



Neoformación de minerales de la arcilla en la España Peninsular: tendencias termodinámicas basadas en la composición de las aguas de los ríos españoles

Neoformation of clay minerals in Spain: Thermodynamic trends based on the composition of water from Spanish rivers

FERNANDEZ MARCOS, M. L. y MACIAS VAZQUEZ, F.

A partir de los datos de composición de las aguas fluviales de las distintas cuencas españolas durante los años 74-75, 75-76, 81-82, 82-83 y 83-84, publicados por el Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, se obtienen las formas mineralógicas estables o metaestables para 381 puntos de muestreo.

Para la determinación de la estabilidad mineralógica, y por tanto las tendencias de neoformación, se utilizan diagramas de equilibrio para los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 298 K y 1 atm. En estos diagramas se han tenido en cuenta fases estables y metaestables (Fernández Marcos y Macías, 1987).

La caolinita es el mineral dominante en cuanto a tendencia a la neoformación en la Península, según la metodología utilizada. No obstante, se observan diferencias entre las distintas cuencas: en las cuencas del Norte la caolinita es el único mineral estable neoformado posible, mientras que en las cuencas del Tajo, Guadiana, Guadalquivir, Sur, Júcar, Segura y Pirineo Oriental existen otras formas mineralógicas estables (micas, clorita, pirofilita) o metaestables (esmeclita), dependiendo de la fecha y punto de muestreo.

La distribución geográfica de los distintos minerales se explica satisfactoriamente a partir de los datos de distribución de la precipitación, naturaleza silícica o calcárea del sustrato y posición de cabecera, curso medio o tramo final en la cuenca fluvial.

Se presentan mapas con la distribución de los minerales estables y metaestables en los distintos puntos de muestreo de las cuencas.

Palabras clave: diagramas de equilibrio, neoformación de arcillas, estabilidad de arcillas.

Stable or metastable minerals are established for 381 sampling points from river water compositions for every Spanish watershed along the years 1974-75, 1975-76, 1981-82, 1982-83 and 1983-84, as published by the Spanish Department of Public Works.

Phase diagrams for the systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, and $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, for 298 K and 1 atm. conditions, are used in order to determine the mineralogical stability, and therefore neof ormation trends. Stable and metastable phases were taken into account to draw the diagrams (Fernández Marcos and Macías, 1987). The prevailing trend in the Peninsula, according to this method, is towards kaolinite neof ormation. Nevertheless differences are observed between watersheds. So kaolinite is the only stable mineral neof ormed in the North watersheds while there exist several stable minerals (kaolinite, mica, (kaolinite, mica, chlorite, pyrophyllite) or metastable ones (smectite) in the Tajo, Guadiana, Guadalquivir, South, Júcar, Segura and East Pyrenees watersheds, depending on sampling point and date.

Geographic distribution of different minerals is satisfactorily explained by taking into account: rainfall distribution, siliceous or calcareous nature of ground, and upper, medium or lower position in the river course.

Key words: equilibrium diagrams, clay minerals stability, clay minerals neof ormation.

FERNANDEZ MARCOS, M. L. y MACIAS VAZQUEZ, F. (Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Santiago de Compostela).

INTRODUCCION

La publicación de «Solutions, Minerals and Equilibria» (GARRELS y CHRIST, 1965) supuso un punto de partida para muchos trabajos que utilizan datos de composición de aguas naturales como método de estudio de estabilidad de minerales. Para una composición dada de la fase líquida, las relaciones termodinámicas permiten establecer el mineral o asociación de minerales en equilibrio. Esta tarea es facilitada por la utilización de los llamados diagramas de estabilidad o diagramas de fases, que han sido utilizados por un gran número de autores. Entre otros FETH *et al.* (1964) utilizan datos de aguas superficiales para el estudio de estabilidad de minerales mediante métodos termodinámicos. KRAMER (1967), SUTHERLAND (1970), TARDY (1971),

TARDY *et al.* (1973), desarrollan diagramas de estabilidad, que aplican a la composición de aguas naturales (ríos, lagos,...) para conocer la naturaleza de las interacciones mineral-disolución y como ayuda en la interpretación de la distribución geográfica de los diferentes tipos de alteración. En esta última línea se han desarrollado algunos trabajos en España: Así GARCIA SANCHEZ y SAAVEDRA ALONSO (1975) estudian los procesos de meteorización en Sierra de Francia (Salamanca) y GARCIA PAZ *et al.* (1977) utilizan los análisis de aguas superficiales (arroyos) como método de caracterización de los procesos de alteración y neof ormación en las condiciones ambientales de Galicia. También se han aplicado estos conceptos a los equilibrios existentes en ambientes edáficos (KITTRICK, 1971; FERNANDEZ MARCOS *et al.*, 1979 y 1987b;

CALVO *et al.*, 1987 a y b; DELGADO, 1983).

Es indudable que las aguas de los ríos no están siempre en equilibrio con las fases sólidas de las áreas sobre las que discurren, pero pueden reflejar de modo aproximado las grandes tendencias de evolución mineral en los distintos ambientes.

El objeto de este trabajo es evaluar las tendencias generales de alteración y neoformación en la España Peninsular. Para ello se han aplicado métodos de equilibrio a los datos de composición química de las aguas fluviales de las distintas cuencas españolas, publicados por el MOPU.

MATERIAL Y METODO

Los datos de análisis de ríos utilizados corresponden a los años 1974-75, 1975-76, 1981-82, 1982-83 y 1983-84 y se refieren a 381 puntos de muestreo.

El método empleado utiliza diagramas de equilibrio para sistemas de 3 ó 4 componentes. Para construir tales diagramas se consideran las distintas reacciones de equilibrio posibles entre los minerales de la arcilla y las especies en disolución. Conocidas las constantes termodinámicas de estos equilibrios, se deducen las relaciones de actividades de las distintas especies correspondientes a estados de equilibrio.

Los diagramas utilizados corresponden a los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (FERNANDEZ MARCOS y MACIAS, 1987a). Para los sistemas de cuatro componentes, la alúmina es considerada como componente inmóvil. En estos diagramas se tienen en cuenta fases estables y metaestables; estas últimas pueden persistir durante períodos de tiempo considerables en sistemas naturales. Todos los diagramas corresponden a las condiciones de 298 K y 1 atm.

Dado que se trata de disoluciones diluidas, se ha tomado la concentración de cada especie en disolución como una aproximación aceptable de su actividad. De este modo se obtiene, para cada punto y fecha de muestreo, el mineral más estable en contacto con el agua del río así como las posibles fases metaestables.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Considerando todos los datos en su conjunto, se observa que la caolinita es el mineral más estable en el 84 % de los casos. La moscovita, pirofilita o clorita en conjunto lo son en un 14 %. La estabilidad de la gibbsita es rara y la de la microclina excepcional; esta última es predecible sólo en verano en algunos puntos de las cuencas del Pirineo Oriental (Tabla 1).

La presencia de esmectita metaestable se predice para un 31 % de las muestras estando asociada preferentemente a minerales 2:1 y 2:1:1. Así es metaestable en un 66 % de los casos en que el mineral más estable es moscovita, pirofilita o clorita y sólo en un 25 % cuando el mineral estable es la caolinita (Tabla 2).

Distribución por cuencas

La cuenca Norte se diferencia netamente de las restantes. En la totalidad de los puntos de esta cuenca el mineral estable es siempre la caolinita y solamente en un 0,6 % de los casos se predice la formación de esmectita metaestable (Tabla 3) coincidiendo con zonas ricas en rocas carbonatadas.

En las cuencas del Duero y Ebro la tendencia a la formación de caolinita sigue siendo dominante. La predicción de estabilidad de filosilicatos 2:1 ó 2:1:1 es rara (3 y 1 % respectivamente), correspondiendo, salvo excepciones, a la época estival. Estas dos cuencas se diferencian de la cuenca Nor-

TABLA 1. Minerales estables y metaestables considerando todos los datos

	K	M	P	C	2:1	G	Mi	(S)	Total
N.º muestras	4089	349	125	213	687	70	7	1501	4853
%	84,3	7,2	2,6	4,4	14,2	1,4	0,1	30,9	100

K: caolinita; M: moscovita; P: pirofilita; C: clorita; 2:1: moscovita, pirofilita y clorita; G: gibbsita; Mi: microclima; (s): esmectita metaestable.

TABLA 2. Distribución de la presencia de esmectitas metaestables

	K	M	P	C	2:1	G	Mi	Total
N.º muestras	1038	198	109	149	456	0	7	1501
%	25,4	56,7	87,2	70,0	66,4	0	100	30,9

TABLA 3. Distribución de la estabilidad por cuencas (en %)

	K	2:1	(S)	N.º Total
España	84,3	14,2	30,9	4853
Norte	100,0	0,0	0,6	310
Duero	93,4	3,0	5,7	473
Tajo	87,6	11,2	27,1	723
Guadiana	76,8	15,3	27,4	190
Guadalquivir	78,6	20,4	39,5	1370
Sur	79,2	18,3	57,3	447
Segura	84,3	15,2	85,4	198
Júcar	61,3	38,7	50,5	111
Ebro	98,6	1,1	10,9	624
Pir. Oriental	68,1	30,0	32,9	407

te en la mayor frecuencia de las condiciones de metaestabilidad de esmectitas (6 y 11 % respectivamente).

En las restantes cuencas, la estabilidad de filosilicatos tipo mica y clorita crece en el sentido: Tajo < Segura \cong Guadiana < < Sur \cong Guadalquivir < Pirineo Oriental < Júcar. En todas las cuencas la caolinita es el mineral dominante, siendo menos claro en las zonas de clima mediterráneo, donde la estabilidad de los filosilicatos 2:1 y 2:1:1 se produce en cualquier época del año.

Estas diferencias entre cuencas se relacionan satisfactoriamente con factores climáticos y litológicos.

En cuando al clima, se observa un incremento de minerales: 2:1 y 2:1:1 y esmectitas metaestables hacia las zonas de mayor aridez: cuencas de las zonas sur y levante, con menos de 500 mm de precipitación anual (Figs. 1 y 2). La zona húmeda (> 1000 mm) se corresponde prácticamente con la cuenca Norte, de clara dominancia caolinítica.

El predominio de caolinita en las cuencas del Duero y Ebro, que pasan por zonas de fuerte aridez, se interpreta como consecuencia de que la mayor parte de las aguas proceden de zonas de alta montaña, con precipitaciones más elevadas por lo que no representan adecuadamente el proceso existente en los suelos y sistemas de alteración.

El efecto del sustrato geológico es menos evidente que el de la precipitación. Así en la cuenca Norte no hay una diferencia abrupta entre la zona calcárea y la granítica. En cambio, se observa que cuando coinciden áreas áridas o relativamente áridas con sustratos calcáreos o arcillosos (Fig. 2), el porcentaje de esmectitas es mucho más alto (cuencas del Segura y Júcar). Esto parece indicar que el factor climático (intensidad de la precipitación o de drenaje) es más importante a la hora de decidir el tipo de mineral estable cuando se realizan análisis geográficos de grandes extensiones consideradas globalmente.

Variaciones estacionales

El estudio de todos los datos pone de manifiesto que la frecuencia de estabilidad de caolinita alcanza en valor mínimo en agosto y un mínimo menos significativo en primavera (Tabla 4 y Fig. 3); estos mínimos se corresponden con máximos de frecuencia de estabilidad de filosilicatos 2:1 y 2:1:1. Por otra parte, la posibilidad de formación de esmectita alcanza máximos en invierno y en agosto y un mínimo en los meses de junio y julio.

Agrupando los datos mensuales por estaciones, las variaciones estacionales son más aparentes, especialmente en las cuencas de la mitad superior (Fig. 4). El comportamiento más común es un máximo en la frecuencia de estabilidad de filosilicatos 2:1 y 2:1:1 (y mínimo de caolinita) en verano. La aparente desviación de este comportamiento en algunas cuencas debe atribuirse a la falta de homogeneidad en la distribución mensual de los datos disponibles, de modo que frecuentemente se carece de datos correspondientes a los meses de agosto y septiembre. Algo similar puede decirse de la esmectita, si bien la posible formación de ésta es predecible para muchos puntos de muestreo a lo largo de todo el año, siendo las variaciones estacionales menos significativas.

CONCLUSION

En las Figuras 1 y 2 se presentan las frecuencias de predicción de los distintos minerales para cada cuenca, pudiendo apreciarse claramente las variaciones en la estabilidad relativa de los distintos minerales.

A gran escala las tendencias termodinámicas están relacionadas fundamentalmente con factores climáticos: en zonas de elevada pluviometría se favorece la monosialitización, mientras la bisialitización está favorecida en aquellas áreas de precipitaciones escasas.

A una escala más reducida, se aprecia la influencia del sustrato litológico y la de la pendiente.

*Recibido, 16-V-89
Aceptado, 30-VI-89*

TABLA 4. Distribución mensual de algunos minerales estables y metaestable (%)

	K	2:1	(S)	N.º Total
Oct.	82,2	16,9	34,6	544
Nov.	84,6	13,6	31,3	332
Dic.	86,0	12,5	35,1	279
Ener.	86,0	13,3	35,4	458
Feb.	86,1	11,8	32,8	323
Mar.	82,3	15,6	32,8	372
Abr.	82,2	14,9	30,4	569
May.	80,6	17,1	28,3	381
Jun.	87,0	12,1	27,0	307
Jul.	88,0	11,0	27,2	707
Ago.	77,6	20,2	31,1	228
Sep.	85,6	13,3	27,2	353

BIBLIOGRAFIA

- CALVO, R., FERNANDEZ MARCOS, M. L., VEIGA VILA, M. A. (1987a). Composición de la solución del suelo en medios naturales de Galicia. *An. Edafol. Agrobiol.* 46: 621-641.
- CALVO, R., FERNANDEZ MARCOS, M. L., VEIGA VILA, M. A. (1987b). Estabilidad mineral de suelos desarrollados a partir de rocas básicas y ultrabásicas de Galicia. *An. Edafol. Agrobiol.* 46: 643-665.
- DELGADO, R., BARAHONA, E., HUERTAS, F., LINARES, J. (1983). Alteraciones superficiales en Sierra Nevada: Geoquímica de las soluciones naturales. *Est. Geol.* 39: 319-328.
- FETH, J. H., ROBERSON, C. E., POLZER, W. L. (1964). Sources of mineral constituents in water from granitic rocks in Sierra Nevada, California and Nevada. U. S. *Geol. Surv. Water Supply Papers* 1535-1, 70 pp.
- FERNANDEZ MARCOS, M. L., MACIAS, F., GUI-TIAN OJEA, F., (1979). A contribution to the study of the stability of clay minerals from the soil solution composition at different pF values. *Clay Minerals* 14: 29-37.
- FERNANDEZ MARCOS, M. L., MACIAS VAZQUEZ, F. (1987a). Análisis de los procesos de alteración y neoformación en sistemas edáficos a partir de consideraciones termodinámicas de equilibrios solución-mineral. *An. Edafol. Agrobiol.* 46: 1-25.
- FERNANDEZ MARCOS, M. L., MACIAS VAZQUEZ, F. (1987b). Variación estacional de la composición de la disolución de suelos de Galicia en relación con el tipo de horizonte y material original. *An. Edafol. Agr.* 46: 53-65.
- GARCIA PAZ, C., MACIAS, F., DIAZ-FIERROS, F. (1977). Relación entre la composición química de las aguas superficiales y la mineralogía de los suelos de Galicia. *Acta Cient. Comp.* 14: 337-363.
- GARCIA SANCHEZ, A., SAAVEDRA ALONSO, J. (1975). Relación entre las características geológicas generales en Sierra de Francia (Salamanca). *Tecnicae* 5: 8-14.
- GARRELS, R. M., CHRIST, C. L. (1975). *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper and Row. New York.
- KITTRICK, J. A. (1971). Soil Solution and stability of clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35: 450-454.
- KRAMER, J. R. (1967). Equilibrium models and composition of the Great Lakes. *Advan. Chem. Series* N.º 67: 243-254.
- SUTHERLAND, J. C. (1970). Silicate mineral stability and mineral equilibria in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 4: 826-833.
- TARDY, Y. (1971). Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from European and African crystalline massifs. *Chem. Geol.* 7: 235-271.
- TARDY, Y., BOCQUIER, G., PAQUET, H., MILLOT, G. (1973). Formation of clay from granite and its distribution in relation to climate and topography. *Geoderma*. 10: 271-284.

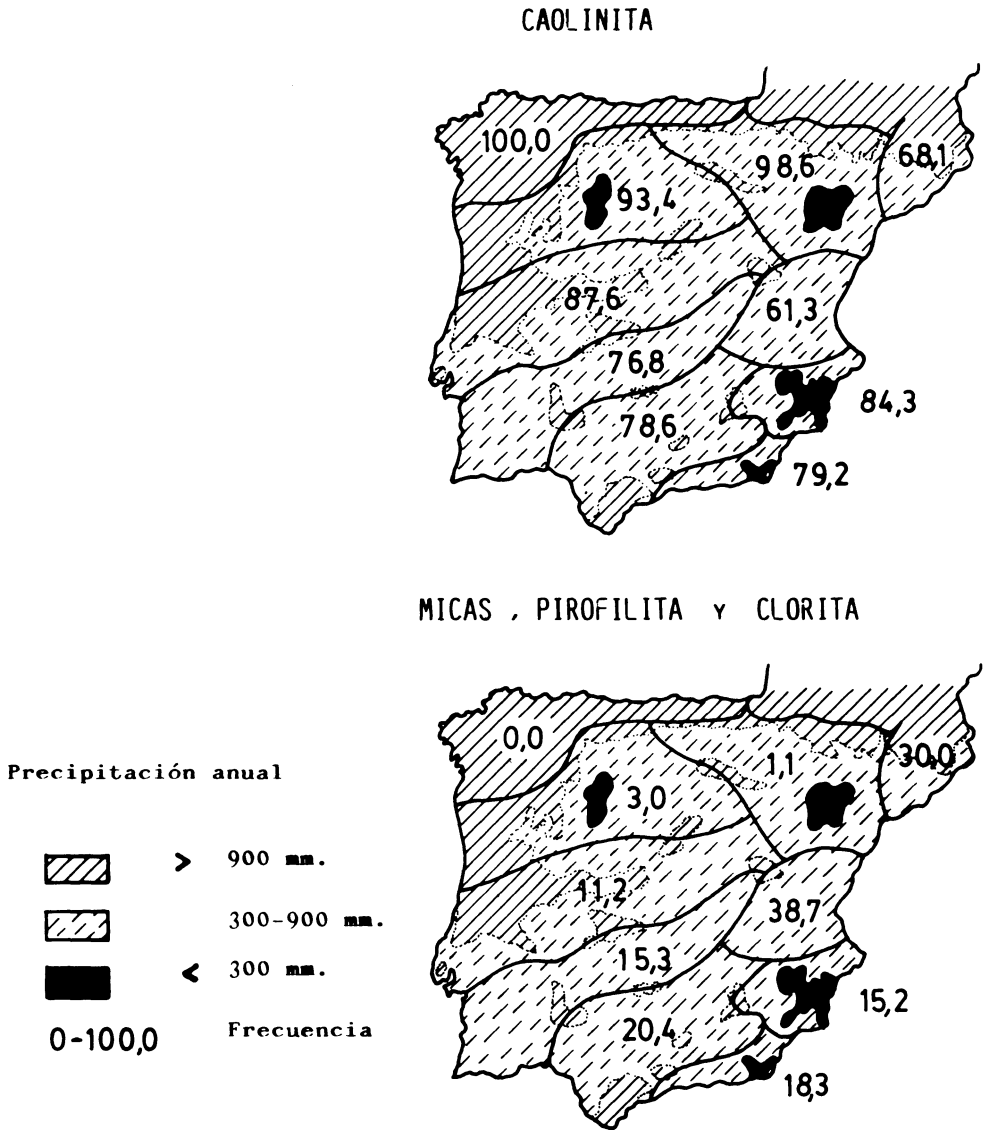


Fig. 1. Distribución geográfica de la frecuencia de condiciones de estabilidad de caolinita y filosilicatos (micas, pirofilita y clorita) en España.

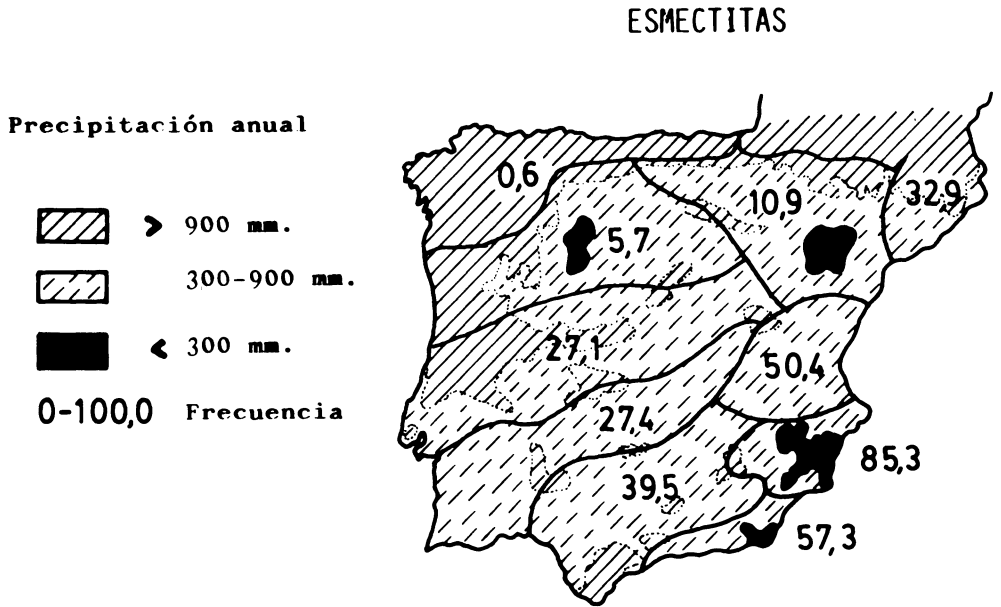


Fig. 2. Distribución geográfica de la frecuencia de condiciones de metaestabilidad de esmectitas en España.

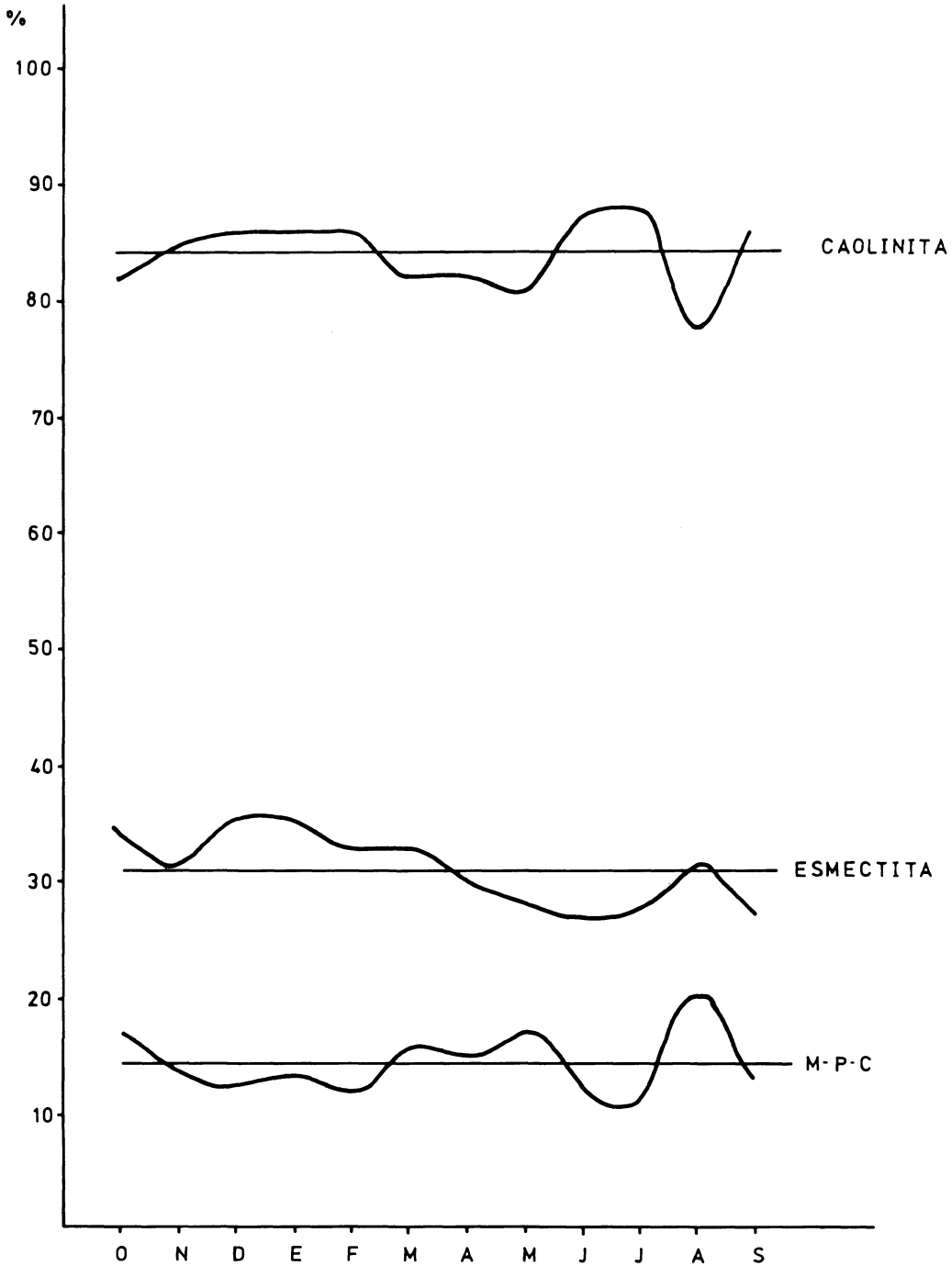


Fig. 3. Variación mensual de la frecuencia de estabilidad (caolinita, mica-pirofilita-clorita) y metaestabilidad (esmectita) de minerales en todas las cuencas.

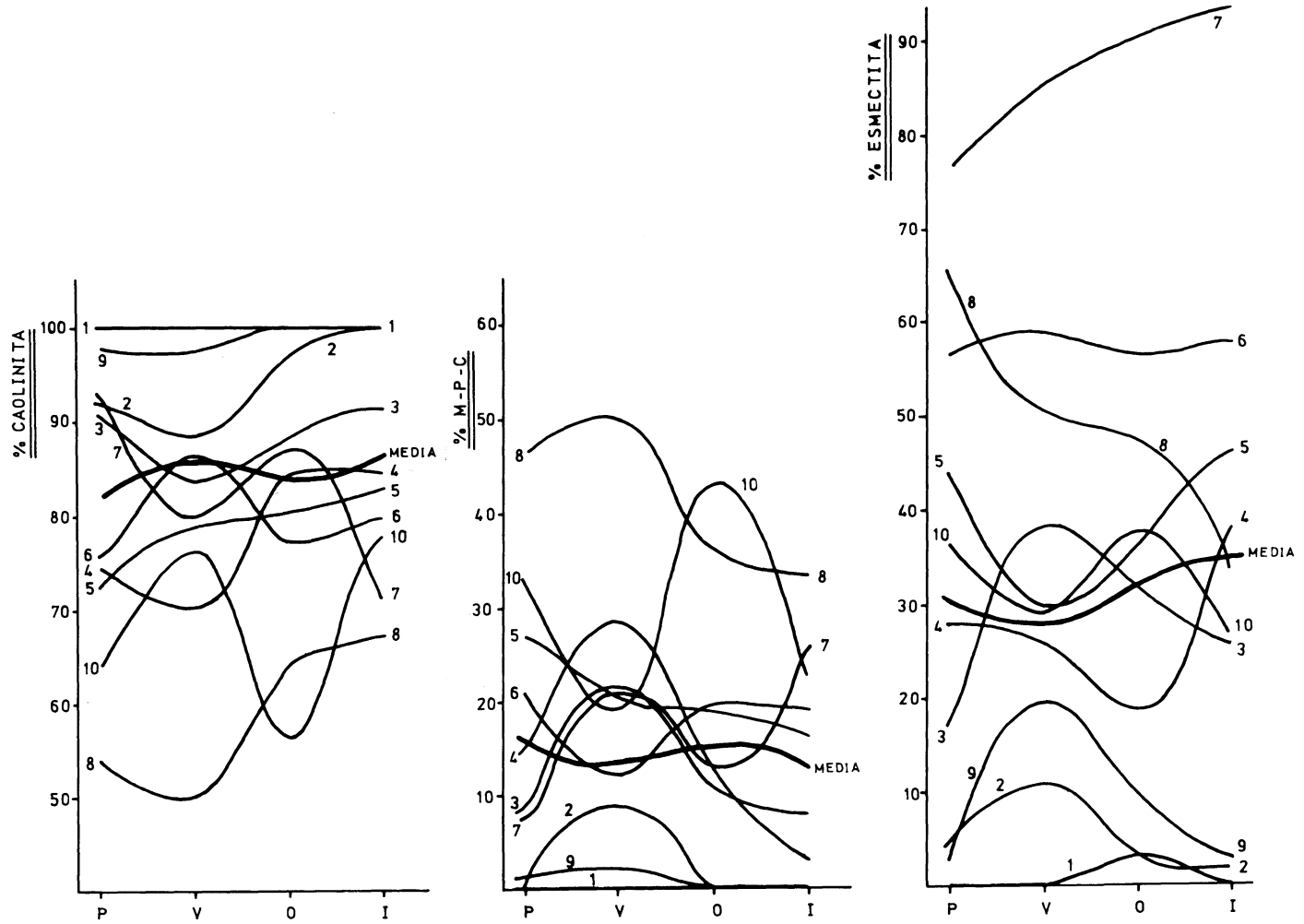


Fig. 4. Variación estacional de la frecuencia de estabilidad y metaestabilidad de minerales por cuencas. 1. Norte; 2. Duero; 3. Tajo; 4. Guadiana; 5. Guadalquivir; 6. Sur; 7. Segura; 8. Júcar; 9. Ebro; 10. Pirineo Oriental.