

FORMACION DE SALES DE AMONIO EN LOS
PROCESOS VOLCANICOS.

Rafael Molina Berbeyer

RESUMEN

This paper deals briefly with a new hypothesis on the formation of ammonium salts in volcanic processes. Ferrous iron in the ferromagnesian minerals of the lavas takes an active part, together with hydrochloric acid, steam and nitrogen from the air, to form ammonia, which in turn reacts with hydrochloric acid to give ammonium chloride.

INTRODUCCION

El origen de las sales de amonio en los procesos volcánicos ha sido estudiado por muchos años. Algunos investigadores han creído que el nitrógeno en estas sales es de origen orgánico derivado de materia vegetal sobre la cual se ha movido la lava.

Sin embargo, se ha establecido recientemente que tal origen no es lógico, ya que la materia orgánica calcinada por las lavas no podría producir tales cantidades de sales de amonio como las que se forman en los procesos volcánicos.

En 1875, Silvestri encontró un Nitruro de hierro (Fe_5N_3) en lavas del Monte Etna, estudió su origen y su comportamiento químico. Dijo que este nitruro reacciona en una atmósfera húmeda de ácido clorhídrico (HCl) para formar cloruro de amonio (NH_4Cl) y cloruro de hierro (FeCl_2 y FeCl_3), que son sublimados a la temperatura de la reacción. En 1906, Stoclasa reestableció y confirmó las conclusiones de Silvestri. Algunos años más tarde, Rosenbach hizo notar que los nitruros se forman por reacciones de nitrógeno atmosférico con lavas calientes, y que las sales amoniacales se forman por reacciones entre el nitruro de hierro y el ácido clorhídrico húmedo.

Desde que las hipótesis de Silvestri y Rosenbach fueron presentadas, nada nuevo ha aparecido sobre este tema. Recientemente, la naturaleza nos ha dado la oportunidad de hacer estudios detallados de las sales amoniacales en el volcán del Parícutín, Estado de Michoacán, México, donde se pueden observar procesos naturales en acción que nos permitan probar o modificar hipótesis y teorías establecidas antes. El trabajo del autor, y sus observaciones en este nuevo volcán, nos dan datos sobre los cuales basar la hipótesis presente así como los razonamientos que se cree concuerdan con la teoría físico química.

FUMAROLAS

Las fumarolas en el volcán del Parícutín son de diferentes tipos. Se clasifican de acuerdo con las temperaturas observadas en las rocas, gases y sublimados de los diferentes tipos.

CLASIFICACION DE FUMAROLAS			
Tipo	Temp. Altas	Temp. Medias	Temp. Bajas
Temperatura de la roca	380°C	250°C	150°C
Temperatura de los gases	270°C	185°C	90°C

ANALISIS CUALITATIVO DE LOS GASES

Cl (libre)	Huellas	Ninguna	Ninguna
HCl	Abundante	Abundante	Moderado
NH ₃	Ninguna	Ninguna	Ninguna
CO ₂	"	"	"
SO ₂	"	"	"
SO ₃	"	"	"
H ₂ S	"	"	"
NH ₄ Cl	Moderado	Abundante	Huellas
FeCl ₂ y FeCl ₃	"	Huellas	"
H ₂ O Vapor	Abundante	Abundante	Abundante
pH	1	1	2

ANALISIS CUALITATIVO DE LOS CRISTALES

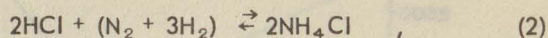
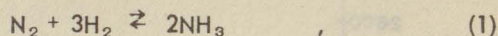
NH ₄ Cl	Moderado	Muy abundante	Abundante
FeCl ₃ nH ₂ O	Abundante	Abundante	Moderado
AlCl ₃ nH ₂ O	Huellas	Huellas	Huellas
Sulfitos	Ningunos	Ningunos	Ningunos

FISICO QUIMICA

El hecho de que las reacciones químicas son procesos dinámicos, nos lleva a considerar el estado de equilibrio en cada reacción, y sabemos que todas las reacciones tienden a ser reversibles, dependiendo del medio en el cual se producen.

Para el presente razonamiento, debemos considerar que el tipo de reacción que produce sales amoniacales en procesos volcánicos pertenece al llamado sistema heterogéneo, porque uno de los productos formados es un sólido. En una reacción heterogénea no puede existir equilibrio, a menos que la masa original tenga un valor constante.

En este caso nos encontramos frente a la reacción siguiente:



que nos da la ecuación que sigue:

$$K(p-x)(a-x) = K'(p-x)(q'-x) \quad (3)$$

A una temperatura constante, el equilibrio puede fijarse en esta forma:

$$\frac{(p'-x)(q'-x)}{(p-x)(q-x)} = \frac{K'}{K} = \text{Constante} \quad (4)$$

Ambas reacciones están de acuerdo con las leyes de acción de masas.

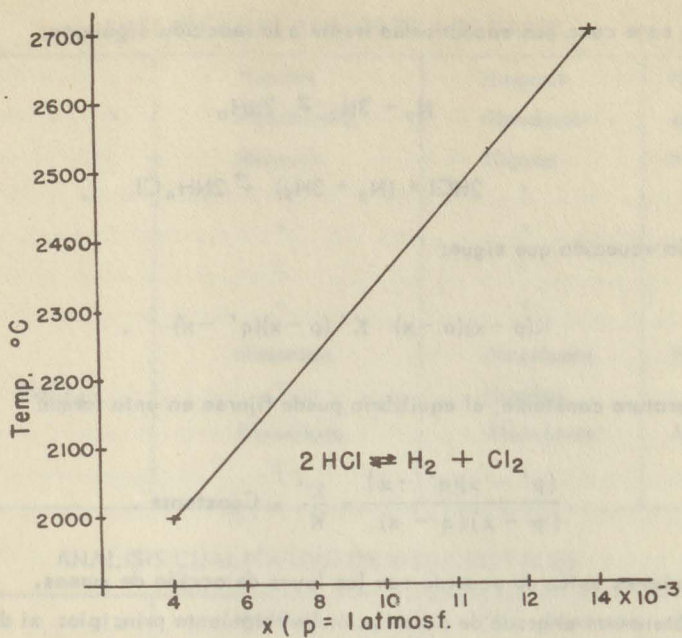
Obtenemos el grado de disociación del siguiente principio: si dos moléculas se descomponen en xn y $(1-x)n$ permanece sin descomponerse, y si d_1 es la densidad del vapor a la temperatura t , d la densidad teórica del vapor del compuesto inicial sin descomponerse, y m el número de partes en que cada molécula se descompone, tenemos la siguiente ecuación:

$$x = \frac{d - d_1}{d_1(m-1)} \quad (5)$$

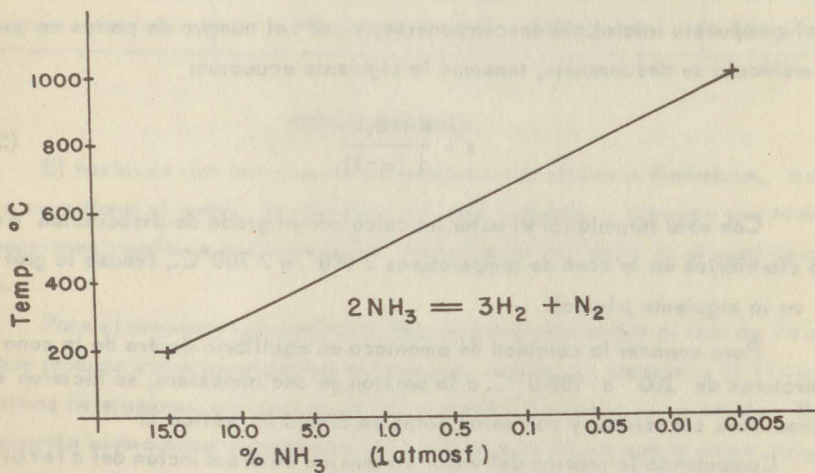
Con esta fórmula (5) el autor ha calculado el grado de disociación del ácido clorhídrico en la zona de temperaturas 2000° a 2700°C ., (véase la gráfica 1, en la siguiente página).

Para conocer la cantidad de amoníaco en equilibrio dentro de la zona de temperaturas de 200° a 1000°C . a la presión de una atmósfera, se hicieron de terminaciones sucesivas, y con estos datos se dibujó la gráfica 2.

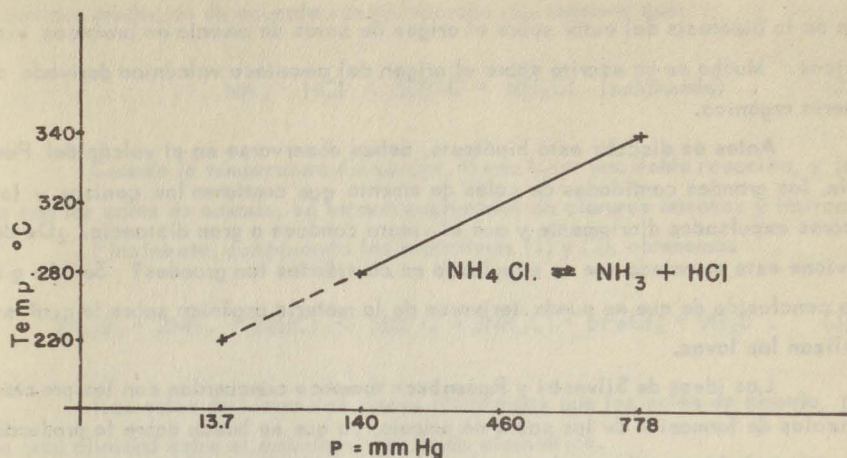
Computando la presión del vapor en tensión de disociación del cloruro de amonio, a temperaturas de 220°C . a 340°C ., se construyó la gráfica 3.



Gráfica 1.



Gráfica 2.



Gráfica 3.

Por consiguiente, la constante de disociación K_p disminuye a medida que la temperatura y presión del vapor aumentan, y en el proceso, el equilibrio entre las moléculas en reacción se perturba como puede verse en las gráficas anteriores. La primera gráfica muestra que el ácido clorhídrico comienza a disociarse a 2000°C ., y el grado de disociación aumenta directamente con la temperatura y consecuentemente el valor de p aumenta. En la segunda gráfica podemos ver que el porcentaje de amoníaco es mayor a temperaturas menores, y disminuye conforme la temperatura aumenta, de manera que su presión de vapor tiende a aumentar y el equilibrio entre sus moléculas es inestable.

Podemos observar en la tercera gráfica, que la presión del vapor de cloruro de amonio (NH_4Cl) aumenta con la temperatura y que el equilibrio entre sus moléculas alcanza su punto crítico a $> 340^{\circ}\text{C}$. y de nuevo a $< 500^{\circ}\text{C}$. las moléculas en reacción se disocian.

LOS MINERALES FERROMAGNESIANOS DE LAS LAVAS COMO AGENTES EN LA FORMACION DE SALES DE AMONIO EN PROCESOS VOLCANICOS.

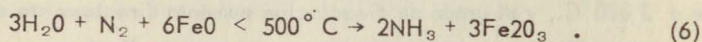
La discusión anterior ha sido solamente una introducción a la presenta

ción de la hipótesis del autor sobre el origen de sales de amonio en procesos volcánicos. Mucho se ha escrito sobre el origen del amoniaco volcánico derivado de materia orgánica.

Antes de discutir esta hipótesis, deben observarse en el volcán del Parícutín, las grandes cantidades de sales de amonio que contienen las cenizas y los vapores expulsados diariamente y que el viento conduce a gran distancia. ¿De dónde viene este amoniaco que es expulsado en cantidades tan grandes? Se llega a la conclusión de que no puede derivarse de la materia orgánica sobre la cual se deslizan las lavas.

Las ideas de Silvestri y Rosenbach tampoco concuerdan con los procesos naturales de formación de las sales de amonio, ya que se basan sobre la producción del nitruro de hierro, el cual da, con los vapores de ácido clorhídrico y vapores de agua, un sublimado de cloruro de amonio.

La presente hipótesis se basa en la importancia del hierro ferroso en los minerales ferromagnesianos como agente de reacción a las altas temperaturas de las lavas junto con el nitrógeno del aire y vapores de agua. La expresión química de esta reacción se anota en la ecuación siguiente:

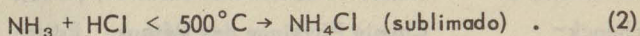


Esta reacción no es reversible, porque la presión del vapor disminuye conforme baja la temperatura, condición que es característica de procesos volcánicos, y que se debe al enfriamiento rápido de las lavas. Además, el hierro ferroso de los minerales ferromagnesianos interviene en la reacción dando óxido férrico que, a su vez, pasa a través de un ciclo de reducción y oxidación en las complejas reacciones dentro del magma.

Componentes ferrosos y férricos reaccionan, en parte, con los vapores de agua, originando una reacción reversible en la cual el equilibrio entre las masas en reacción no es estable, por lo que los óxidos de fierro y el ácido clorhídrico se forma otra vez.

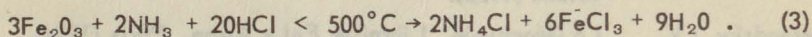
Debido a la gran afinidad del ácido clorhídrico (gas magmático) con el

amoníaco producido de acuerdo con la reacción (6), tenemos que:



Cuando la temperatura disminuye, tiene lugar una doble reacción, y junto con las sales de amonio, se forman sublimados de cloruros ferrosos y férricos.

Finalmente, combinando las reacciones (1) y (2), obtenemos



Las sales de hierro son menos abundantes que las sales de amonio, por la gran afinidad entre el amoniaco y el ácido clorhídrico.

La hipótesis presente puede resumirse como sigue: *las sales de amonio se forman en los procesos volcánicos por reacciones entre el nitrógeno atmosférico y el hidrógeno del vapor de agua, a través de la reacción intermedia del hierro ferroso en los minerales ferromagnesianos a las altas temperaturas de las lavas.*

REFERENCIAS

- Clark, F.W. The data of geochemistry, U.S.G.S., Bull 77, Washington , (1924).
- Hütte Manual del Ingeniero Químico, Editor Gustavo Gill. Barcelona (1932).
- Instituto de Geología Paricutín. México, Universidad de México (1945).
- Ivanov, I.Z. Gases and sublimates of the Biliukai and Tyla satellite craters of the Kliuchevskvi Volcano. Bull. Kamchatka Kliuchevskvi Volcano. Bull. Kamchatka Statim Vol. 8, Leningrad (1940).
- Ivanov, I.Z. The gases and sublimates of the satellite volcanoes of the Kliuchevskvi Volcano. Bull. Kamchatka Statim Vol. 9, Leningrad (1940).

- Keilhack, K. Geología práctica, Editor Gustavo Gill. Barcelona (1927).
- Rosenbach, O. Natur. Wochenschr. Bard. 21, (1906).
- Schenck-
Lallement Chimie Physique des Métaux, Editor H.Dunod et E.Pinat,
Paris (1911).
- Silvestri Gazz. Chim.Ital, Vol. 5 (1875).
- Stoklasa, J. Central bl.Min.Geol. u Pal (1907).
- Vitoria, E. Catálisis química. Editor Tipográfica Católica Casals. Bar
celona (1925).
- Vernadsky, I.V. La Géochimie, Librairie Felix Alsan, Paris (1924).
- Vinassas, P. Geochimica, Editor L'Industria Mineraria, Roma (1930).
- Zies, E.C. The fumarolic incrustations in the Valley of Ten Thousand
Smokes. Nat.Geog.Sec., Contributed Technical Papers,
Katmai Series, # 3, (1924).