concentración salina de 1M. Este hecho parece indicar que en los mayores  $\Delta K$  negativos, se ven favorecidos en primer lugar por la una baja razón Na/K (0,01), y en segundo lugar por una alta concentración salina (1 M). Las soluciones con razones Na/K  $\geq 1$  y concentraciones de 0,01 y 0,1 M permanecen en torno a 0-20 mg totales de K.

## 1.9 Diagramas de Fases

En la figura III.15 se muestran los diagramas de fases que relacionan el  $\log a_{K^+} / a_{H^+}$  frente a  $\log a_{SiO_2}$ , en diagramas de fase tomados de la literatura, y para las temperaturas de trabajo de 60, 120, 160°C (ver *Métodos Experimentales*). Las muestras utilizadas corresponden a los mayores tiempos de reacción: 360 días para el *experimento 1* y 180 días

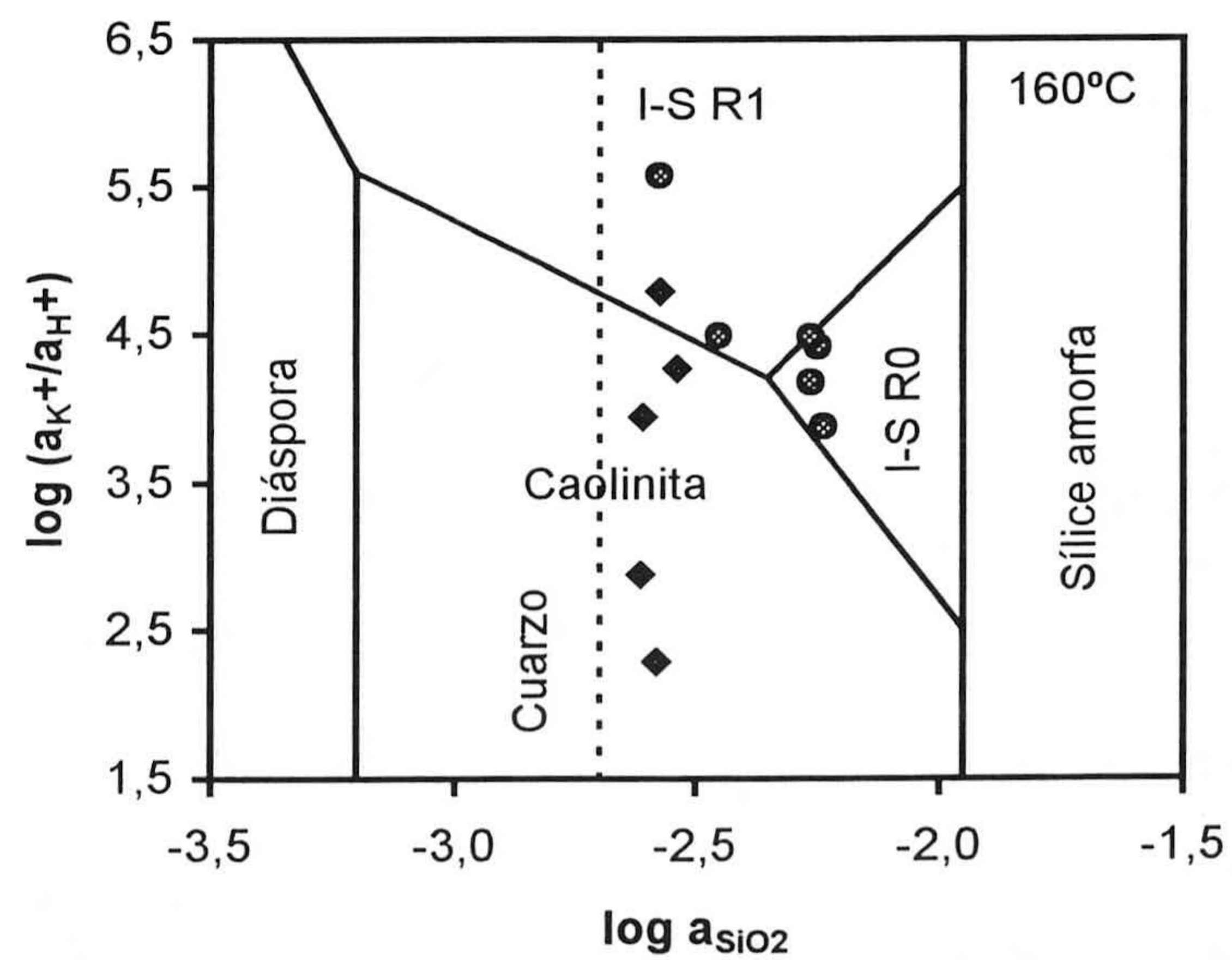
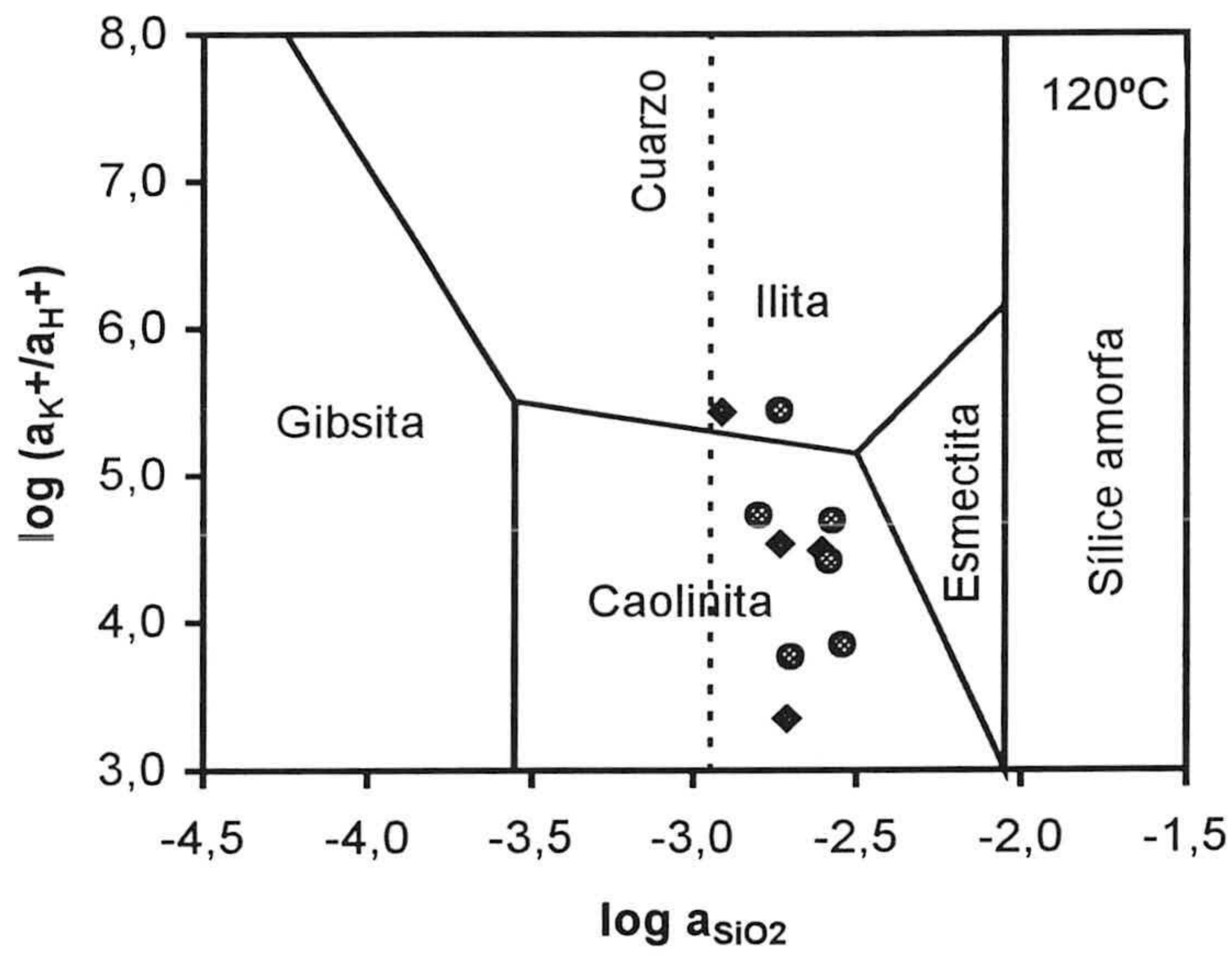
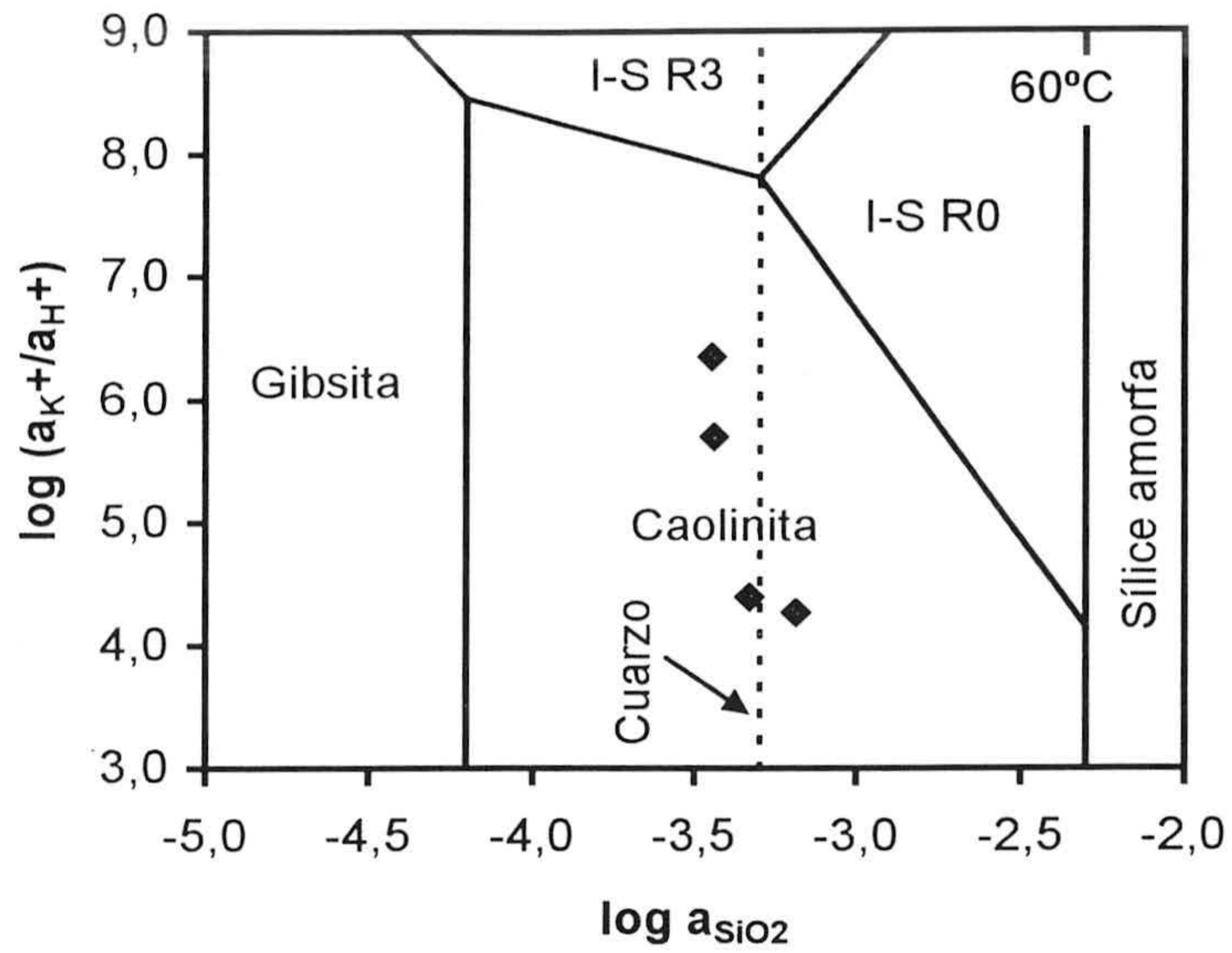


Figura III.15. Diagramas de estabilidad de  $\log a_{K^+}/a_{H^+}$  versus  $\log a_{SiO_2}$ . Las figuras están tomadas de la literatura (Aja et al., 1991; Aja, 1995; Yates and Rosenberg, 1996). Los puntos representados por diamantes corresponden al experimento 1 y los círculos al 2.

para el *experimento 2*, de forma que son la mejor aproximación a la situación de equilibrio, y se escogieron con concentraciones salinas totales y razones Na/K diversas. Todos los valores de las actividades utilizados se encuentran recogidos en la Tabla 10 del Apéndice.

Con el incremento de temperatura las soluciones se desplazan desde el campo de la caolinita hacia el de la illita e S-I. En los diagramas de 120 y 160°C, los datos correspondientes a bajas concentraciones salinas se sitúan cerca del campo de la esmectita (120°C) y en el de S-I R0 (160°C). Las soluciones con alto contenido en K (alta salinidad total y baja razón Na/K) se sitúan en el campo de la illita (120°C) y de S-I R1 (160°C), aunque uno de los datos del campo S-I R1 a 160°C corresponde a la solución 1M, Na/K = 100. La solución de agua desionizada a 160°C se encuentran inmediatamente por debajo del límite entre los campos de S-I R1 y caolinita.

## 2. ANÁLISIS DE LOS SÓLIDOS

### 2.1 Estudio Mineralógico: difracción de rayos X

Los difractogramas realizados sobre las muestras de polvo total, no mostraron fase cristalina alguna. Por ello, el estudio se centró en la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  en agregado orientado en atmósfera de aire y etilén glicol en las condiciones especiales de barrido especificadas en el capítulo de *Métodos Experimentales*.

Los difractogramas correspondientes a los productos de reacción del *experimento 1* varían dependiendo del tiempo, temperatura y composición de las soluciones de reacción (figura III.16). Los productos de 60-90 días de reacción presentan un solo pico, muy ancho y débil, en torno a 10 Å, que permanece en esa posición después del tratamiento con etilén glicol (figura III.16a). Los difractogramas de los productos correspondientes a largos tratamientos (180-360 días), altas temperaturas (120°C-160°C) y razones Na/K>1, o tratados con agua desionizada, presentan otro pico aproximadamente a 14 Å que se desplaza hacia 17 Å tras el tratamiento con etilén glicol (figura III.16 b,c). El pico localizado a 10 Å va perdiendo intensidad y en algunos casos desaparece a la vez que la banda a 14-17 Å se hace más estrecha e intensa al incrementar el tiempo de reacción (360 días) y la temperatura (160°C), y con agua desionizada (figura III.16d, e). Sin embargo, la intensidad absoluta es siempre baja y ningún otro pico está presente en los difractogramas.

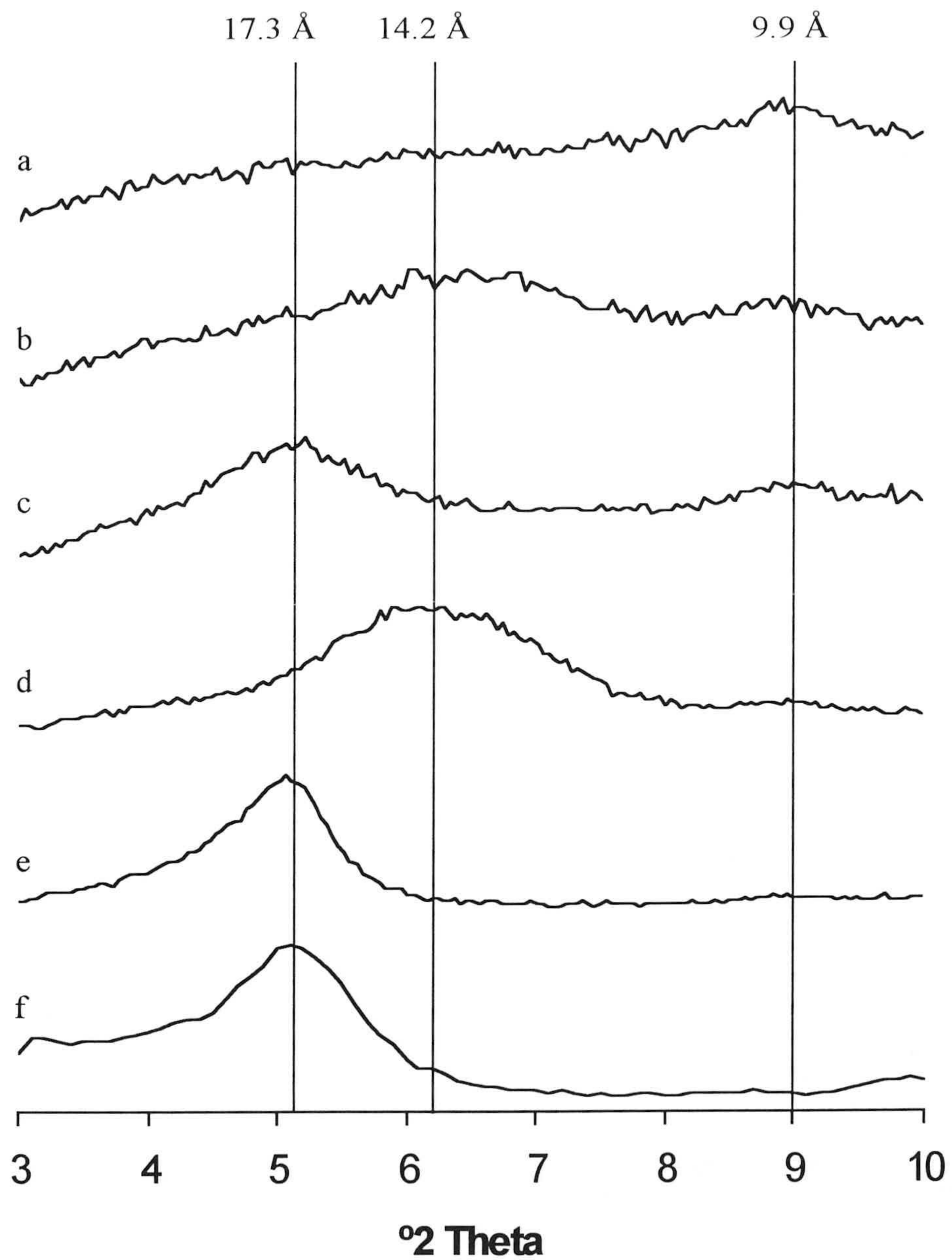


Figura III.16. Difractogramas de rayos X correspondientes a agregados orientados de algunas muestras. Todos corresponden a fracción  $<2 \mu\text{m}$  intercambiada con Ca. (a)  $80^\circ\text{C}$ , 60 días, razón Na/K=10, concentración salina total 0,33 M. (b)  $160^\circ\text{C}$ , 180 días, agua desionizada, secada e atmósfera de aire. (c)  $160^\circ\text{C}$ , 180 días, agua desionizada, secada en atmósfera de etilén glicol. (d)  $160^\circ\text{C}$ , 360 días, agua desionizada, secada en atmósfera de aire. (e)  $160^\circ\text{C}$ , 360 días, agua desionizada, secada en atmósfera de etilén glicol. (f) simulación con el programa Newmod de e.

El pico a 14-17 Å podría corresponder tanto a esmectita como a un interestratificado S-I rico en esmectita. Para determinar el tipo de fase de que se trataba, se realizaron varias simulaciones con el programa NEWMOD®. La que mejor se ajustaba a los datos correspondió a un interestratificado con un contenido de 75% esmectita y 25% illita. A continuación se utilizaron diferentes mezclas de (S-I) en las proporciones obtenidas en la simulación, con la toba de partida, cuyas proporciones se tomaron de los datos de IR (ver en el siguiente apartado). El difractograma resultante, se comparó con el análogo real, que contenía aproximadamente 30% de fase cristalina neoformada (figura III.16e). Las simulaciones resultaron ajustarse muy bien (figura III.16f), por lo que se dedujo que la reflexión que muestran los DRX para la muestra tratada con etilén glicol corresponde a un interestratificado al azar de esmectita-illita, con 75% de capas esmectíticas. Para las simulaciones, se escogieron los difractogramas correspondientes a etilén glicol, ya que los pertenecientes a las muestras secadas al aire no presentaron simulaciones con resultados concluyentes por falta de adecuación, probablemente debido a la presencia de láminas expansibles con diferentes contenidos en agua.

El pico a 10 Å que aparecía en los productos de tiempos cortos fueron primeramente interpretados como illita, pero, un posterior análisis de DRX de la fracción <2 μm del material de partida, en condiciones de barrido similares a las utilizadas para los productos de reacción, reveló que este pico estaba también presente. Así, parece lógico pensar que este débil pico corresponde a la esmectita presente en la toba original que no fue completamente eliminada durante los procesos de separación de las distintas fracciones y calcinación. En

ocasiones el tratamiento a altas temperaturas no destruye completamente la red cristalina de la esmectita (Bradley y Grim, 1951; Brindley y Lemaitre, 1987).

Los difractogramas correspondientes al *experimento 2*, tanto de la toba de partida como de los productos de alteración, no muestran la presencia de fase cristalina alguna, y tampoco de esmectita deshidroxilada. La causa puede ser que las partículas más finas, como las de esmectita, fueron eliminadas más eficazmente de este material durante el proceso de separación de fracciones. Además, en este experimento, el límite mínimo de tamaño de las partículas es menor (20 - 60  $\mu\text{m}$ ) que en el *experimento 1* (10 - 200  $\mu\text{m}$ ), y son precisamente las partículas más pequeñas las que reaccionan más rápidamente para formar nuevas fases.

## **2.2 Estudio Cuantitativo de las Fases Neoformadas: FTIR**

El espectro de las muestras analizadas usando reflectancia difusa presenta una serie de bandas muy intensas correspondientes principalmente al agua adsorbida haciendo que la banda de interés no sea claramente visible (figura III.17a). Esto supone una dificultad a la hora de realizar la descomposición y ajuste de bandas. La posición calculada de la banda correspondiente a S-I oscila entre 3630 y 3655  $\text{cm}^{-1}$ . El desplazamiento hacia menores frecuencias es aproximadamente proporcional al contenido de S-I presente en la muestra. El error estimado en la cuantificación de S-I (precisión del método) para el caso de reflectancia difusa es 10% del valor medido.



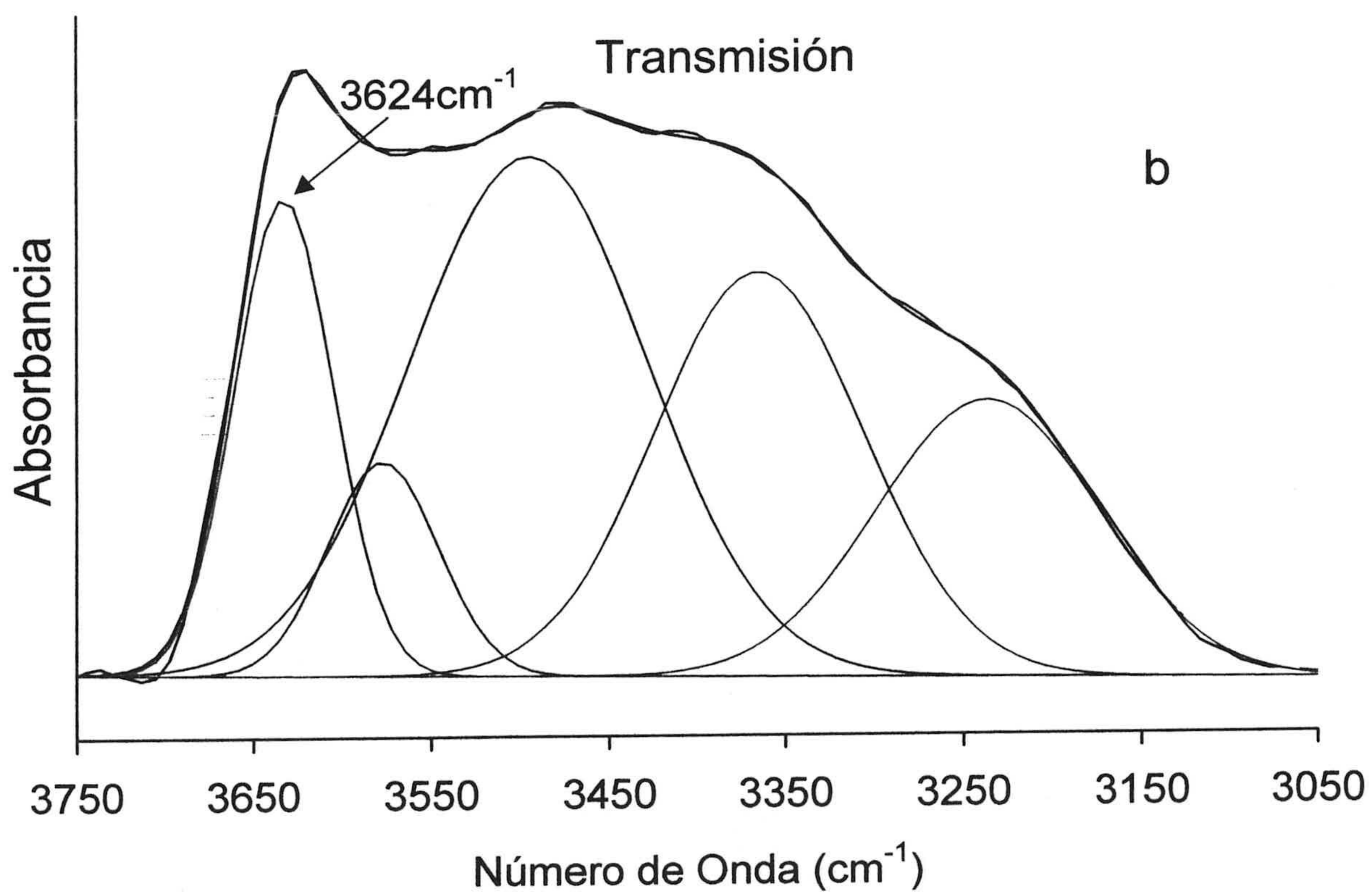
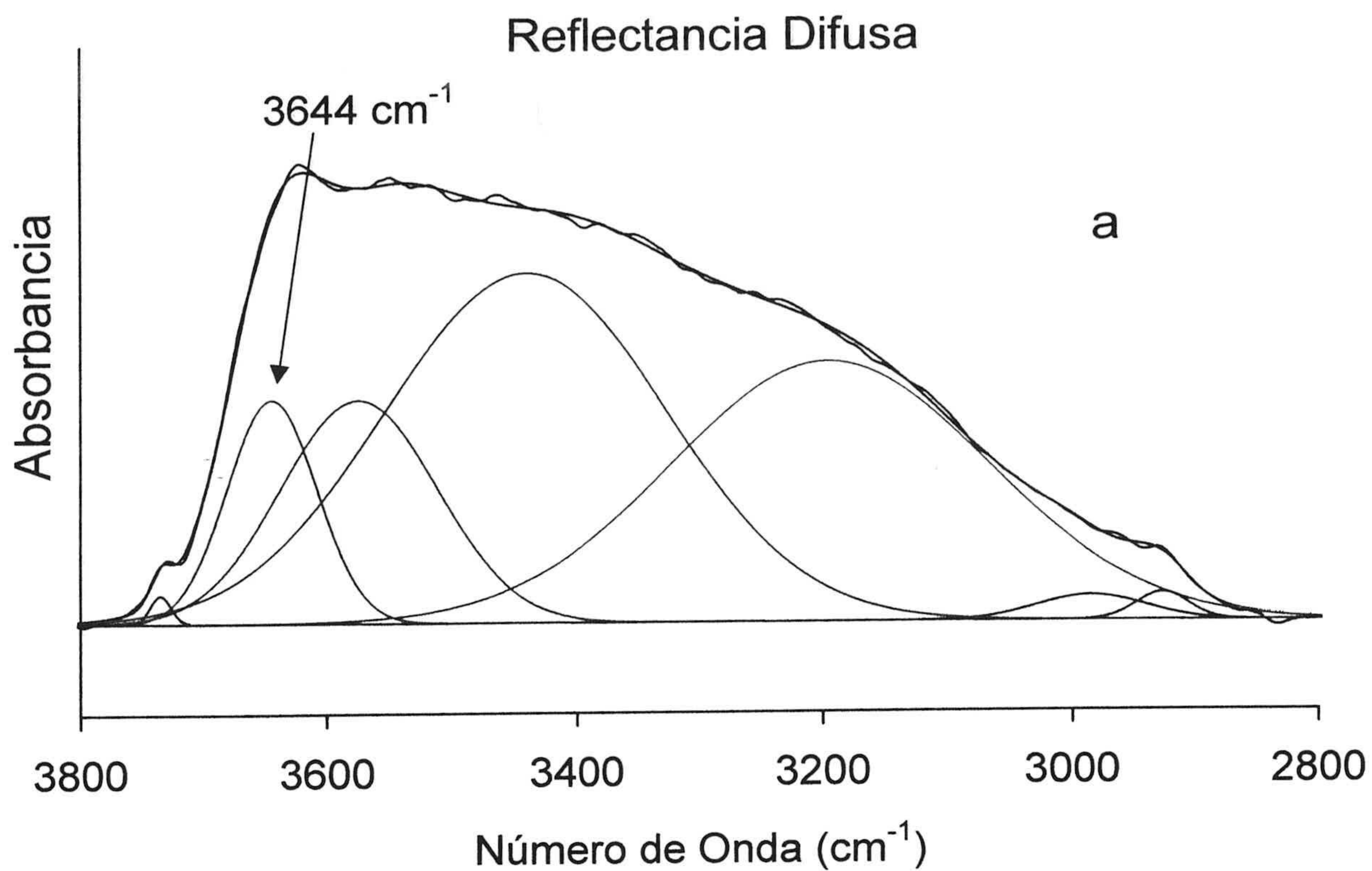


Figura III.17. Cálculo del ajuste de bandas para la muestra 42af en la región de tensión de OH. Las bandas correspondientes a S-I están indicadas mediante flechas. El resto de las bandas corresponden a hidroxilos del vidrio y agua adsorbida en S-I y KBr. (a) reflectancia difusa y (b) transmisión.

El método de transmisión permite obtener espectros donde la intensidad de las bandas asociadas al agua adsorbida es menor, de manera que la banda de S-I está siempre claramente definida, permitiendo el cálculo preciso de la descomposición y ajuste de bandas (figura III.17b). Se observó que la intensidad de las bandas correspondientes al agua adsorbida era proporcional al contenido de S-I presente en las muestras, lo cual parece indicar que es agua adsorbida principalmente por la fase S-I. La posición máxima de la banda de S-I varía entre 3623 y 3646  $\text{cm}^{-1}$ . Al contrario que ocurría para reflectancia difusa, en transmisión no se ha observado una relación clara entre el contenido de S-I en las muestras y la posición de la banda. El error estimado en la cuantificación de S-I por la técnica de transmisión es 7% del valor determinado.

En la Tabla III.1 se comparan los valores calculados de los contenidos de S-I correspondientes a las muestras alteradas, para reflectancia difusa y transmisión. Desafortunadamente, todos los valores excepto uno (42af), se encuentran por debajo de 9%, por lo que no se dispone un amplio rango de contenidos de S-I en las muestras alteradas, imposibilitando hacer una comparación más completa. Los valores obtenidos por ambas técnicas son similares entre sí. Las mayores diferencias relativas corresponden a 12af, 1af, 4af y, especialmente, 41af. La menor presencia de agua adsorbida en las muestras determinadas por transmisión hace pensar que estos valores son más fiables. Sin embargo, el hecho de que los resultados de ambas técnicas sean tan similares sugiere que la presencia de intensas bandas de agua no afecta de forma dramática la determinación del área de la banda de S-I.

Tabla III.1. Contenidos de I-S determinados mediante FTIR, usando los modos de reflectancia difusa y transmisión, para las muestras alteradas seleccionadas. Las muestras corresponden a diferentes condiciones de temperatura, razones Na/K y concentración salina, para tiempos largos de reacción. a.d. = agua desionizada.

Muestra	T (°C)	Tiempo (días)	Na/K	Concent. Salina (M)	% I-S Reflect. Dif.	% I-S Transm.
7aff	60	180	0,01	1,00	6,2	5,2
8af	60	180	0,1	0,33	2,7	2,5
9af	60	180	1	0,20	5,5	3,9
12af	60	180	a.d.	-	8,2	4,8
1af	60	360	0,01	1,00	6,1	3,4
2af	60	360	0,1	0,33	5,3	4,8
3af	60	360	1	0,20	5,2	4,7
4af	60	360	10	0,33	8,2	4,6
5af	60	360	100	1,00	4,6	4,6
6af	60	360	a.d.	-	4,2	3,3
27af	120	360	1	0,20	5,8	3,7
30af	120	360	a.d.	-	6,3	8,3
37af	160	360	0,01	1,00	6,3	6,3
39af	160	360	1	0,20	8,7	7,7
41af	160	360	100	1,00	17,4	6,6
42af	160	360	a.d.	-	29,3	31,2

Se ha observado que la banda de interés puede sufrir modificaciones entre las distintas muestras no sólo en su posición sino también en su anchura. En diversos estudios (Pandya *et al.*, 1983; Yanagisawa *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 1997) se ha utilizado la altura de las bandas como medida de intensidad. Este tipo de medidas no tiene en cuenta los cambios en la anchura de la banda. El estudio realizado en esta Memoria indica que es preferible el uso de las áreas de las bandas como método de cuantificación.

La variación de frecuencia de la banda de tensión de OH a  $3620\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a S-I puede tener varias explicaciones. En el caso de reflectancia difusa se debe principalmente a la presencia de la banda correspondiente a agua adsorbida a  $3650\text{ cm}^{-1}$ . Ambas bandas pueden solaparse originando una sola banda. Por tanto, la posición e intensidad de la banda de interés depende de la presencia de la banda a  $3650\text{ cm}^{-1}$ . El hecho de que la banda del agua adsorbida ( $3650\text{ cm}^{-1}$ ) aparezca en el cero de la recta de calibrado indica que corresponde principalmente al agua adsorbida en la toba. Los análisis realizados en *las tobas de partida* muestran la ausencia de la banda de tensión de OH a  $3620\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a S-I. Mediante reflectancia difusa aparece una banda sobre  $3650\text{ cm}^{-1}$  debida a la presencia de agua molecular (Madejová *et al.*, 1994) y entre  $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a presencia de hidroxilos en la toba (Pandya *et al.*, 1992).

En los experimentos de transmisión, la banda se encuentra a veces también desplazada de la posición de  $3620\text{ cm}^{-1}$ , pero este desplazamiento es mucho menor que en reflectancia difusa. Las causas de este desplazamiento deben ser en parte diferentes a la apuntada para el caso de reflectancia difusa, debido al diferente rango de desplazamiento y a

la falta de dependencia con el contenido en S-I. Los análisis realizados en *las tobas de partida* mediante transmisión, no muestran ninguna banda en la región de 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$  que pueda corresponder a agua adsorbida. El desplazamiento de la banda de tensión de OH en los experimentos de transmisión puede deberse a la presencia en las muestras tanto de S-I como de granos de toba en avanzado estado de alteración a S-I. Mediante TEM-AEM se han encontrado numerosas evidencias de la existencia de este último tipo de granos. Los ambientes estructurales en la S-I y en la toba parcialmente alterada son similares pero no idénticos, lo que haría que estos últimos presentasen ciertas variaciones en sus frecuencias de vibración. Obviamente, esto podría afectar también a la posición de la banda de S-I en los análisis de reflectancia difusa.

El estudio comparativo de los dos procedimientos de FTIR empleados permite afirmar que ambas técnicas pueden ser usadas para la determinación cuantitativa de esmectita, S-I o illita en una matriz vítrea. La eliminación del agua de hidratación simplifica los cálculos de descomposición y ajuste de bandas y mejora los resultados, aunque la total eliminación del agua no parece ser un factor crítico para la cuantificación. Es necesario considerar que se necesitan altas temperaturas o vacío para conseguir una completa deshidratación de muestras con esmectita (Farmer, 1974; Cuadros *et al.*, 1994). Las muestras utilizadas en este estudio contenían importantes cantidades de agua incluso después de haber sido calentadas a 150°C durante 2 horas.

La reflectancia difusa es más apropiada, si se consigue deshidratar suficientemente las muestras, ya que la preparación que requiere es más simple que el método de

transmisión y por tanto tiene mejor reproducibilidad. En reflectancia difusa, la muestra sólo tiene que mezclarse homogéneamente con KBr, lo cual es fácil de conseguir, y la intensidad de la banda de interés depende sólo de la concentración de la muestra en la mezcla.

En transmisión, la muestra necesita ser suspendida con agua en una dispersión perfectamente homogénea, lo cual puede presentar dificultades. Luego, una gota de la suspensión debe ser emplazada en la ventana de AgCl. Debe asumirse que la capa de muestra depositada sobre la ventana una vez seca es perfectamente homogénea, ya que los rayos infrarrojos atraviesan una sección que es menor que la superficie de la película depositada. La intensidad de las bandas analizadas dependerá de la consecución de dispersiones y películas homogéneas durante la preparación de las muestras.

## **2.3 Estudio del Tamaño y Morfología de las Partículas**

Se ha llevado a cabo el estudio de las posibles variaciones de tamaño y morfología de las partículas del *experimento 1 y 2*, con el fin de comparar entre sí tanto las muestras alteradas como con respecto a la *toba de partida*.

### **2.3.1 Estudio Granulométrico**

El análisis láser de tamaños de partícula no parece mostrar cambios aparentes en la distribución de tamaño de los granos antes y después de la reacción. El estudio comparativo de los histogramas de las muestras no arroja diferencias importantes en una primera

aproximación, ni tampoco tendencias generales que puedan indicar unas variaciones sistemáticas achacables al tiempo de reacción, temperatura, o tipo de solución. En la figura III.18 se muestran dos histogramas de frecuencias de tamaños de grano del *experimento 1*. La *toba T1* está representada por la figura III.18a, y la figura III.18b pertenece a la muestra alterada correspondiente. La figura III.19 corresponde a las muestras del *experimento 2*, representando la figura III.19a a la *toba T2*, y la III.19b su análoga alterada.

La distribución de tamaños medida por láser está de acuerdo con el procedimiento de sedimentación usado para la separación de las fracciones de las muestras de partida, ya que el 90% de las partículas de las figuras III.18a y III.19a se encuentran en el rango de 10-200  $\mu\text{m}$  y 20-60  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Con objeto de obtener información a cerca de si la distribución de tamaños de partículas de las muestras T1 y T2 mostraban diferencias significativas con respecto a sus productos de alteración, los datos fueron tratados estadísticamente. Debido a que éstos no se ajustan a una distribución normal, fue necesario utilizar un test que no requiriese esta premisa para realizar las comparaciones. Se empleó el *Contraste de Kolmogorov-Smirnov*. Este test permite conocer si existen diferencias significativas entre dos estados de una misma variable dicotómica. Se basa en la diferencia entre las distribuciones acumulativas de la variable teórica respecto a los estados de la variable dicotómica. En este caso se han comparado las frecuencias de distribución de una misma muestra antes y después de un tratamiento de alteración hidrotermal.

Figura III.18. Distribución del tamaño de partícula en el experimento 1 determinado mediante analizador láser de tamaños de partículas. (a) muestra T1. (b) muestra alterada a 80°C, 360 días razón Na/K=0,1 y 0,33 M de concentración salina total.

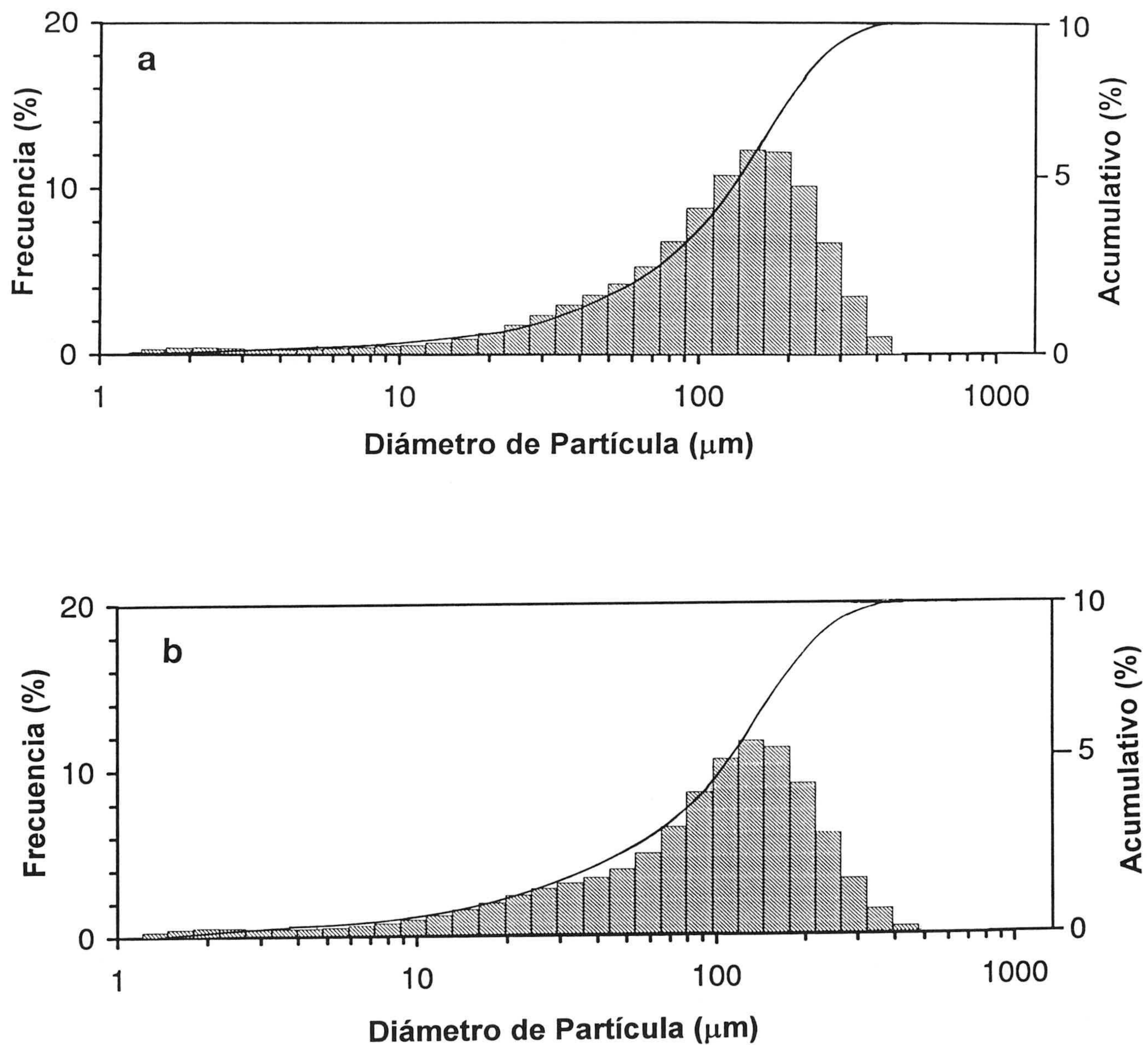
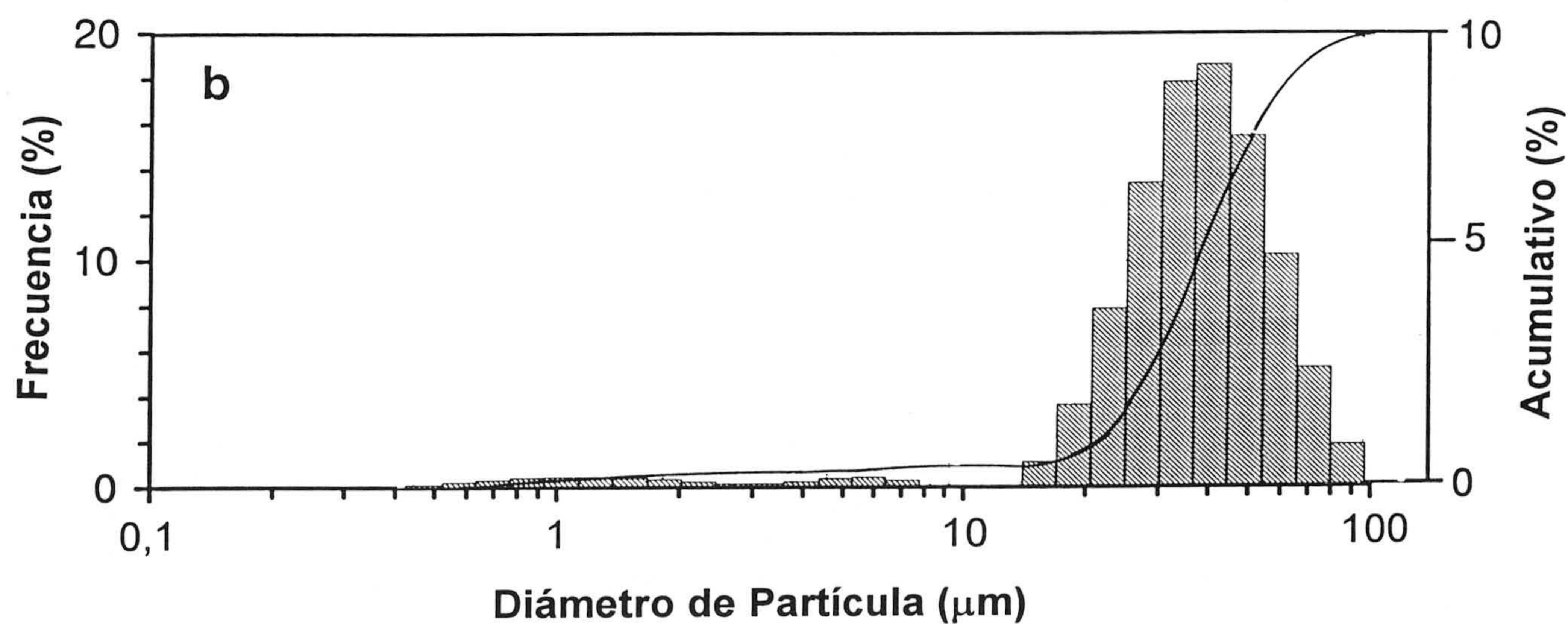
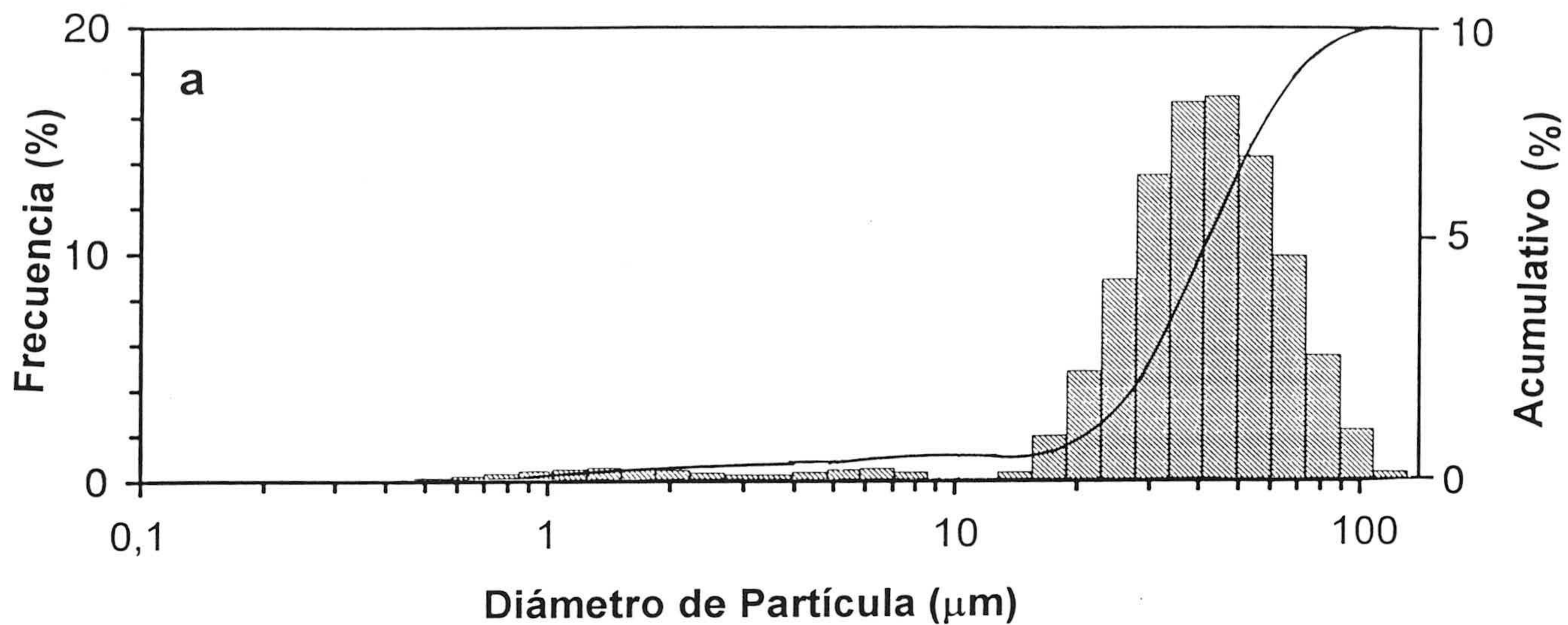




Figura III.19. Distribución del tamaño de partícula en el experimento 2 determinado mediante analizador láser de tamaños de partículas. (a) muestra T2. (b) muestra alterada a 160°C, 60 días, razón Na/K=0,01 y 0.01 M de concentración salina total.



Para el caso del **experimento 1**, en estudio de los datos tratados estadísticamente indicó que existen diferencias significativas entre las distribuciones de frecuencias de T1 y los productos de alteración. En la figura III.20a se muestra un gráfico donde se representan curvas obtenidas a partir de las diferencias de frecuencias de tamaño de partículas entre cada una de las muestras con respecto a T1, expresado en porcentaje. Además se ha representado la curva de frecuencias de T1 con el objeto de comparar las diferencias con el resto de las "curvas diferencia". Los valores positivos indican incremento en la frecuencia del tamaño de partícula con respecto a T1 y los valores negativos indican detrimento. La tendencia general muestra que hay un incremento en finos-medios desde 1  $\mu\text{m}$  a 100 $\mu\text{m}$ , siendo el máximo incremento entre 60-70  $\mu\text{m}$ , y una disminución de gruesos entre 100 y 300  $\mu\text{m}$ , produciéndose la máxima disminución alrededor de 200  $\mu\text{m}$ . La comparación de la curva T1 con respecto a las "curvas diferencia" indica que los porcentajes de frecuencia (entre 7 y -7%) mostrados por éstas últimas son importantes respecto al total y sus diferencias en la distribución de tamaños siguen todos una misma tendencia.

El estudio de la moda dio como resultado que ésta es siempre mayor en la muestra de partida (150  $\mu\text{m}$ ), que en las muestras alteradas, las cuales tienen unos rangos modales en torno a 100  $\mu\text{m}$ . Asumiendo que el tratamiento en sonda de ultrasonidos no ha afectado al tamaño de grano de las partículas, una disminución en el tamaño de gruesos y un correspondiente aumento en finos podría explicarse de dos formas:

- 1.- por disolución de los granos grandes durante el tratamiento, y precipitación de partículas pequeñas.

- 2.- por desagregación de agregados formados por granos cementados entre sí.

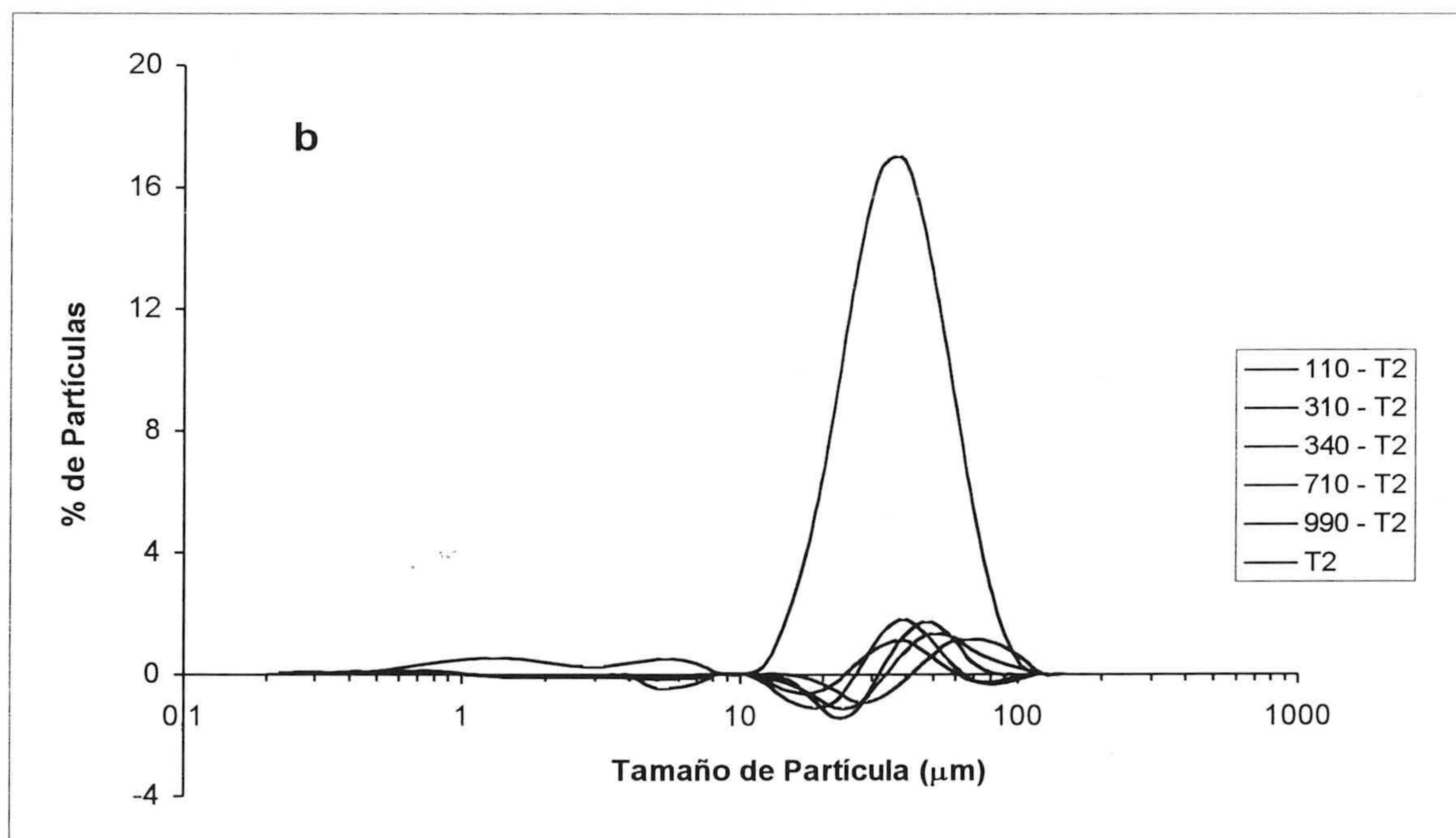
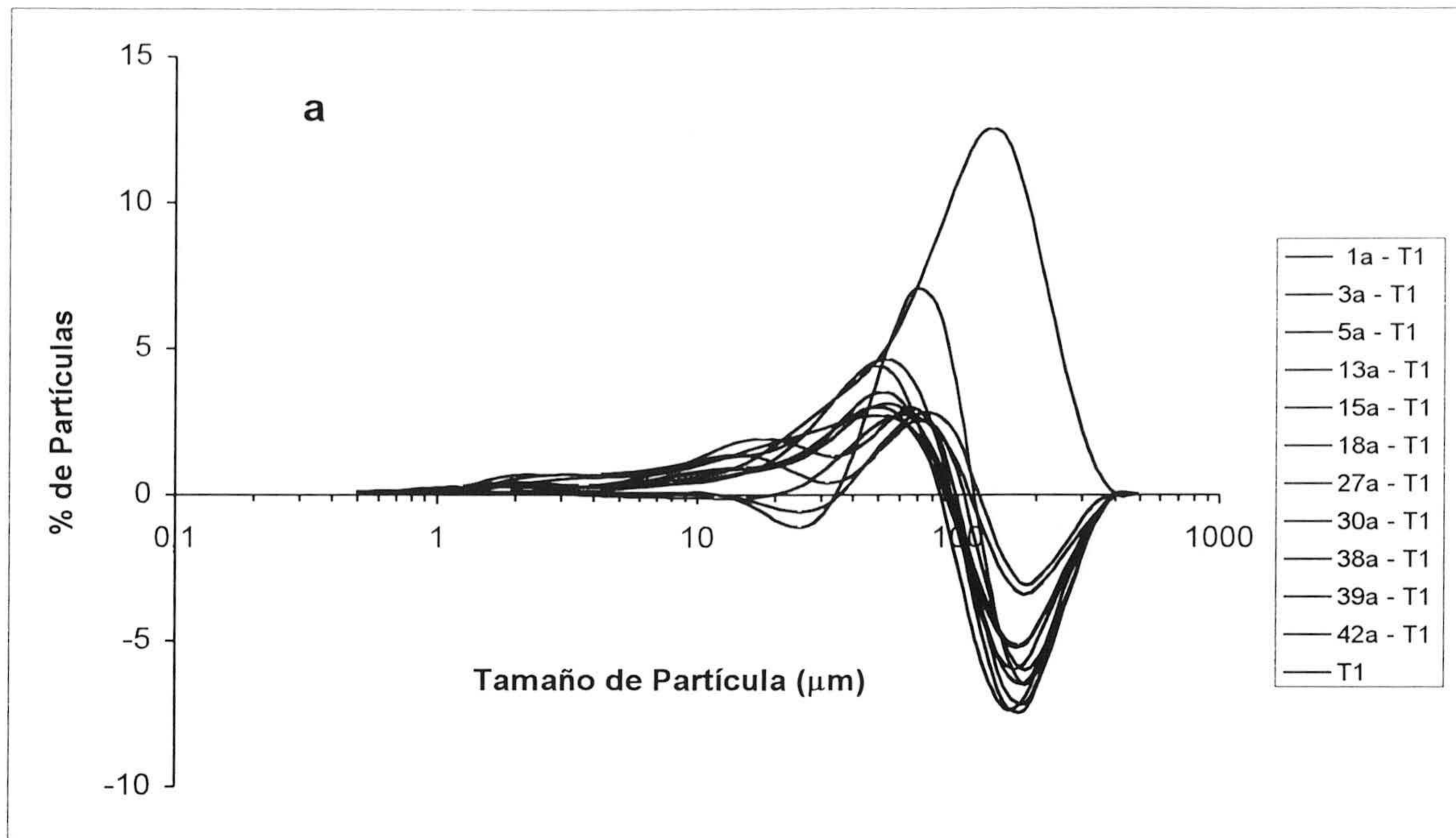


Figura III.20. Representación de las diferencias de distribución de tamaños de partículas de las muestras alteradas respecto de la toba de partida, expresados como porcentaje de partículas *versus* tamaño de partículas. (a) experimento 1. (b) experimento 2.

No se tienen elementos de juicio determinantes para aceptar una u otra explicación y aunque podrían darse las dos conjuntamente, parece más probable que la segunda opción sea la principal causa de las variaciones, ya que las observaciones a SEM no han mostrado una masiva precipitación de partículas para todas las muestras y sí se han observado agregados granulares como elementos característicos de T1. Por otra parte y, como se reitera en el párrafo siguiente, la muestra T2 no muestra agregados granulares, y en el *experimento 2* no se observan diferencias en la distribución de tamaños de partículas de los productos con respecto a T2.

En el *experimento 2* las diferencias entre las muestras y con respecto a T2 son insignificantes. La separación inicial de fracciones se llevó a cabo en húmedo con lo que no se propició la formación de agregados de granos. Por ello, estas muestras no presentan variaciones en la distribución modal de ellas con respecto a la muestra sin tratar.

La figura III.20b es análoga a la del *experimento 1*. Se observa que las "curvas diferencia" se encuentran muy próximas a cero, no superando en ningún caso el valor  $\pm 2\%$  de dispersión de frecuencias. Este hecho también se corrobora si se comparan con la curva de frecuencias de T2.

Los valores de las frecuencias utilizadas en las figuras se encuentran recogidos en la Tabla 11 del Apéndice.

### 2.3.2 Estudio Morfométrico

Cabría esperar cambios morfológicos en la toba de partida tras el proceso de alteración, debido a disolución del vidrio y al crecimiento de nuevas fases. Sin embargo, el análisis de imagen no muestra cambios aparentes antes y después de los experimentos. La figura III.21 representa la morfología de las partículas, expresada como grado de circularidad (parámetro definido en *Métodos Experimentales*), con respecto al área de las mismas. Los valores de la figura III.21 se encuentran recogidos en la Tabla 12 del Apéndice. La figura III.21a y b representa la toba T1 y uno de sus productos, y la figura III.21c y d son las equivalentes para el *experimento 2*. En todos los casos la circularidad aumenta al disminuir el tamaño de grano. Los puntos de la figura III.21c,d, muestran menor dispersión y menor área máxima que los correspondientes a la figura III.21a,b, de acuerdo con sus correspondientes rangos granulométricos.

## 2.4 Estudio de Microscopía Electrónica

Las técnicas de microscopía electrónica son de gran relevancia en este tipo de estudio, debido a la escasa formación de nuevas fases. La observación y los numerosos análisis químicos de granos individuales, han permitido la identificación de los productos de reacción e interpretar los procesos ocurridos durante la alteración de la toba.

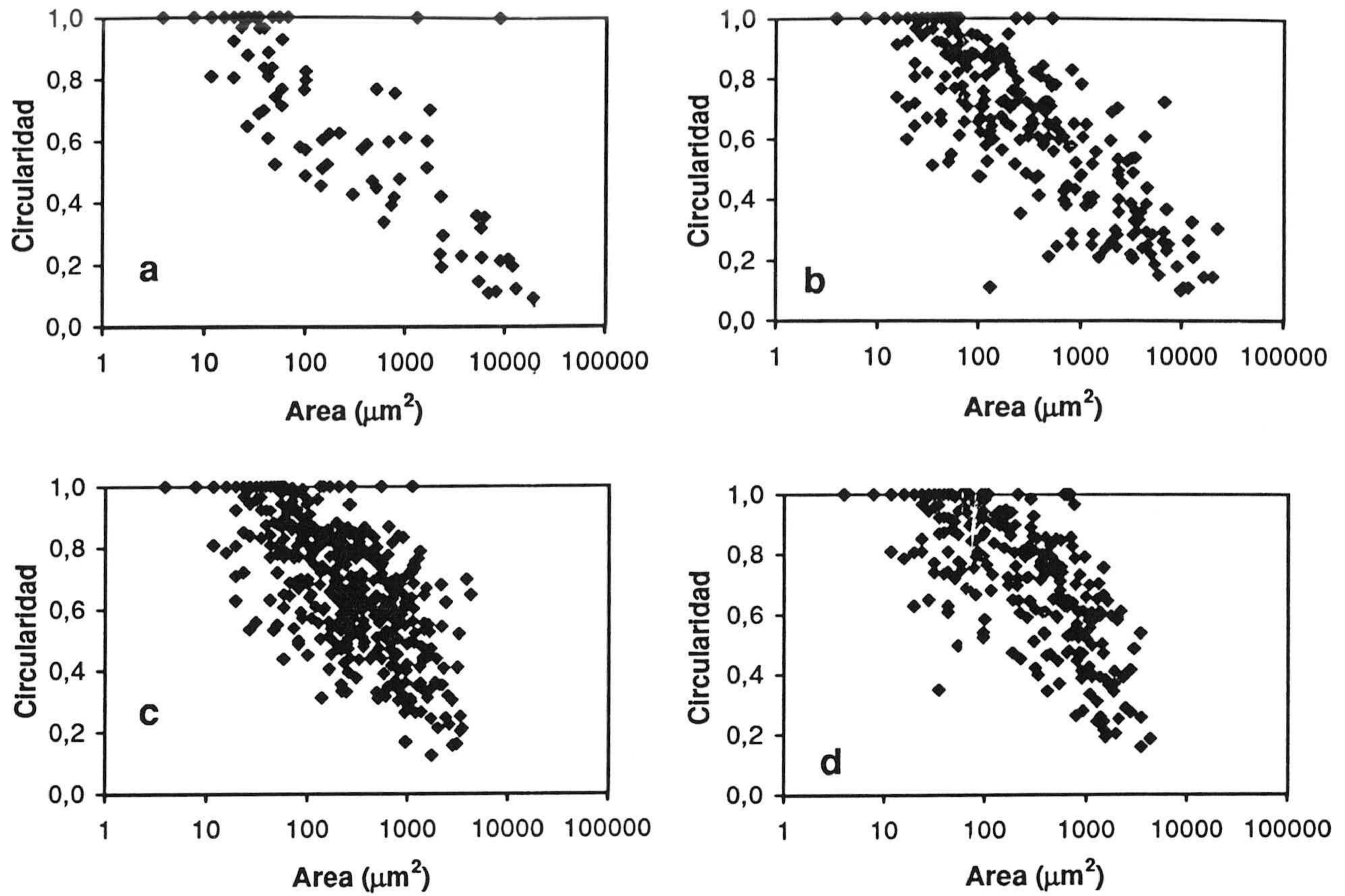


Figura III.21. Relación entre la circularidad de las partículas con respecto al área de los granos. La circularidad está expresada como la similitud a un círculo, calculada con la ecuación  $4 \pi \text{ área} / (\text{perímetro})^2$ , donde los valores mayores indican mayor similitud a la forma circular. (a) Toba T1. (b) muestra alterada a 80°C, 360 días, razón Na/K=0,1 y 0,33 M de concentración salina total, correspondiente al experimento 1. (c) Toba T2. (d) muestra alterada a 160°C, 60 días, razón Na/K=0,01 y 0,01 M de concentración salina total, correspondiente al experimento 2.

#### ***2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido***

El estudio de SEM-EDS se realizó usando la muestra total. La observación del material de partida (tanto 10-200  $\mu\text{m}$  como 20-60  $\mu\text{m}$ ) muestra que está compuesto de tres tipos de granos: mayoritariamente granos equidimensionales con morfología y composición química consistente con la de vidrio volcánico; un grupo más reducido de partículas, con hábitos laminares, similares a las de esmectita tanto en morfología como en composición (figura III.22), unidas y formando estructuras de apariencia masiva. Estas partículas observadas principalmente en T1 siendo prácticamente inexistentes en T2. Se ha asumido que estas partículas corresponden a esmectita que fue deshidroxilada durante el proceso de calcinación. El tercer grupo de partículas observadas son muy escasas y corresponden a partículas de feldespatos potásico y piroxeno.

Las partículas de vidrio pueden ser diferenciadas en dos poblaciones según su morfología. La población más abundante está compuesta por partículas de aspecto inalterado, con superficies limpias y bordes angulosos, que presentan fracturas concoides seguramente debido a roturas durante la molienda (figura III.23). El otro grupo de partículas, está compuesto por granos de aspecto alterado y muy vesiculados (figura III.24). La composición química de ambos grupos de partículas es muy similar, con Si y Al como elementos más abundantes y K, Na, Ca y Fe en pequeñas proporciones. También hay Mg presente en algunos granos vesiculados, pero nunca en los granos de aspecto fresco. Ambas poblaciones de partículas se presentan frecuentemente formando agregados granulares en la muestra T1, y con menos frecuencia en T2.

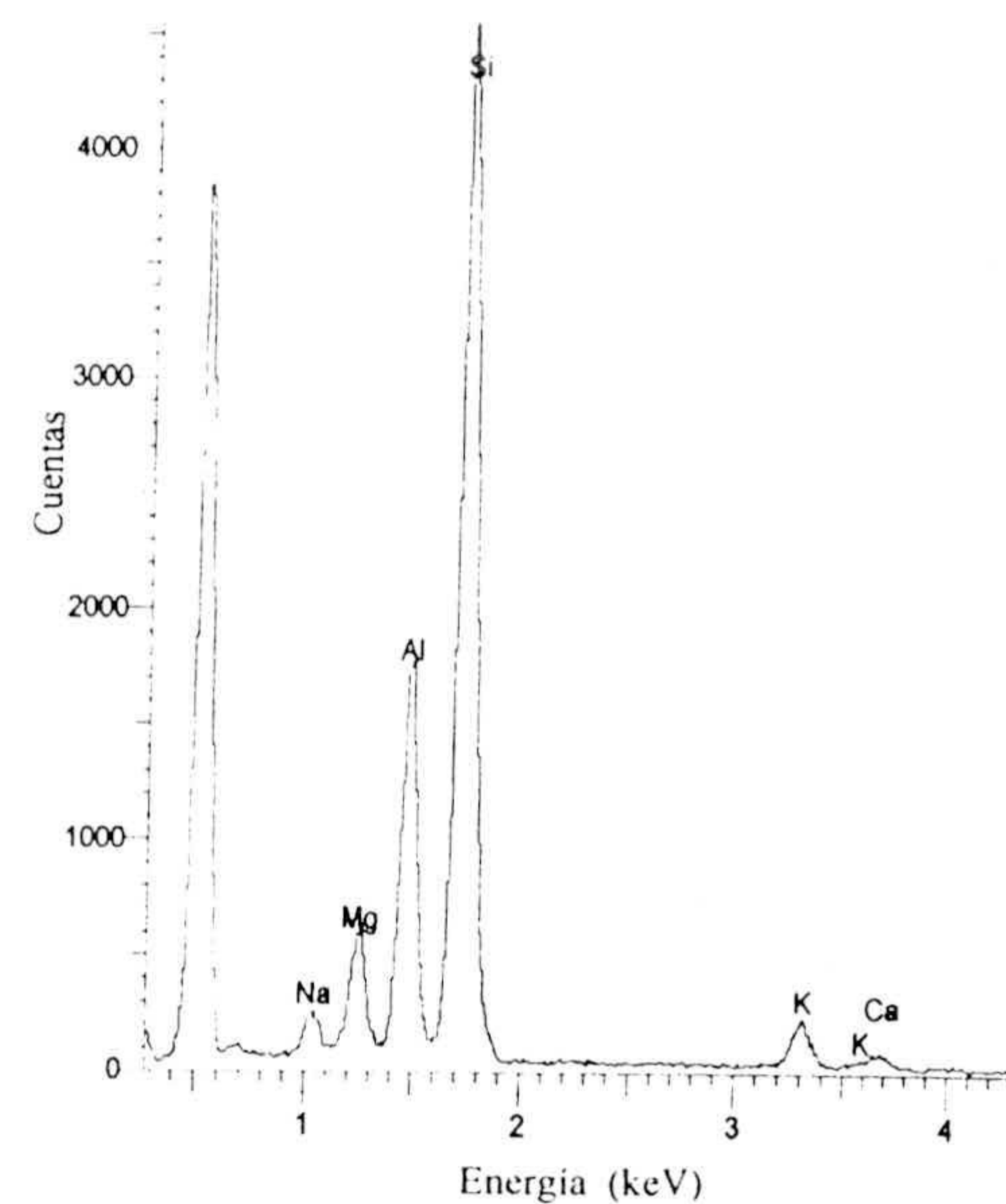
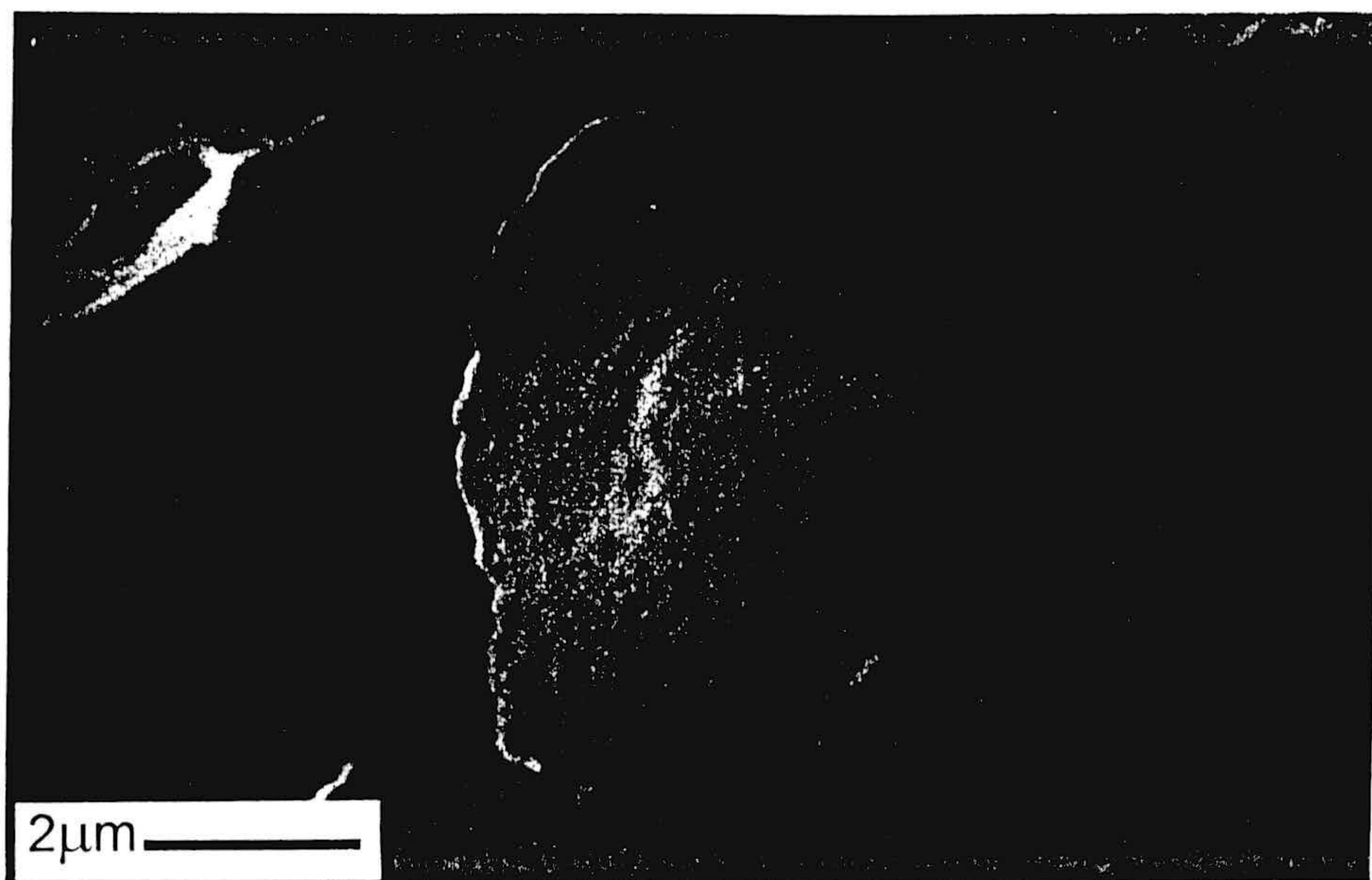


Figura III.22. Imagen de SEM y espectro de EDS perteneciente a la muestra T1 donde se muestra una partícula similar a una esmectita en morfología y composición química. Probablemente esta partícula corresponde a una esmectita deshidroxilada.

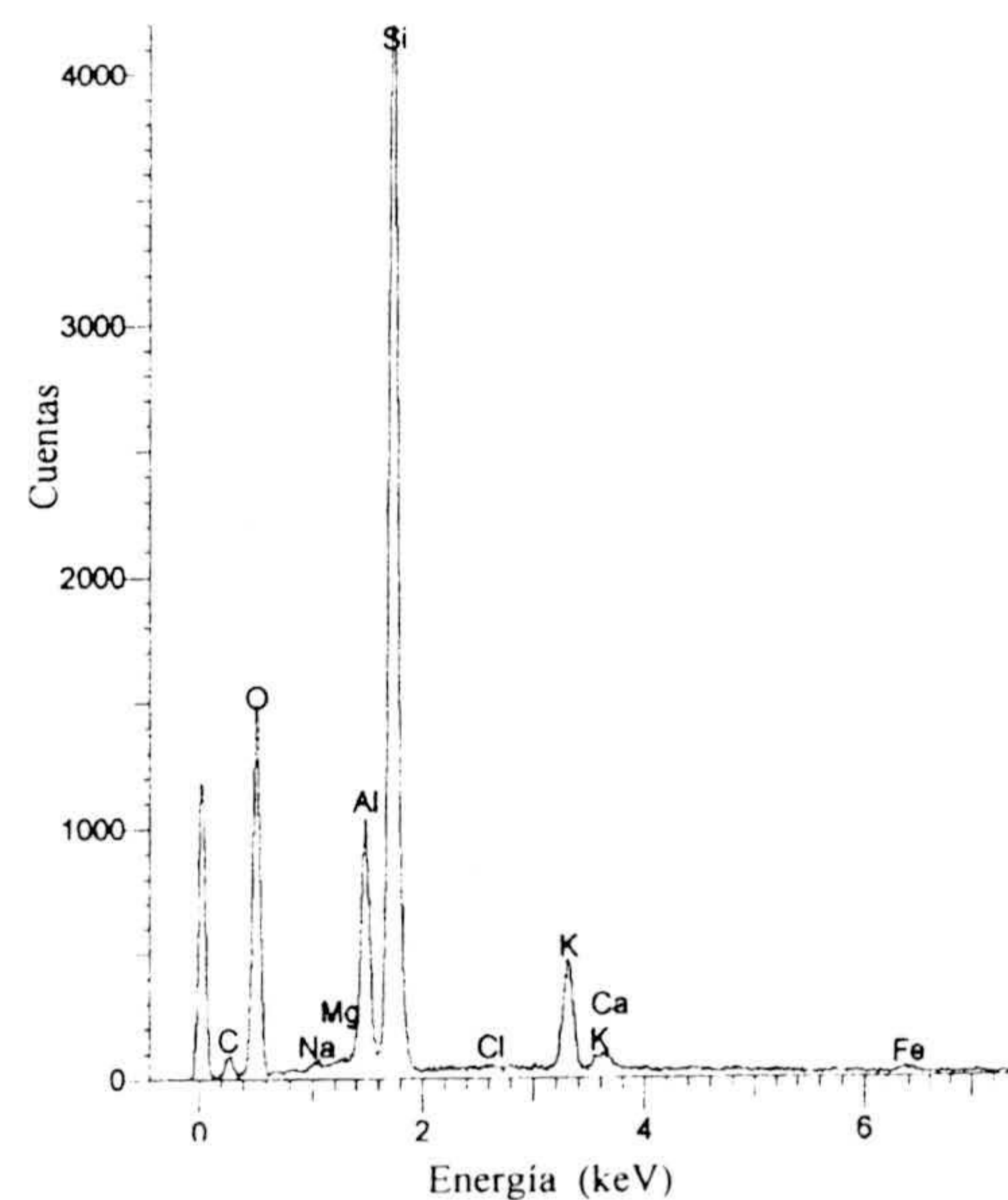
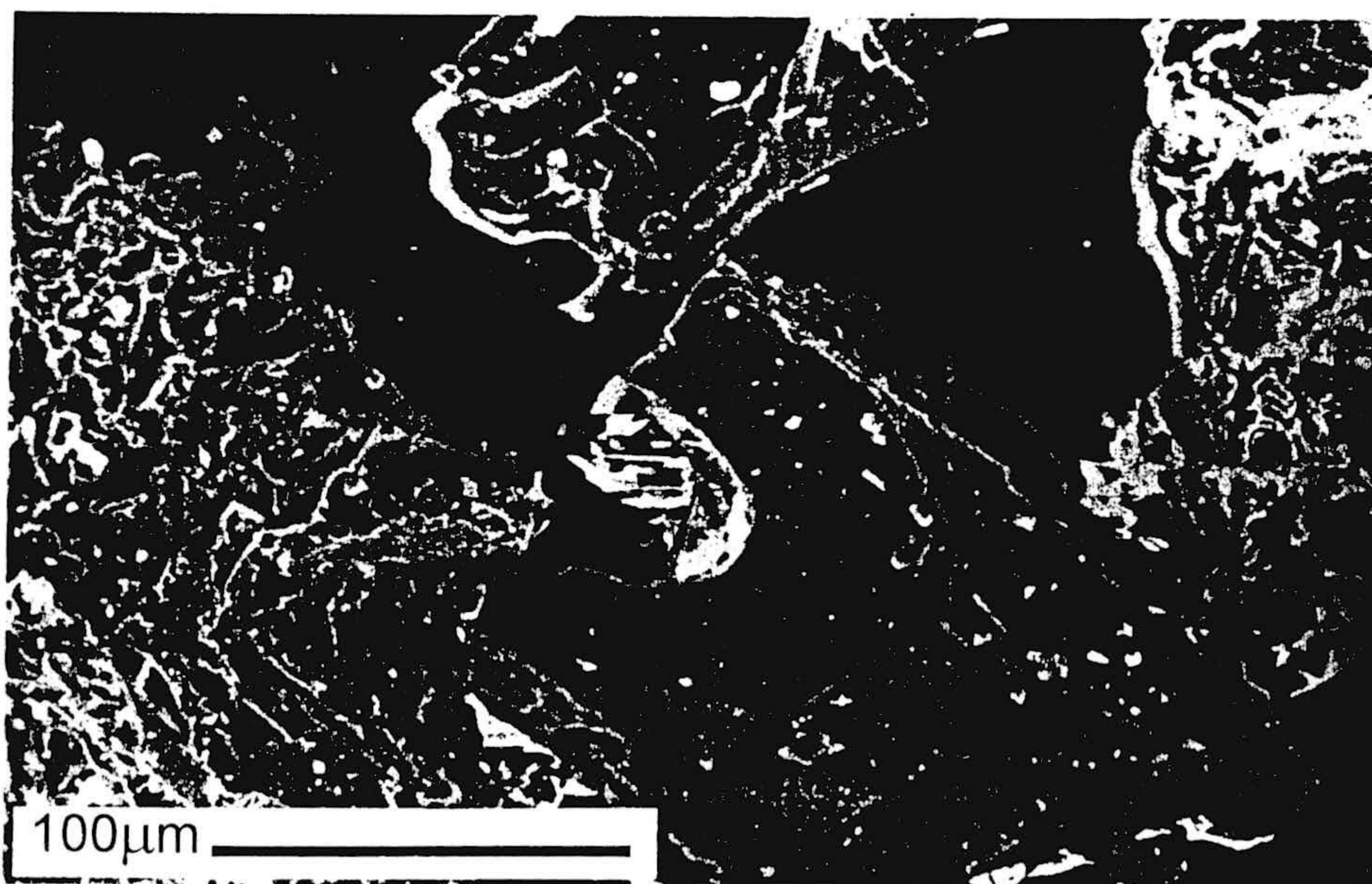


Figura III.23 Imagen de SEM y espectro de EDS perteneciente a la muestra T1 donde se observa un grano de vidrio de aspecto fresco (en el centro de la foto, marcado con una cruz).



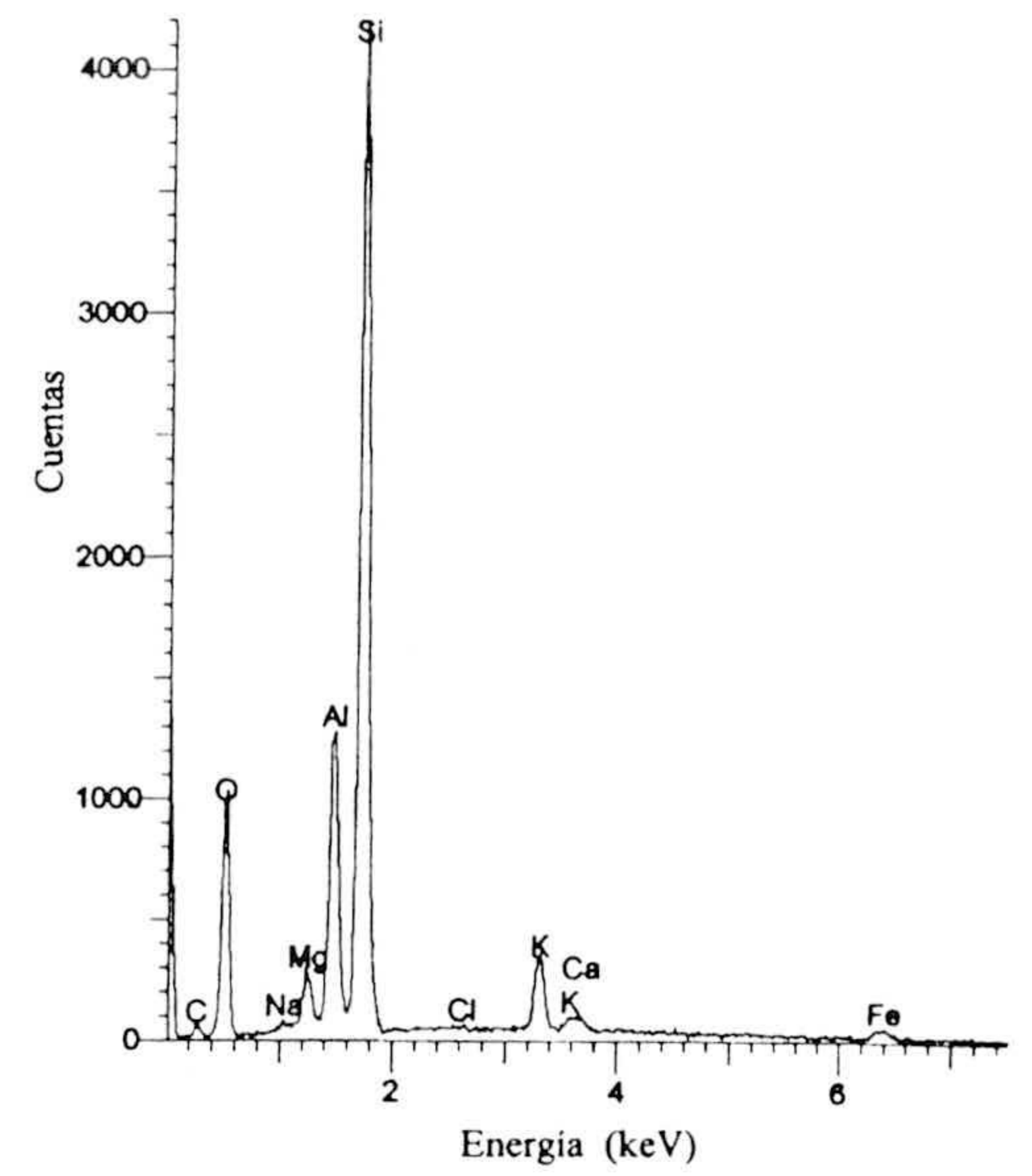
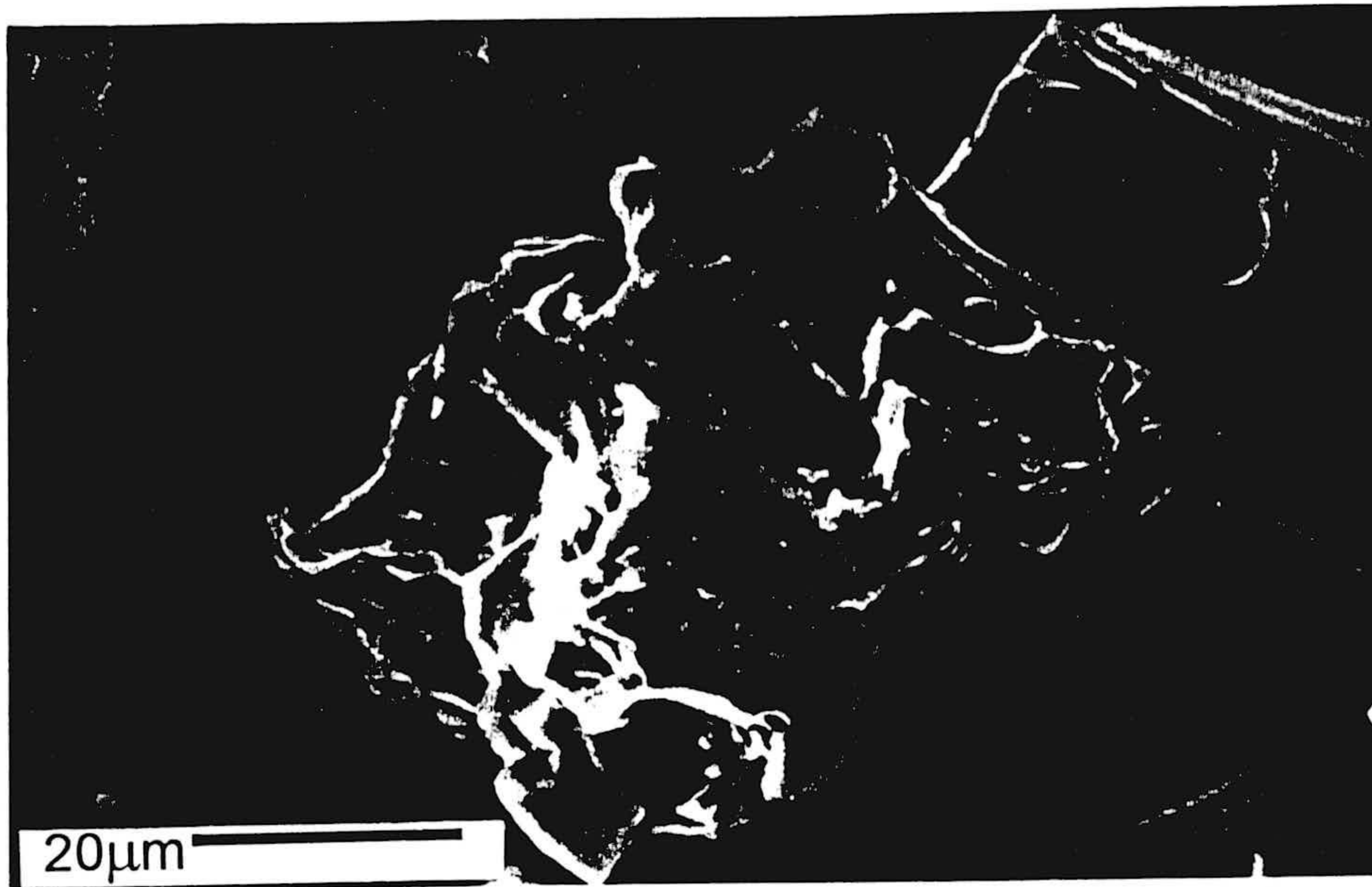


Figura III.24. Imagen de SEM y espectro de EDS perteneciente a la muestra T1 donde se muestra un grano de vidrio vesiculado (pómez).

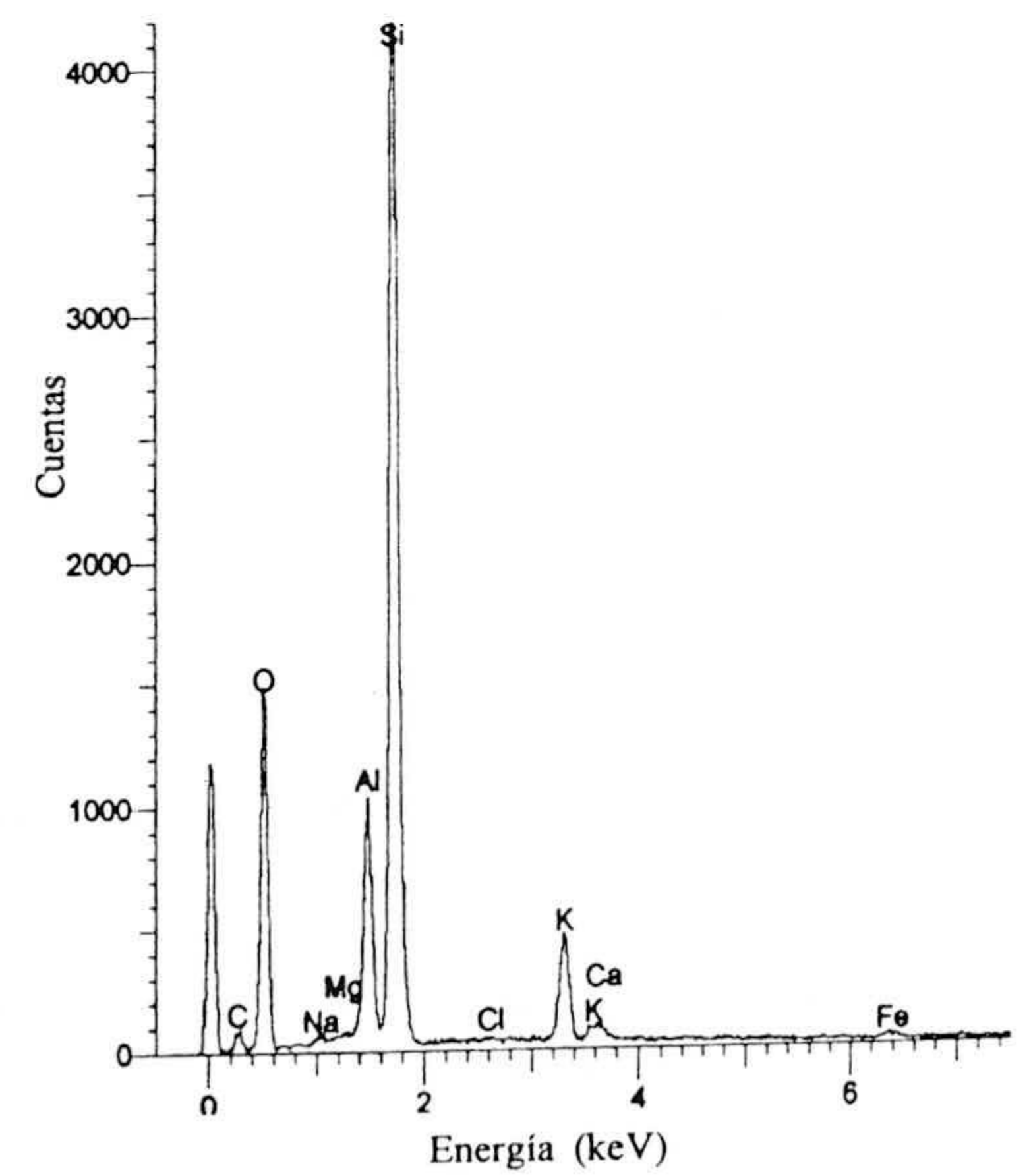
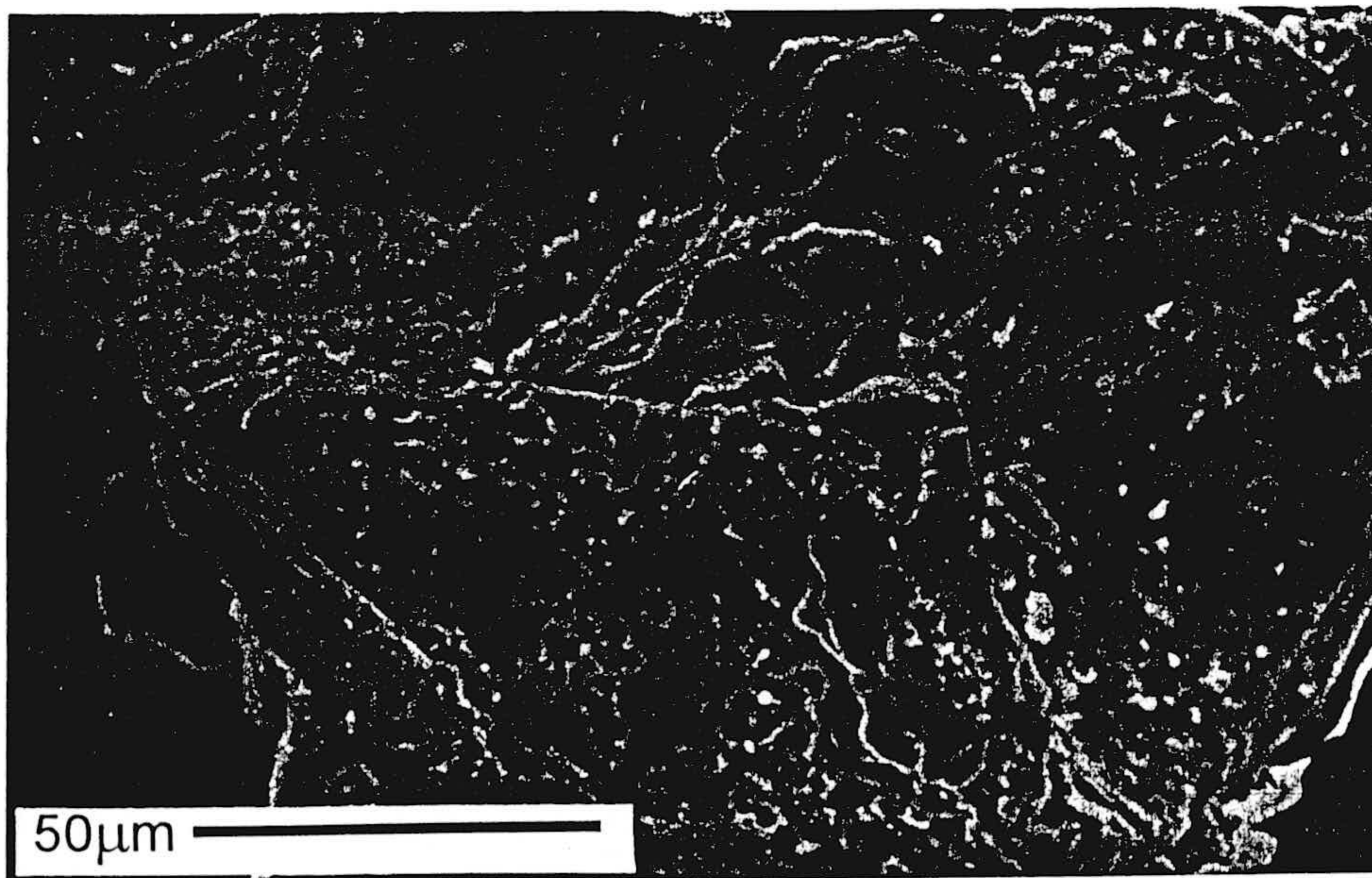


Figura III.25. Imagen de SEM correspondiente a una muestra alterada, donde se observa la superficie de corrosión y su espectro de EDS.

El estudio de los productos de reacción muestra una serie de elementos que fueron apareciendo con el incremento del tiempo y la temperatura de reacción, según la secuencia que se describe a continuación.

**Granos de vidrio con superficies de corrosión**, aparentemente debido a una disolución no homogénea del vidrio (figura III.25). Esta corrosión no se observó en el material de partida y, por tanto, se produjo durante los experimentos. Durante las etapas más tempranas de la alteración se observa que los bordes de los granos se van redondeando. Los granos corroídos se encuentran presentes en todos los productos de alteración analizados, y su composición es similar a la de los granos no alterados (compárese espectros EDS de las figuras III.23 y III.25). Sin embargo, no todos los granos de las muestras alteradas presentan superficies de corrosión. También se observan agregados granulares, aunque son comparativamente menos frecuentes que en las respectivas *tobas de partida*.

**Estructuras hemisféricas en la superficie de los granos de vidrio**, que son probablemente, el resultado de una alteración incompleta del vidrio (figura III.26). Al igual que las superficies de corrosión, este fenómeno no se observa en las muestras de partida, y sí en un gran número de granos en proceso de alteración. La figura III.27 muestra estas estructuras en una superficie de corrosión perteneciente a un grano que está en las primeras etapas de alteración (60 días y 80°C). La figura III.28 es un detalle de una de estas estructuras. La composición química de las superficies de los granos donde están presentes

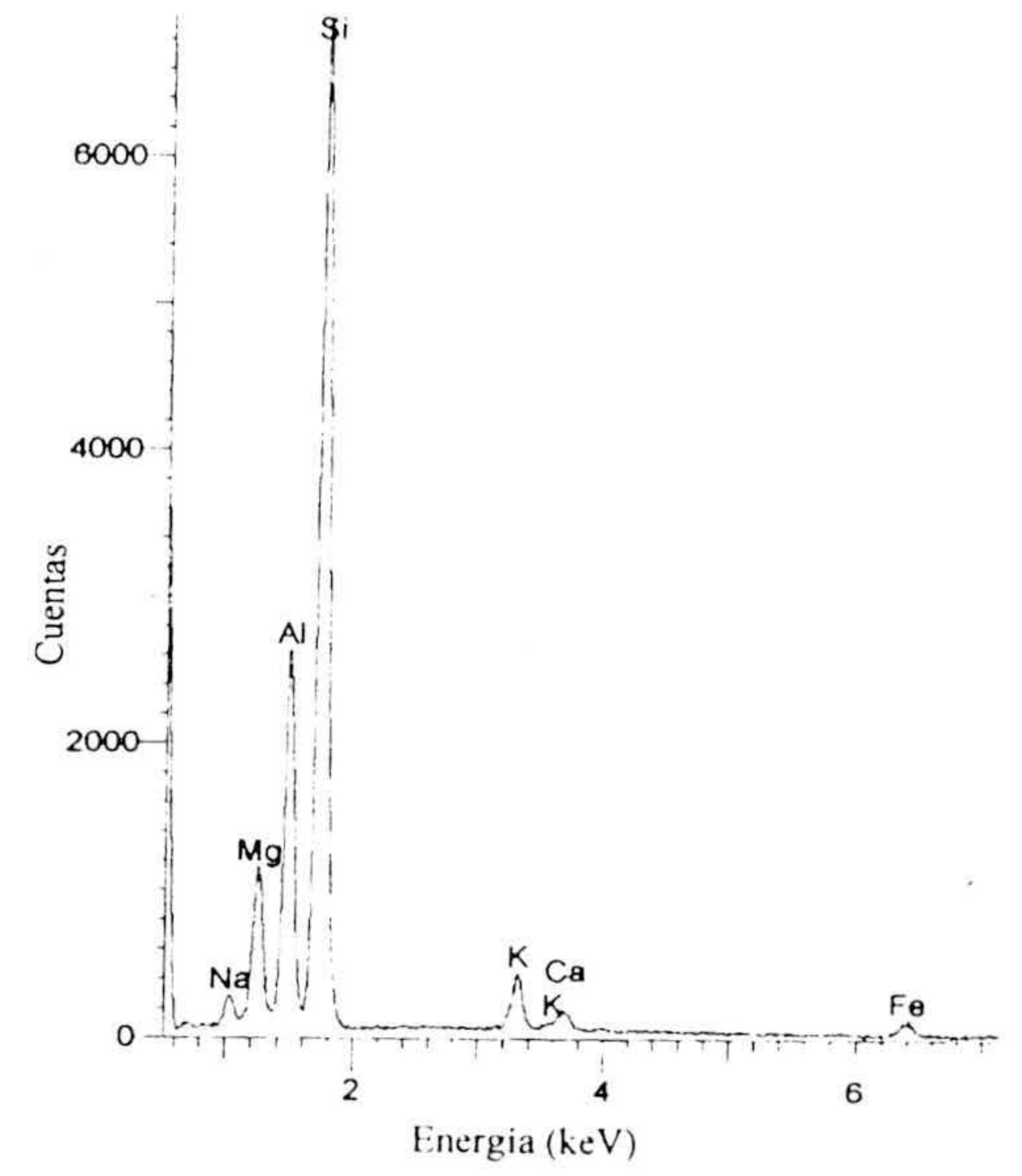


Figura III.26. Imagen de SEM correspondiente a una muestra alterada, mostrando las estructuras hemisféricas aparecidas sobre la superficie de los granos. Espectro EDS correspondiente a dicha superficie.

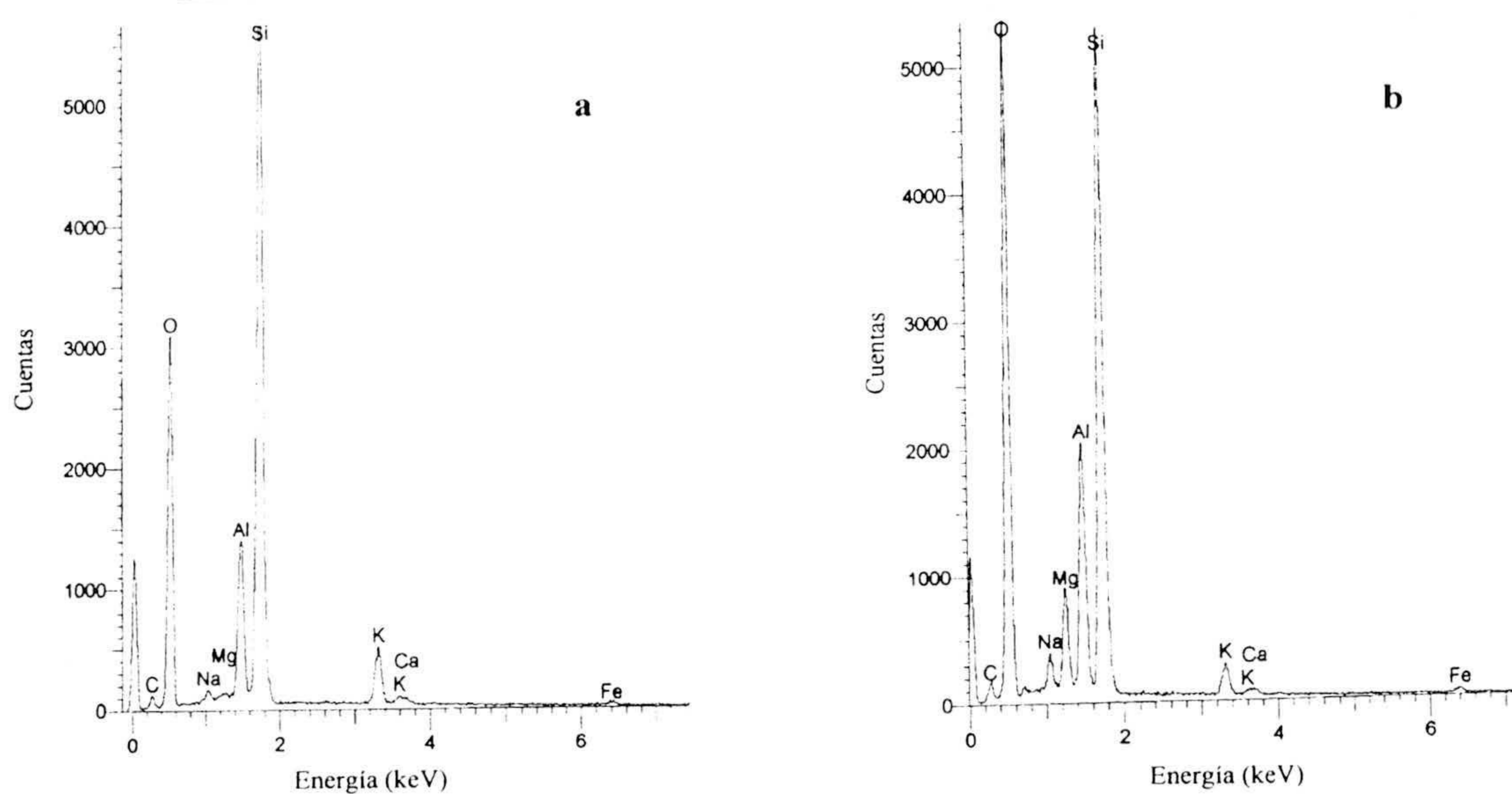
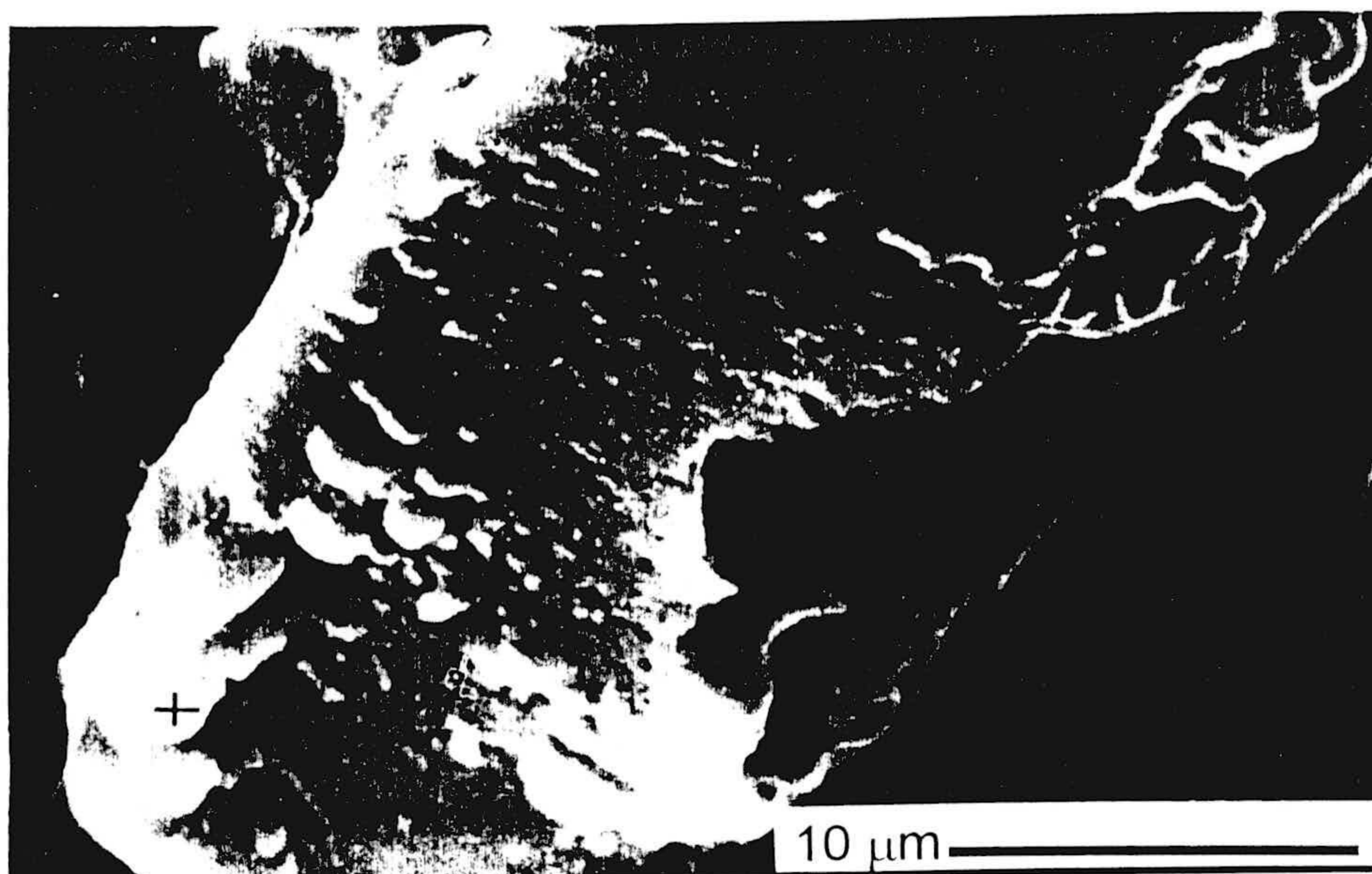


Figura III.27. Imagen de SEM correspondiente a una muestra alterada, en la que se observa un grano de vidrio que presenta una superficie de corrosión, a la que pertenece el espectro (a), y una zona donde hay desarrollo de burbujas, donde se ha realizado el análisis EDS (b).

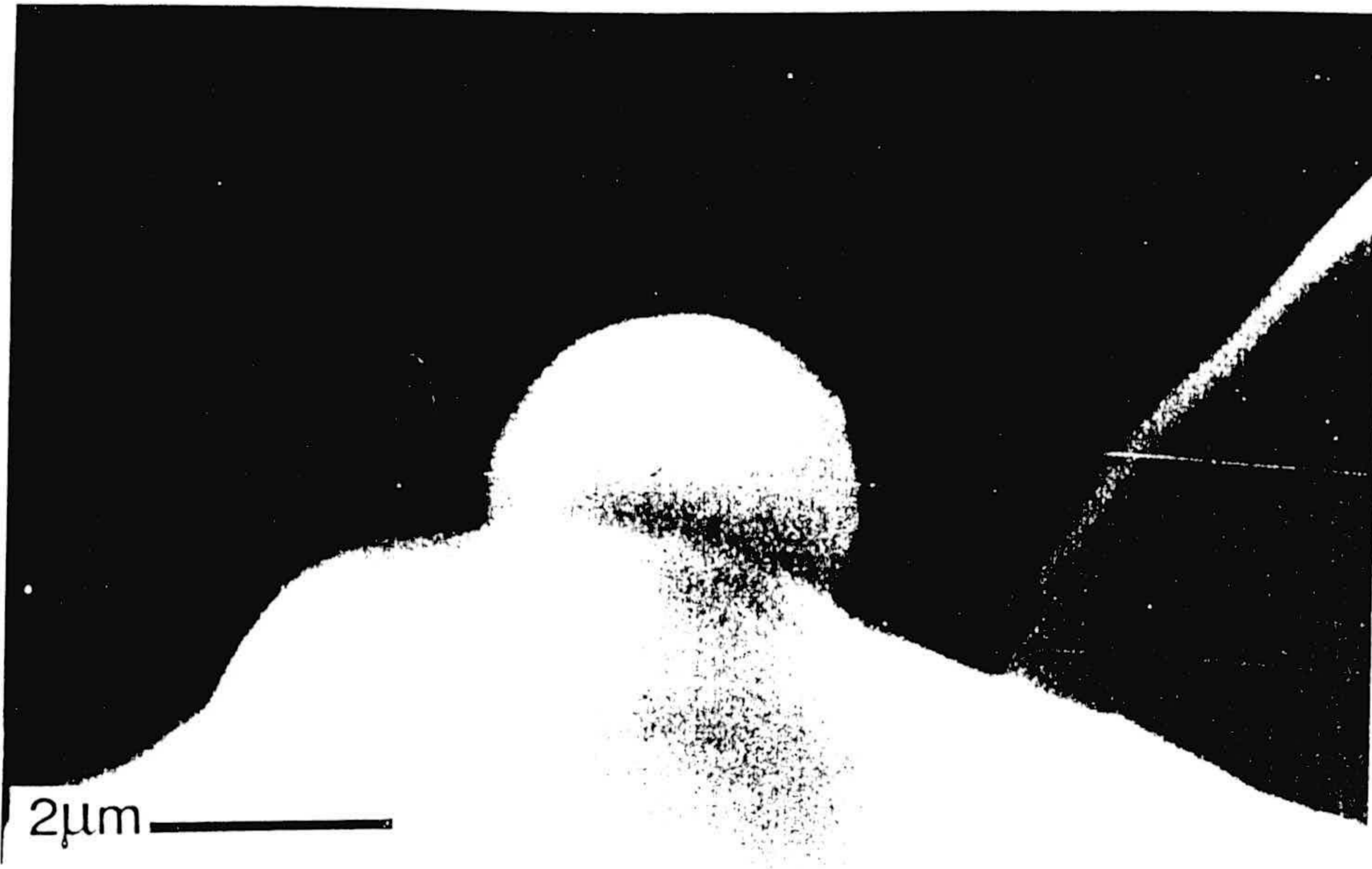


Figura III.28. Detalle de una de las estructuras hemisféricas desarrolladas sobre la superficie del vidrio.

estas estructuras es similar a la de esmectita (ver espectros en figuras III.26 y III.27). Estas morfologías han sido descritas por otros autores que las han explicado como resultado de una alteración hidrotermal de vidrio natural y sintético (Tazaki *et al.*, 1989, 1992; Fiore, 1993).

***Escamas en la superficie de los granos*** (figura III.29). Se trata de partículas formadas por finas láminas que parecen estar formándose directamente a partir de la superficie del vidrio a modo de escamas. Se encuentran presentes de manera frecuente en los productos correspondientes a estadios intermedios y avanzados de la alteración, aunque su presencia está restringida a zonas localizadas de la superficie de los granos, y no aparecen en todos los granos, sino en algunos en concreto. Su naturaleza no ha podido ser determinada debido a la imposibilidad de realizar análisis químico mediante EDS en partículas tan pequeñas. Sin embargo su aspecto (morfología y tamaño), parecen indicar que se trata de partículas de S-I o precursoras.

***Finas láminas sobre la superficie de los granos*** (figura III.30). Son partículas formadas por una finísima lámina que no superan 2  $\mu\text{m}$  de tamaño. Se encuentran presentes de manera abundante en todos los productos, incluso en los primeros estadios de la alteración, y aunque en apariencia son muy similares a las partículas de la figura III.29, en este caso las láminas no aparecen de una forma selectiva, sino que cuando lo hacen es indistintamente sobre la superficie de todos los granos. Por idénticas causas que en el caso anterior, su naturaleza no ha podido ser determinada. Pero su aspecto (morfología y tamaño), así como los posteriores análisis de TEM que se han realizado, y que se exponen más adelante, parecen indicar que se trata de partículas de S-I.

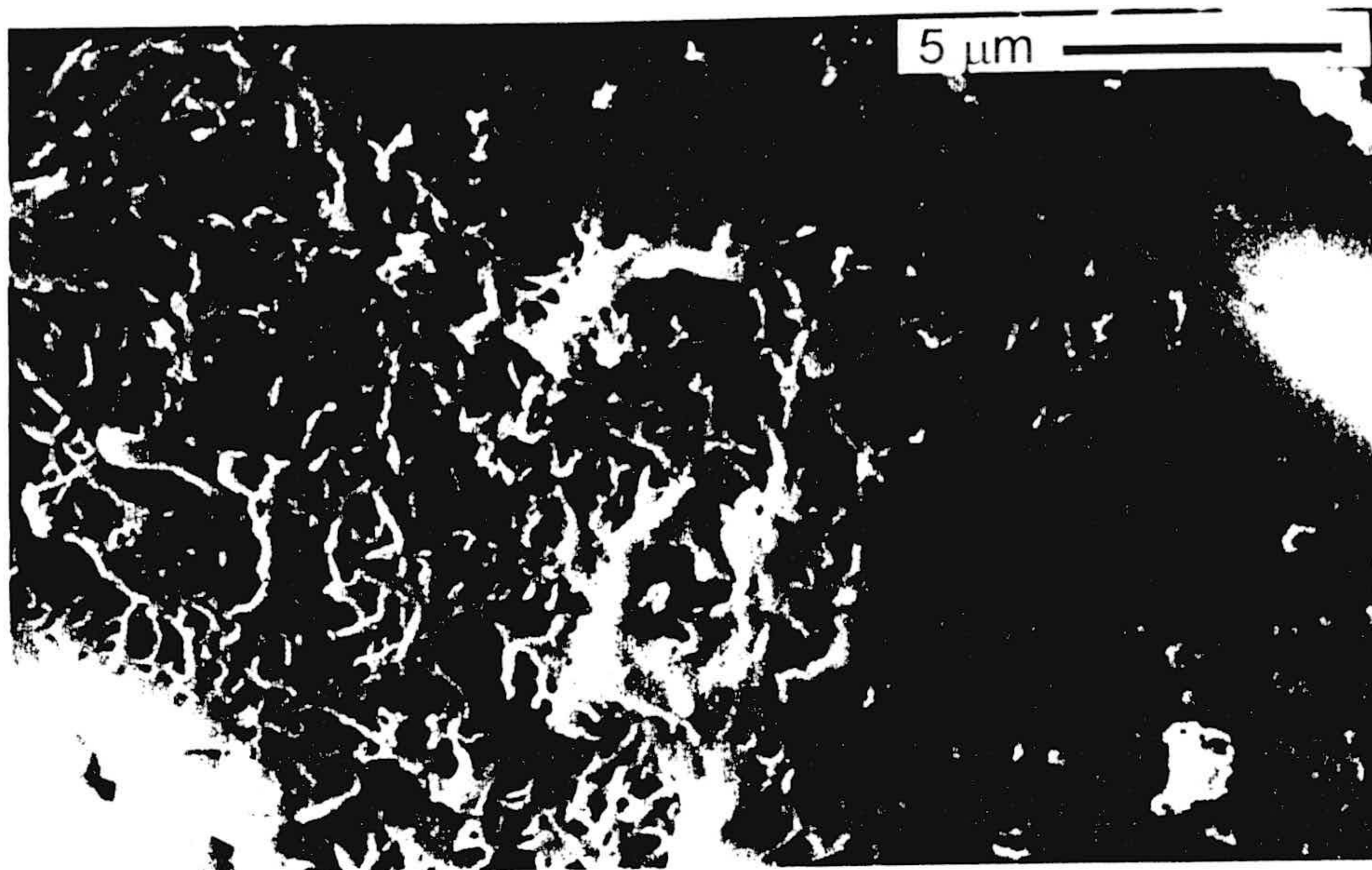


Figura III.29. Imagen de SEM correspondiente a una muestra alterada, en la que se observa una superficie de vidrio sobre la que aparecen morfologías que parecen escamas de la propia superficie del vidrio.

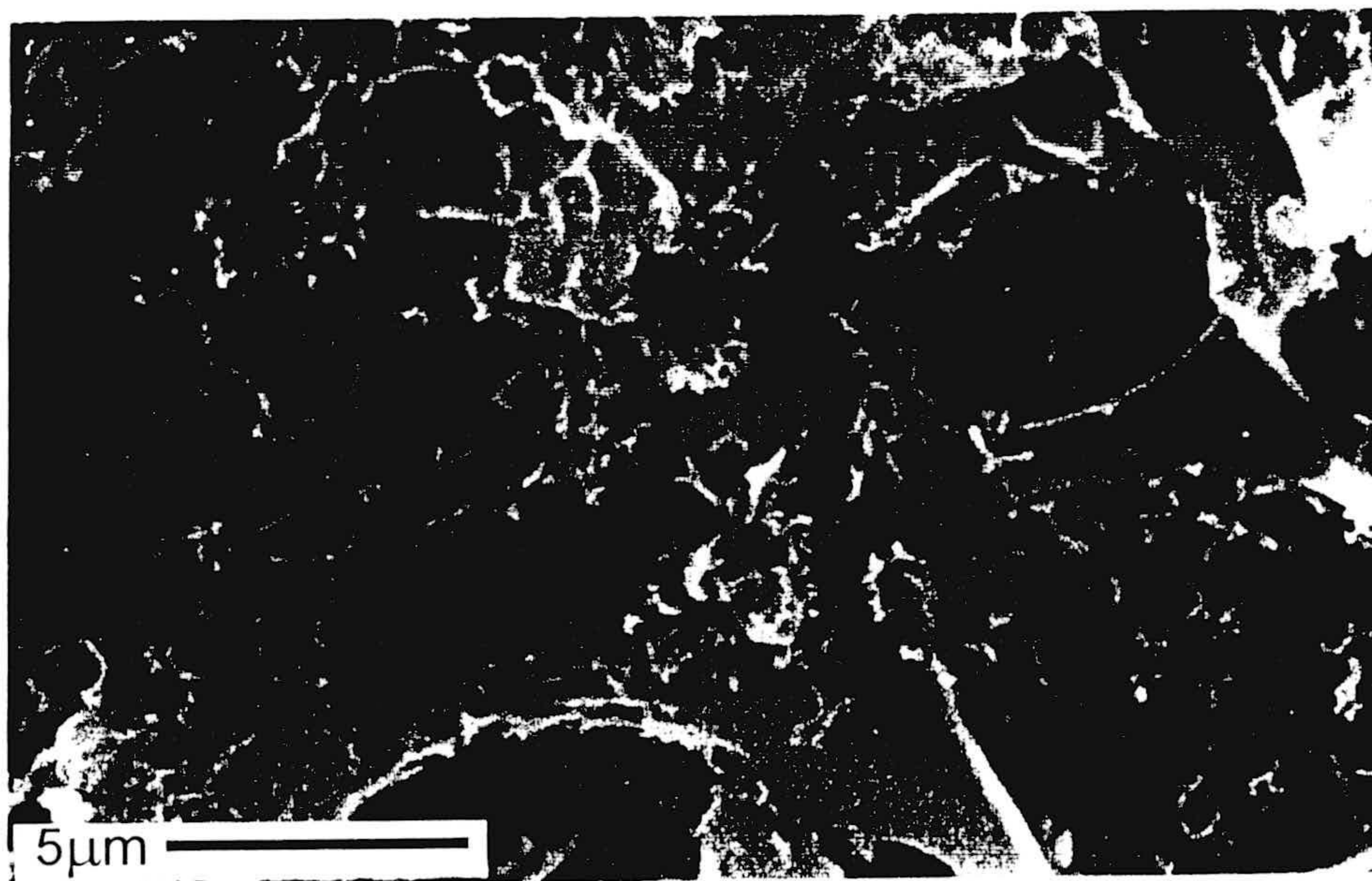


Figura III.30. Imagen de SEM correspondiente a una muestra alterada, mostrando numerosas partículas de tamaño  $<1 \mu\text{m}$ , sobre una superficie de grano de vidrio.

**Estructuras de "tipo panal" con composición esmectítica.** Se trata de formaciones masivas que en muchos casos se organizan en estructuras globulares (figura III.31), cubriendo la superficie, y en algunos casos, el interior de los huecos de los granos. Estos crecimientos han sido observados principalmente en las muestras más alteradas (360 días, 160°C y agua desionizada). En algunos casos, las partículas laminares tapizan uniformemente la superficie de los granos, quedando preservada su morfología externa original (figura III.32).

#### **2.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión**

Para el análisis de TEM-AEM se ha utilizado la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  debido a que los productos de reacción se encuentran concentrados en ella. Los resultados obtenidos de este estudio son similares en los materiales de tamaño de partícula  $10\text{-}200 \mu\text{m}$  y  $20\text{-}60 \mu\text{m}$  por lo que se describen conjuntamente.

El material de partida consiste principalmente en granos de vidrio que son fácilmente distinguibles por sus bordes afilados y su contraste muy oscuro debido a su grosor (figura III.33). Estos granos presentan una composición química correspondiente a vidrio riolítico, con una relación atómica Si/Al entre 3 y 5, con un valor medio de 4. De forma menos abundante, se han detectado partículas con morfología y composición química esmectítica o aproximada, aunque no presentan figuras de difracción de electrones (figura III.34). Éstas son, con toda probabilidad, las partículas de esmectita deshidroxilada observadas mediante



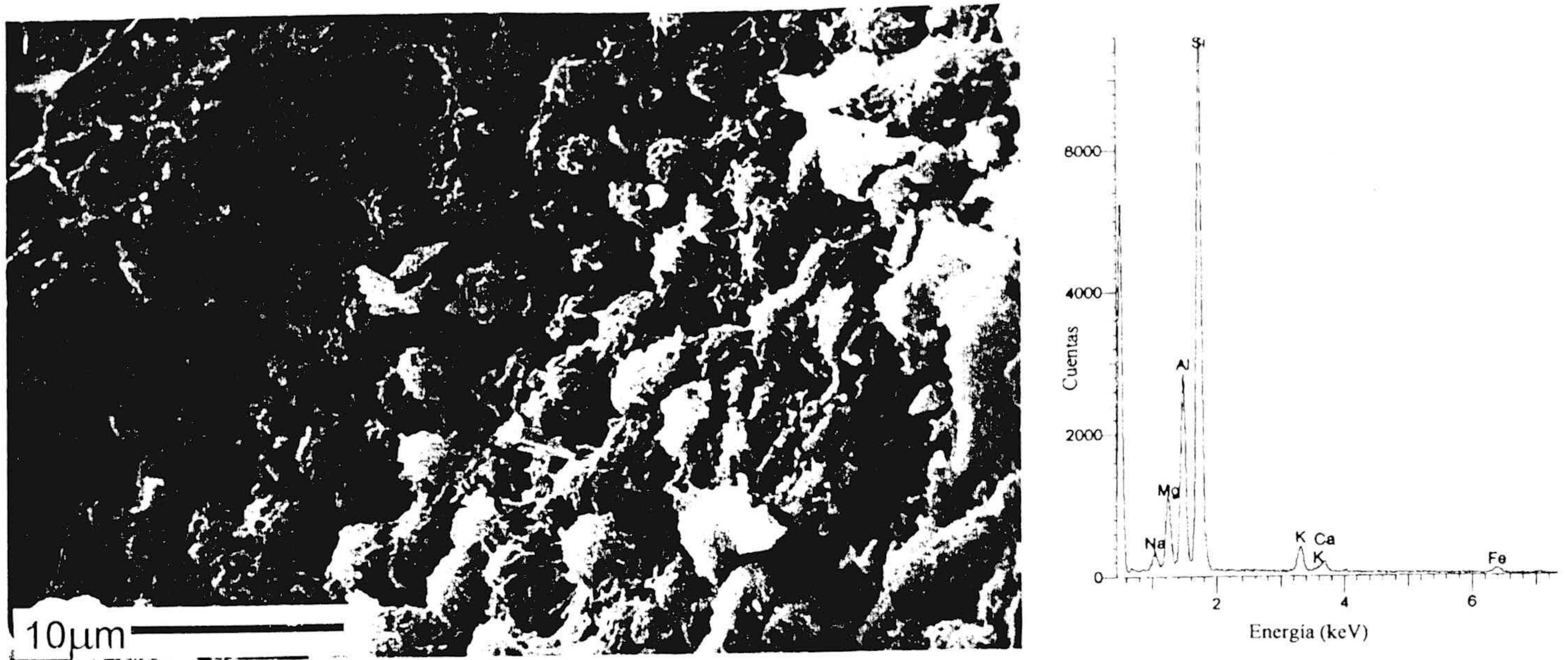


Figura III.31. Imagen de SEM correspondiente a una muestra alterada, donde se observa un importante desarrollo de estructuras globulares de composición esmectítica, las cuales se encuentran recubriendo superficies externas e internas de granos de vidrio.

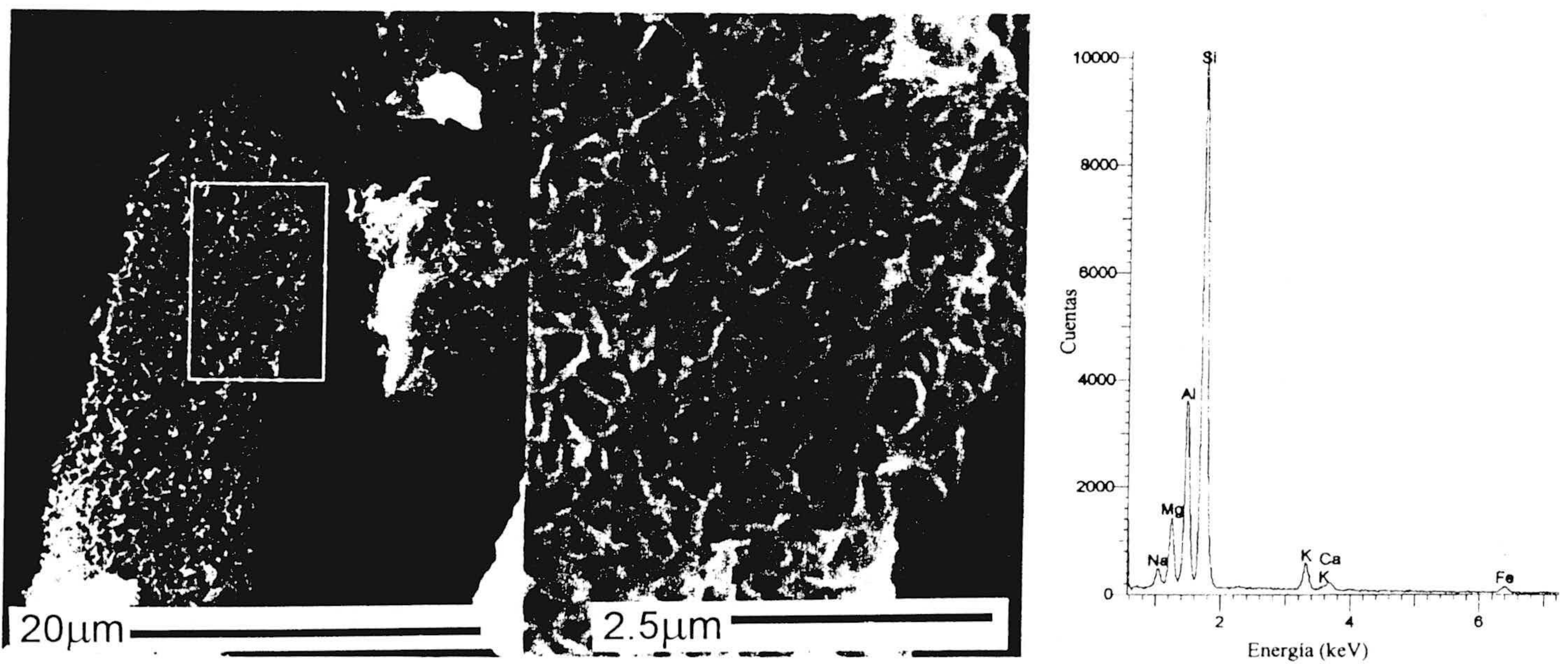


Figura III.32. Imagen de SEM correspondiente a una muestra alterada. Detalle de las estructuras en "nido de abeja" observadas en un grano totalmente alterado pero que conserva su forma relicta de grano de vidrio.

DRX y SEM. La ausencia de figuras de difracción electrónica se debe posiblemente al daño causado por el haz de electrones sobre estas partículas de muy baja cristalinidad. Al igual que en el estudio de SEM, estas partículas son casi inexistentes en T2.

Como en el estudio de SEM-EDS, ha sido posible establecer en los productos de reacción una secuencia de alteración de las partículas, en correlación con el incremento de temperatura y tiempo de reacción. Los granos analizados mediante AEM tienen un amplio rango de contenido de Si. Los granos con ausencia o pequeños signos de alteración tienen alto contenido en Si. Hay muchas partículas con morfología y composición típicamente esmectítica, aunque algunas presentan un exceso de sílice. Las composiciones de aquellas partículas que no mostraron dicho exceso de Si se transformaron en fórmulas estructurales según el procedimiento explicado en el capítulo de *Métodos Experimentales*, y se encuentran recogidas en la Tabla III.2. La ocupación de la capa octaédrica está entre 1,92 y 2,08 (composiciones octaédricas típicas que varía en los siguientes rangos: Al 1,3-1,6; Mg 0,3-0,6; Fe 0,07-0,3, para media celdilla unidad). La carga laminar se encuentra, en la mayoría de los casos, en el rango típico de un interestratificado esmectita-ilita rico en esmectita, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DRX. Sin embargo, algunos valores de carga laminar corresponden a S-I rica en ilita e incluso a ilita. Por otra parte, no fueron detectadas otras fases minerales.

La secuencia de alteración observada es la siguiente:

**Granos de vidrio de aspecto fresco**, generalmente de gran tamaño ( $> 10 \mu\text{m}$ ), similares a los encontrados en la toba de partida y con una amplia variabilidad composicional.

Tabla III.2. Análisis químicos de AEM realizados en las partículas de S-I.

Muestra	T (°C)	tiempo (días)	Na/K	Conc. Total	Si (IV)	Al (IV)	Al (VI)	Fe (VI)	Mg (VI)	Mg interl.	Na interl.	K interl.	Ca interl.	Mg total	Carga total	Carga cambio	Sumao ct.	Carga oct.	Si/Al
48a-7	160	180		d.w.	3,951	0,049	1,701	0,041	0,257	0,033	0,000	0,000	0,120	0,290	0,306	0,306	2,000	0,257	2,26
930-2	160	180	0,01	1	3,941	0,059	1,561	0,125	0,314	0,072	0,000	0,050	0,090	0,386	0,373	0,373	2,000	0,314	2,43
990-2	160	180	100	1	3,985	0,015	1,452	0,153	0,395	0,079	0,000	0,075	0,089	0,474	0,410	0,410	2,000	0,395	2,72
13-5	80	60	0,01	1,01	3,342	0,658	1,979	0,100	0,000	0,067	0,000	0,200	0,043	0,067	0,421	0,421	2,079	-0,238	1,27
990-8	160	180	100	1	3,940	0,060	1,475	0,135	0,390	0,120	0,000	0,099	0,055	0,510	0,450	0,450	2,000	0,390	2,57
48a-6	160	180		d.w.	3,942	0,058	1,542	0,061	0,397	0,026	0,000	0,042	0,180	0,423	0,455	0,455	2,000	0,397	2,46
19-1	80	90	0,01	1,01	3,859	0,141	1,591	0,089	0,320	0,156	0,000	0,018	0,066	0,477	0,462	0,462	2,000	0,320	2,23
13-6	80	60	0,01	1,01	3,477	0,523	1,872	0,145	0,000	0,125	0,000	0,102	0,059	0,125	0,471	0,471	2,017	-0,052	1,45
48a-10	160	180		d.w.	3,960	0,040	1,522	0,043	0,436	0,027	0,000	0,050	0,186	0,462	0,476	0,476	2,000	0,436	2,53
990-5'	160	180	100	1	3,814	0,186	1,581	0,122	0,297	0,136	0,000	0,045	0,083	0,433	0,483	0,483	2,000	0,297	2,16
42ab2	160	360		d.w.	3,975	0,025	1,478	0,059	0,463	0,165	0,000	0,059	0,049	0,628	0,488	0,488	2,000	0,463	2,64
48-9bol	160	90		d.w.	3,907	0,093	1,311	0,285	0,404	0,000	0,000	0,284	0,145	0,365	0,497	0,497	2,000	0,404	2,78
990-6	160	180	100	1	3,852	0,148	1,540	0,106	0,353	0,128	0,000	0,076	0,085	0,482	0,502	0,502	2,000	0,353	2,28
240-2	120	60	1	0,01	3,992	0,008	1,417	0,088	0,495	0,141	0,000	0,045	0,087	0,636	0,502	0,502	2,000	0,495	2,80
42a-1	160	360		d.w.	3,941	0,059	1,465	0,082	0,454	0,097	0,000	0,029	0,145	0,551	0,513	0,513	2,000	0,454	2,59
48a-1	160	180		d.w.	3,847	0,153	1,588	0,038	0,374	0,066	0,000	0,014	0,191	0,440	0,528	0,528	2,000	0,374	2,21
42-7	160	60		d.w.	3,813	0,187	1,547	0,106	0,347	0,165	0,000	0,067	0,068	0,512	0,534	0,534	2,000	0,347	2,20
990-3	160	180	100	1	3,874	0,126	1,275	0,315	0,410	0,134	0,000	0,115	0,076	0,543	0,535	0,535	2,000	0,410	2,77
19-2	80	90	0,01	1,01	3,915	0,085	1,478	0,071	0,451	0,158	0,000	0,060	0,080	0,609	0,537	0,537	2,000	0,451	2,50
48-2	160	90		d.w.	3,976	0,024	1,390	0,084	0,527	0,102	0,000	0,034	0,156	0,628	0,551	0,551	2,000	0,527	2,81
33a-7	120	180	1	0,2	3,940	0,060	1,396	0,106	0,498	0,149	0,000	0,117	0,072	0,647	0,558	0,558	2,000	0,498	2,71
42a-4	160	360		d.w.	3,894	0,106	1,464	0,080	0,456	0,096	0,000	0,035	0,167	0,552	0,561	0,561	2,000	0,456	2,48
570-3	120	90	100	0,01	3,924	0,076	1,311	0,203	0,486	0,161	0,000	0,062	0,088	0,647	0,562	0,562	2,000	0,486	2,83
36-5	120	90		d.w.	3,841	0,159	1,465	0,116	0,419	0,162	0,000	0,035	0,110	0,580	0,578	0,578	2,000	0,419	2,37
48-5bol	160	90		d.w.	3,881	0,119	1,375	0,161	0,463	0,014	0,146	0,182	0,113	0,477	0,582	0,582	2,000	0,463	2,60
41a-2	160	360	100	1,01	3,824	0,176	1,415	0,105	0,479	0,081	0,000	0,138	0,177	0,561	0,655	0,655	2,000	0,479	2,40
570-2	120	90	100	0,01	3,907	0,093	1,308	0,126	0,566	0,114	0,000	0,119	0,156	0,680	0,659	0,659	2,000	0,566	2,79
48-19bol	160	90		d.w.	3,834	0,166	1,236	0,268	0,496	-0,150	0,394	0,251	0,159	0,347	0,662	0,662	2,000	0,496	2,74
36-1	120	90		d.w.	3,799	0,201	1,407	0,103	0,489	0,248	0,000	0,011	0,091	0,738	0,691	0,691	2,000	0,489	2,36
930-3	160	180	0,01	1	3,607	0,393	1,575	0,112	0,313	0,005	0,000	0,499	0,099	0,318	0,707	0,707	2,000	0,313	1,83
930-1	160	180	0,01	1	3,630	0,370	1,510	0,129	0,361	0,102	0,000	0,313	0,107	0,463	0,731	0,731	2,000	0,361	1,93
990-7	160	180	100	1	3,571	0,429	1,543	0,103	0,353	0,203	0,000	0,146	0,115	0,556	0,782	0,782	2,000	0,353	1,81
36-9	120	90		d.w.	3,753	0,247	1,288	0,119	0,593	0,255	0,000	0,021	0,155	0,848	0,840	0,840	2,000	0,593	2,45
10a-4	60	180	10	0,33	3,896	0,104	0,894	0,539	0,480	0,000	0,000	0,355	0,244	0,480	0,844	0,843	1,914	0,739	3,90
48-8bol	160	90		d.w.	3,753	0,247	1,205	0,180	0,615	-0,088	0,617	0,194	0,113	0,527	0,862	0,862	2,000	0,615	2,58
240-1	120	60	1	0,01	3,623	0,377	1,315	0,165	0,520	0,364	0,000	0,021	0,073	0,884	0,896	0,896	2,000	0,520	2,14

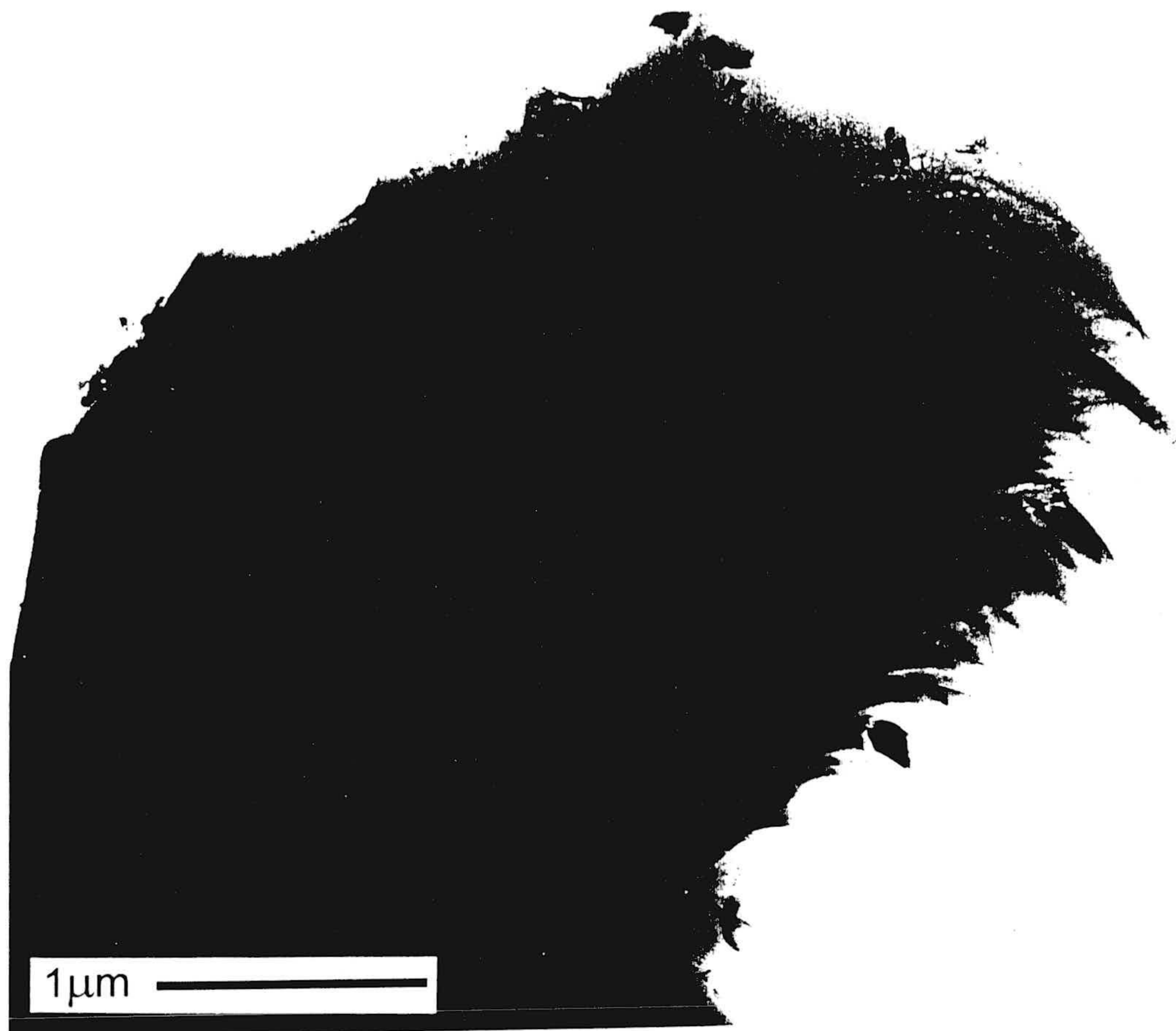


Figura III.33. Imagen de TEM perteneciente a la muestra T1, donde se muestra un grano de vidrio de aspecto fresco.



Figura III.34. Imagen de TEM perteneciente a la muestra T1, mostrando una partícula de morfología y quimismo esmectítico. Esta partícula probablemente corresponde a la esmectita deshidroxilada.

Este tipo de granos es muy abundante en los productos correspondientes a cortos tiempos y bajas temperaturas de reacción.

**Granos de vidrio con bordes alterados a morfologías filamentosas típicamente esmectíticas** (figura III.35). Se trata de granos de tamaño variable (1-10  $\mu\text{m}$ ), aunque también se ven afectados granos de mayor tamaño (10 $\mu\text{m}$ ). Estos granos se hacen más frecuentes en los productos de largos tiempos de alteración, aunque están presentes desde 60 días de reacción. El análisis químico de los bordes alterados muestra una composición compatible con S-I rico en esmectita. Algunos de estos bordes alterados (para tiempos de alteración entre 90 y 360 días) presentan figuras de difracción electrónica consistente en aros concéntricos formados por la rotación de las reflexiones  $hk$ , como es típico de la estructura turbostrática de la esmectita. También es frecuente encontrar granos de vidrio en los cuales los bordes presentan un incipiente estado de alteración, aunque su quimismo y morfología no llega a asemejarse a la de S-I (figura III.36). Sin embargo, se muestran una heterogeneidad química desde el centro del grano, con alto contenido en sílice, al borde con valores de sílice mucho más cercanos a los de un interestratificado S-I.

**Estructuras en forma de esferas.** En algunos casos, y se observaron morfologías que semejaban fragmentos de estructuras circulares. Se encontraban generalmente en muestras de tiempos de reacción medios (90-180 días). Sólo en una ocasión se observó un grano individual con forma de esfera casi perfecta, de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de diámetro (figura III.37). Su gran contraste y su aspecto hacía suponer que se trataba de un grano de vidrio de morfología curiosa, sin embargo, se realizaron varios análisis en distintos puntos de

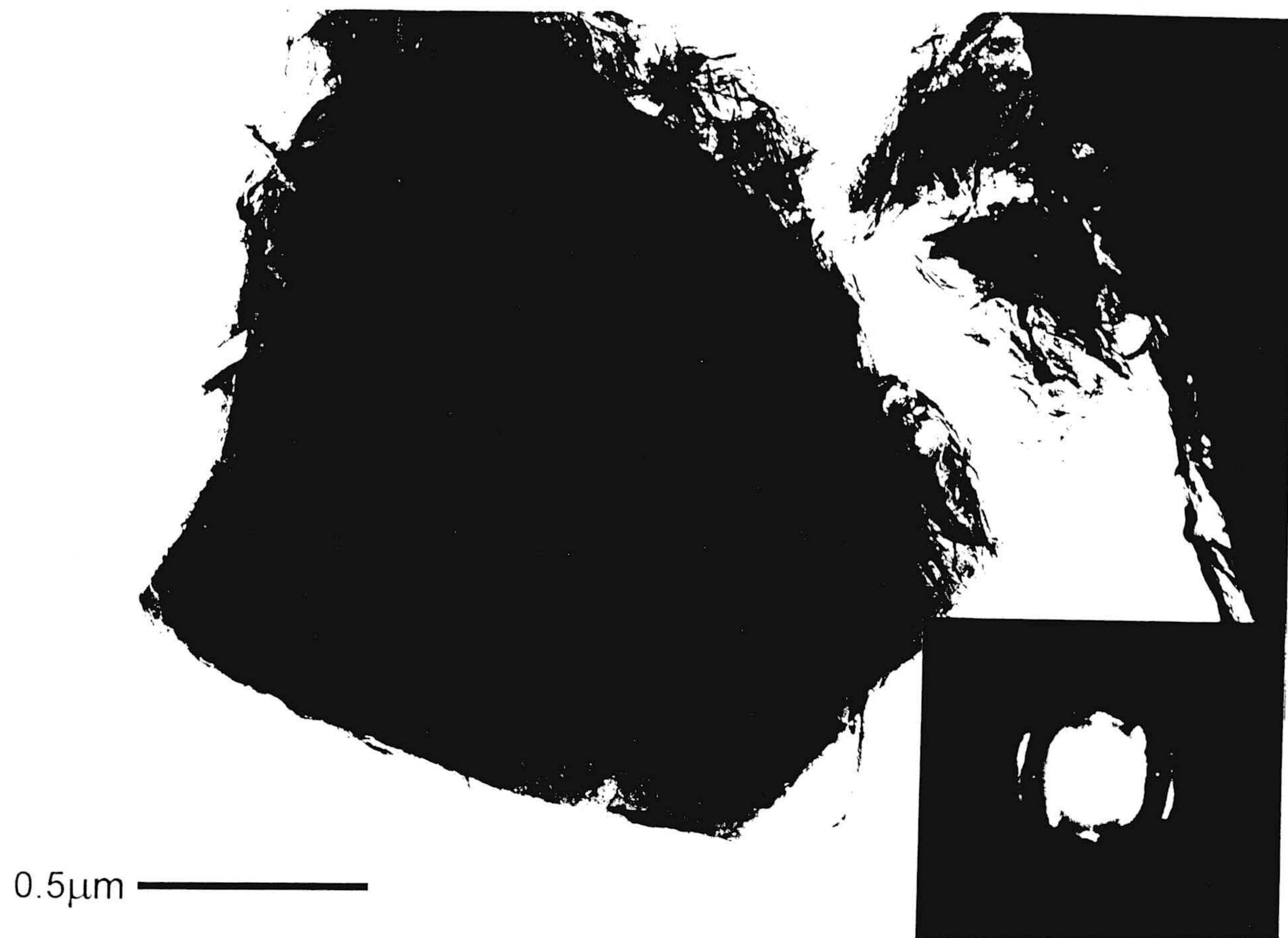


Figura III.35. Imagen de TEM de una muestra alterada donde se observa un grano con quimismo de vidrio en el centro del mismo, parcialmente alterado en los bordes a S-I, como muestran los análisis AEM, así como la figura de difracción.



Figura III.36. Imagen de TEM de una muestra alterada. Grano con morfología de esfera de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  de diámetro. Los análisis de AEM mostraban quimismo de S-I.



su superficie, y, aún teniendo en cuenta que debido al grosor del grano los análisis habían sufrido mucha absorción, el quimismo no dejaba lugar a dudas que correspondía a un interestratificado S-I rico en esmectita. Los análisis corresponden a las siglas 48-5bol, 48-8bol, 48-9bol y 49-19bol, de la Tabla III.2. Este quimismo podría estar debido a que la partícula siendo vidrio, tenga en su superficie multitud de pequeñas partículas de S-I adheridas, sin embargo también puede ocurrir que sean escamas de S-I que se estén formado en la propia superficie del grano de vidrio, lo que explicaría la similitud entre los distintos análisis químicos realizados en zonas al azar de la superficie del grano.

***Partículas con forma de grano de vidrio, cuya textura y contraste internos indican un avanzado estado de alteración.*** Estas partículas han sido completa o casi completamente alteradas a S-I rico en esmectita, como indica el análisis químico, y en muchos casos, mantienen su forma externa original granos de vidrio. Estas partículas presentan, en numerosos casos, figuras de difracción de electrones bien definidas, aunque en ocasiones ha sido rápidamente destruidas por el haz de electrones incidente. Esto indica que estos granos poseen un rango de cristalinidades que abarca desde incipiente hasta avanzada. La figura III.38 corresponde a un grano que posee la forma externa relicta del grano de vidrio precursor y no presenta figura de difracción. La figura III.39 corresponde a otro grano que, si bien no ha preservado la forma original externa tan bien como el anterior ejemplo, es posible todavía adivinarla. En este caso el grano posee una figura difracción de electrones muy bien definida. Las fórmulas estructurales de las partículas de las figuras III.38 y III.39, corresponden a las siglas 990-3 y 42a-4 de la Tabla III.2, respectivamente.

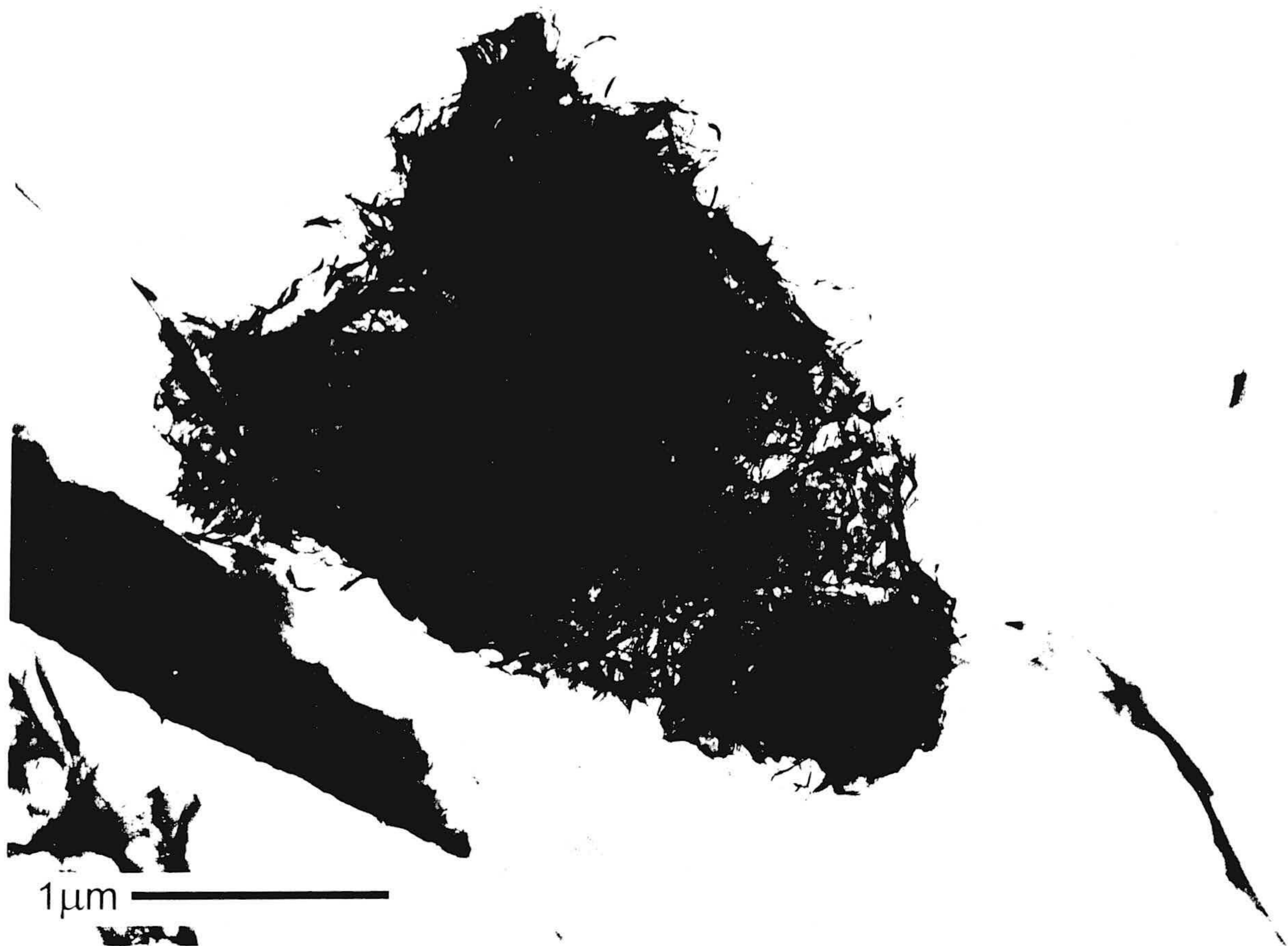


Figura III.37. Imagen de TEM de una muestra alterada. Grano formado por filamentos de S-I, pero preservando la morfología original de grano de vidrio.

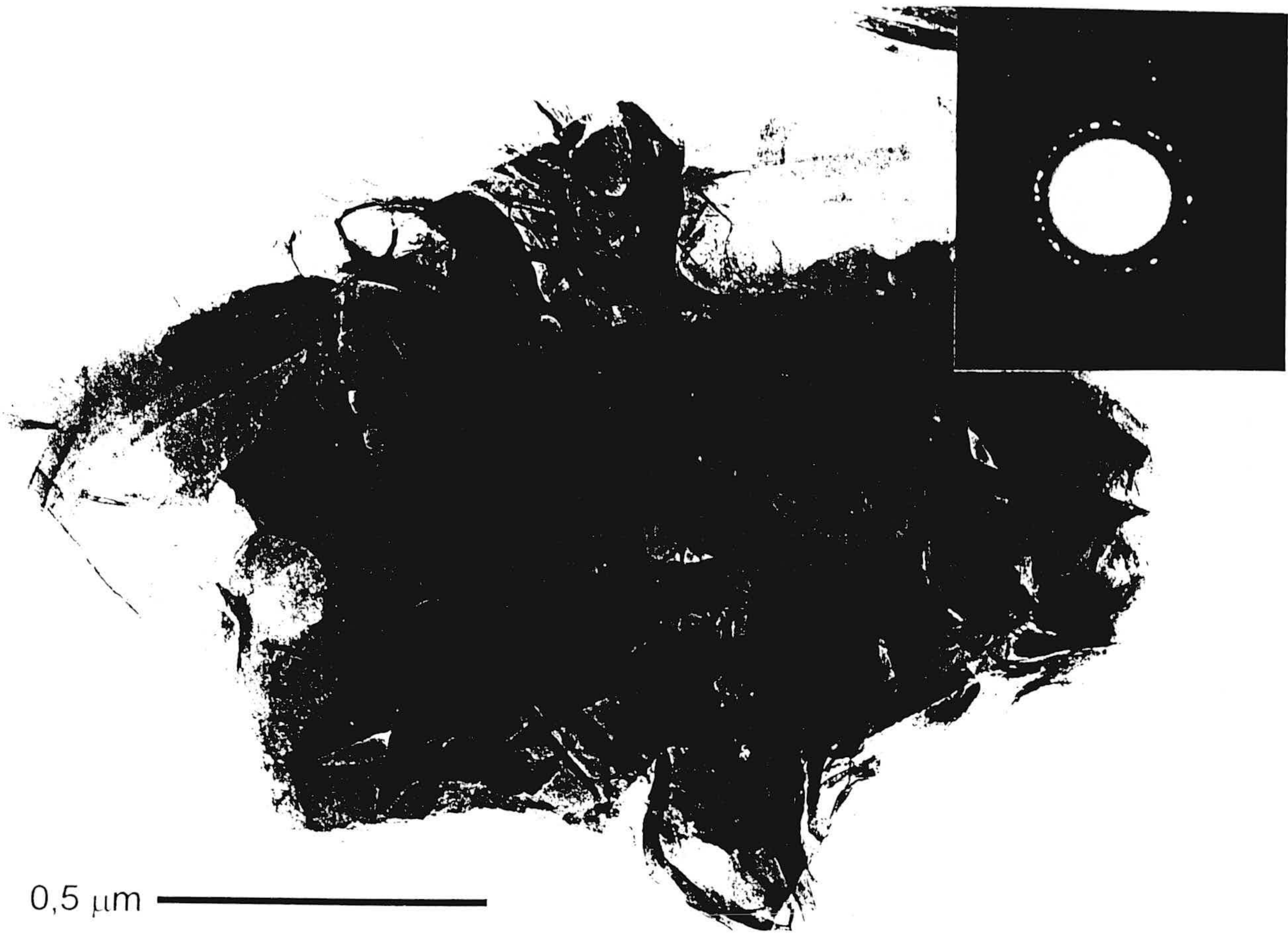


Figura III.38. Imagen de TEM de una muestra alterada. Grano originariamente de vidrio que preserva su morfología, alterado a S-I como lo demuestran los análisis de AEM y la figura de difracción.

**Estructuras laminares con un tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$**  (figura III.40). Estas partículas con aspecto de finísimas láminas se han encontrado en los productos alterados a las temperaturas más altas (120-160°C), más largos tiempos de reacción (180-360 días) y, especialmente, con agua desionizada. Su composición química corresponde a la de S-I rico en esmectita y todas ellas presentan un buen desarrollo de figuras de difracción de electrones típicas de esmectita, con aros de reflexiones hk. La partícula presentada en la figura III.40 muestra que está formada a partir de delicados filamentos. Su fórmula estructural corresponde a la sigla 48a-7 de la Tabla III.2.

#### **2.4.2.1 HRTEM**

Mediante alta resolución se ha pretendido estudiar la estructura y alteración del vidrio a la escala más pequeña que actualmente es posible, con el fin de discernir los cambios que éste sufre desde las primeras etapas de su alteración. El estudio se ha centrado en partículas de tamaño  $< 0,5 \mu\text{m}$  de los productos de reacción (ver *Métodos Experimentales*), y en concreto, en los granos de vidrio de aspecto alterado. Los análisis se han realizado en los bordes de grano, así como en partículas con aspecto de esmectita, independientemente de su quimismo. En muchos casos no se encontró indicio alguno de laminaciones, en otros, la propia morfología de las partículas dificultaba su orientación para poder realizar el análisis, y en numerosas ocasiones, las laminaciones observadas eran tan débiles que el propio haz de electrones destruía la estructura.



0.2 $\mu$ m 

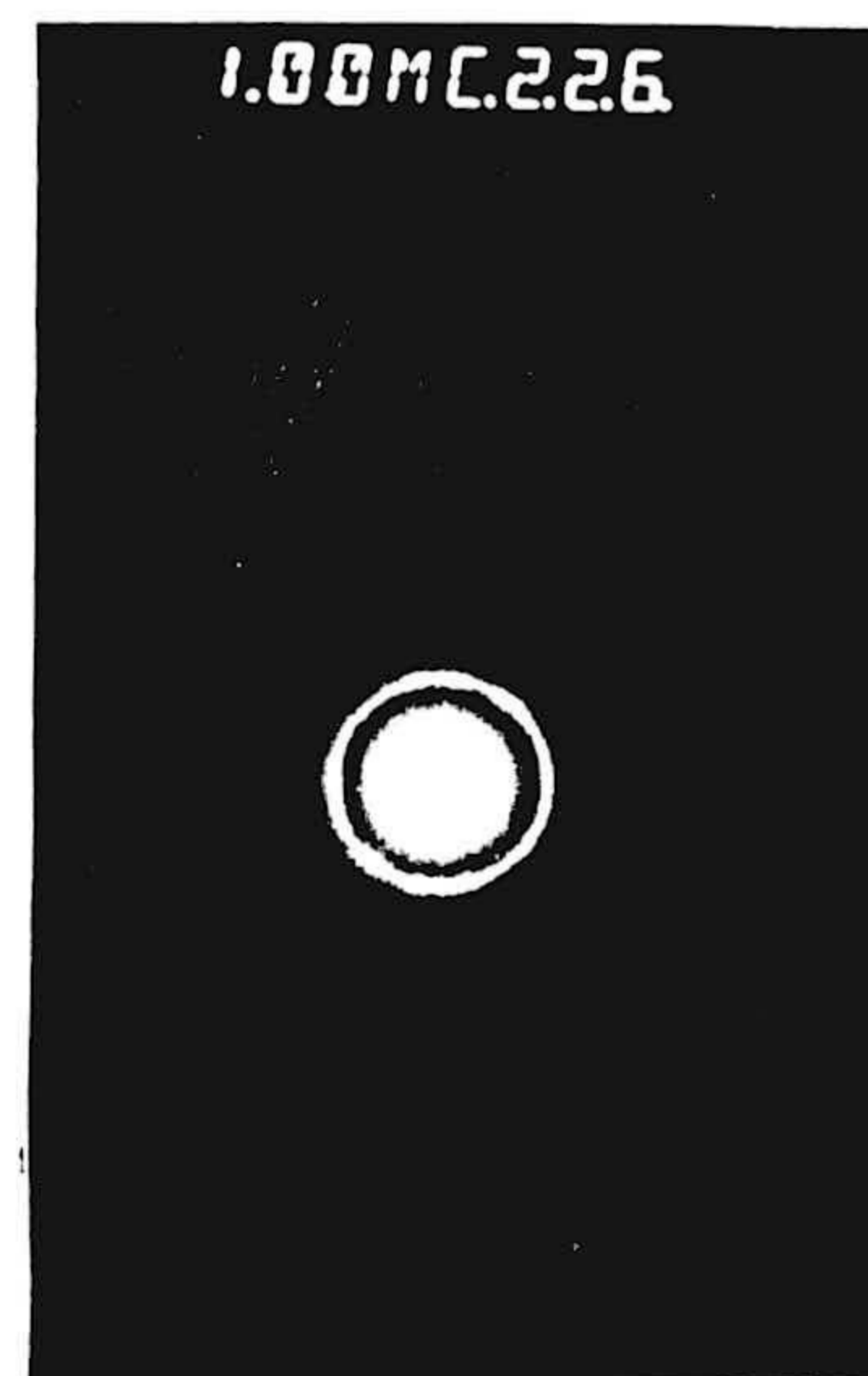


Figura III.39. Imagen de TEM de una fina partícula de S-I, con su correspondiente figura de difracción.

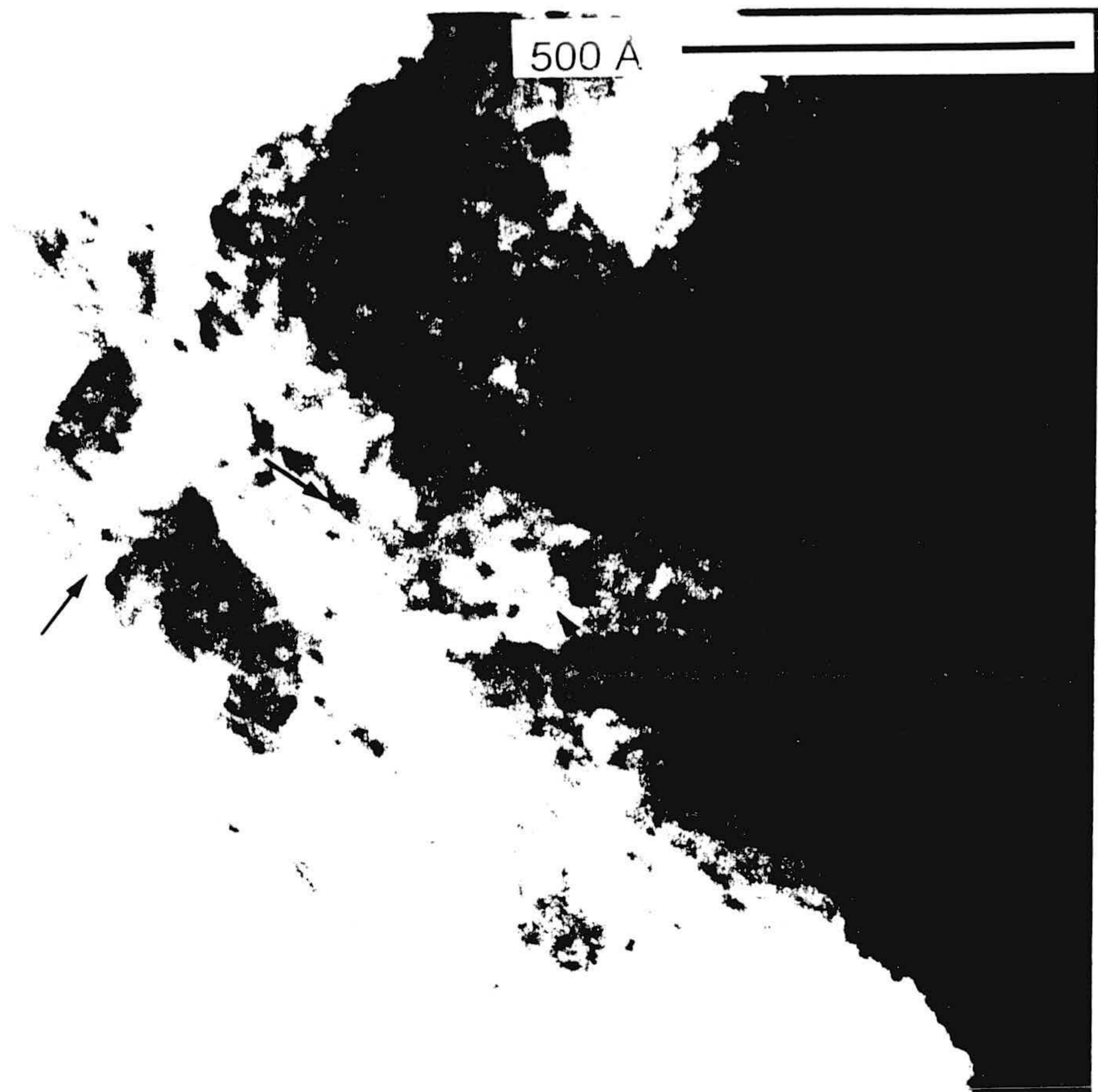


Figura III.40. Imagen de HTEM realizada en un grano de vidrio de una muestra alterada, donde se observan regiones donde aparecen débiles ordenaciones lineares, de espaciados de 5,5 y 5,7 Å. Las zonas más evidentes están señaladas mediante flechas.

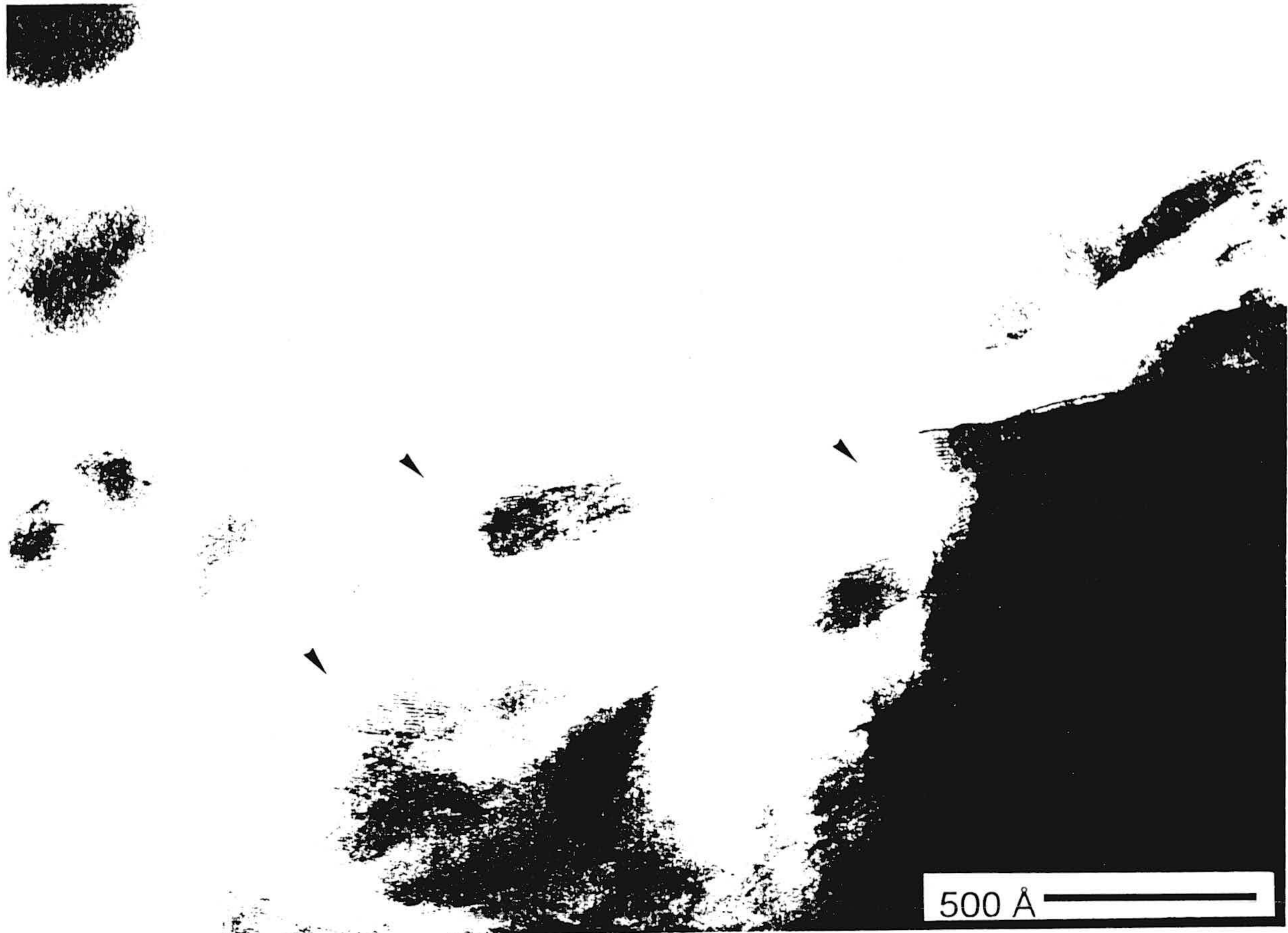


Figura III.41. Imagen de HTEM realizada en el borde de una partícula de vidrio de una muestra alterada, mostrando numerosas regiones con espaciados de 10 Å (señaladas mediante flechas) típicas de S-I.

Los escasos resultados que se han podido obtener muestran que en matrices totalmente vítreas, se han observado indicios de pequeñas reorganizaciones de dos o tres láminas de espaciados siempre inferiores a  $10 \text{ \AA}$ , aunque ha sido imposible determinarlo con exactitud pues las estructuras desaparecían inmediatamente a la incidencia del el haz de electrones. Existen análisis realizados en bordes de granos de vidrio, que presentan morfologías más cercanas a la esmectita, aunque con el quimismo propio del vidrio. Estos análisis indican que hay laminaciones de aspecto poco nítido, con espaciados interlaminares en torno a  $5,5\text{-}5,7 \text{ \AA}$  (figura III.41). Los análisis de alta resolución más numerosos corresponden, a partículas esmectíticas en forma y quimismo, que presenta frecuentes laminaciones de aspecto claro y con espaciados de  $10 \text{ \AA}$ , típicos de estas estructuras (figura III.42).



## **IV. DISCUSIÓN**

Se ha estimado oportuno mostrar algunas figuras en este capítulo en lugar de hacerlo en *Resultados Experimentales* debido a su estrecha vinculación en el desarrollo y comprensión de la *Discusión*.

### 1.1 Intercambio Catiónico

Durante la reacción entre sólido-solución, pueden producirse diferentes procesos tales como la disolución del sólido, intercambio catiónico y precipitación a partir de la solución. Todos estos procesos quedan reflejados en el balance catiónico.

Diversos autores han descrito que el intercambio catiónico se produce de forma importante durante la alteración hidrotermal de distintos tipos de vidrio volcánico (Cerling *et al.*, 1985; Shiraki e Iiyama, 1990; Ghiara *et al.*, 1993; de' Genaro *et al.*, 1999). En este caso concreto, los cationes de cambio que intervienen en la reacción son Na, K, Ca, Mg. Debido a las características de estos experimentos, las concentraciones de Na y K en las soluciones finales dependen principalmente de su concentración inicial en las soluciones de partida. Sin embargo, las concentraciones finales pueden variar con la presencia de Ca y Mg por efecto de la disolución de la toba y del intercambio catiónico con el sólido. Con el fin de obtener información acerca de los procesos de disolución e intercambio ocurridos en el sistema, se ha realizado la suma de los incrementos netos de las concentraciones de los cationes en solución Na, K, Ca, y Mg. Así, la suma de los incrementos netos es:

$$\Delta\Sigma\text{Cationes} = \Delta\text{Na} + \Delta\text{K} + \text{Ca}_{\text{final}} + \text{Mg}_{\text{final}}$$

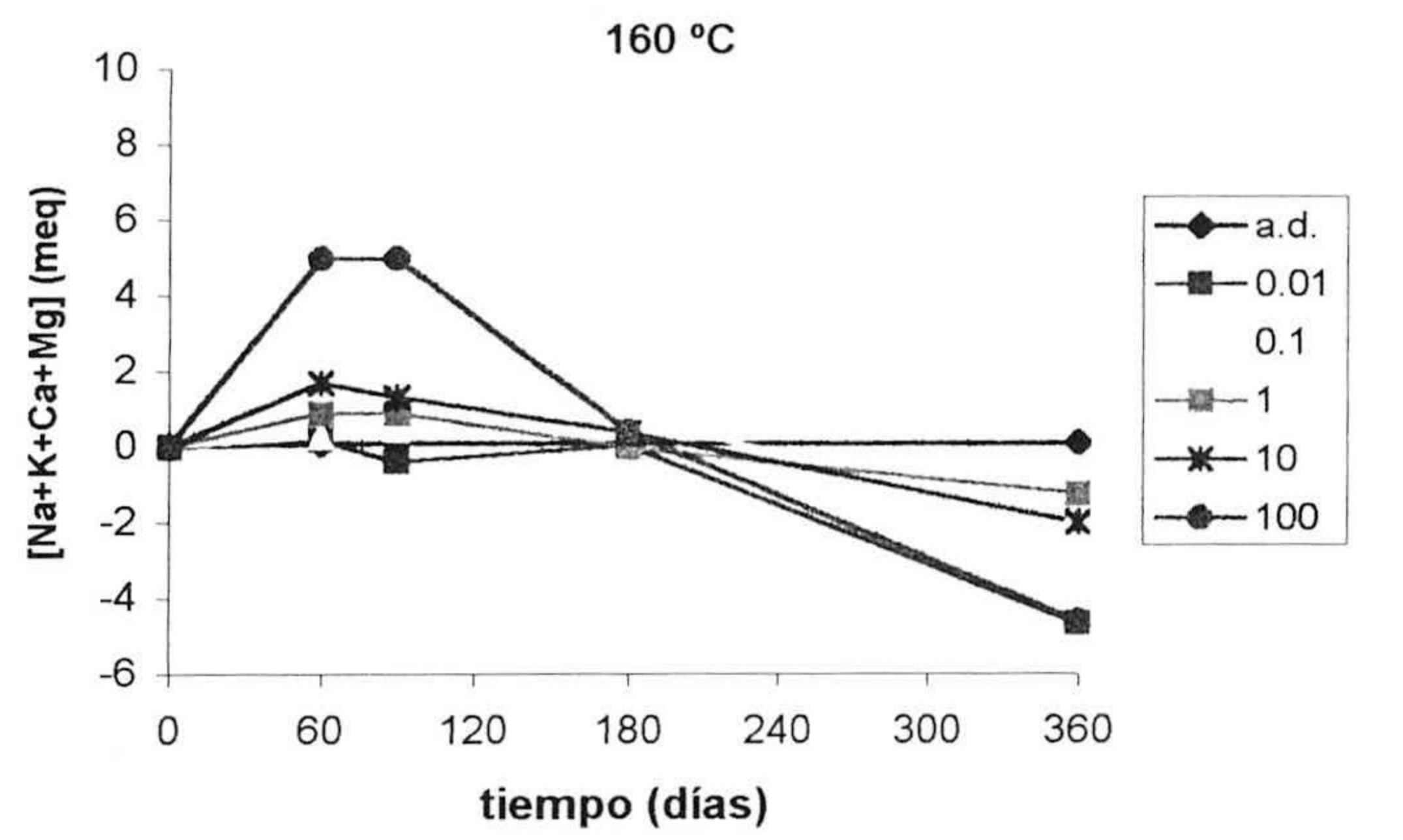
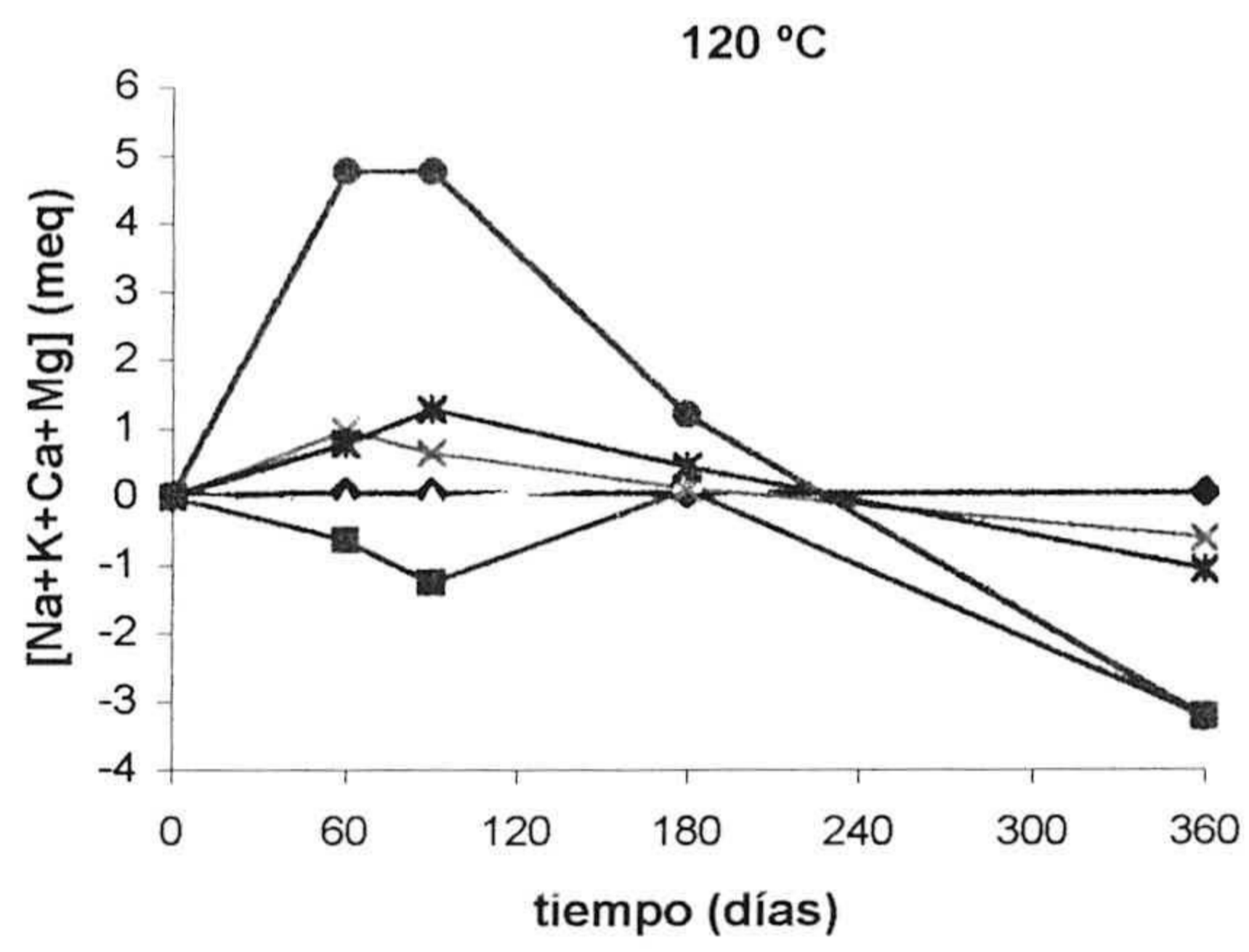
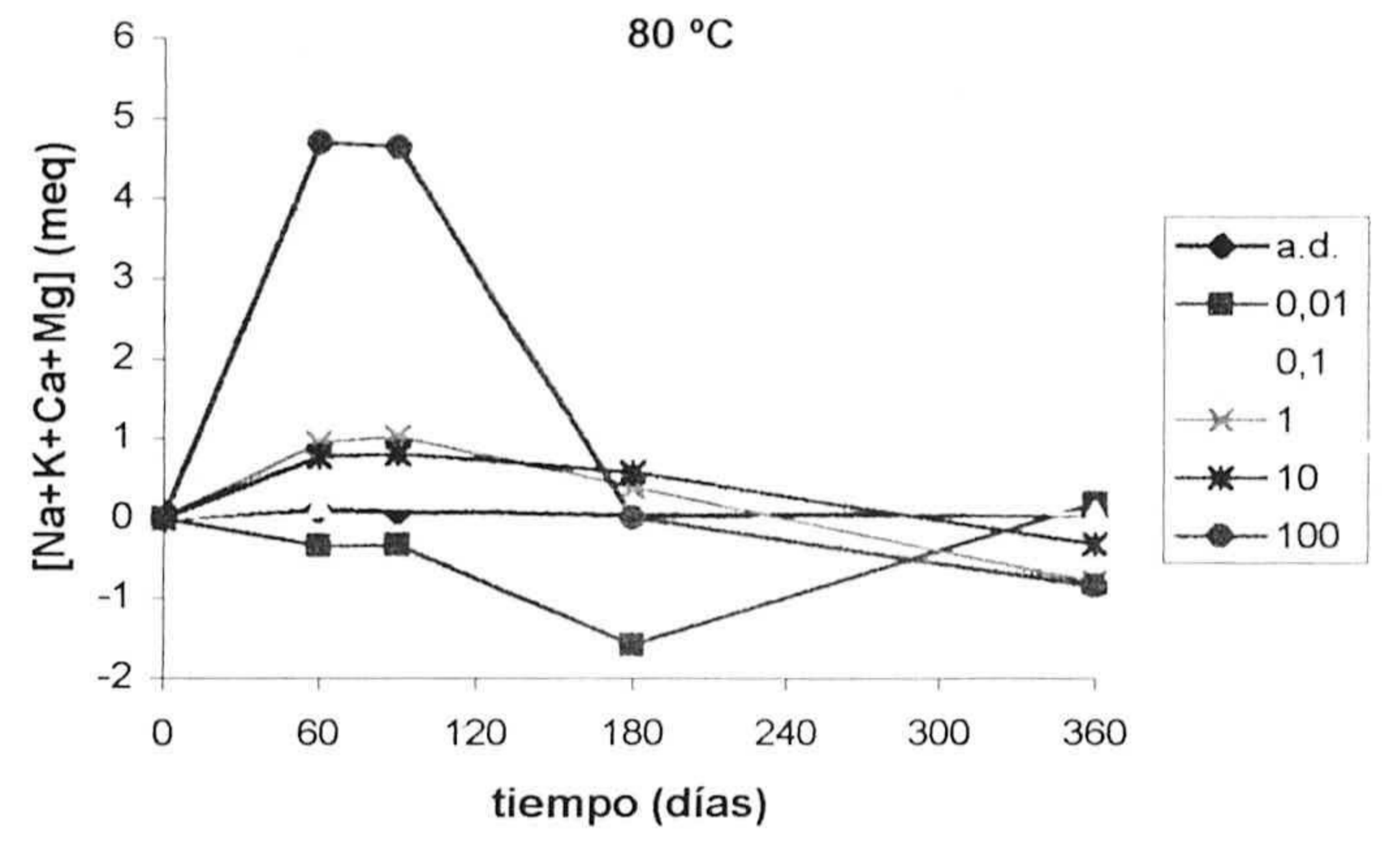
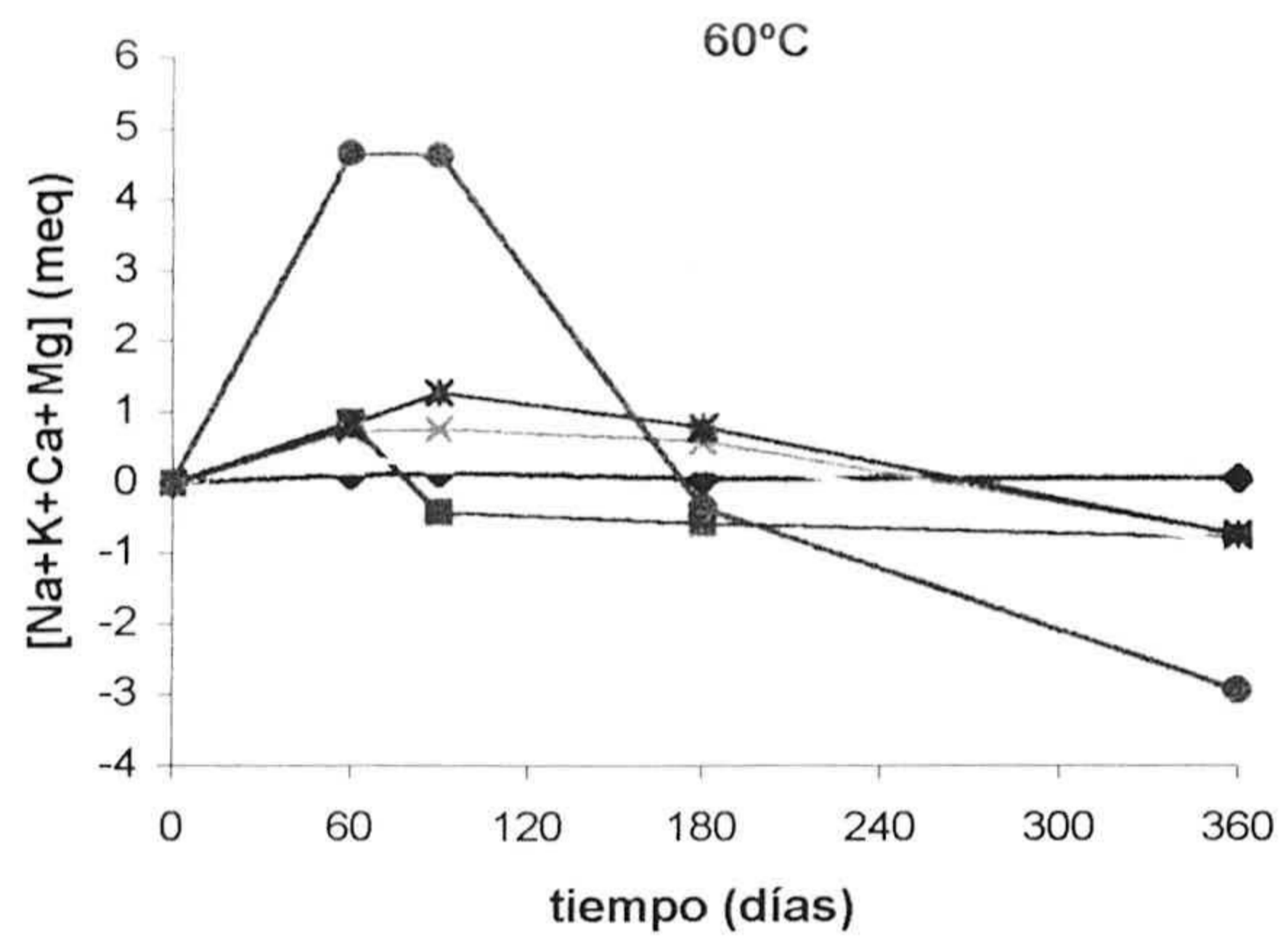
donde las concentraciones se han expresado en miliequivalentes totales. La concentración de Ca y Mg en la solución inicial es cero.

Figuras IV.1a y IV.1b muestran el incremento neto de la suma de cationes ( $\Delta\Sigma\text{Cat}$ ) con respecto al tiempo de reacción, para todas las temperaturas y soluciones de alteración, y para los *experimentos 1 y 2* respectivamente. En la Tabla 13 del Apéndice se encuentran recogidos todos sus valores.

Al tratarse de valores netos, los valores positivos de  $\Delta\Sigma\text{Cat}$  indican paso de los cationes a la disolución, y los negativos retención de los cationes por el sólido. Disolución del vidrio y precipitación de nuevas fases podrían relacionarse por tanto, con valores de  $\Delta\Sigma\text{Cat}$  positivos y negativos, respectivamente. Los valores de  $\Delta\Sigma\text{Cat}$  próximos a cero indican que no ha habido pérdida o ganancia neta de cationes por parte del sólido, lo que quiere decir que sólo se produce un intercambio catiónico. De esta forma, es posible observar la forma en que actúan los procesos de disolución e intercambio entre la toba y la solución a lo largo del tiempo.

En ambas figuras se observa que en valor absoluto,  $\Delta\Sigma\text{Cat}$  es siempre menor de 5 meq. Esto sugiere que el principal proceso que controla la concentración de los iones Na, K, Ca y Mg en solución es el intercambio catiónico. El valor de  $\Delta\Sigma\text{Cat}$  se separa de cero en las soluciones que presentan las mayores concentraciones iónicas iniciales (1M),

**a**



b

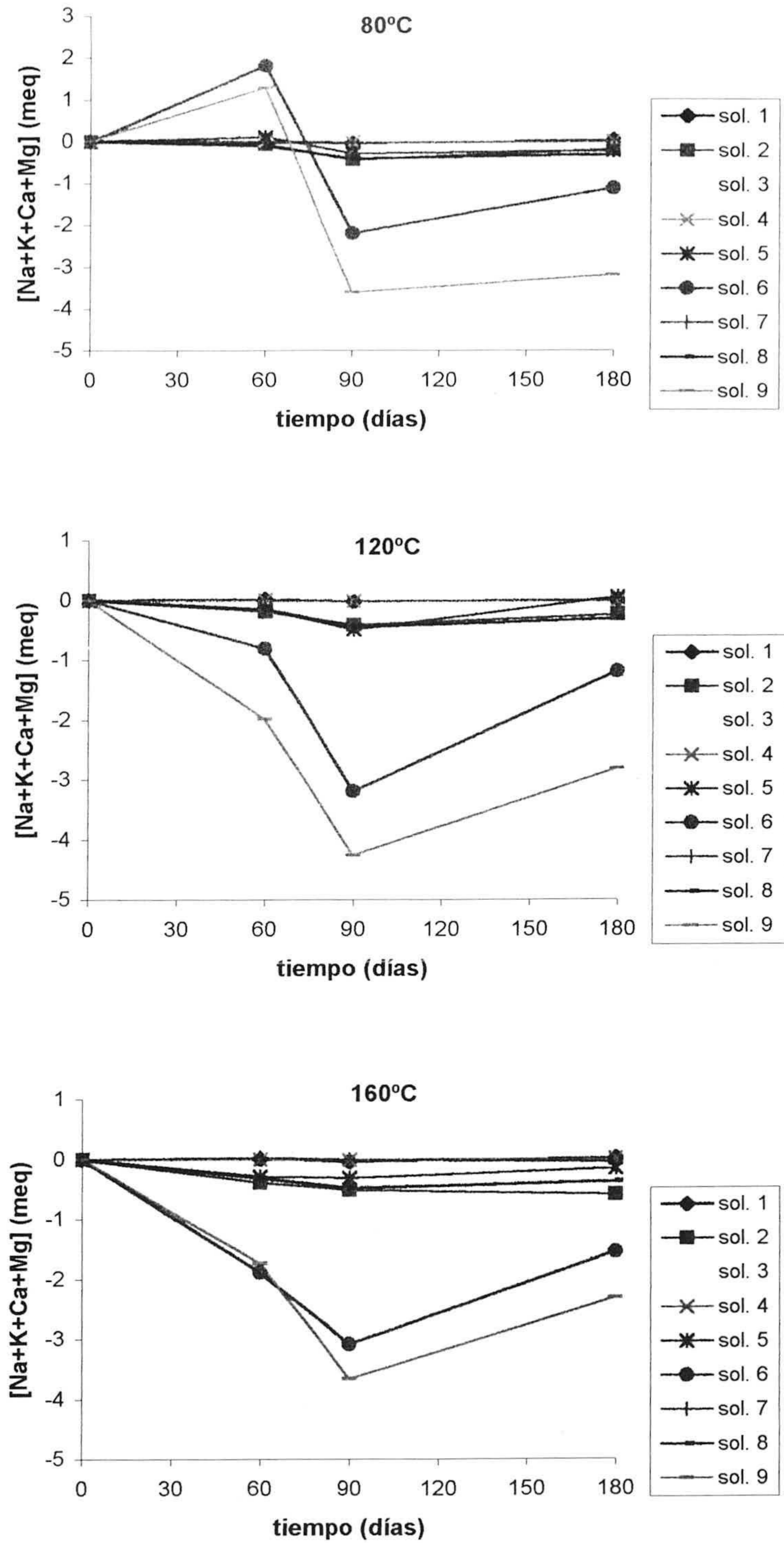


Figura IV.1. Suma de las diferencias de contenidos de Na, K, Ca y Mg en solución antes y después de la reacción con respecto al tiempo. La suma de diferencias se ha calculado:  $(Na_f - K_i) + (K_f - K_i) + Ca_f + Mg_f$ . Los subíndices i y f indican contenidos en las soluciones iniciales y finales respectivamente. Las distintas curvas representan las diferentes razones de Na/K y concentraciones salinas utilizadas. (a) experimento 1 y (b) experimento 2.

independientemente de la razón Na/K. Para las concentraciones totales iniciales poco salinas (0,01; 0,1; 0,2 y 0,33 M) y agua desionizada, los valores de  $\Delta\Sigma\text{Cat}$  sufren pocas oscilaciones manteniéndose en torno a cero a lo largo del tiempo de reacción.

En muchos casos, el valor de  $\Delta\Sigma\text{Cat}$  para las soluciones más salinas, es superior a cero para tiempos cortos de reacción y presenta valores negativos para tiempos largos. Este comportamiento no puede relacionarse directamente con procesos de disolución y precipitación, ya que no se correlaciona con el patrón que sigue la sílice en solución. La contribución de Ca+Mg en  $\Delta\Sigma\text{Cat}$ , nunca supera el 5%, lo que hace que el factor dominante en el  $\Delta\Sigma\text{Cat}$  sea la concentración salina inicial de Na y K.

## 1.2 pH

El comportamiento del pH en las soluciones a lo largo de los experimentos (figuras III.1 y 2) podría ser explicado por dos factores. El primero sería la **disolución del vidrio**. Las figuras III.3 y III.4 muestran que el Si es liberado en la solución, incrementando su concentración de forma similar a como lo hace el pH. Sin embargo, en este caso, el efecto del incremento del pH durante la disolución del vidrio estaría producido por una liberación de cationes alcalinos y alcalino-térreos, ya que se mostró que eran éstos los principales cationes liberados o retenidos siguiendo procesos de intercambio catiónico y que sus concentraciones totales en solución (suma de las concentraciones de varios cationes) eran siempre similares (figura IV.1). Este proceso de intercambio catiónico entre vidrio y solución, no tiene necesariamente que conllevar un incremento de pH en el sistema. Por lo tanto, la

disolución del vidrio no parece ser la causa que explique el comportamiento del pH. La reacción que se produce sería del tipo:



La segunda causa podría ser el **intercambio de protones** del vidrio por cationes provenientes de la solución, lo que disminuiría la concentración de protones en solución, con el consiguiente incremento de pH. Este tipo de intercambios ha sido previamente documentado en alteraciones experimentales de vidrio volcánico rico en sílice (Cerling *et al.*, 1985), en obsidianas (Magonthier *et al.*, 1992) y en vidrios basálticos (Ghiara *et al.*, 1993). Este intercambio podría producir el observado incremento de pH sin modificación apreciable de la concentración de Na, K, Ca y Mg en solución, como también se ha observado. El hecho es que, en general, el pH se incrementa con la disminución de la concentración salina en solución, lo que apoya el proceso de intercambio protón-catión ya que en soluciones con alta concentración de Na y K se establecería una competencia entre ellos y los protones por el intercambio de posiciones en el vidrio, produciéndose parte de intercambio catiónico entre vidrio y solución en detrimento de la salida de protones de la solución. La reacción propuesta sería la siguiente:



Como se ha observado mediante DRX y FTIR, las muestras que presentan la mayor formación de S-I corresponden a las muestras que han sido tratadas con soluciones que

presentan altos valores de pH 8-9,. Es decir, la formación de S-I en este sistema está directamente relacionada con la presencia de soluciones de baja salinidad y especialmente, con agua desionizada.

### 1.3 FTIR

Se ha explicado detalladamente en el capítulo de *Resultados Experimentales* como fueron determinados los contenidos de S-I mediante FTIR. La figura IV.2 muestra la relación existente entre los contenidos en S-I de los productos, con respecto al tiempo de reacción. Los puntos representados corresponden a muestras tratadas con diferentes condiciones de temperatura, tiempo, razón Na/K y concentración salina para el *experimento 1*, ya que en los productos del *experimento 2* no se detectó formación de S-I mediante FTIR, indicando que su presencia es inferior a 2% en peso del producto total. Como se observa en la figura IV.2 los contenidos de S-I formados en el *experimento 1* se encuentran entre 2 y 30%. Los puntos de color rojo, representan muestras tratadas con agua desionizada a 160°C. Éstas presentan el mayor contenido en S-I de su serie, que se ve incrementado de forma lineal con el tiempo de reacción. Los otros productos, representados por puntos azules, presentan contenidos de S-I menores (2-8%) que no muestran una dependencia aparente con respecto a las condiciones de reacción.



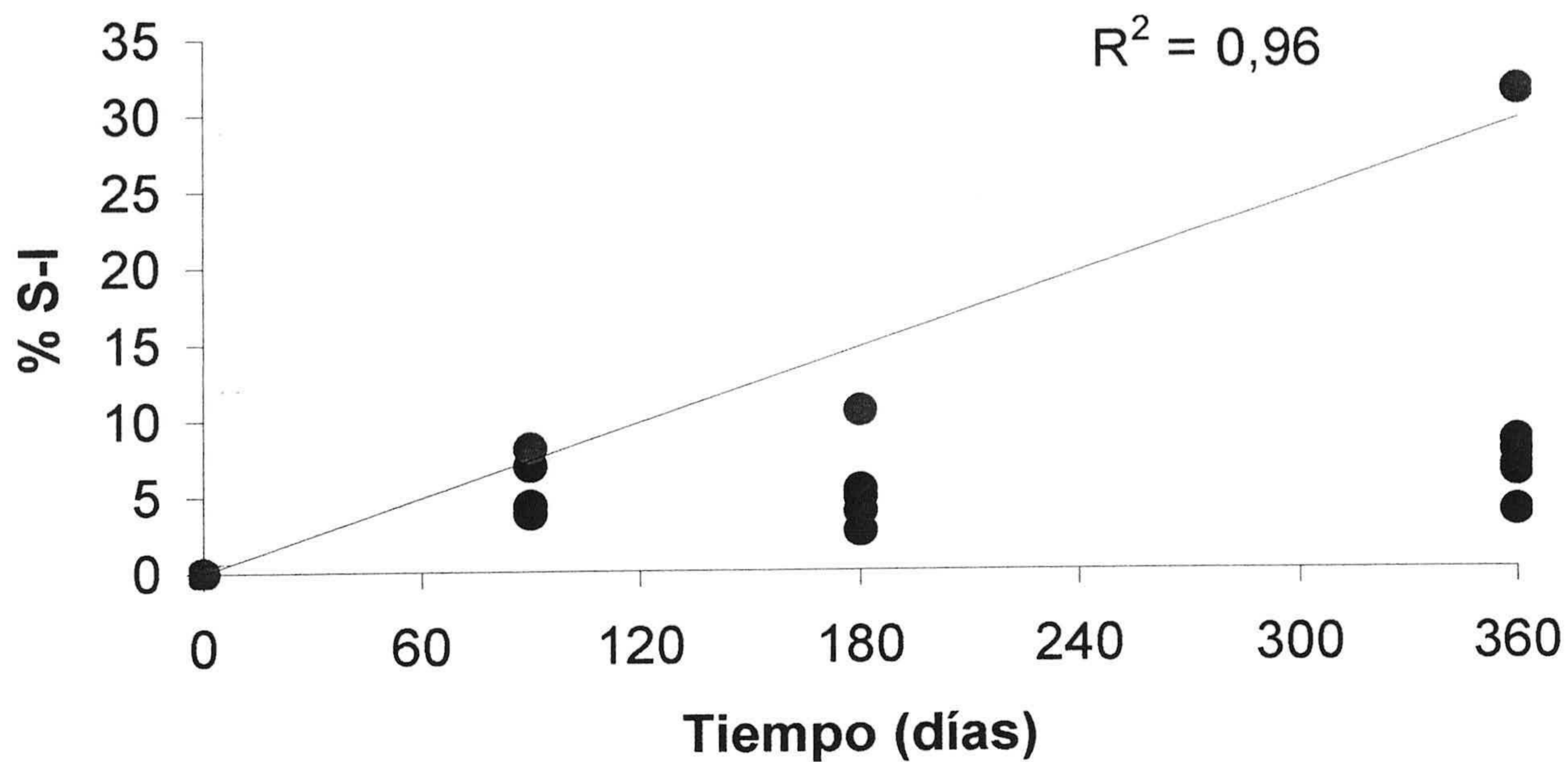
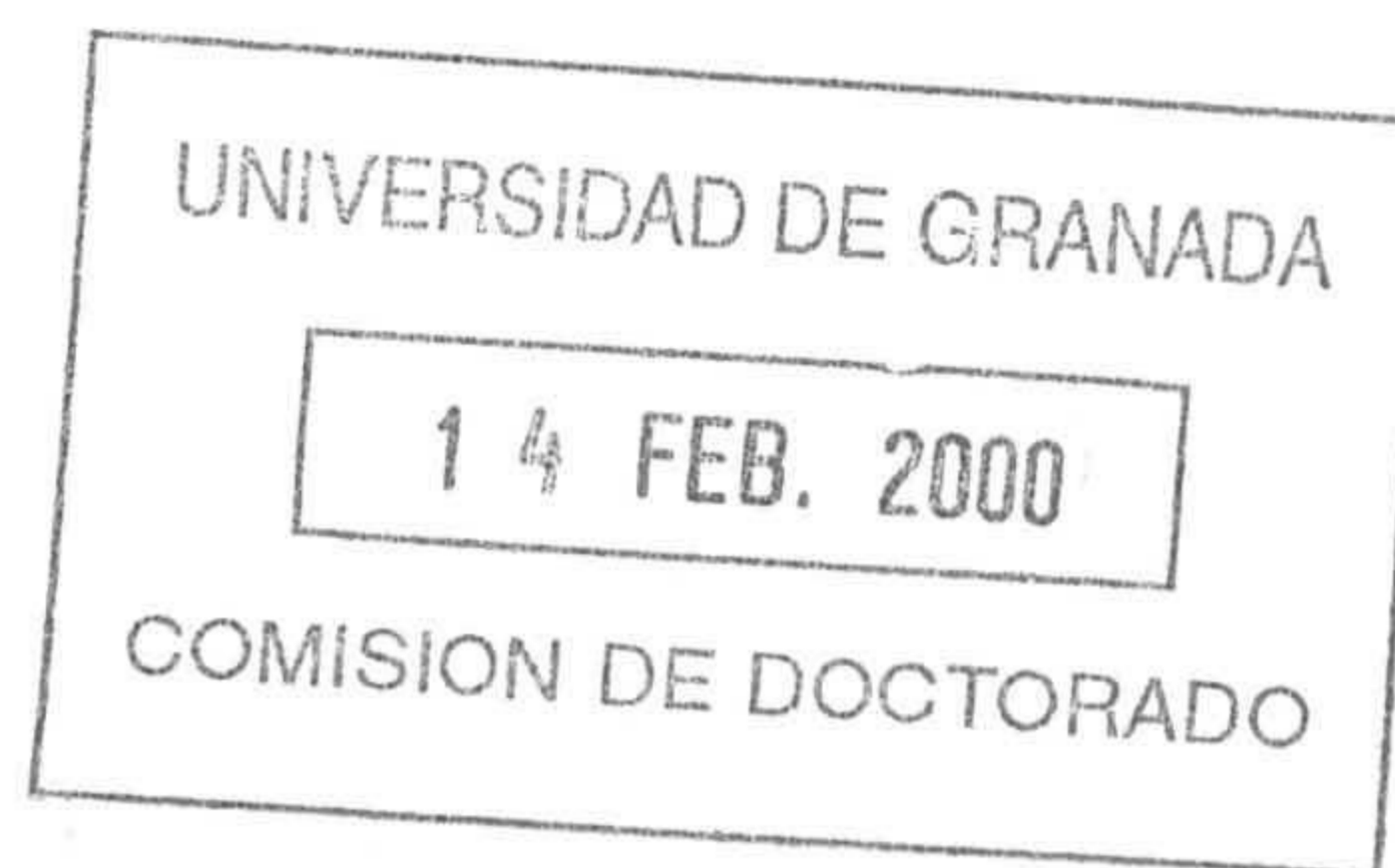


Figura IV.2. Representación del contenido de S-I formado en las muestras, medido mediante FTIR. En algunas muestras el contenido de S-I se encuentra por debajo del límite de detección del método. Los puntos corresponden a distintas condiciones de temperatura, razón Na/K y concentración salina. Los puntos representados como círculos corresponden a muestras tratadas con agua desionizada a 160°C.



#### 1.4 Análisis de AEM

Las observaciones de TEM junto con los análisis de AEM realizados en los productos fueron decisivas para el estudio de las partículas neoformadas. Mediante AEM se han realizado numerosos análisis químicos de partículas que presentaban diferentes estados de alteración, como indicaba también su morfología, y cuyo rango abarca desde vidrio no alterado a finas láminas de S-I. Los análisis de todos los productos han sido realizados para diferentes condiciones de temperatura, tiempo, tipo de solución y tamaño inicial de partícula.

La figura IV.3 muestra la relación entre el contenido de Si y Mg para T1, T2 y sus productos. Los contenidos de Si y Mg han sido representados sobre la base de media fórmula unidad de esmectita, y solo se ha representado el Mg octaédrico. Este procedimiento no tiene sentido para las partículas de vidrio, sin embargo, permite discriminar dichas partículas de las de S-I. De esta forma, las partículas de S-I muestran contenidos en Si iguales o menor de cuatro (representados por círculos), mientras que contenidos de Si mayores de cuatro corresponden a partículas de vidrio (representados por diamantes). La ventaja que supone representar el Mg octaédrico en lugar del Mg total, es la obtención de información a cerca del contenido de Mg estructural, evitando la intervención del Mg interlamina. En el caso de las partículas de vidrio, se ha representado el Mg total. Los diamantes de la figura IV.3 representan tanto las partículas de vidrio no alterado (T1 y T2), como granos en proceso de alteración presentes en los productos. Los puntos correspondientes al vidrio no alterado se distribuyen a lo largo de todo el rango de composiciones Si-Mg, mostrando la heterogeneidad composicional del vidrio volcánico. Se

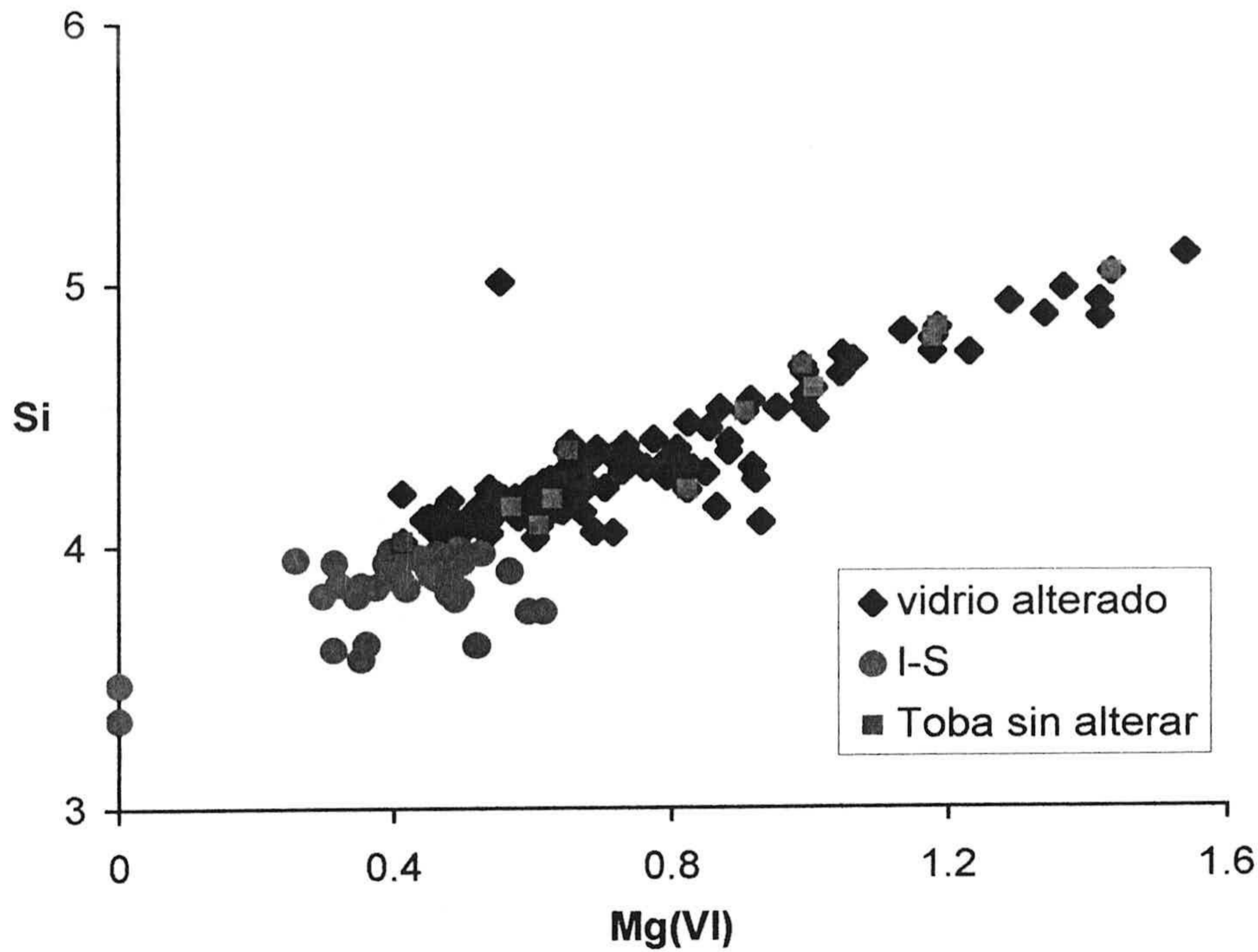


Figura IV.3. Relación de contenido de Si *versus* Mg<sup>VI</sup> para media fórmula unidad, en partículas de S-I (círculos) determinado por AEM. Diamantes y cuadrados representan los contenidos de Si y Mg en las partículas de vidrio alterado y sin alterar respectivamente, calculados para 22 oxígenos.

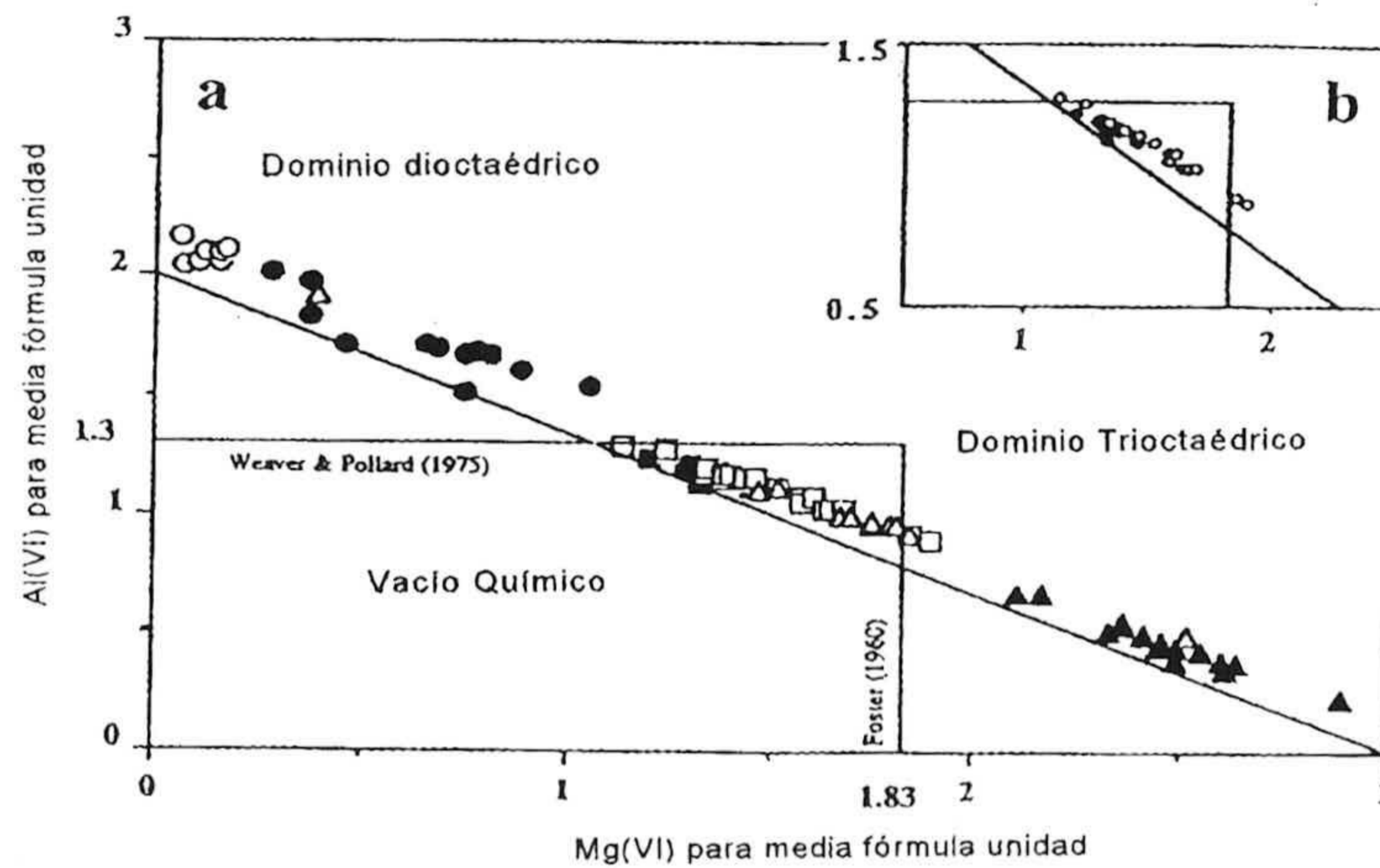


Figura IV.4. Obtenida de Grauby *et al.*, (1993) donde se establece un "vacío químico" entre esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas (por Weaver y Pollard, 1975; y Foster, 1960). El límite superior para los contenidos en Mg<sup>VI</sup> para esmectitas dioctaédricas establecido por Weaver y Pollard (1975) es de 0,7 átomos por media fórmula unidad y el contenido mínimo de Mg<sup>VI</sup> para esmectitas trioctaédricas es 1,83 por media fórmula unidad .

ha observado la existencia de una correlación positiva entre los contenidos de Si y Mg (Mg octaédrico para partículas S-I). Este mismo tipo de gráficos han sido realizados con diferentes cationes y en ningún otro caso mostraron tendencias relevantes. El máximo contenido de Mg octaédrico en S-I es aproximadamente 0,6 (para media celdilla unidad), aunque la abundancia de Mg en el vidrio puede ser muy variable y mucho mayor, formándose solamente esmectita dioctaédrica. En la figura IV.4 se muestra un gráfico de Grauby *et al.*, (1993) donde se establece un "vacío químico" entre esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas (por Weaver y Pollard, 1975; y Foster, 1960). El contenido mínimo de Mg<sup>VI</sup> para esmectitas trioctaédricas es 1,83 por media fórmula unidad. Este valor se encuentra por encima de los valores máximos recogidos en las muestras de este trabajo (figura IV.3), y por tanto, no se ha formado esmectita trioctaédrica. Ghiara *et al.*, (1993) obtiene saponita como uno de los productos de alteración hidrotermal de vidrio volcánico con agua desionizada. Estos autores utilizaron un vidrio de composición basáltica con un contenido en MgO de 5,5%, muy superior al 1,4% de MgO presente en la toba utilizada para el presente estudio. Como ya se ha comentado con anterioridad, el mayor contenido en Mg octaédrico presente en las partículas de S-I de este estudio es 0,6 para media fórmula unidad. El límite superior para los contenidos en Mg para esmectitas dioctaédricas establecido por Weaver y Pollard (1975) es muy similar; 0,7 átomos por media fórmula unidad (figura IV.4). En el estudio que nos ocupa, el Mg está presente en la capa octaédrica de S-I en todos los posibles contenidos, solamente restringido por la estabilidad composicional del campo de un filosilicato 2:1 dioctaédrico. Este hecho apoyaría el mecanismo de formación de S-I directamente del vidrio ya que la variabilidad de abundancia de Mg en la capa octaédrica refleja su también variada abundancia en el vidrio. Un proceso de disolución-precipitación

para la formación de S-I debería dar como resultado un rango de valores de  $Mg^{VI}$  más restringido ya que en este caso, el Mg provendría de la solución, donde la concentración es homogénea.

El estudio de la composición química de S-I ha sido también de gran utilidad para conocer la distribución de la carga en las partículas. En la figura IV.5 se representa la carga total frente a la carga tetraédrica de las partículas S-I. Los tipos de orden de interestratificados (*Reichweite* o R) correspondientes a cada carga laminar específica se encuentran representados en el gráfico. Los intervalos de R han sido calculados a partir de los datos de Cuadros y Altaner (1998a). Los valores de carga total se encuentran en un rango entre 0,31 y 0,90, no apreciándose relación alguna entre la carga total y las condiciones de reacción (tiempo, temperatura y soluciones reactantes). La mayoría de las partículas analizadas (75%) se encuentran en el campo de S-I R0, siendo estos datos coherentes con los resultados obtenidos mediante DRX, los cuales muestran S-I con 25% de capas de illita como productos de reacción. Por otra parte, no se encuentran partículas situadas en el campo correspondiente a la esmectita, mientras que algunas de ellas están localizadas en los campos de S-I R3 e illita. Se observa que la mayor parte de las partículas poseen una carga total centrada principalmente en la capa octaédrica o cercana a la igualdad entre las capas octaédrica y tetraédrica. Sólo dos partículas (a la derecha de la figura), tienen una gran carga tetraédrica, y una de ellas presenta un exceso de carga positiva en la capa octaédrica. Esto puede deberse a unos análisis anómalos causados por la interferencia de alguna fase rica en Al.

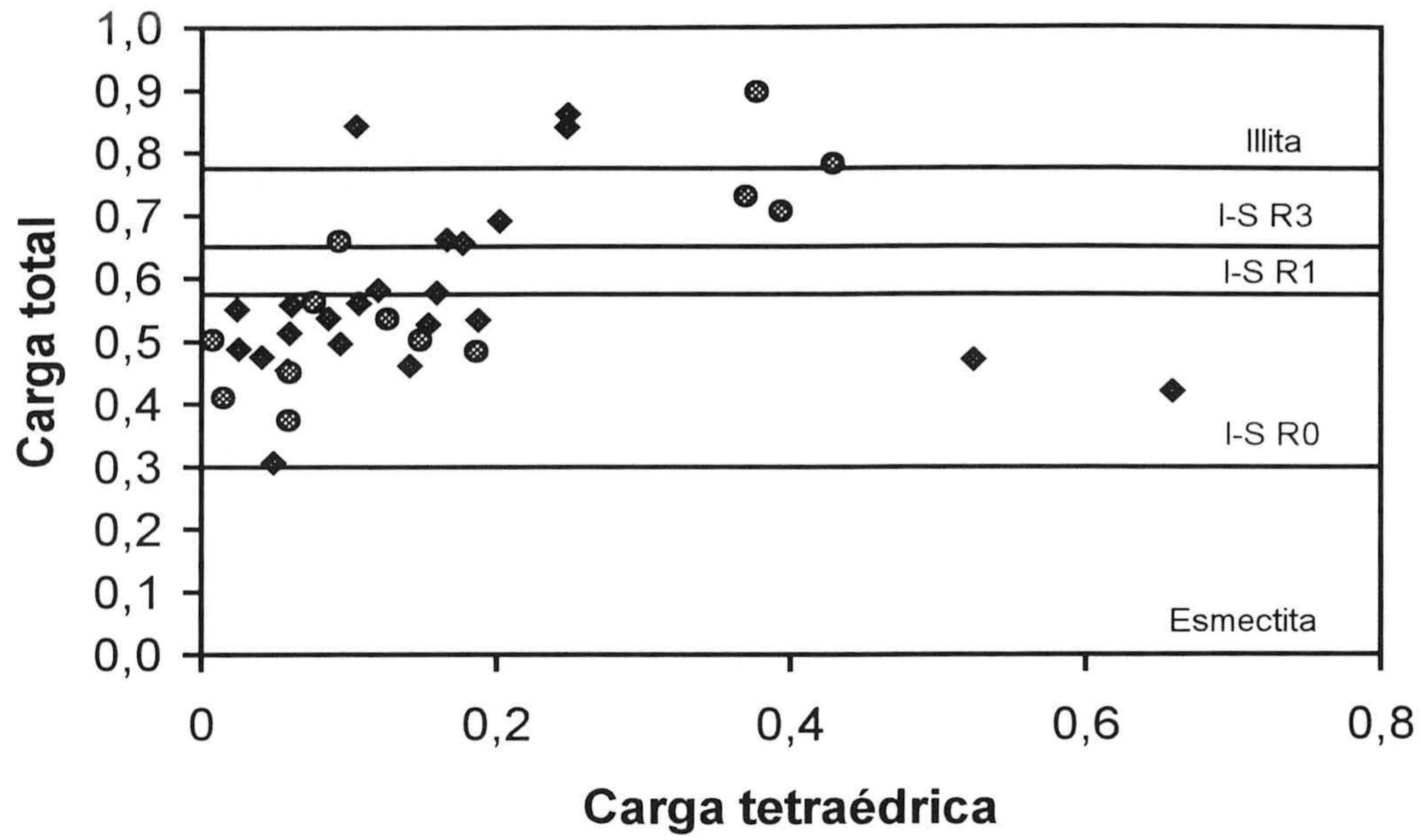


Figura IV.5. Carga total (tetraédrica + octaédrica) *versus* carga tetraédrica de las partículas de S-I analizadas mediante AEM. Los campos correspondientes a esmeclita, illita y S-I con diferentes valores de R han sido calculados según los datos de Cuadros y Altaner (1998). Los puntos representados por diamantes corresponden al experimento 1 y los círculos al 2.

## 1.5 TEM-SEM

Las diferencias de distribución de tamaño de partícula y morfología de las mismas entre las muestras de partida y los productos no parecen ser muy importantes en el caso del *experimento 1* (10-200  $\mu\text{m}$ ) y son prácticamente nulas en el caso del *experimento 2* (20-60  $\mu\text{m}$ ). Esto indica que el proceso de alteración no es muy extenso, de acuerdo con los análisis de DRX y FTIR, en los que se detectan pequeños contenidos de S-I en los productos del *experimento 1* y nulo en el caso del *experimento 2*.

Los procesos de disolución del vidrio y de formación de S-I no son lo suficientemente importantes como para que se aprecien cambios en el tamaño y/o forma de las partículas derivados de ellos. Sin embargo, algunos granos de vidrio han sido completamente alterados a S-I conservando su morfología original (figuras III.32, 38, 39 y IV.6). Si se trata de un proceso frecuente, la alteración puede progresar de forma importante sin que se produzcan cambios aparentes en el tamaño y forma de los granos.

Los datos de SEM-EDS y TEM-AEM sugieren una secuencia de alteración en la que las partículas de S-I se forman y crecen directamente a partir de la superficie de los granos de vidrio. Las estructuras hemisféricas que crecen sobre la superficie de los granos de vidrio muestran una composición esmectítica representando con toda probabilidad un estado de alteración intermedio (figuras III.26, 27 y 28). Tazaki *et al.*, (1989, 1992) encontraron estructuras hemisféricas asociadas a vidrios volcánicos alterados natural y experimentalmente. Mediante estudios de HRTEM pudieron observar pequeños dominios



Figura IV.6. Imagen de TEM que muestra un grano de morfología de vidrio con quimismo y figura de difracción correspondiente a S-I.



cristalinos con estructuras laminares más o menos ordenadas que presentaban espaciados entre 3,3 y 20 Å en el seno de una matriz vítrea. Estas regiones también mostraban sutiles diferencias composicionales con incremento de Fe y pérdida de Al y Si. Los autores interpretan estos dominios cristalinos como precursores de minerales de la arcilla. De esta forma, las estructuras hemisféricas desarrolladas en la superficie de los granos de vidrio de los experimentos que aquí se presentan, pueden tratarse de zonas en las cuales se está produciendo una incipiente formación de minerales de la arcilla. Esto estaría apoyado por hecho de que, en los primeros estadios de la alteración, se encuentren granos de vidrio con la superficie cubierta de estructuras hemisféricas junto a otros de superficie totalmente fresca, y para etapas más avanzadas se observen granos de vidrio totalmente tapizados de partículas de S-I (figura III.31 y IV.7a y b), también adyacentes a granos de vidrio aparentemente inalterados. El hecho de que haya granos susceptibles de ser alterados frente a otros que lo son menos, probablemente radica en la propia naturaleza heterogénea de los granos de vidrio. Parece, por tanto, que se produce la alteración de determinados granos, con la aparición de unas estructuras que asemejan abombamiento de la superficie de los mismos durante las etapas tempranas de la alteración, para evolucionar hacia la formación de S-I a partir de la propia superficie de los granos (figuras III.29 y IV.8).

Fiore *et al.*, (1999) observaron grandes cristales de arcillas creciendo en el interior de una obsidiana de composición riolítica alterada a baja temperatura. Este hecho parece indicar que se trata de una etapa más avanzada en el proceso de cristalización de minerales de la arcilla a partir de partículas de vidrio. En el caso del presente estudio, ha sido también frecuente observar que en la superficie de los granos vítreos aparecían finas partículas con

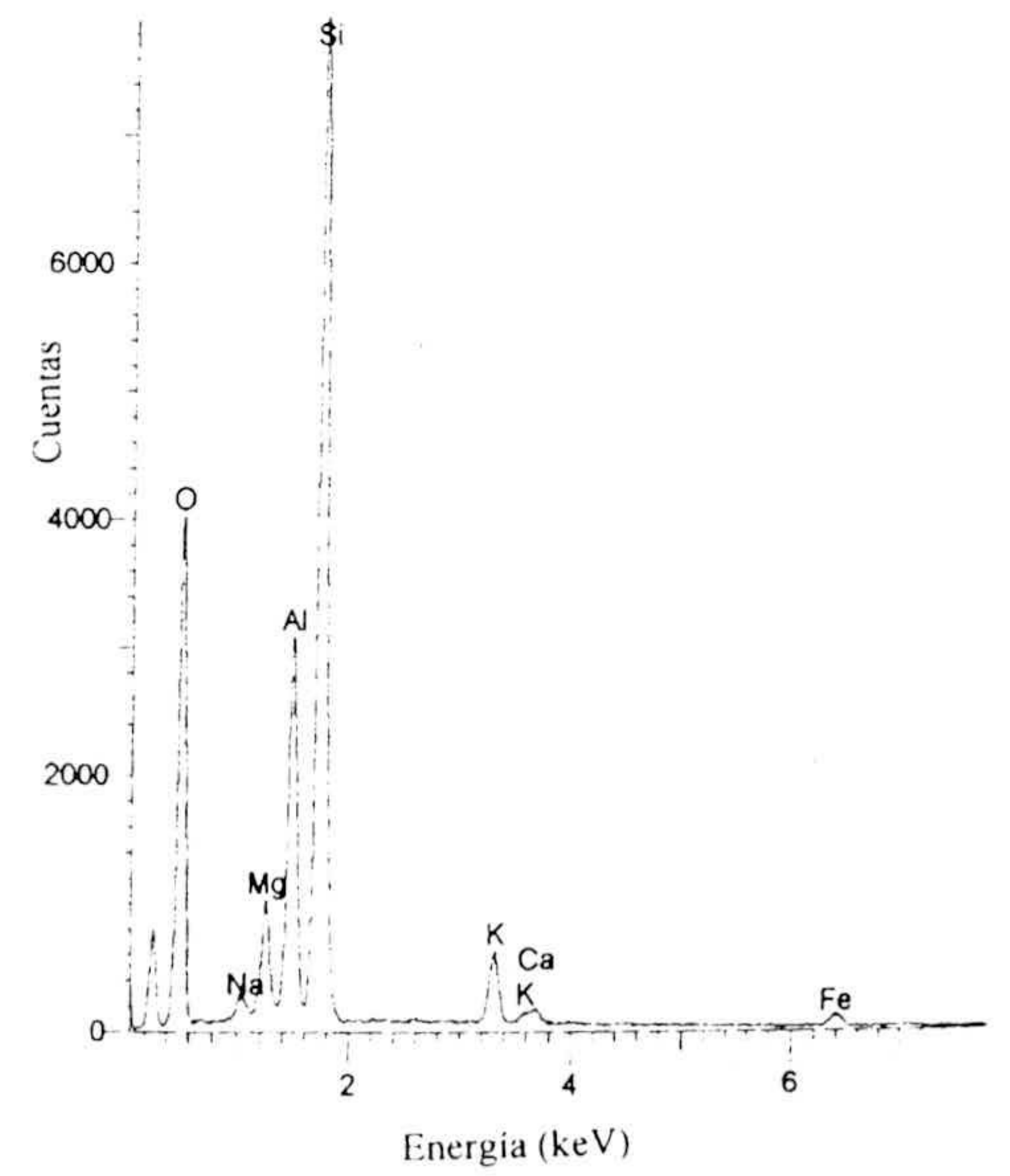
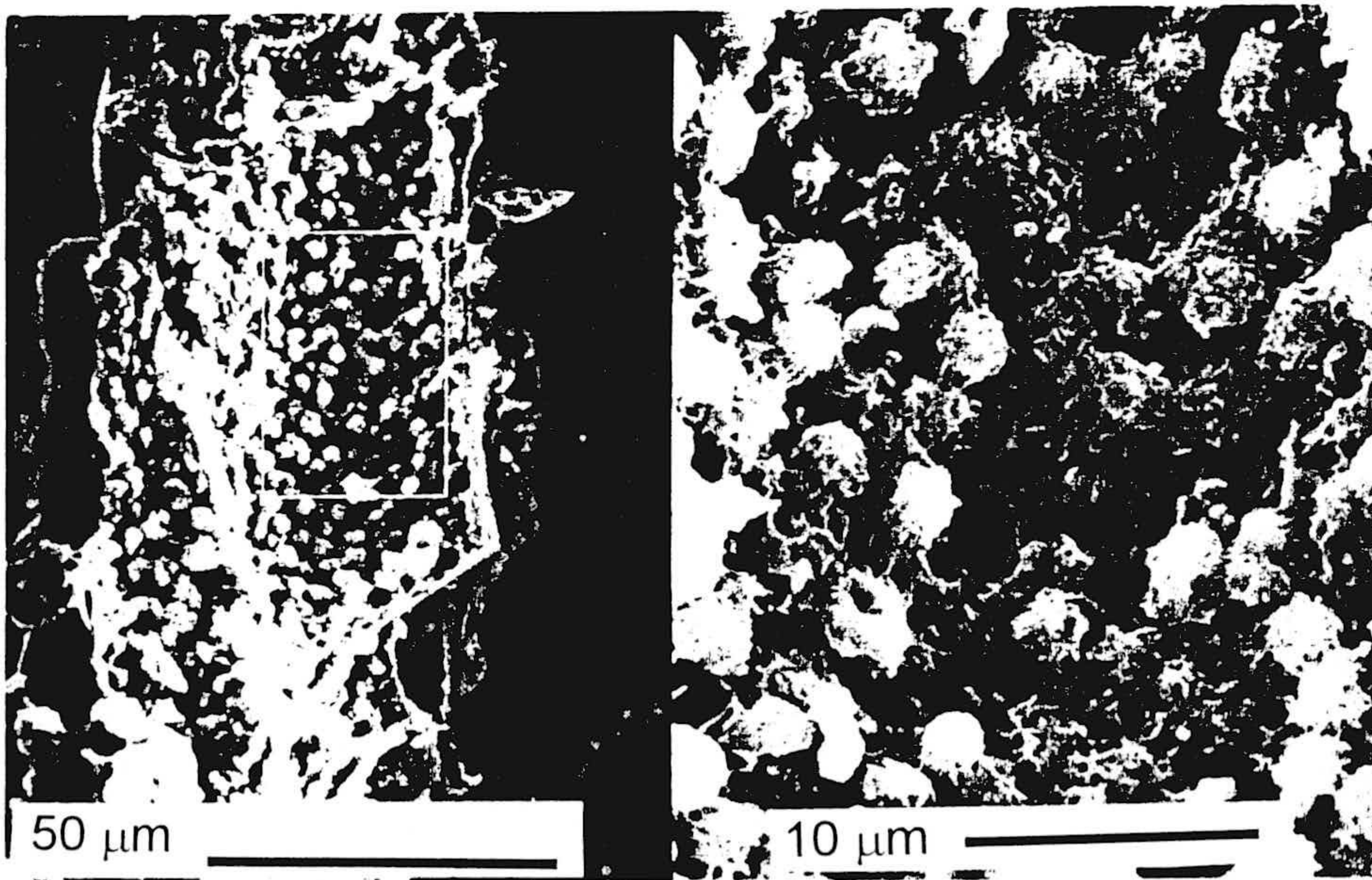
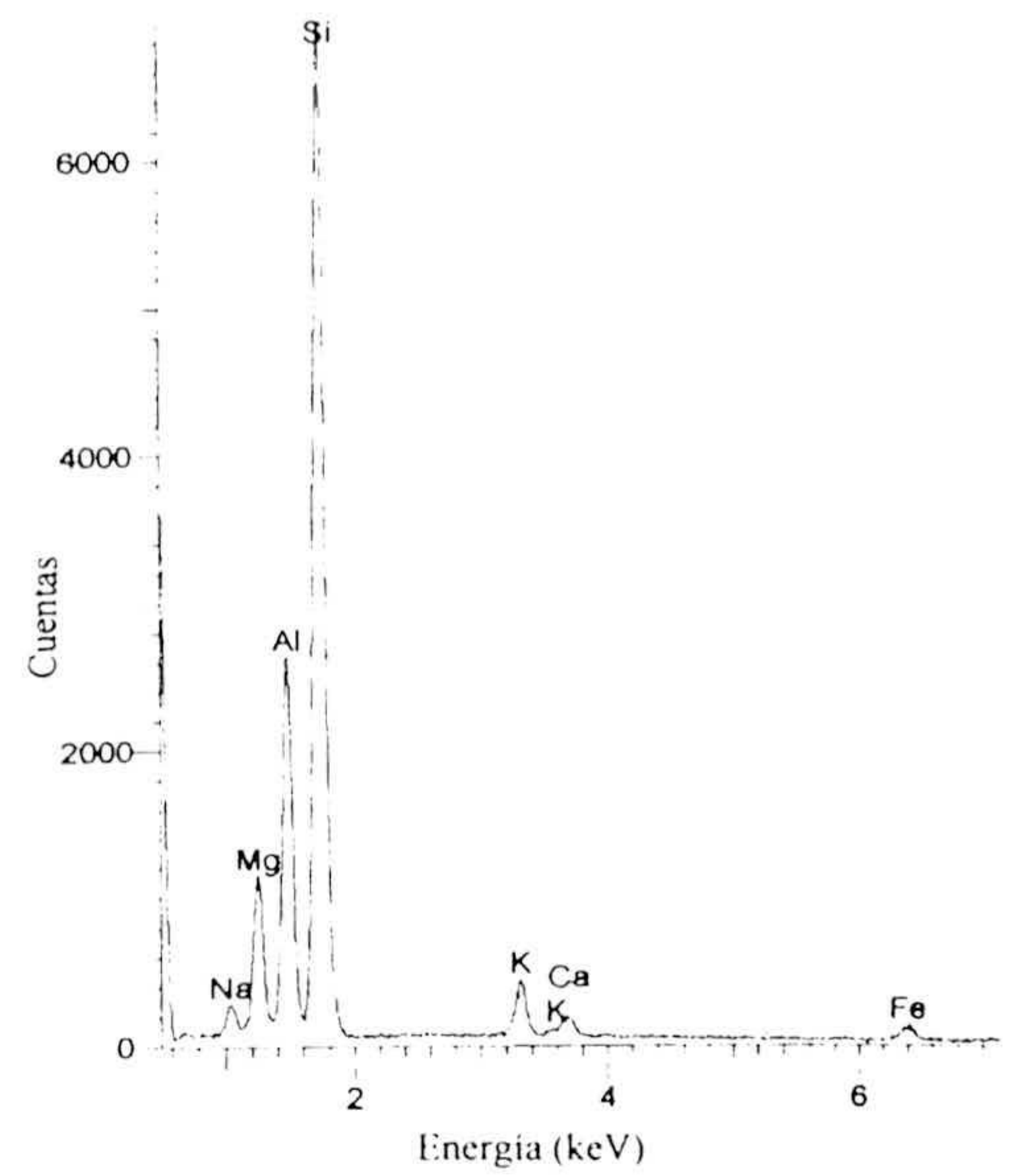
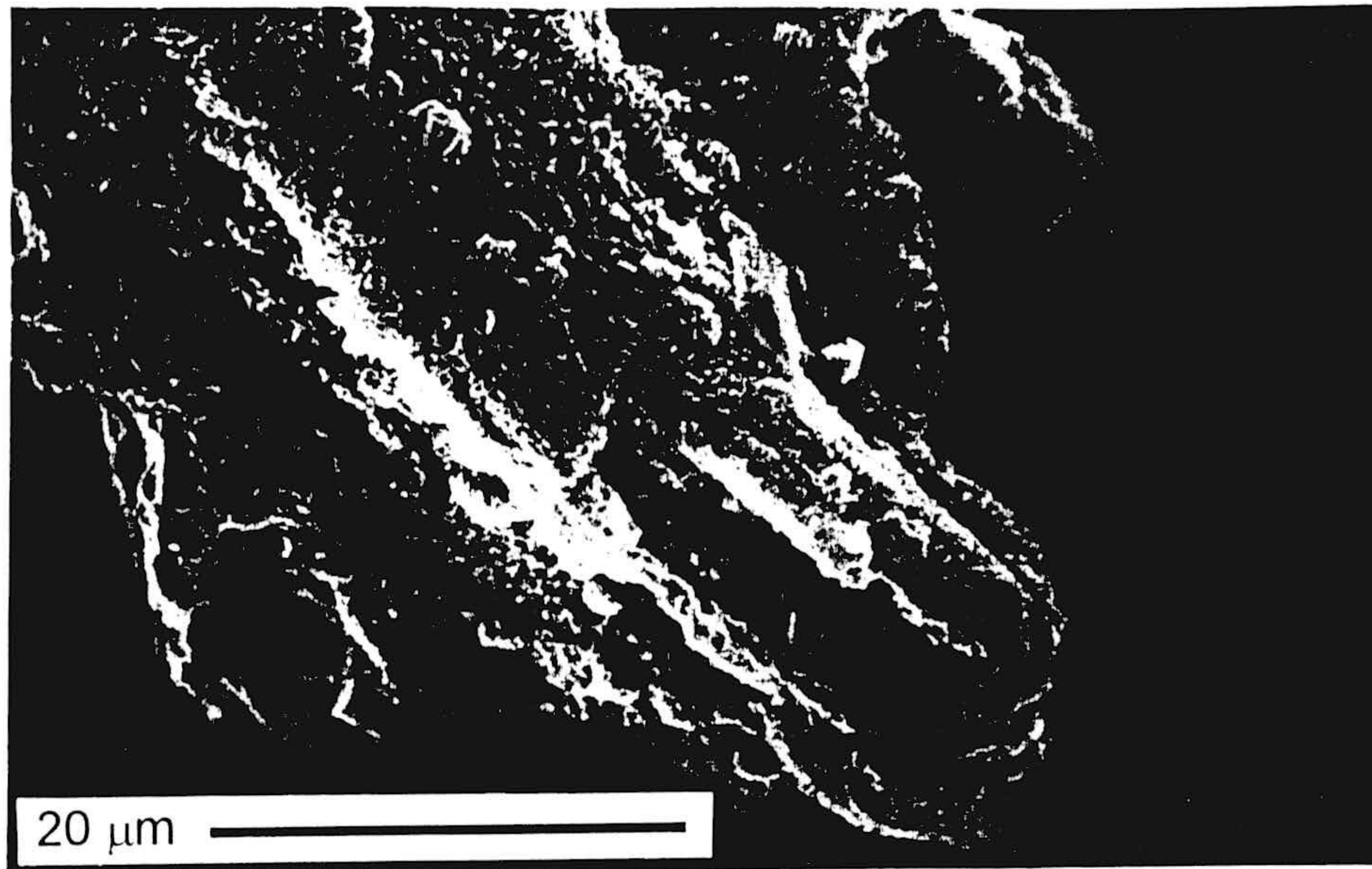


Figura IV.7. Imagen de SEM y espectros de EDS mostrando el desarrollo masivo de S-I recubriendo la superficie externa (a), e interna (b), de los granos de vidrio.

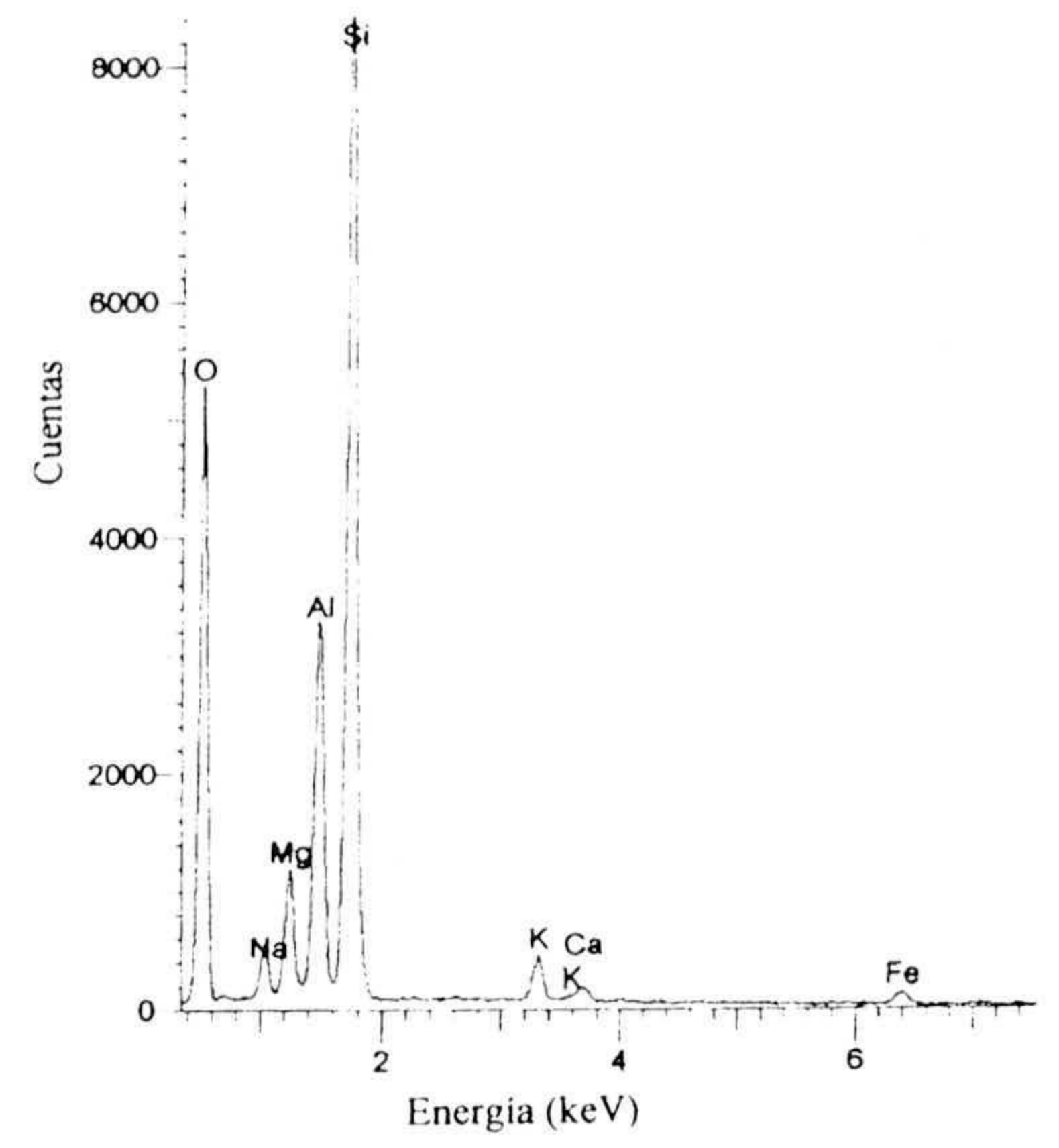
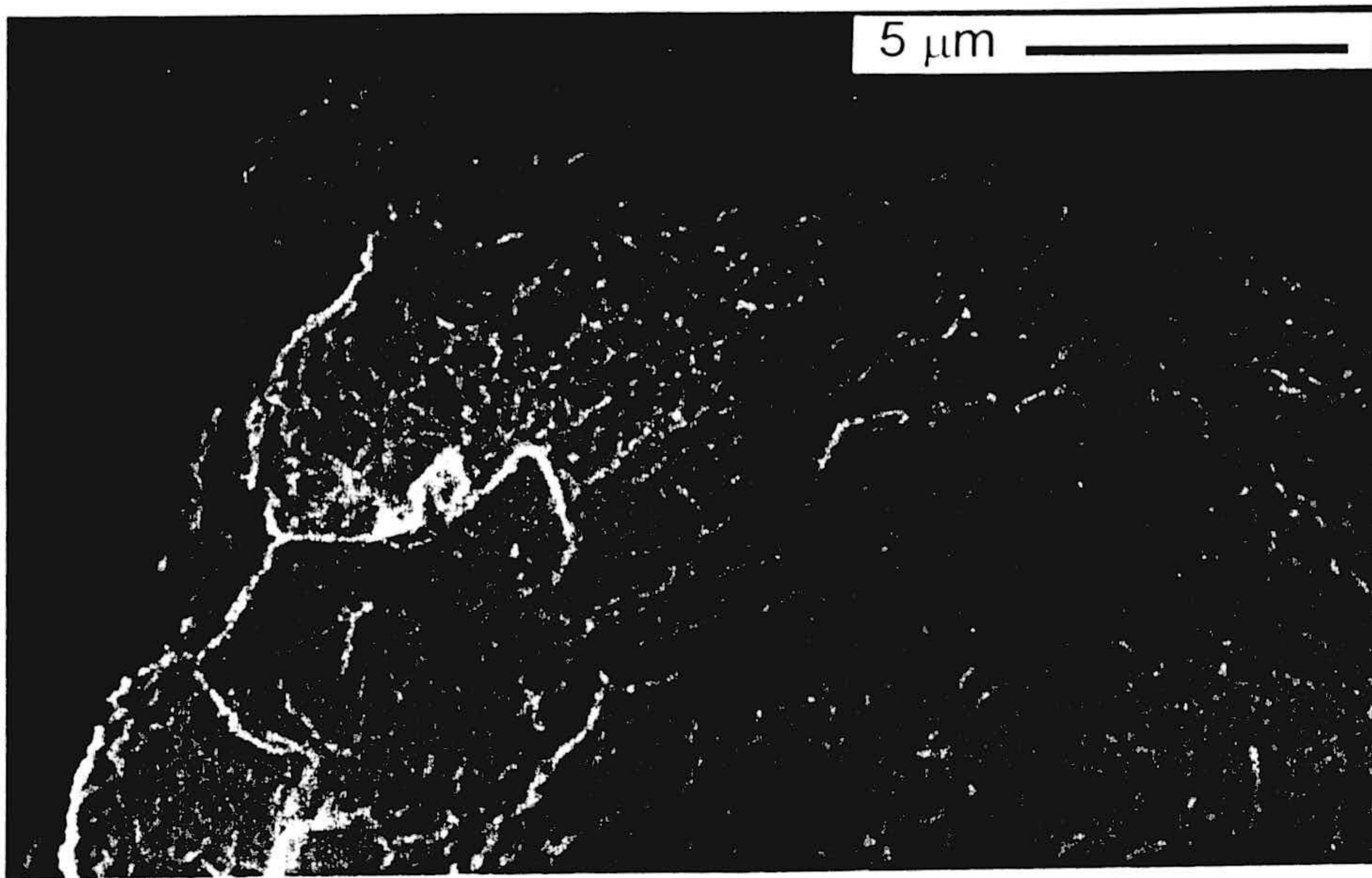


Figura IV.8. Imagen de SEM y espectro de EDS mostrando el desarrollo de láminas en forma de escamas de S-I en la superficie de un grano.

aparición esmectítica que mantienen un estrecho vínculo con el sustrato, de forma que parecen estar descamándose directamente de la superficie del vidrio (figuras III.29 y IV.8). El desarrollo de estas partículas podría corresponder a la etapa inmediatamente posterior a la caracterizada por las superficies de abombamiento.

Otra evidencia que apoya la formación directa de S-I en la superficie de los granos de vidrio es la presencia de granos de vidrio con bordes alterados (figuras III.35 y IV.9), en los cuales se produce una evolución morfológica y química desde el centro del grano hacia los bordes de S-I. Tanto la figura III.35 como la IV.9 muestran marcadas diferencias entre el quimismo del centro del grano (de vidrio), y los bordes donde se encuentran típicas composiciones de S-I, e incluso figuras de difracción que lo corroboran.

El esfuerzo realizado para obtener imágenes de alta resolución, dio como resultado la constatación de la existencia de pequeñas ordenaciones de unos 5,5-5,7 Å en el seno de matrices vítreas. Como ya se dijo en el capítulo anterior, estas estructuras quedaban con frecuencia destruidas durante el tiempo de exposición necesario para realizar la fotografía, obteniendo como resultado unas pocas fotos donde se observan con dificultad estos espaciados. La figura III.41 es una muestra de ello donde se muestran estas incipientes estructuras.

Por otra parte, también existen hechos que indican que un segundo mecanismo de disolución de vidrio y precipitación de partículas de S-I ha operado en el sistema. Se han observado finísimas partículas con forma de escamas, que tienen el aspecto de estar

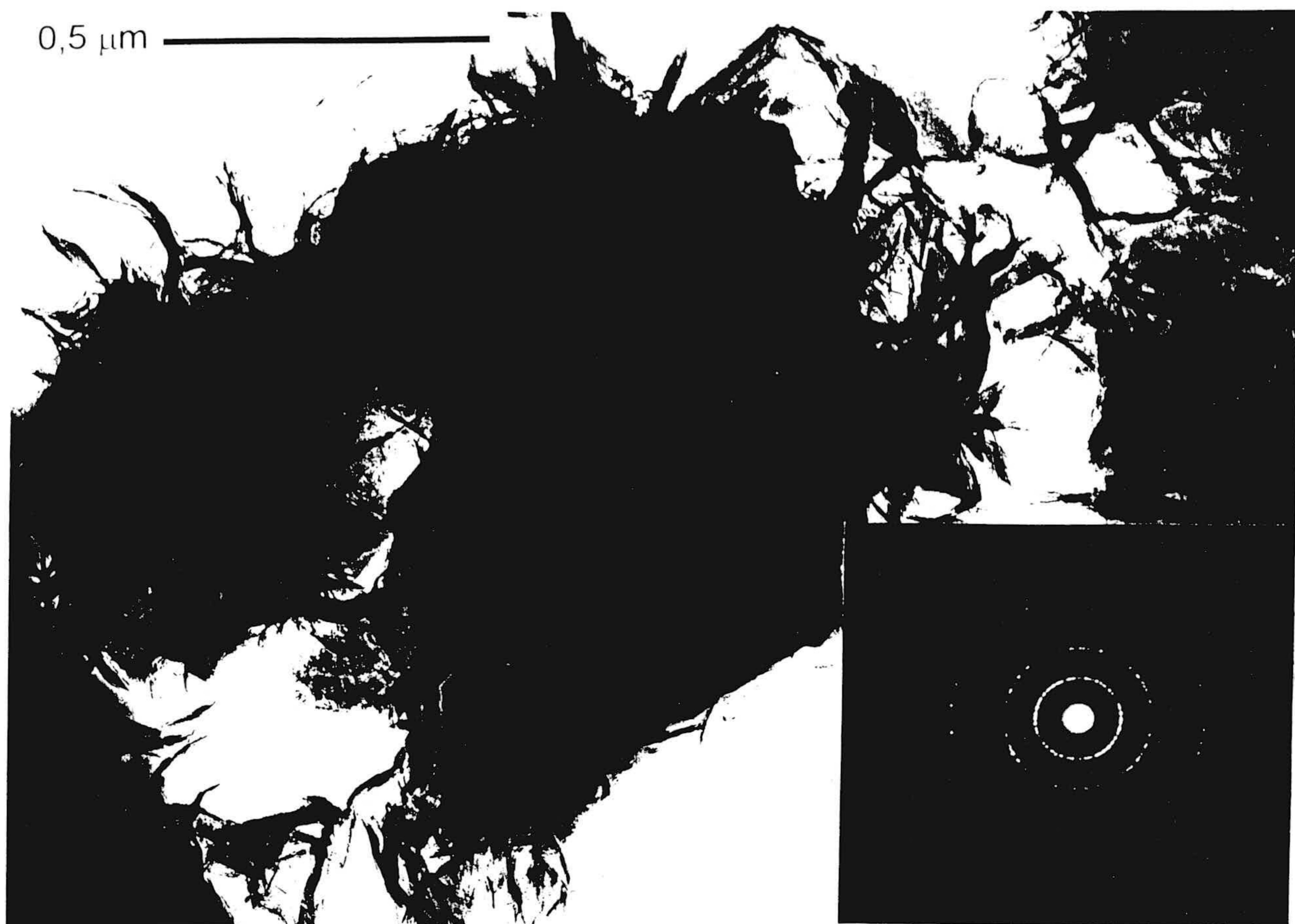


Figura IV.9. Imagen de TEM donde se puede observar claramente el desarrollo de filamentos de S-I (figura de difracción), en los bordes de un grano de vidrio.

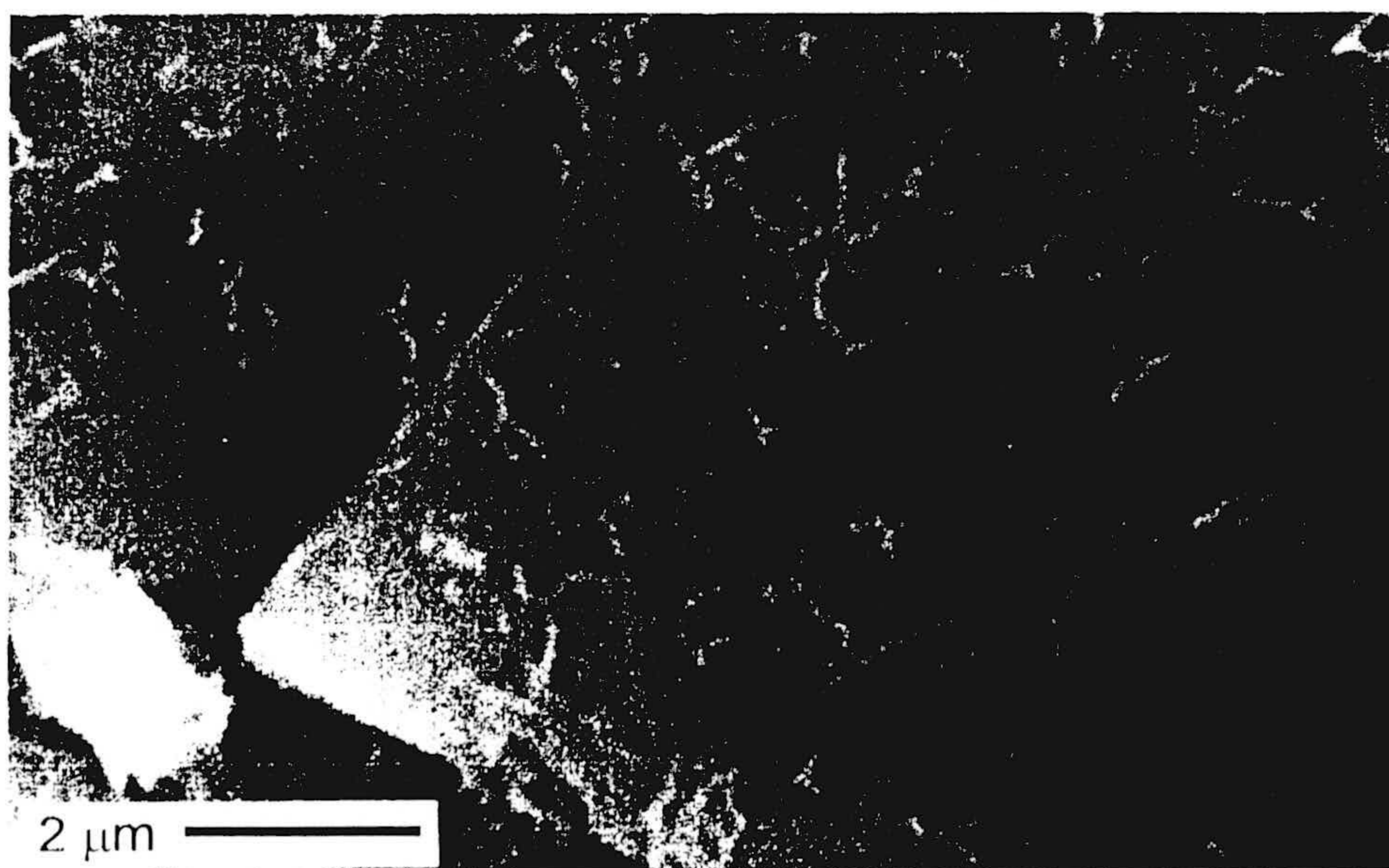


Figura IV.10. Imagen de SEM donde se observan las pequeñas partículas de aspecto de S-I depositadas sobre una superficie de vidrio.

depositadas sobre las superficies de aspecto fresco de granos de vidrio (figuras III. 30 y IV.10), y que han sido interpretadas como S-I precipitadas a partir de la solución. Podría pensarse que estas partículas pertenecen a un estadio temprano de la alteración de la superficie del grano por transformación directa, sin embargo, esto es improbable ya que las superficies donde estas partículas se encuentran muestran un aspecto fresco, no presentando ningún signo adicional de alteración (estructuras hemisféricas). Estas partículas fueron primeramente caracterizadas mediante SEM pero su pequeño tamaño impidió que pudieran ser analizadas por EDS. Sin embargo, se ha asumido que estas partículas son S-I ya que todos los análisis realizados mediante AEM para partículas de tamaño y forma similar a las observadas a SEM presentan unas composiciones pertenecientes al campo de S-I (figuras III.39 y IV.10)

En resumen, y a la luz de todos los datos aportados y discutidos se podría decir que en este sistema operan dos mecanismos de formación de S-I a partir de la alteración de una toba; el mecanismo de transformación directa de vidrio en S-I (a partir de la superficie de un grano de vidrio) y el de disolución y precipitación de S-I, si bien el primero tiene mayor envergadura que el segundo.

## **1.6 Resumen**

Los análisis de DRX realizados en T1 detectaron una pequeña proporción de una fase pobremente cristalina a 10 Å que correspondía a una esmectita deshidroxilada. En los productos de alteración, este pico progresivamente desaparece durante los experimentos de

alteración y es sustituido (con incremento de temperatura y tiempo, y en soluciones de baja concentración salina) por otro pico a 13 Å que se desplaza a 17 Å tras tratamiento con etilén glicol. Ninguno de los picos mencionados fueron detectados en el *experimento 2*.

La fase neoformada fue identificada mediante DRX como un interestratificado esmectita-ilita al azar con un 75% de capas expansibles, y como un interestratificado esmectita-ilita rico en esmectita mediante AEM, de acuerdo con la carga laminar. Algunas partículas analizadas mostraron una alta carga laminar, correspondiente a S-I con altas proporciones de ilita, e, incluso ilita pura. Cabe resaltar que no se detectaron partículas de carga esmectítica incluso a bajas temperaturas o elevadas razones Na/K. Se sospechaba que la esmectita presente en T1 pudiera ser también S-I rica en esmectita, y por tanto, que las partículas deshidroxiladas produjesen S-I durante los experimentos. Sin embargo, el examen de los agregados orientados solvatados con etilén glicol de T1 mostraron que la esmectita contenía un máximo de 15% de capas ilíticas en un interestratificado al azar. Como la proporción de láminas de ilita en los productos es mayor (25%), parece ser que la naturaleza de las partículas de S-I deshidroxiladas presentes en T1 no pueden ser por sí solas la causa de la composición de S-I en los productos finales.

Los resultados obtenidos en este estudio parecen contradecir las temperaturas de formación establecidas para esmectita, S-I e ilita. Los productos de reacción obtenidos son principalmente S-I rico en esmectita (datos de DRX y AEM) y algo de ilita e S-I rico en ilita (datos de AEM), independientemente de las condiciones de reacción. El incremento de temperatura y tiempo de reacción así como la disminución de la concentración salina total,

favorece la formación de S-I, pero aparentemente, no provoca ningún efecto sobre su composición. Esto sugiere que el quimismo del *material de partida* ejerce un control sobre la composición de los productos.

Los resultados de microscopía electrónica muestran que las partículas de S-I se han formado mayoritariamente a partir de transformación directa del vidrio. Por tanto, el control del quimismo no ha sido realizado por la solución sino por el vidrio. El interestratificado S-I rico en esmectita parece ser en este caso, el producto favorecido en las condiciones locales de la alteración del vidrio. Tiempos de alteración largos, podría probablemente redistribuir las diferentes especies en el sistema mediante procesos de disolución, intercambio catiónico, y precipitación de nuevas fases, y por tanto, la composición de la solución alterante podría incrementar su control sobre los productos de reacción. Esto significa que se podría esperar que soluciones ricas en Na favoreciesen la formación de esmectita con el incremento del tiempo, y que soluciones ricas en K favoreciesen la formación de illita. En el último caso, la temperatura debería ser bastante alta.

En este estudio, la transformación de vidrio en S-I con aproximadamente 25% de láminas de illita requiere los siguientes cambios químicos, comparados con una muestra de bentonita con S-I con 30% de láminas illíticas de Cuadros y Altaner (1998a). El contenido en sílice puede decrecer de 73% en la toba de partida (mirar análisis químicos en *Materiales y Métodos*), a aproximadamente un 50% en los productos. Esta disminución debe ser causada por la disolución de sílice, como muestra la figura III.3 y 4. Alúmina incrementa su contenido de 15 a 20-25% aproximadamente, dependiendo de la abundancia de Al octaédrico en S-I.



Esto puede deberse también al relativo enriquecimiento en alúmina debido a la pérdida de sílice. Mg es variable, dependiendo de su abundancia en las capas octaédricas e interlaminar, pero tiene tendencia a aumentar de 1,4 a 1,5-2,5%, pudiendo ser también un incremento relativo respecto a la sílice. Finalmente, K decrecería de 5 a 2,5-3%, lo cual es también posible debido a los procesos de intercambio catiónico. Es interesante que el K se encuentre en exceso con respecto al contenido necesario para formar la fase S-I. Puede ocurrir que se produzcan condiciones locales en el seno de la matriz vítrea donde se requieran estas importantes concentraciones de K. De esta forma, este exceso de K podría explicar la formación de las partículas de S-I con alto contenido en ilita (figura III.15). No obstante, estos cálculos acerca de la ganancia o pérdida de elementos a lo largo del proceso de alteración tienen solo un valor aproximado debido a la heterogeneidad química que presentan los granos de vidrio.

El hecho de que S-I se forme de manera importante por transformación del vidrio está de acuerdo con los datos químicos de las soluciones. La figura III.15 muestra que muchas de las composiciones de las soluciones finales se ubican en el campo de estabilidad de la caolinita, aunque el producto de alteración es S-I y no caolinita. Esto es debido principalmente a que S-I no precipita a partir de la solución, o lo hace en muy pocos casos, sino que se forma directamente a partir de los granos de vidrio. Las soluciones representadas en los campos de ilita e S-I podrían haber precipitado como las correspondientes fases, pero incluso en estos casos, la microscopía electrónica muestra evidencias que apoyan la transformación del vidrio como proceso más frecuente en la formación de S-I. Por otra parte, los valores de disolución de Si (figura III.3 y 4) no pueden ser

usados para extraer conclusiones a cerca del mecanismo de formación de S-I. Los mayores incrementos de Si en solución hasta 60-90 días pueden deberse a la disolución de los granos de vidrio con alta relación superficie/volumen debido a su pequeño tamaño, a la presencia de vesículas, etc. Los subsecuentes estadios en la disolución de Si muestran etapas de bajo incremento de disolución, valores constantes, o pequeños detrimentos. Sin embargo, la presencia o ausencia de procesos de precipitación en este estado no puede ser constatada exclusivamente basándose en este hecho.

La interpretación que se realiza en este estudio conlleva una consecuencia para los sistemas naturales de vidrios volcánicos alterados. Los productos de alteración serán consistentes con las temperaturas y soluciones de alteración cuando haya un tiempo suficiente o un contenido de agua suficiente como para que percole a través del vidrio de forma que el quimismo del agua y la temperatura ejerzan un control sobre las reacciones del sistema. Pero, de acuerdo con esta interpretación, los primeros productos de la alteración serán, con frecuencia, diferentes de los finales, de forma que los primeros productos estarán controlados por las condiciones locales que imponga el quimismo de la roca alterada; se producirá un rápido crecimiento a partir del vidrio de las primeras fases neoformadas hasta el momento en el que se hace efectivo un control del conjunto de los factores implicados en la alteración: roca, soluciones de alteración y temperatura. Es a partir de este momento cuando las nuevas fases precipitan a partir de la solución y los primeros productos evolucionan probablemente hacia estas fases precipitadas mediante procesos de disolución-precipitación o de transformación.

De acuerdo con esta interpretación, cabría esperar que durante las etapas tempranas de una alteración natural de la *toba de partida* se formase como producto S-I con aproximadamente 25% ilita, coincidiendo con el producto que se ha obtenido por alteración experimental. Sin embargo, no se da el caso. La toba natural extraída del campo se encontraba parcialmente alterada a S-I conteniendo no más de 15% de láminas de ilita en el interestratificado. Salvando las diferencias que supone el sistema cerrado en el que se desarrollan los experimentos frente al sistema abierto que constituye el medio natural, estas diferencias podrían ser explicadas también por la heterogeneidad existente en la alteración natural de la toba debido a la presencia de trayectorias preferentes de percolación de agua o a diferencias en porosidad. En estos casos, la alteración podría ser intensa en algunas zonas específicas pudiendo avanzar hacia diferentes estadios (primero S-I con 25% de ilita, luego S-I con menores contenidos en ilita) mientras que otras áreas podrían no sufrir alteración alguna, como de hecho ocurre en el propio yacimiento a donde pertenece la muestra utilizada en este trabajo.

## **V. CONCLUSIONES**

De acuerdo con los objetivos propuestos en esta Memoria de Tesis Doctoral, y a la luz de los resultados obtenidos, se han establecido las siguientes conclusiones:

El proceso de alteración de la toba volcánica desde los primeros estadios ha permitido conocer que éste se produce a partir de una disolución del vidrio, principalmente sílice, así como por un intercambio de cationes procedentes de la toba, por protones de la solución. Sin embargo, los procesos de intercambio catiónico priman sobre los procesos de adsorción-disolución.

Ha sido posible conocer el mecanismo de transformación del vidrio en interstratificado esmectita-ilita bajo las condiciones de experimentación. De esta forma, se ha podido establecer que el principal mecanismo de transformación es la formación directa a partir de la matriz vítrea. En segundo lugar de importancia se encuentra el mecanismo de precipitación a partir de la disolución, el cual ha sido también constatado en este estudio.

Se ha establecido que los factores fisicoquímicos que han tenido una influencia decisiva en la formación de esmectita-ilita a partir de toba volcánica, han sido, la propia naturaleza del material de partida, así como la concentración salina de las soluciones de reacción, que han sido determinantes en el control del pH y con ello de los productos neoformados. El tiempo, la temperatura de reacción, la razón Na/K de las soluciones y el tamaño de las partículas han influido de forma cuantitativa en las nuevas fases, sin embargo, no ejercen un control en la formación de uno u otro tipo de fase.

Este trabajo ha permitido poner a punto una técnica mediante espectroscopía infrarroja con la que es posible la cuantificación de las fases esmectita, illita y sus interestratificados, con un límite de detección del 2%.

## **VI. REFERENCIAS**

- Abdelouas, A., Crovisier, J.L., Lutze, W., Fritz, B., Mosser, A., y Müller, R. (1994) Formation of hydrotalcite-like compounds during R7T7 nuclear waste glass and basaltic glass alteration. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 526-533.
- Aja, S. (1995) Thermodynamic properties of some 2:1 layer clay minerals from solution-equilibration data. *European Journal of Mineralogist*, **7**, 35-333.
- Aja, S.U., Rosenberg, P.E. y Kittrick, J.A. (1991) Illite equilibria in solutions: I. Phase relationships in the system  $K_2O$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  between 25 and 250 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1353-1364.
- Alt, J., y Jiang, W-T. (1991) Hydrothermally precipitated mixed-layer illite-smectite in recent massive sulfide deposits from the sea floor. *Geology*, **19**, 570-573.
- Amouric, M., y Olives, J. (1991) Illitization of smectite as seen by high-resolution transmission electron microscopy. *European Journal of Mineralogy*, **3**, 831-835.
- Banfield, J.F., y Barker, W.W. (1998) Low-temperature alteration in tuffs from Yucca Mountain, Nevada. *Clays and clay Minerals*, **46**, 27-37.
- Bellon, H. (1976) Séries magmatiques néogènes et quaternaires du pourtour de la Méditerranée occidentale, comparées dans leur cadre géochronométrique – implications géodinamiques. Tesis Doctoral, Univ. Paris Sur, Paris, France, 367 pp.
- Bellon, H., Bordet, P., y Montenat, C. (1983) Chronologie du magmatisme néogène des Cordillères Bétiques (Espagne meridionale). *Bulletin Societe Geologique de France*. **25**, 205-217.
- Berkgaut, V., Singer, A., y Stahr, K. (1994) Palagonite reconsidered: paracrystalline illite-smectites from regoliths on basic pyroclastics. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 582-592.
- Bishop, J.L., Pieters, C.M., y Edwards, J.O. (1994) Infrared spectroscopy analyses on the nature of water in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 702-716.
- Bradley, G.W., y Grim, R.E. (1951) High temperature thermal effects of clay and related materials. *American Mineralogist*, **36**, 182-201.
- Brindley, G.W., y Lemaitre, J. (1987) Thermal, oxidation and reduction reactions of clay minerals. En *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, A.C.D. Newman, ed., Mineralogical Society, London, 319-370.
- Caballero, E. (1985) Quimismo del proceso de bentonitización en la región volcánica de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral, Univ. Granada, Granada, Spain, 338 pp.



- Caballero, E., Reyes, E., Linares, J., y Huertas, F. (1985) Hydrothermal solutions related to bentonite genesis, Cabo de Gata Region, Almería, SE Spain. *Mineralogica et Petrographica Acta*, **29-A**, 187-196.
- Cary, L.W., de Jong B.H.W.S. y Dibble, W.E. Jr. (1982) A  $^{29}\text{Si}$  NMR study of silica species in dilute aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 1317-1320.
- Casey, W.H. y Bunker, B. (1990) Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In *Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy*, vol. 23, M.F. Hochella, and A.F. White, eds., Mineralogical Society of America, 397-426.
- Cerling, T.E., Brown, F.H., y Bowman J.R. (1985) Low-temperature alteration of volcanic glass: hydration, Na, K,  $^{18}\text{O}$  and Ar mobility. *Chemical Geology*, **52**, 281-293.
- Crerar, D.A., Axtmann, E.V. y Axtmann, R.C. (1987) Analysis of illite-smectite interstratification. *Clay Minerals*, **22**, 269-285.
- Crovisier, J.L., Eberhart, J.P., Thomassin J.H., Juteau, T., Touray, J.C., y Ehret, G. (1982) Interaction "eau de mer-verre basaltique" à 50°C. Formation d'un hydroxycarbonate et de produits silicatés amorphes (Al, Mg) et mal cristallisés (Al, Fe, Mg). Etude en microscopie électronique et par spectrométrie des photoélectrons (E.S.C.A.). C.R. Acad. Sci. Paris. 294: Série II. 989-994.
- Crovisier, J.L., Honnorez, J., y Fritz, B. (1992) Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland: laboratory study and modelling. *Applied Geochemistry*. Suppl. Issue, **1**, 55-81.
- Cuadros, J., Huertas, F., Delgado, A., y Linares, J. (1994) Determination of hydration ( $\text{H}_2\text{O}^-$ ) and structural ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) water for chemical analysis of smectites. Application to Los Trancos smectites, Spain. *Clay Minerals*, **29**, 297-300.
- Cuadros, J., y Altaner, S.P. (1998a) Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical, and X-ray methods: Constraints on the smectite-to-illite transformation mechanism. *American Mineralogist*, **83**, 762-774.
- Cuadros, J., y Altaner, S.P. (1998b) Compositional and structural features of the octahedral sheet in mixed-layer illite/smectite from bentonites. *European Journal of Mineralogy*, **10**, 111-124.
- Cuadros, J., y Linares, J. (1996) Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 439-453.

- de' Gennaro, Langella, A., Cappelletti, P., y Colella, C. (1999) Hydrothermal conversion of trachytic glass to zeolite. 3. Monocationic model glasses. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 348-357.
- Di Battistini, G., Toscani, L., Iaccarino, S., y Villa, I.M. (1987) K/Ar ages and the geological setting of calc-alkaline volcanic rocks from Sierra de Gata, SE Spain. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*, **H8**, 337-383.
- Drits, V.A., Salyn, A.L., y Šucha, V. (1996) Structural transformations of interstratified illite-smectites from Dolná Ves hydrothermal deposits: dynamics and mechanisms. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 181-190.
- Farmer, V.C. y Russell, J.D. (1971) Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions. *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2737-2749.
- Fernández Soler, J.M. (1992) El volcanismo calco-alcalino de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral, Univ. Granada, Granada, Spain, 243 pp.
- Fiore, S. (1993) The occurrences of smectite and illite in a pyroclastic deposit prior to weathering: implications on the genesis of 2:1 clay minerals in volcanic soils. *Applied Clay Science*, **8**, 249-259.
- Fiore, S., Huertas, F.J., Tazaki, K., Huertas, F., y Linares, J. (1999) A low temperature experimental alteration of a rhyolitic obsidian. *European Journal of Mineralogy*, **11**, 1-15.
- Foster, M. (1960) Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *U. S. Geological Survey Professional Paper*, **354 B**, 11-43.
- Ghiara, M.R., Franco, E., Petti, C., Stanzione, D., y Valentino, G.M. (1993) Hydrothermal interaction between basaltic glass, deionized water and seawater. *Chemical Geology*, **104**, 125-138.
- Grauby, O., Petit, S., Decarreau, A., y Baronnet, A. (1993) The beidellite-saponite series: an experimental approach. *European Journal of Mineralogist*, **5**, 623-635.
- Hall, A. (1998) Zeolitization of volcanoclastic sediments: the role of temperature and pH. *Journal of Sedimentary Research*, **68**, 739-745.
- Hofmann, F., y Jager, E. (1959) Saponite as an alteration production of basaltic tuff at Karolihof. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **39**, 117-124.
- Huertas, F. y Linares, J. (1975) Métodos de análisis de rocas y minerales. *Informe interno*. Estación Experimental del Zaidín, Granada.

- Huertas, J., Huertas, F., y Linares, J. (1991) Evaluación de las fases no cristalinas en cerámicas arqueológicas por DRX. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **14**, 71-78.
- Inoue, A., Utada, M., y Wakita, K. (1992) Smectite-to-illite conversion in natural hydrothermal systems. *Applied Clay Science*, **7**, 131-145.
- Inoue, A., Watanabe, T., Kohoyama, N., y Brusewitz, A.M. (1990) Characterization of illitization of smectite in bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 241-249.
- Kawano M., Tomita K., y Shinohara Y. (1997) Analytical electron microscopic study of the noncrystalline products formed at early weathering stages of volcanic glass. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 440-447.
- Kawano M., y Tomita K. (1995) Experimental study on the formation of clay minerals from obsidian by interaction with acid solution at 150° and 200°C. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 212-222.
- Kawano M., y Tomita K. (1997) Experimental study of the formation of zeolites from obsidian by interaction with NaOH and KOH solutions at 150 and 200 °C. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 365-377.
- Kawano, M., Tomita, K., y Kamino, Y. (1993) Formation of clay minerals during low temperature. Experimental alteration of obsidian. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 431-441.
- Kawano, M., y Tomita, K. (1992) Formation of allophane and beidellite during hydrothermal alteration of volcanic glass below 200°C. *Clays and Clay Minerals*, **40**, 666-674.
- Keene, J.B., Clague, D.A., y Nishimori, R.K. (1976) Experimental hydrothermal alteration of tholeiitic basalt: resultant mineralogy and textures. *Journal of Sedimentary Petrology*, **46**, 647-653.
- Kharaka, Y.K., Gunter, W.D., Aggarwal, P.K., Perkins, E.H. y De Braal, J.D. (1988) SOLMINEQ.88: A computer program for geochemical modelling of water-rock interaction. US Geological Survey Water-Resources Investigation Report 88-4227, pp. 420.
- Kortüm, G. (1969) Experimental Testing of the “Kubelka-Munk” theory. En *Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods, Applications*, Springer Verlag, New York, 170-216.

- Lanson, B., y Champion, D. (1991) The I/S-to-illite reaction in the late stage diagenesis. *American Journal of Science*, **291**, 473-506.
- Le Bass, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., y Zanettin, B. (1986). A chemical clasification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram: *Journal of Petrology*, **27**, 336-362.
- Leone, G., Reyes, E., Cortecchi, G., Pochini, A., y Linares, J. (1983) Genesis if bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: a stable isotope study. *Clay Minerals*, **18**, 227-238.
- Linares, J. (1985) The process of bentonite formation in Cabo de Gata, Almería, Spain. *Mineralogica et Petrographica Acta*, **29-A**, 17-33.
- López Ruíz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1980) La región volcánica neógena del Sureste de España. *Estudios Geológicos*, **36**, 5-63.
- Mackenzie, R.C. (1970) Simple phyllosilicates based on gibbsite- and brucite-like sheets. En *Differential Thermal Analysis, Vol 1. Fundamental Aspects*, R.C. Mackenzie, ed., Academic Press, London and New York, 504-514.
- Madejová, J., Komadel, P., y Čičel, B. (1994) Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Minerals*, **29**, 319-326.
- Magonthier, M.C., Petit, J.C., y Dran, J.C. (1992) Rhyolitic glasses as natural analogues of nuclear waste glasses: behaviour of an Icelandic glass upon natural aqueous corrosion. *Applied Geochemistry. Suppl. Issue*, **1**, 83-93.
- Mariner, R.H., y Surdam, R.C. (1970) Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. *Science*, **170**, 977-980.
- Martín Ramos, J.D. (1990) Programa de control y análisis del difractor de rayos X. Dep. Leg. M-11719.
- McDaniel, P.A., Falen, A.L., Tice, K.R., Graham, R.C., y Fendorf, S.E. (1995) Beidellite in E horizons of northern Idaho spodosols formed in volcanic ash. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 525-532.
- McMillan, P.F. y Hofmeister, A.M. (1988) Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. En *Infrared and Raman Spectroscopy. Reviews in Mineralogy*, F.C. Hawthorne, ed., Mineralogical Society of America, **18**, 99-159.
- Moore, D.M. y Reynolds, R.C. (1989) Identification of mixed-layered clay minerals. En *X-Ray Diffraction and The Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, 202-240.

- Pandya, N., Muenow, D.W., y Sharma, S.K. (1992) The effect of bulk composition on the speciation of water in submarine volcanic glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1875-1883.
- Papin, A., Sergent, J., y Robert, J. (1997) Intersite OH-F distribution in an Al-rich synthetic phlogopite. *European Journal of Mineralogy*, **9**, 501-508.
- Reyes, E. (1977) Mineralogía y Geoquímica de las Bentonitas de la zona norte del Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral, Univ. Granada, Granada, Spain, 650 pp.
- Russell, J.D. (1987) Infrared methods. En *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*, M.J. Wilson, ed., Blackie, London, UK, y Chapman and Hall, New York, USA, 133-173.
- Schroeder, P.A. (1992) Far-infrared study of the interlayer torsional-vibrational mode of mixed-layer illite/smectites. *Clays and Clay Minerals*, **40**, 81-91.
- Shapiro, L. (1975) Rapid analysis of silicate, carbonate, and phosphate rocks. *US Geological Survey Bulletin*, p. 1401.
- Shiraki, R., e Iiyama, T. (1990) Na-K ion exchange reaction between rhyolitic glass and (Na, K) Cl aqueous solution under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 2923-2331.
- Šucha V., Elsass F., Eberl D.D., Kuchta L., Madejová J. Gates W.P., y Komadel P. (1998) Hydrothermal synthesis of ammonium illite. *American Mineralogist*, **83**, 58-67.
- Šucha V., Kraus, I., Gerthofferová, H., Peteš, J., y Sereková, M. (1993) Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the east Slovak Basin. *Clay Minerals*, **28**, 243-253.
- Sudo, T., y Shimoda, S. (1978) Kaolin Minerals. In *Clays and Clay Minerals of Japan. Developments in Sedimentology*, **26**. Elsevier Scientific Publishing Company. 189-219.
- Tazaki K., Fyfe W.S., y Van Der Gaast S. J. (1989) Growth of clay minerals in natural and synthetic glasses. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 348-354.
- Tazaki, K., Tiba, T., Aratani, M., y Miyachi, M. (1992) Structural water in volcanic glass. *Clays and Clay Minerals*, **40**, 122-127.
- Thomassin, J.H., Boutonnat, F., Touray, J.C., y Baillif, P. (1989) Geochemical role of the water/rock ratio during the experimental alteration of a synthetic basaltic glass at 50°C. An XPS and STEM investigation. *European Journal of Mineralogy*, **1**, 261-274.

- Tomita, K., Yamane, H., y Kawano, M. (1993) Synthesis of smectite from volcanic glass at low temperature. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 655-661.
- Trichet, J. (1969) Study of the structure of volcanic glass and its relation to the alteration of vitreous rocks. *Proceedings of the International Clay Conference*, Tokio, **vol. 1**, 443-453.
- Wada, K. (1987) Minerals formed and mineral formation from volcanic ash by weathering. *Chemical Geology*, **60**, 17-28.
- Weaver, C.E. y Pollard, L.D. (1975) The chemistry of clay minerals. En *Developments in Sedimentology*, 15, Elsevier.
- Whitney, G. (1990) Role of water in the smectite-to-illite reaction. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 343-350.
- Williams, L. y Crerar, D.A. (1985) Silica diagenesis, II. General mechanisms. *Journal of Sedimentary Petrology*, **57**, 335-342.
- Yanagisawa, N., Fujimoto, K., Nakashima, S., Kurata, Y., y Sanada, N. (1997) Micro FT-IR study of the hydration-layer during dissolution of silica glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 1165-1170.
- Yates, D.M. y Rosenberg, P.E. (1996) Formation and stability of end member illite: I. Solution equilibration experiments at 100-250 °C and  $P_{v,soln}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1873-1883.
- Zevenbergen, C., Van Reeuwijk, L.P., Bradley, J.P., Bloemen, P., y Comans, R.N.J. (1996) Mechanism and conditions of clay formation during natural weathering of MSWI bottom ash. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 546-552.
- Zhang, Y., Belcher, R., Ihinger, P.D., Wang, L., Xu, Z., y Newman, S. (1997) New calibration of infrared measurement of dissolved water in rhyolitic glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 3089-3100.

## **VII. APÉNDICES**

**Tabla 1. Razones Na/K y concentración total salina de las soluciones reactantes del experimento 1 y 2.**

<b>Sigla</b>	<b>Na/K</b>	<b>Na (M)</b>	<b>Na (mg/l)</b>	<b>K (M)</b>	<b>K (mg/l)</b>
<b>1</b>	0,01	0,01	230	1	39100
<b>2</b>	0,1	0,03	690	0,3	11730
<b>3</b>	1	0,1	2300	0,1	3910
<b>4</b>	10	0,3	6900	0,03	1173
<b>5</b>	100	1	23000	0,01	391
<b>6</b>	a.d.	0	0	0	0

<b>Sigla</b>	<b>Na/K</b>	<b>Na (M)</b>	<b>Na (g/l)</b>	<b>K (M)</b>	<b>K (g/l)</b>
<b>1</b>	0,01	0,0001	0,0023	0,0099	0,3861
<b>2</b>	0,01	0,001	0,023	0,099	3,861
<b>3</b>	0,01	0,01	0,23	0,99	38,61
<b>4</b>	1	0,005	0,115	0,005	0,195
<b>5</b>	1	0,05	1,15	0,05	1,95
<b>6</b>	1	0,5	11,5	0,5	19,5
<b>7</b>	100	0,0099	0,2277	0,000099	0,003861
<b>8</b>	100	0,099	2,277	0,00099	0,03861
<b>9</b>	100	0,99	22,77	0,0099	0,3861



Tabla 2. Cálculos correspondientes a la recta de calibrado de FTIR por reflectancia difusa.

Muestra	Toba (mg)	Sm (mg)	Sm (%)	Toba (%)	Peso mezcla	Peso KBr	Mezcla/K Br	<u>mez/KBrth</u>		Area Sm	Area Smreal
								mez/KBrreal			
toba	0,0033	0,0000	0,00	100,00	0,0033	0,1007	0,0328	0,9155		1,7887	1,6375
10sm	90,9000	10,0000	9,91	90,09	0,0032	0,1005	0,0318	0,9422		6,1230	5,7690
20sm	83,0000	20,5000	19,81	80,19	0,0032	0,1010	0,0317	0,9469		8,8450	8,3751
30sm	70,1000	31,2000	30,80	69,20	0,0031	0,1002	0,0309	0,9697		14,2252	13,7939
40sm	62,8000	40,2000	39,03	60,97	0,0030	0,1000	0,0300	1,0000		12,7334	12,7334
50sm	61,5000	60,0000	49,38	50,62	0,0030	0,1002	0,0299	1,0020		17,2795	17,3141
75sm	25,7000	76,0000	74,73	25,27	0,0031	0,1002	0,0309	0,9697		22,9918	22,2946
100sm	0,0000	0,0033	100,00	0,00	0,0033	0,1001	0,0330	0,9100		32,9969	30,0272

Tabla 3. Datos de pH para las soluciones del experimento 1.

Muestra	pH	Muestra	pH	Muestra	pH	Muestra	pH
6	7,12	12	9,18	6a	8,86	12a	8,9
1	7,31	7	7,78	1a	7,16	7a	7,22
2	7,38	8	8,05	2a	7,47	8a	7,4
3	7,22	9	8,1	3a	7,6	9a	7,7
4	7,39	10	8,13	4a	7,5	10a	7,53
5	7,74	11	7,85	5a	7,11	11a	7,4
18	7,23	24	9,17	18a	9,14	24a	9,05
13	7,03	19	7,51	13a	6,51	19a	6,94
14	7,19	20	7,35	14a	6,69	20a	7,08
15	7,25	21	7,63	15a	7,08	21a	7,23
16	7,12	22	7,53	16a	6,62	22a	7,07
17	7,01	23	7,39	17a	6,32	23a	6,76
30	7,92	36	9,21	30a	9,26	36a	9,05
25	6,89	31	7,58	25a	6,61	31a	6,66
26	6,97	32	7,29	26a	6,53	32a	6,59
27	6,57	33	7,1	27a	6,87	33a	6,67
28	6,52	34	7,04	28a	6,55	34a	6,65
29	6,42	35	6,95	29a	6,25	35a	6,31
42	8,18	48	9,19	42a	9,23	48a	8,9
37	6,56	43	6,61	37a	6,11	43a	6,24
38	7,04	44	6,51	38a	5,97	44a	6,29
39	6,91	45	6,54	39a	6,19	45a	6,23
40	6,76	46	6,94	40a	5,85	46a	6,21
41	6,38	47	6,16	41a	5,59	47a	6,07

**Tabla 3. Datos de pH para las soluciones del experimento 2.**

<b>Muestra</b>	<b>pH</b>	<b>Muestra</b>	<b>pH</b>	<b>Muestra</b>	<b>pH</b>
110	7,84	410	7,39	710	7,65
120	7,28	420	7,2	720	7,17
130	6,38	430	6,8	730	6,64
140	7,81	440	7,69	740	8,23
150	6,83	450	7,25	750	7,18
160	6,24	460	6,79	760	6,19
170	8,11	470	7,89	770	8,14
180	7,42	480	7,47	780	7,81
190	6,47	490	6,91	790	6,61
210	7,61	510	8,22	810	8,49
220	6,78	520	7,32	820	7,39
230	6,68	530	7,08	830	6,56
240	7,86	540	8,07	840	8,45
250	6,78	550	7,24	850	7,26
260	6,11	560	6,79	860	6,23
270	8,22	570	8,07	870	8
280	7,44	580	7,27	880	7,65
290	6,53	590	6,74	890	6,58
310	8,41	610	8,39	910	8,4
320	7	620	7,36	920	7,3
330	6,27	630	6,8	930	6,71
340	8,48	640	8,37	940	8,56
350	7,05	650	7,32	950	7,43
360	6,07	660	6,53	960	6,17
370	8,36	670	8,31	970	8,54
380	7,22	680	7,21	980	7,54
390	6,47	690	6,83	990	6,49

Tabla 4. Concentración de sílice en las soluciones del experimento 1.

Muestra	SiO <sub>2</sub> (mg/l)	Muestra	SiO <sub>2</sub> (mg/l)	Muestra	SiO <sub>2</sub> (mg/l)	Muestra	SiO <sub>2</sub> (mg/l)
6	28,27	12	30,97	6a	36,60	12a	36,19
1	17,81	7	13,49	1a	15,47	7a	22,52
2	12,20	8	13,53	2a	19,31	8a	14,75
3	14,46	9	14,98	3a	18,18	9a	23,50
4	14,58	10	14,67	4a	21,05	10a	21,46
5	14,99	11	17,18	5a	20,45	11a	20,73
18	54,37	24	68,41	18a	276,04	24a	96,15
13	17,93	19	19,00	13a	120,81	19a	16,35
14	17,62	20	21,93	14a	165,22	20a	29,03
15	21,82	21	22,76	15a	199,83	21a	30,58
16	20,62	22	27,97	16a	204,18	22a	38,47
17	22,60	23	25,81	17a	179,43	23a	33,77
30	114,19	36	137,08	30a	159,38	36a	158,24
25	15,01	31	33,11	25a	57,72	31a	17,35
26	1,76	32	43,28	26a	75,41	32a	54,13
27	53,32	33	58,24	27a	95,72	33a	23,47
28	51,60	34	63,46	28a	112,81	34a	88,75
29	37,86	35	47,34	29a	91,00	35a	28,29
42	150,81	48	192,98	42a	180,96	48a	180,58
37	76,55	43	89,05	37a	129,68	43a	105,60
38	110,63	44	127,97	38a	182,21	44a	148,97
39	134,58	45	158,84	39a	130,52	45a	176,41
40	122,48	46	151,01	40a	137,23	46a	204,89
41	115,14	47	86,84	41a	124,05	47a	174,14

Tabla 4. Concentración de sílice en las soluciones del experimento 2.

Muestra	SiO2 (mg/l)	Muestra	SiO2 (mg/l)	Muestra	SiO2 (mg/l)
110	51,21	410	75,83	710	57,35
120	31,40	420	40,68	720	37,92
130	28,34	430	32,27	730	31,61
140	53,56	440	56,18	740	64,98
150	38,14	450	45,23	750	56,94
160	31,60	460	40,92	760	43,53
170	55,14	470	56,37	770	69,56
180	43,83	480	61,05	780	54,82
190	36,39	490	33,69	790	45,56
210	120,53	510	119,93	810	147,86
220	68,55	520	78,23	820	81,65
230	45,75	530	43,65	830	86,45
240	120,47	540	71,76	840	144,27
250	71,64	550	61,45	850	105,93
260	52,94	560	48,81	860	75,00
270	120,92	570	70,24	870	155,60
280	99,25	580	62,24	880	117,09
290	69,54	590	51,74	890	94,27
310	244,21	610	240,70	910	318,69
320	159,31	620	184,66	920	233,28
330	90,27	630	98,14	930	130,05
340	230,20	640	213,28	940	312,14
350	202,56	650	179,37	950	268,44
360	123,16	660	241,02	960	172,75
370	271,82	670	226,14	970	311,55
380	240,72	680	400,46	980	302,99
390	185,45	690	359,69	990	284,06

Tabla 5. Concentración de alúmina en las soluciones del experimento 1.

Muestra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/l)	Muestra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/l)	Muestra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/l)	Muestra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/l)
6	0,00	12	1,92	6a	1,18	12a	4,84
1	0,00	7	1,36	1a	0,00	7a	3,91
2	0,00	8	2,97	2a	0,00	8a	3,46
3	0,00	9	0,37	3a	0,00	9a	3,63
4	0,00	10	0,21	4a	0,00	10a	2,98
5	0,00	11	0,32	5a	0,00	11a	3,58
18	2,69	24	8,42	18a	1,59	24a	13,80
13	0,00	19	0,53	13a	0,00	19a	2,81
14	0,00	20	0,34	14a	0,00	20a	2,69
15	0,00	21	0,28	15a	0,00	21a	1,84
16	0,00	22	0,78	16a	0,00	22a	1,56
17	0,00	23	1,12	17a	0,00	23a	2,21
30	12,82	36	21,86	30a	15,30	36a	18,16
25	0,00	31	0,62	25a	0,00	31a	2,81
26	0,00	32	1,65	26a	0,00	32a	1,53
27	0,00	33	1,49	27a	0,00	33a	1,99
28	0,00	34	0,18	28a	0,00	34a	2,70
29	0,00	35	0,68	29a	1,30	35a	2,18
42	4,29	48	13,22	42a	4,15	48a	8,04
37	0,00	43	0,73	37a	0,93	43a	3,16
38	0,00	44	0,24	38a	0,26	44a	2,04
39	0,00	45	0,26	39a	0,52	45a	2,51
40	0,00	46	0,40	40a	0,48	46a	2,57
41	0,00	47	0,00	41a	1,34	47a	2,16

Tabla 5. Concentración de alúmina en las soluciones del experimento 2.

Muestra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/l)	Muestra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/l)	Muestra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/l)
110	1,81	410	0,41	710	0,00
120	0,60	420	1,00	720	0,00
130	0,42	430	0,93	730	1,71
140	0,34	440	0,77	740	0,32
150	0,09	450	0,26	750	0,11
160	0,59	460	0,00	760	0,28
170	1,75	470	2,51	770	0,00
180	1,93	480	0,62	780	0,55
190	0,00	490	0,74	790	0,00
210	1,44	510	0,00	810	1,93
220	0,49	520	0,28	820	1,29
230	0,00	530	0,43	830	1,78
240	1,56	540	3,93	840	2,06
250	0,00	550	1,90	850	1,63
260	0,00	560	2,31	860	1,40
270	2,97	570	5,01	870	2,31
280	1,23	580	4,25	880	1,83
290	0,52	590	1,49	890	2,51
310	3,80	610	4,40	910	2,85
320	0,23	620	2,10	920	1,97
330	0,00	630	0,00	930	1,71
340	4,69	640	4,29	940	3,93
350	0,00	650	1,87	950	1,65
360	0,83	660	0,00	960	2,20
370	4,20	670	0,00	970	3,50
380	1,19	680	0,00	980	2,33
390	0,12	690	0,00	990	1,86

Tabla 6. Concentración de calcio en las soluciones del experimento 1.

Muestra	Ca (mg/l)	Muestra	Ca (mg/l)	Muestra	Ca (mg/l)	Muestra	Ca (mg/l)
6	0,00	12	3,66	6a	0,40	12a	2,40
1	10,97	7	7,31	1a	11,28	7a	36,80
2	7,31	8	7,31	2a	10,08	8a	8,24
3	10,97	9	10,97	3a	7,92	9a	9,52
4	10,97	10	7,31	4a	8,20	10a	7,92
5	7,31	11	7,31	5a	14,40	11a	13,80
18	3,66	24	6,28	18a	0,80	24a	0,52
13	14,62	19	7,31	13a	33,60	19a	38,32
14	7,31	20	14,62	14a	29,72	20a	27,44
15	10,97	21	10,97	15a	30,36	21a	26,88
16	7,31	22	10,97	16a	31,40	22a	31,96
17	10,97	23	10,97	17a	50,00	23a	50,80
30	3,66	36	0,00	30a	0,40	36a	0,96
25	10,97	31	29,25	25a	19,28	31a	20,28
26	14,62	32	7,31	26a	16,56	32a	19,60
27	10,97	33	18,28	27a	17,00	33a	18,08
28	10,97	34	10,97	28a	16,20	34a	19,96
29	10,97	35	7,31	29a	26,00	35a	44,16
42	7,31	48	5,62	42a	1,20	48a	0,68
37	10,97	43	14,62	37a	32,88	43a	31,12
38	18,28	44	19,50	38a	27,52	44a	32,20
39	24,37	45	18,28	39a	28,96	45a	26,20
40	18,28	46	17,55	40a	28,80	46a	33,16
41	21,94	47	14,62	41a	48,40	47a	60,48



**Tabla 6. Concentración de calcio en las soluciones del experimento 2.**

Muestra	Ca (mg/l)	Muestra	Ca (mg/l)	Muestra	Ca (mg/l)
110	0,05	410	0,00	710	0,00
120	5,05	420	4,40	720	4,70
130	9,00	430	9,90	730	8,70
140	1,00	440	1,30	740	0,95
150	5,35	450	4,55	750	4,90
160	11,05	460	9,75	760	11,20
170	1,00	470	0,90	770	0,90
180	3,75	480	3,95	780	4,40
190	8,70	490	7,10	790	9,65
210	0,00	510	0,00	810	0,00
220	5,95	520	7,00	820	7,05
230	10,75	530	11,30	830	12,20
240	0,50	540	0,50	840	1,00
250	6,00	550	7,15	850	7,15
260	12,70	560	12,35	860	13,40
270	0,65	570	0,65	870	0,80
280	5,35	580	5,55	880	5,95
290	13,15	590	9,95	890	14,00
310	0,00	610	0,00	910	0,00
320	8,55	620	9,95	920	10,45
330	14,65	630	15,70	930	18,80
340	0,25	640	0,00	940	0,70
350	8,55	650	9,15	950	10,40
360	18,35	660	17,80	960	22,25
370	0,55	670	0,55	970	0,65
380	7,65	680	7,10	980	8,60
390	20,90	690	20,60	990	29,80

Tabla 7. Concentración de magnesio en las soluciones del experimento 1.

Muestra	Mg (mg/l)	Muestra	Mg (mg/l)	Muestra	Mg (mg/l)	Muestra	Mg (mg/l)
6	0,00	12	2,74	6a	0,63	12a	0,95
1	15,36	7	28,52	1a	6,38	7a	11,88
2	17,55	8	26,32	2a	6,19	8a	7,47
3	4,72	9	17,55	3a	6,63	9a	7,85
4	24,32	10	24,13	4a	6,92	10a	5,72
5	24,13	11	26,32	5a	8,26	11a	7,25
18	4,39	24	0,00	18a	0,93	24a	0,24
13	15,36	19	17,55	13a	9,34	19a	10,06
14	24,13	20	17,55	14a	6,02	20a	9,87
15	24,13	21	24,13	15a	3,69	21a	7,73
16	19,74	22	21,94	16a	6,50	22a	8,79
17	28,52	23	22,56	17a	17,28	23a	14,36
30	2,19	36	0,00	30a	0,25	36a	0,20
25	19,74	31	10,97	25a	8,51	31a	11,95
26	17,55	32	13,16	26a	7,94	32a	11,38
27	19,74	33	15,36	27a	6,51	33a	7,68
28	21,94	34	28,52	28a	8,98	34a	11,48
29	32,90	35	39,48	29a	13,00	35a	17,82
42	0,00	48	0,00	42a	2,66	48a	0,70
37	32,90	43	32,90	37a	9,72	43a	13,11
38	19,74	44	10,53	38a	5,46	44a	8,95
39	4,39	45	15,36	39a	2,52	45a	4,11
40	10,97	46	14,04	40a	3,99	46a	6,80
41	43,87	47	46,07	41a	14,86	47a	17,91

**Tabla 7. Concentración de magnesio en las soluciones del experimento 2.**

<b>Muestra</b>	<b>Mg (mg/l)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Mg (mg/l)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Mg (mg/l)</b>
110	4,87	410	1,90	710	3,85
120	11,30	420	11,88	720	11,40
130	15,25	430	12,75	730	15,25
140	4,70	440	5,08	740	3,64
150	11,30	450	12,26	750	11,85
160	12,25	460	12,75	760	16,40
170	3,70	470	3,35	770	2,65
180	10,90	480	11,14	780	10,90
190	15,90	490	12,18	790	16,75
210	0,52	510	0,00	810	0,00
220	9,55	520	8,47	820	7,80
230	15,00	530	15,60	830	16,95
240	0,79	540	0,50	840	0,50
250	11,05	550	10,19	850	8,85
260	16,45	560	16,18	860	21,35
270	0,53	570	0,00	870	0,36
280	7,85	580	5,00	880	6,50
290	20,60	590	19,30	890	23,35
310	0,00	610	0,00	910	0,00
320	4,45	620	3,19	920	2,21
330	18,85	630	18,75	930	21,85
340	0,06	640	0,00	940	2,37
350	4,20	650	3,27	950	1,73
360	26,35	660	16,50	960	32,40
370	0,13	670	0,00	970	1,00
380	2,52	680	2,47	980	1,15
390	29,15	690	15,50	990	33,35

Tabla 8. Concentración de sodio en las soluciones del experimento 1.

Muestra	Na (mg/l)	Na (mg)	Na (mg netos)	Muestra	Na (mg/l)	Na (mg)	Na (mg netos)
1	440	11,0	5,25	7a	417,15	10,43	4,68
2	1000	25,0	7,75	8a	921,28	23,03	5,78
3	3000	75,0	17,50	9a	2686,90	67,17	9,67
4	7600	190,0	17,50	10a	7467,08	186,68	14,18
5	27200	680,0	105,00	11a	22520,08	563,00	-12,00
6	56	1,4	1,40	12a	25,76	0,64	0,64
13	520	13,0	7,25	19a	594,55	14,86	9,11
14	1100	27,5	10,25	20a	1054,98	26,37	9,12
15	3200	80,0	22,50	21a	2798,18	69,95	12,45
16	7600	190,0	17,50	22a	7317,99	182,95	10,45
17	27200	680,0	105,00	23a	22835,36	570,88	-4,12
18	52	1,3	1,30	24a	37,60	0,94	0,94
25	840	21,0	15,25	31a	1063,73	26,59	20,84
26	1350	33,8	16,50	32a	1423,32	35,58	18,33
27	3400	85,0	27,50	33a	2714,57	67,86	10,36
28	7600	190,0	17,50	34a	7121,00	178,03	5,53
29	27200	680,0	105,00	35a	23699,02	592,48	17,48
30	48	1,2	1,20	36a	42,64	1,07	1,07
37	1560	39,0	33,25	43a	1769,48	44,24	38,49
38	1900	47,5	30,25	44a	2134,04	53,35	36,10
39	3600	90,0	32,50	45a	2882,69	72,07	14,57
40	8400	210,0	37,50	46a	7059,86	176,50	4,00
41	27200	680,0	105,00	47a	23016,22	575,41	0,41
42	52	1,3	1,30	48a	74,40	1,86	1,86
7	420	10,5	4,75	1a	568,56	14,21	8,46
8	1000	25,0	7,75	2a	1107,32	27,68	10,43
9	3000	75,0	17,50	3a	2102,49	52,56	-4,94
10	8000	200,0	27,50	4a	6268,92	156,72	-15,78
11	27200	680,0	105,00	5a	20178,08	504,45	-70,55
12	64	1,6	1,60	6a	39,26	0,98	0,98
19	540	13,5	7,75	13a	1664,91	41,62	35,87
20	1200	30,0	12,75	14a	1902,68	47,57	30,32
21	3200	80,0	22,50	15a	2522,26	63,06	5,56
22	7600	190,0	17,50	16a	6620,08	165,50	-7,00
23	27200	680,0	105,00	17a	21596,96	539,92	-35,08
24	56	1,4	1,40	18a	59,61	1,49	1,49
31	840	21,0	15,25	25a	998,12	24,95	19,20
32	1400	35,0	17,75	26a	1467,62	36,69	19,44
33	3200	80,0	22,50	27a	2481,65	62,04	4,54
34	8000	200,0	27,50	28a	6014,44	150,36	-22,14
35	27200	680,0	105,00	29a	19714,72	492,87	-82,13
36	44	1,1	1,10	30a	58,00	1,45	1,45
43	1620	40,5	34,75	37a	1666,10	41,65	35,90
44	2050	51,3	34,00	38a	1816,10	45,40	28,15
45	3600	90,0	32,50	39a	2294,18	57,35	-0,15
46	8000	200,0	27,50	40a	5196,91	129,92	-42,58
47	27200	680,0	105,00	41a	18130,76	453,27	-121,73
48	80	2,0	2,00	42a	77,90	1,95	1,95

Tabla 8. Concentración de sodio en las soluciones del experimento 2.

Muestra	Na (mg/l)	Na (mg)	Na (mg netos)	Muestra	Na (mg/l)	Na (mg)	Na (mg netos)	Muestra	Na (mg/l)	Na (mg)	Na (mg netos)
110	105,55	2,11	2,06	410	133,58	2,67	2,63	710	131,50	2,63	2,58
120	181,79	3,64	3,18	420	121,21	2,42	1,96	720	122,40	2,45	1,99
130	484,78	9,70	5,10	430	398,85	7,98	3,38	730	529,65	10,59	5,99
140	186,97	3,74	1,44	440	168,36	3,37	1,07	740	183,71	3,67	1,37
150	1385,49	27,71	4,71	450	1184,51	23,69	0,69	750	1212,31	24,25	1,25
160	13419,02	268,38	38,38	460	10718,01	214,36	-15,64	760	10983,96	219,68	-10,32
170	226,52	4,53	-0,02	470	195,35	3,91	-0,65	770	202,17	4,04	-0,51
180	2105,80	42,12	-3,42	480	1795,55	35,91	-9,63	780	1886,29	37,73	-7,81
190	24153,34	483,07	27,67	490	18530,72	370,61	-84,79	790	18946,37	378,93	-76,47
210	178,86	3,58	3,53	510	158,82	3,18	3,13	810	195,73	3,91	3,87
220	265,71	5,31	4,85	520	293,40	5,87	5,41	820	446,40	8,93	8,47
230	687,08	13,74	9,14	530	641,75	12,84	8,24	830	850,11	17,00	12,40
240	198,25	3,97	1,67	540	195,73	3,91	1,61	840	203,34	4,07	1,77
250	1302,23	26,04	3,04	550	1120,78	22,42	-0,58	850	1490,73	29,81	6,81
260	11343,04	226,86	-3,14	560	9809,87	196,20	-33,80	860	10939,44	218,79	-11,21
270	197,90	3,96	-0,60	570	186,97	3,74	-0,81	870	212,60	4,25	-0,30
280	2082,28	41,65	-3,89	580	1746,88	34,94	-10,60	880	1903,00	38,06	-7,48
290	20303,33	406,07	-49,33	590	17711,42	354,23	-101,17	890	19281,77	385,64	-69,76
310	194,65	3,89	3,85	610	149,54	2,99	2,94	910	209,60	4,19	4,15
320	389,21	7,78	7,32	620	514,40	10,29	9,83	920	360,08	7,20	6,74
330	1056,99	21,14	16,54	630	1115,99	22,32	17,72	930	1596,27	31,93	27,33
340	205,91	4,12	1,82	640	196,81	3,94	1,64	940	202,24	4,04	1,74
350	1355,60	27,11	4,11	650	1321,52	26,43	3,43	950	1547,45	30,95	7,95
360	10762,14	215,24	-14,76	660	10281,16	205,62	-24,38	960	10983,96	219,68	-10,32
370	227,77	4,56	0,00	670	190,30	3,81	-0,75	970	147,44	2,95	-1,61
380	1894,64	37,89	-7,65	680	1706,75	34,14	-11,41	980	1828,33	36,57	-8,97
390	20389,50	407,79	-47,61	690	18201,08	364,02	-91,38	990	19535,00	390,70	-64,70

Tabla 9. Concentración de potasio en las soluciones del experimento 1.

Muestra	K (mg/l)	K (mg)	K (mg netos)	Muestra	K (mg/l)	K (mg)	K (mg netos)
1	40000	1000	22,50	7a	37650	941,25	-36,25
2	11600	290	-3,25	8a	11760	294	0,75
3	3800	95	-2,75	9a	4040	101	3,25
4	1160	29	-0,33	10a	1345	33,625	4,30
5	440	11	1,23	11a	527	13,175	3,40
6	45	1,125	1,13	12a	2,4	0,06	0,06
13	38000	950	-27,50	19a	35850	896,25	-81,25
14	11200	280	-13,25	20a	11220	280,5	-12,75
15	3760	94	-3,75	21a	3570	89,25	-8,50
16	1120	28	-1,33	22a	1260	31,5	2,18
17	480	12	2,23	23a	482	12,05	2,28
18	65	1,625	1,63	24a	3,76	0,094	0,09
25	37000	925	-52,50	31a	37650	941,25	-36,25
26	10400	260	-33,25	32a	10720	268	-25,25
27	3480	87	-10,75	33a	3280	82	-15,75
28	1120	28	-1,33	34a	1310	32,75	3,43
29	560	14	4,23	35a	780	19,5	9,73
30	10	0,25	0,25	36a	3,88	0,097	0,10
37	37000	925	-52,50	43a	36300	907,5	-70,00
38	10000	250	-43,25	44a	10140	253,5	-39,75
39	3040	76	-21,75	45a	2790	69,75	-28,00
40	1200	30	0,67	46a	1350	33,75	4,43
41	840	21	11,23	47a	635	15,875	6,10
42	18	0,45	0,45	48a	6,8	0,17	0,17
7	38000	950	-27,50	1a	37166,67	929,16675	-48,33
8	11600	290	-3,25	2a	9534	238,35	-54,90
9	3800	95	-2,75	3a	2992,896	74,8224	-22,93
10	1180	29,5	0,17	4a	944,688	23,6172	-5,71
11	380	9,5	-0,28	5a	443,52	11,088	1,31
12	14	0,35	0,35	6a	3,76	0,094	0,09
19	38000	950	-27,50	13a	36822,52	920,563	-56,94
20	11200	280	-13,25	14a	9669,312	241,7328	-51,52
21	3880	97	-0,75	15a	2217,816	55,4454	-42,30
22	1160	29	-0,33	16a	1037,232	25,9308	-3,39
23	420	10,5	0,73	17a	1145,475	28,636875	18,86
24	20	0,5	0,50	18a	7,44	0,186	0,19
31	36000	900	-77,50	25a	32614,75	815,36875	-162,13
32	10400	260	-33,25	26a	8440	211	-82,25
33	3280	82	-15,75	27a	2533,216	63,3304	-34,42
34	1180	29,5	0,17	28a	862,892	21,5723	-7,75
35	560	14	4,23	29a	698,46	17,4615	7,69
36	18	0,45	0,45	30a	7,36	0,184	0,18
43	36000	900	-77,50	37a	29197,63	729,94075	-247,56
44	10000	250	-43,25	38a	7048,448	176,2112	-117,04
45	3000	75	-22,75	39a	1935	48,375	-49,38
46	1280	32	2,68	40a	819,5	20,4875	-8,84
47	840	21	11,23	41a	1190,2	29,755	19,98
48	20	0,5	0,50	42a	8	0,2	0,20

Tabla 9. Concentración de potasio en las soluciones del experimento 2.

Muestra	K (mg/l)	K (mg)	K (mg netos)	Muestra	K (mg/l)	K (mg)	K (mg netos)	Muestra	K (mg/l)	K (mg)	K (mg netos)
110	199,34	3,99	-3,73	410	107,28	2,15	-5,57	710	193,28	3,87	-3,85
120	3422,85	68,46	-8,76	420	2827,82	56,56	-20,66	720	3279,64	65,59	-11,63
130	38476,47	769,53	-2,67	430	30245,00	604,90	-167,30	730	33337,42	666,75	-105,45
140	103,46	2,07	-1,83	440	71,92	1,44	-2,46	740	62,85	1,26	-2,64
150	1746,12	34,92	-4,08	450	1307,57	26,15	-12,85	750	1351,42	27,03	-11,97
160	19782,88	395,66	5,66	460	16509,00	330,18	-59,82	760	18109,00	362,18	-27,82
170	21,34	0,43	0,35	470	22,65	0,45	0,38	770	25,10	0,50	0,42
180	81,20	1,62	0,85	480	24,95	0,50	-0,27	780	28,65	0,57	-0,20
190	509,31	10,19	2,47	490	479,55	9,59	1,87	790	547,97	10,96	3,24
210	108,05	2,16	-5,56	510	73,33	1,47	-6,25	810	69,11	1,38	-6,34
220	3034,98	60,70	-16,52	520	2556,40	51,13	-26,09	820	2635,84	52,72	-24,50
230	38581,44	771,63	-0,57	530	32904,38	658,09	-114,11	830	35090,38	701,81	-70,39
240	54,68	1,09	-2,81	540	36,98	0,74	-3,16	840	40,84	0,82	-3,08
250	1312,35	26,25	-12,75	550	1004,98	20,10	-18,90	850	1423,09	28,46	-10,54
260	18109,00	362,18	-27,82	560	16072,65	321,45	-68,55	860	18043,75	360,88	-29,12
270	33,18	0,66	0,59	570	25,71	0,51	0,44	870	29,42	0,59	0,51
280	29,89	0,60	-0,17	580	31,14	0,62	-0,15	880	41,95	0,84	0,07
290	606,59	12,13	4,41	590	582,97	11,66	3,94	890	703,43	14,07	6,35
310	62,17	1,24	-6,48	610	48,68	0,97	-6,75	910	58,07	1,16	-6,56
320	2438,82	48,78	-28,44	620	1996,29	39,93	-37,29	920	2115,82	42,32	-34,90
330	34209,74	684,19	-88,01	630	28176,00	563,52	-208,68	930	32366,00	647,32	-124,88
340	33,81	0,68	-3,22	640	35,71	0,71	-3,19	940	50,67	1,01	-2,89
350	1016,65	20,33	-18,67	650	1013,89	20,28	-18,72	950	944,56	18,89	-20,11
360	16950,45	339,01	-50,99	660	15458,13	309,16	-80,84	960	17204,99	344,10	-45,90
370	52,00	1,04	0,96	670	29,42	0,59	0,51	970	42,78	0,86	0,78
380	44,55	0,89	0,12	680	39,37	0,79	0,02	980	53,81	1,08	0,30
390	895,10	17,90	10,18	690	903,92	18,08	10,36	990	1185,54	23,71	15,99

Tabla 10. Datos utilizados en la representación de los diagramas de fases.

Muestra	$a_{\text{SiO}_2}$ (log)	$a_K$	$a_H$	$\log(a_K/a_H)$	$a_K$ (log)	$a_H$ (log)
1a	-3,447	0,5472	2,467E-07	6,3460	-0,2619	-6,6078
3a	-3,44	0,05278	1,053E-07	5,7000	-1,2775	-6,9776
5a	-3,331	0,00651	2,641E-07	4,3918	-2,1864	-6,5782
6a	-3,188	0,00009241	5,046E-09	4,2628	-4,0343	-8,2971
25a	-2,913	0,4334	1,602E-06	5,4322	-0,3631	-5,7953
27a	-2,737	0,04181	1,217E-06	4,5360	-1,3787	-5,9147
29a	-2,716	0,009238	4,124E-06	3,3503	-2,0344	-5,3847
30a	-2,61	0,0001772	5,733E-09	4,4901	-3,7515	-8,2416
810	-2,576	0,001544	3,129E-08	4,6932	-2,8114	-7,5046
830	-2,736	0,4664	0,00000169	5,4409	-0,3312	-5,7721
840	-2,585	0,0009132	3,474E-08	4,4197	-3,0394	-7,4592
860	-2,798	0,2393	4,476E-06	4,7281	-0,6211	-5,3491
870	-2,542	0,0006579	9,327E-08	3,8484	-3,1818	-7,0303
890	-2,702	0,009318	1,599E-06	3,7655	-2,0307	-5,7962
37a	-2,576	0,3521	5,762E-06	4,7861	-0,4533	-5,2394
39a	-2,611	0,03033	3,455E-06	3,9434	-1,5181	-5,4616
40a	-2,583	0,0118	0,00006115	2,2855	-1,9281	-4,2136
41a	-2,614	0,01463	0,00001973	2,8701	-1,8348	-4,7049
42a	-2,539	0,0001899	1,033E-08	4,2644	-3,7215	-7,9859
910	-2,246	0,001273	4,918E-08	4,4130	-2,8952	-7,3082
930	-2,575	0,3905	1,034E-06	5,5771	-0,4084	-5,9855
940	-2,26	0,001111	3,66E-08	4,4822	-2,9543	-7,4365
960	-2,45	0,2069	6,761E-06	4,4857	-0,6842	-5,1700
970	-2,26	0,0009469	6,398E-08	4,1703	-3,0237	-7,1940
990	-2,236	0,01423	1,891E-06	3,8765	-1,8468	-5,7233



Tabla 11. Datos de diferencia de frecuencia de tamaños de partículas de las muestras alteradas con respecto a la muestra T1.

Tamaño (µm)	1a - T1	3a - T1	5a - T1	13a - T1	15a - T1	18a - T1	27a - T1	30a - T1	38a - T1	39a - T1	42a - T1
0,5	0,08	0,01	0,08	0,05	0,06	0,01	0,06	-0,01	0,08	0,02	0
1,32	0,25	0,17	0,25	0,15	0,18	0,02	0,3	0,09	0,23	0,06	0,03
1,6	0,37	0,34	0,37	0,22	0,27	0,02	0,5	0,2	0,34	0,1	0,05
1,95	0,4	0,49	0,41	0,24	0,3	0,02	0,63	0,31	0,38	0,12	0,07
2,38	0,36	0,6	0,38	0,22	0,3	0	0,69	0,41	0,36	0,13	0,07
2,9	0,3	0,67	0,33	0,18	0,27	-0,01	0,7	0,49	0,31	0,12	0,06
3,53	0,25	0,69	0,31	0,15	0,27	-0,03	0,7	0,55	0,28	0,1	0,03
4,3	0,25	0,68	0,33	0,14	0,29	-0,06	0,7	0,58	0,27	0,08	-0,02
5,24	0,32	0,68	0,43	0,18	0,36	-0,07	0,75	0,61	0,29	0,07	-0,04
6,39	0,45	0,73	0,6	0,24	0,46	-0,09	0,82	0,65	0,32	0,07	-0,04
7,78	0,6	0,89	0,81	0,33	0,58	-0,1	0,94	0,74	0,36	0,08	-0,01
9,48	0,75	1,14	1,01	0,44	0,69	-0,12	1,1	0,91	0,39	0,07	0,02
11,55	0,86	1,46	1,17	0,56	0,78	-0,14	1,26	1,13	0,47	0,01	0
14,08	0,91	1,75	1,28	0,68	0,85	-0,13	1,34	1,35	0,62	-0,1	-0,16
17,15	0,93	1,9	1,37	0,79	0,93	-0,1	1,26	1,59	0,88	-0,31	-0,52
20,9	1,02	1,84	1,59	0,96	1,1	0,03	0,99	1,8	1,33	-0,51	-0,95
25,46	1,3	1,58	2,04	1,24	1,42	0,31	0,63	2,03	1,97	-0,61	-1,13
31,01	1,89	1,32	2,8	1,7	1,94	0,82	0,38	2,24	2,81	-0,4	-0,64
37,79	2,69	1,37	3,73	2,33	2,54	1,49	0,52	2,49	3,73	0,23	0,76
46,03	3,36	1,85	4,37	2,9	2,95	2,18	1,09	2,67	4,43	1,16	2,96
56,09	3,44	2,58	4,15	3,09	2,86	2,65	1,9	2,64	4,59	2,1	5,44
68,33	2,6	2,94	2,76	2,56	2,06	2,67	2,48	2,17	3,81	2,68	7,01
83,26	1	2,12	0,45	1,3	0,69	2,18	2,28	1,06	1,93	2,73	6,48
101,44	-1,28	-0,31	-2,5	-0,66	-1,2	1,01	0,7	-0,96	-1,05	1,9	3,38
123,59	-4,06	-3,81	-5,62	-3,12	-3,5	-1,01	-2,33	-3,83	-4,63	-0,23	-1,39
150,57	-5,78	-6,58	-7,32	-4,86	-5,01	-2,78	-5,03	-5,97	-7,12	-2,21	-5,17
183,44	-5,76	-7,16	-6,96	-5,08	-5,13	-3,44	-6,03	-6,46	-7,39	-3,1	-6,51
223,51	-4,19	-5,56	-4,93	-3,82	-3,88	-2,8	-5,02	-5,15	-5,61	-2,51	-5,37
272,31	-2,44	-3,3	-2,76	-2,26	-2,4	-1,79	-3,24	-3,24	-3,32	-1,49	-3,34
331,77	-0,9	-1,08	-0,96	-0,85	-1,04	-0,73	-1,08	-1,08	-1,08	-0,37	-1,08
404,21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
492,47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

**Tabla 11. Datos de diferencia de frecuencia de tamaños de partículas de las muestras alteradas con respecto a la muestra T2.**

<b>Tamaño (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>110 - T2</b>	<b>310 - T2</b>	<b>340 - T2</b>	<b>710 - T2</b>	<b>990 - T2</b>
0,2	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
0,48	0,05	0,06	0,1	0,07	0,09
0,59	0,06	0,07	0,12	0,08	0,11
0,71	0,05	0,06	0,12	0,07	0,11
0,86	0,01	0,02	0,07	0,02	0,05
1,04	-0,04	-0,04	0	-0,04	-0,03
1,26	-0,07	-0,07	-0,06	-0,08	-0,09
1,52	-0,08	-0,1	-0,1	-0,11	-0,13
1,84	-0,06	-0,09	-0,09	-0,09	-0,12
2,23	-0,05	-0,09	-0,08	-0,08	-0,12
2,7	-0,05	-0,09	-0,06	-0,08	-0,11
3,27	-0,05	-0,08	-0,04	-0,09	-0,11
3,95	-0,07	-0,09	-0,05	-0,12	-0,14
4,79	-0,1	-0,09	-0,43	-0,16	-0,16
5,59	-0,13	-0,09	-0,49	-0,16	-0,12
7,01	-0,14	-0,06	-0,33	-0,12	-0,03
8,48	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	0
10,27	0	0	0	0	0
12,43	-0,26	-0,33	0,02	-0,15	-0,1
15,05	-0,57	-0,88	-0,04	-0,32	-0,21
18,21	-0,64	-1,13	-0,19	-0,71	-0,8
22,04	-0,34	-0,93	-0,55	-1,12	-1,45
26,68	0,33	0,01	-0,94	-1,03	-1,2
32,29	0,89	1,26	-0,81	-0,25	0,06
39,08	1,09	1,79	-0,27	0,64	1,21
47,3	0,67	1,28	0,4	1,26	1,69
57,25	0,12	0,39	1,01	1,22	1,25
69,3	-0,25	-0,23	1,11	0,76	0,35
83,87	-0,28	-0,36	0,98	0,4	-0,02
101,52	-0,1	-0,2	0,57	0,18	-0,01
122,87	0	0	0	0	0
148,72	0	0	0	0	0

Tabla 13. Suma de cationes en solución para el experimento 1.

Muestra	Na (meq)	K (meq)	Ca (meq)	Mg (meq)	Na+K (meq)	Ca +Mg (meq)	Na+K+Ca+Mg (meq)
6	0,061	0,029	0,000	0,000	0,090	0,000	0,090
1	0,228	0,577	0,014	0,032	0,805	0,045	0,850
2	0,337	-0,083	0,009	0,036	0,254	0,045	0,299
3	0,761	-0,071	0,014	0,000	0,690	0,014	0,704
4	0,761	-0,008	0,014	0,050	0,753	0,064	0,816
5	4,565	0,031	0,009	0,050	4,597	0,059	4,655
18	0,057	0,042	0,005	0,009	0,098	0,014	0,112
13	0,315	-0,705	0,018	0,032	-0,390	0,050	-0,340
14	0,446	-0,340	0,009	0,050	0,106	0,059	0,165
15	0,978	-0,096	0,014	0,050	0,882	0,063	0,945
16	0,761	-0,034	0,009	0,041	0,727	0,050	0,777
17	4,565	0,057	0,014	0,059	4,622	0,072	4,695
30	0,052	0,006	0,005	0,005	0,059	0,009	0,068
25	0,663	-1,346	0,014	0,041	-0,683	0,054	-0,629
26	0,717	-0,853	0,018	0,036	-0,135	0,054	-0,081
27	1,196	-0,276	0,014	0,041	0,920	0,054	0,974
28	0,761	-0,034	0,014	0,045	0,727	0,059	0,786
29	4,565	0,108	0,014	0,068	4,674	0,081	4,755
42	0,057	0,012	0,009	0,000	0,068	0,009	0,077
37	1,446	-1,346	0,014	0,068	0,099	0,081	0,181
38	1,315	-1,109	0,023	0,041	0,206	0,063	0,270
39	1,413	-0,558	0,030	0,009	0,855	0,039	0,895
40	1,630	0,017	0,023	0,023	1,648	0,045	1,693
41	4,565	0,288	0,027	0,090	4,853	0,118	4,971
12	0,070	0,009	0,005	0,041	0,079	0,045	0,124
7	0,207	-0,705	0,009	0,059	-0,499	0,068	-0,431
8	0,337	-0,083	0,009	0,054	0,254	0,063	0,317
9	0,761	-0,071	0,014	0,036	0,690	0,050	0,740
10	1,196	0,004	0,009	0,050	1,200	0,059	1,259
11	4,565	-0,007	0,009	0,054	4,558	0,063	4,621
24	0,061	0,013	0,023	0,000	0,074	0,023	0,097
19	0,337	-0,705	0,009	0,036	-0,368	0,045	-0,323
20	0,554	-0,340	0,018	0,036	0,215	0,054	0,269
21	0,978	-0,019	0,014	0,050	0,959	0,063	1,022
22	0,761	-0,008	0,014	0,045	0,753	0,059	0,811
23	4,565	0,019	0,014	0,046	4,584	0,060	4,644
36	0,048	0,012	0,000	0,000	0,059	0,000	0,059
31	0,663	-1,987	0,037	0,023	-1,324	0,059	-1,265
32	0,772	-0,853	0,009	0,027	-0,081	0,036	-0,045
33	0,978	-0,404	0,023	0,032	0,574	0,054	0,629
34	1,196	0,004	0,014	0,059	1,200	0,072	1,273
35	4,565	0,108	0,009	0,081	4,674	0,090	4,764
48	0,087	0,013	0,018	0,000	0,100	0,018	0,118
43	1,511	-1,987	0,018	0,068	-0,476	0,086	-0,390
44	1,478	-1,109	0,024	0,022	0,369	0,046	0,415
45	1,413	-0,583	0,023	0,032	0,830	0,054	0,884
46	1,196	0,069	0,022	0,029	1,264	0,051	1,315
47	4,565	0,288	0,018	0,095	4,853	0,113	4,966

Tabla 13. Continuación.

Muestra	Na (meq)	K (meq)	Ca (meq)	Mg (meq)	Na+K (meq)	Ca +Mg (meq)	Na+K+Ca+Mg (meq)
12a	0,028	0,002	0,003	0,004	0,030	0,007	0,036
7a	0,203	-0,929	0,046	0,098	-0,726	0,144	-0,582
8a	0,251	0,019	0,010	0,061	0,271	0,072	0,342
9a	0,421	0,083	0,012	0,065	0,504	0,077	0,580
10a	0,616	0,110	0,010	0,047	0,727	0,057	0,784
11a	-0,522	0,087	0,017	0,060	-0,434	0,077	-0,358
24a	0,041	0,002	0,001	0,001	0,043	0,002	0,045
19a	0,396	-2,083	0,021	0,083	-1,687	0,103	-1,584
20a	0,397	-0,327	0,014	0,081	0,070	0,095	0,165
21a	0,542	-0,218	0,014	0,064	0,324	0,077	0,401
22a	0,454	0,056	0,015	0,072	0,510	0,087	0,597
23a	-0,179	0,058	0,029	0,118	-0,121	0,147	0,026
36a	0,046	0,002	0,001	0,001	0,049	0,002	0,051
31a	0,906	-0,929	0,025	0,098	-0,023	0,124	0,100
32a	0,797	-0,647	0,025	0,094	0,150	0,118	0,268
33a	0,451	-0,404	0,021	0,063	0,047	0,084	0,131
34a	0,240	0,088	0,025	0,094	0,328	0,119	0,447
35a	0,760	0,249	0,055	0,147	1,009	0,202	1,211
48a	0,081	0,004	0,001	0,003	0,085	0,004	0,089
43a	1,673	-1,795	0,039	0,108	-0,122	0,147	0,025
44a	1,570	-1,019	0,040	0,074	0,550	0,114	0,664
45a	0,633	-0,718	0,033	0,034	-0,085	0,067	-0,018
46a	0,174	0,113	0,041	0,056	0,287	0,097	0,385
47a	0,018	0,156	0,076	0,147	0,174	0,223	0,397
6a	0,043	0,002	0,001	0,003	0,045	0,003	0,048
1a	0,368	-1,239	0,014	0,053	-0,871	0,067	-0,805
2a	0,454	-1,408	0,013	0,051	-0,954	0,064	-0,891
3a	-0,215	-0,588	0,010	0,055	-0,803	0,064	-0,738
4a	-0,686	-0,146	0,010	0,057	-0,832	0,067	-0,765
5a	-3,067	0,034	0,018	0,068	-3,034	0,086	-2,948
18a	0,065	0,005	0,001	0,004	0,070	0,005	0,074
13a	1,560	-1,460	0,042	0,077	0,100	0,119	0,219
14a	1,318	-1,321	0,037	0,050	-0,003	0,087	0,084
15a	0,242	-1,085	0,038	0,030	-0,843	0,068	-0,775
16a	-0,304	-0,087	0,039	0,053	-0,391	0,093	-0,299
17a	-1,525	0,484	0,063	0,142	-1,041	0,205	-0,837
30a	0,063	0,005	0,001	0,001	0,068	0,002	0,069
25a	0,835	-4,157	0,024	0,070	-3,322	0,094	-3,228
26a	0,845	-2,109	0,021	0,065	-1,264	0,086	-1,178
27a	0,197	-0,883	0,021	0,054	-0,685	0,075	-0,610
28a	-0,963	-0,199	0,020	0,074	-1,161	0,094	-1,067
29a	-3,571	0,197	0,033	0,107	-3,374	0,139	-3,234
42a	0,085	0,005	0,002	0,022	0,090	0,023	0,113
37a	1,561	-6,348	0,041	0,080	-4,787	0,121	-4,666
38a	1,224	-3,001	0,034	0,045	-1,777	0,079	-1,698
39a	-0,006	-1,266	0,036	0,021	-1,272	0,057	-1,215
40a	-1,851	-0,227	0,036	0,033	-2,078	0,069	-2,009
41a	-5,293	0,512	0,061	0,122	-4,780	0,183	-4,598

Tabla 13. Suma de cationes en solución para el experimento 2.

Muestra	Na (meq)	K (meq)	Ca (meq)	Mg (meq)	Na+K (meq)	Ca +Mg (meq)	Na+K+Ca+Mg (meq)
110	0,090	-0,096	0,000	0,008	-0,006	0,008	0,002
120	0,138	-0,225	0,005	0,019	-0,087	0,024	-0,063
130	0,222	-0,068	0,009	0,025	0,153	0,034	0,187
140	0,063	-0,047	0,001	0,008	0,016	0,009	0,024
150	0,205	-0,105	0,005	0,019	0,100	0,024	0,124
160	1,669	0,145	0,011	0,020	1,814	0,031	1,845
170	-0,001	0,009	0,001	0,006	0,008	0,007	0,015
180	-0,149	0,022	0,004	0,018	-0,127	0,022	-0,105
190	1,203	0,063	0,009	0,026	1,266	0,035	1,301
210	0,154	-0,143	0,000	0,001	0,011	0,001	0,012
220	0,211	-0,424	0,006	0,016	-0,213	0,022	-0,191
230	0,397	-0,015	0,011	0,025	0,383	0,035	0,418
240	0,072	-0,072	0,001	0,001	0,000	0,002	0,002
250	0,132	-0,327	0,006	0,018	-0,195	0,024	-0,170
260	-0,136	-0,713	0,013	0,027	-0,850	0,040	-0,810
270	-0,026	0,015	0,001	0,001	-0,011	0,002	-0,009
280	-0,169	-0,004	0,005	0,013	-0,174	0,018	-0,156
290	-2,145	0,113	0,013	0,034	-2,032	0,047	-1,985
310	0,167	-0,166	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
320	0,318	-0,729	0,009	0,007	-0,411	0,016	-0,395
330	0,719	-2,257	0,015	0,031	-1,537	0,046	-1,492
340	0,079	-0,083	0,000	0,000	-0,004	0,000	-0,003
350	0,179	-0,479	0,009	0,007	-0,300	0,015	-0,284
360	-0,642	-1,307	0,018	0,043	-1,949	0,062	-1,887
370	0,000	0,025	0,001	0,000	0,025	0,001	0,025
380	-0,332	0,003	0,008	0,004	-0,329	0,012	-0,318
390	-2,070	0,261	0,021	0,048	-1,809	0,069	-1,740
410	0,114	-0,143	0,000	0,003	-0,029	0,003	-0,026
420	0,085	-0,530	0,004	0,020	-0,444	0,024	-0,420
430	0,147	-4,290	0,010	0,021	-4,143	0,031	-4,112
440	0,046	-0,063	0,001	0,008	-0,017	0,010	-0,007
450	0,030	-0,329	0,005	0,020	-0,299	0,025	-0,275
460	-0,680	-1,534	0,010	0,021	-2,214	0,031	-2,183
470	-0,028	0,010	0,001	0,006	-0,019	0,006	-0,012
480	-0,419	-0,007	0,004	0,018	-0,426	0,022	-0,403
490	-3,686	0,048	0,007	0,020	-3,638	0,027	-3,611
510	0,136	-0,160	0,000	0,000	-0,024	0,000	-0,024
520	0,235	-0,669	0,007	0,014	-0,434	0,021	-0,413
530	0,358	-2,926	0,011	0,026	-2,568	0,037	-2,531
540	0,070	-0,081	0,001	0,001	-0,011	0,001	-0,010
550	-0,025	-0,485	0,007	0,017	-0,510	0,024	-0,486
560	-1,470	-1,758	0,012	0,027	-3,227	0,039	-3,188
570	-0,035	0,011	0,001	0,000	-0,024	0,001	-0,024
580	-0,461	-0,004	0,006	0,008	-0,465	0,014	-0,451
590	-4,399	0,101	0,010	0,032	-4,298	0,042	-4,256

Tabla 13. Continuación.

Muestra	Na (meq)	K (meq)	Ca (meq)	Mg (meq)	Na+K (meq)	Ca +Mg (meq)	Na+K+Ca+Mg (meq)
610	0,128	-0,173	0,000	0,000	-0,045	0,000	-0,045
620	0,427	-0,956	0,010	0,005	-0,529	0,015	-0,514
630	0,770	-5,351	0,016	0,031	-4,580	0,047	-4,534
640	0,071	-0,082	0,000	0,000	-0,011	0,000	-0,011
650	0,149	-0,480	0,009	0,005	-0,331	0,015	-0,316
660	-1,060	-2,073	0,018	0,027	-3,133	0,045	-3,088
670	-0,033	0,013	0,001	0,000	-0,019	0,001	-0,019
680	-0,496	0,000	0,007	0,004	-0,495	0,011	-0,484
690	-3,973	0,266	0,021	0,026	-3,707	0,046	-3,661
710	0,112	-0,099	0,000	0,006	0,014	0,006	0,020
720	0,086	-0,298	0,005	0,019	-0,212	0,023	-0,188
730	0,261	-2,704	0,009	0,025	-2,443	0,034	-2,410
740	0,060	-0,068	0,001	0,006	-0,008	0,007	-0,001
750	0,054	-0,307	0,005	0,020	-0,253	0,024	-0,228
760	-0,449	-0,713	0,011	0,027	-1,162	0,038	-1,124
770	-0,022	0,011	0,001	0,004	-0,011	0,005	-0,006
780	-0,340	-0,005	0,004	0,018	-0,345	0,022	-0,323
790	-3,325	0,083	0,010	0,028	-3,242	0,037	-3,205
810	0,168	-0,163	0,000	0,000	0,006	0,000	0,006
820	0,368	-0,628	0,007	0,013	-0,260	0,020	-0,240
830	0,539	-1,805	0,012	0,028	-1,266	0,040	-1,226
840	0,077	-0,079	0,001	0,001	-0,002	0,002	0,000
850	0,296	-0,270	0,007	0,015	0,026	0,022	0,048
860	-0,487	-0,747	0,013	0,035	-1,234	0,049	-1,186
870	-0,013	0,013	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001
880	-0,325	0,002	0,006	0,011	-0,324	0,017	-0,307
890	-3,033	0,163	0,014	0,038	-2,870	0,052	-2,818
910	0,180	-0,168	0,000	0,000	0,012	0,000	0,012
920	0,293	-0,895	0,010	0,004	-0,602	0,014	-0,588
930	1,188	-3,202	0,019	0,036	-2,014	0,055	-1,959
940	0,076	-0,074	0,001	0,004	0,002	0,005	0,006
950	0,346	-0,516	0,010	0,003	-0,170	0,013	-0,157
960	-0,449	-1,177	0,022	0,053	-1,626	0,076	-1,550
970	-0,070	0,020	0,001	0,002	-0,050	0,002	-0,048
980	-0,390	0,008	0,009	0,002	-0,382	0,010	-0,372
990	-2,813	0,410	0,030	0,055	-2,403	0,085	-2,318