



005754
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO *2ef*

FACULTAD DE QUIMICA

"ADSORCION DE ELECTROLITOS MONOVALENTES
Y ESTABILIDAD DE LUTITAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(QUIMICA INORGANICA CERAMICA)
P R E S E N T A :
RAUL MONSALVO VAZQUEZ

ASESOR: DR. LIBERTO DE PABLO GALAN



MEXICO, D. F.

2500018
1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Gracias a usted **Dr. De Pablo** por la confianza y apoyo, obtuve una visión amplia del universo de la investigación. Espero que en un futuro cercano pueda seguir aprendiendo de usted.

Ing. Cristina Avilés tu desinteresada ayuda hacia mí fue motivo para culminar este trabajo.

Tu guía y conducción fueron fundamentales para alcanzar este objetivo, gracias **Dra. Marilú Chávez**.

A mi familia que siempre me ha apoyado en mis proyectos y decisiones en especial a **ti madre**.

Este trabajo también fue posible gracias a la participación de gran número de personas, te doy las gracias a **TI** por tu comprensión y apoyo.

ÍNDICE

	Páginas
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	2
2.1. Lutita	2
2.2. Estructura y clasificación de las esmectitas	3
2.2.1. Lámina tetraédrica	3
2.2.2. Lámina octaédrica	6
2.2.3. Estructura de la montmorillonita	8
2.2.4. Clasificación de minerales arcillosos 2:1 expandibles	10
2.2.5. Sitios activos	11
2.3. Interacción agua-cationes-arcilla	12
III. METODOLOGÍA	15
IV. CARACTERIZACIÓN	16
4.1. Caracterización de la muestra por rayos X	16
4.2. Caracterización por <i>microscopía electrónica de barrido</i>	21
4.3. Capacidad de intercambio catiónico en la lutita	23
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	24
5.1. Difracción de rayos X de las interacciones	24
5.1.1. Interacción lutita-agua	25
5.1.2. Interacción lutita-potasio	28
5.1.2.1. Interacción lutita-cloruro de potasio (0.0001 M)	31
5.1.2.2. Interacción lutita-cloruro de potasio (0.001 M)	32
5.1.2.3. Discusión	37
5.1.3. Interacción lutita-sodio	43
5.1.3.1. Interacción cloruro de sodio (0.0001 M)	46
5.1.3.2. Interacción cloruro de sodio (0.001 M)	46
5.1.3.3. Discusión	54
5.2. Adsorción e intercambio de cationes para soluciones KCl y NaCl	60
VI. CONCLUSIONES	70
VII. BIBLIOGRAFÍA	73

I. INTRODUCCIÓN

En los diferentes estratos de la corteza terrestre encontramos una gran cantidad de materiales que por su composición química se consideran como materiales arcillosos, de *partícula muy fina de aproximadamente 4μ o menor*. Aquellos que contienen esmectita poseen una alta capacidad de adsorción y desorción de agua¹, así como una elevada capacidad de intercambio catiónico que originan fenómenos de contracción o expansión en los lugares donde se encuentran, aumentan de volumen o contraen llegando inclusive a licuarse modificando su reología y propiedades mecánicas², por ello se considera importante comprender los procesos químicos y físicos presentados en el subsuelo que exhiben contenidos importantes de esmectitas y que tienen una implicación fundamental en la extracción de agua, perforación de pozos petroleros y geotérmicos y en la cimentación de edificios y vivienda.

Las reacciones de adsorción e intercambio de especies moleculares ocurren principalmente en la superficie de los minerales entre ellos y el fluido en contacto, creando variaciones en propiedades físicas y químicas.

Estudios realizados en minerales montmorilloníticos, arcillas del tipo 2:1 expandibles son conocidos no así los de sedimentos de tipo marino, lutita cuyo componente principal es esmectita o montmorillonita de estructura desordenada y composición mineralógica no bien definida³, diferentes a los de los tipos montmorilloníticos.

La presente investigación intenta evaluar la solvatación y adsorción de iones monovalentes Na y K, en lutita marinas, definiendo las reacciones que ocurren y sus probables efectos en las propiedades reológicas, mecánicas y estabilidad de la lutita.

Esta investigación fue posible gracias al apoyo económico proporcionado por PEMEX, Perforación y Mantenimiento a Pozos (PPMP), Gerencia de Desarrollo Tecnológico, PPMP/Región Sur, Proyecto a Pozos. Instituto Mexicano del Petróleo/ Gerencia de Ingeniería y Producción, quienes financiaron el proyecto y otorgó becas a los estudiantes participantes.

2. ANTECEDENTES

2.1 Lutita

La palabra lutita proviene de la raíz latina lutum cuyo significado es barro o lodo, son sedimentos arcillosos marinos, en cuyo proceso de formación se parte esencialmente de suspensiones de materiales extremadamente finos, coloidales, dicho proceso es de tipo sedimentario formando depósitos de materiales sólidos.

Las lutitas consisten en su mayor parte de productos finales de la descomposición⁴ química, minerales arcillosos y sesquióxidos, pero pueden también incluir partículas finamente divididas y una gran variedad de otros minerales particularmente cuarzo y calcita. Su *composición predominante arcillosa se muestra en la Figura 1.*³

En la presente investigación la lutita estudiada es de origen marino, época Cenozoica formada aproximadamente hace 58 millones de años⁴, el componente principal es la esmectita o asociación de montmorillonitas de muy fino tamaño de partícula y composición variable no determinada con precisión, de orden estructural y propiedades de adsorción e intercambio se considera como esmectita, componente activo de la lutita.

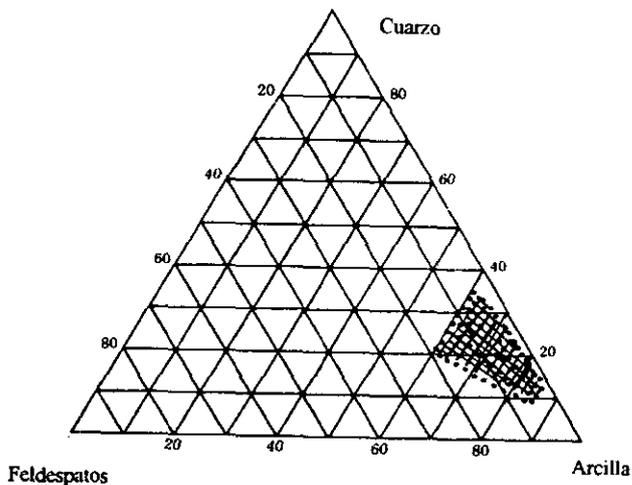


Figura 1. Sistema cuarzo-feldespatos-arcillas indicando el área de composición de las lutitas.

2.2. Estructura y clasificación de las esmectitas

Las esmectitas son montmorillonitas de muy fino tamaño de partícula y composición química variable no determinada con precisión. Por ello reúnen las propiedades de las montmorillonitas, como su capacidad de adsorción y la estructura pero no conociendo su *composición precisa, por lo que no se puede especificar el tipo de montmorillonita a que corresponde*. De aquí que se les denomine con el nombre genérico de esmectitas.⁵

Se consideró el nombre de montmorillonita debido a que el material original fue encontrado en la ciudad francesa de Montmorillon⁶. El término esmectita deriva del griego esmectos, que significa jabón, representa el apilamiento de capas paralelas.

Así hay diferencia en el uso de las palabras esmectita y montmorillonita, usándose actualmente la primera como genérico y la segunda como más específico del grupo. Las esmectitas representan silicatos del tipo 2:1, con exceso de carga negativa, estructura desordenada de composición y propiedades variables y que por su fino tamaño de partícula y propiedades no se clasifican estrictamente como montmorillonitas.

2.2.1. Lámina tetraédrica

En la estructura de la montmorillonita se forman dos láminas tetraédricas y una lámina octaédrica. En la lámina tetraédrica se identifica el $(\text{SiO}_4)^+$ cuya forma geométrica es la de un tetraedro, compuesto por silicio en el centro rodeado simétricamente por cuatro iones oxígeno, ello se muestra en la Figura 2.

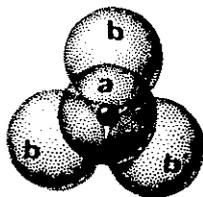


Figura 2. Unidad tetraédrica: a: oxígenos apicales, b: oxígenos basales.

El arreglo tetraédrico se extiende en dos dimensiones, logrado a través de uniones por vértices de tetraedros de oxígeno. Cuando tres de los oxígenos del tetraedro se comparten entre tetraedros contiguos se forman láminas planas infinitamente extensas a lo largo de los ejes *crsitalográficos a y b, cuya composición unitaria se puede establecer como $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^-$* , estos tipos de anillos laminares se conocen con el nombre de filosilicatos o estructuras laminares, presentando dos planos de oxígenos: uno, en donde se comparten tres oxígenos, denominados oxígenos basales, (Figura 2), y otro en el que los oxígenos representan la punta o ápice del tetraedro, nombrados oxígenos apicales, apuntando hacia el interior de la estructura, cuya

principal función es la de enlazar la capa tetraédrica con la octaédrica, repetidas infinitamente a lo largo de los ejes cristalográficos **a** y **b** para formar hojas o láminas con una composición básica de $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$, como la mostrada en la Figura 3.

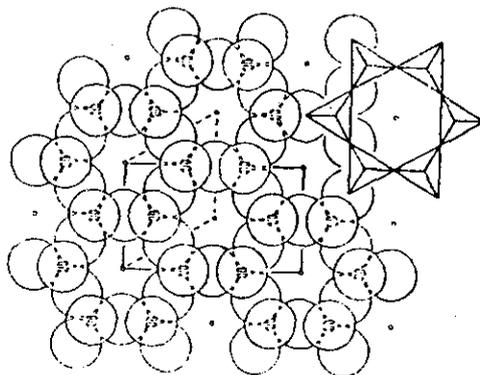


Figura 3. Representación esquemática de la capa tetraédrica formando anillos hexagonales.

La estructura de la lámina tetraédrica queda incluyendo tres planos: uno constituido por los oxígenos basales, otro, intermedio representado por los átomos de silicio, y el tercero correspondiente a los oxígenos apicales (Figura 4).

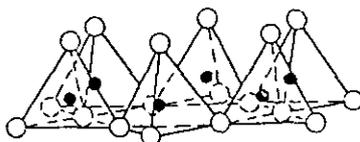


Figura 4. Vista horizontal de la lámina tetraédrica.

La distancia O-O en el tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$ es de 2.55 Å y el espesor de la capa tetraédrica es de 4.65 Å. El plano silícico está a 0.6 Å del plano basal de oxígeno. La altura del tetraedro o distancia entre oxígenos basales y apicales es 2.20 Å⁷.

Esta descripción establece una idealidad en la lámina tetraédrica. Sin embargo ocurren distorsiones que se atribuyen a:

1. Inclinaciones o desviaciones del eje vertical **c**, caracterizadas por Δz
2. Espesor de la capa denotado por **t**

3. Rotaciones descritas por el ángulo α -muestra la desviación de la red tetraédrica existente desde una red hexagonal- calculado por la dimensión de parámetro a observado y a calculado.⁵

La distribución de tetraedros se muestra en la Figura 5 con esta se explican algunas de las características en la capa tetraédrica.

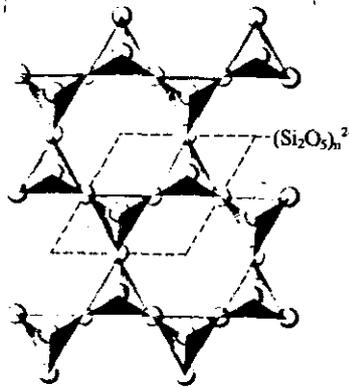


Figura 5. Distribución tetraédrica, mostrando los parámetros de red.

Si e_b es el enlace basal, que es la distancia de centro a centro de los oxígenos basales para un tetraedro ideal (sin distorsión), su valor se calcula de los radios iónicos. La distancia catión - oxígeno d_{t-o} , se calcula a través de relaciones trigonométricas del enlace basal, lo cual se expresa con la relación del radical fraccionario $e_b = d_{t-o} (8/3)^{1/2}$.

De la Figura 5 se tienen las siguientes relaciones $a_{tetra}=2e_b$ (el parámetro a sería dos veces el enlace basal).

Haciendo uso de la Figura 6, se puede observar el ángulo formado en la distorsión tetraédrica, obteniendo $\cos \alpha = a_{observado}/2 e_b$.⁵

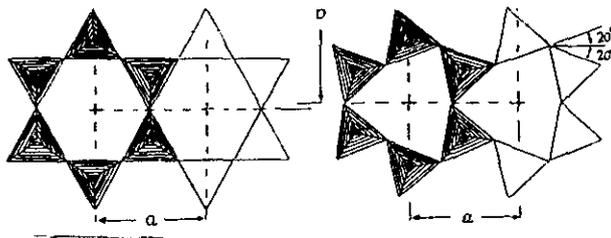


Figura 6. Red tetraédrica proyectada en el plano(001), observando los ángulos de distorsión.

Con este razonamiento se llega a obtener el parámetro **b** de las siguientes manera:
 $b = a_{tetra}(3)^{1/2}$ ó $b = 4(2d_{1-0})^{1/2}$. Es importante mencionar que en los cálculos de este parámetro deberán considerarse las sustituciones efectuadas en la lámina tetraédrica.

De manera análoga se puede calcular el ángulo de rotación tetraédrico, en la dirección **b** ($\cos \alpha = b_{obs}/b_{tetra}$).

El ángulo de rotación tetraédrico calculado en las relaciones anteriores difiere de los ángulos observados en minerales con tipo de estructura 2:1, de donde se espera que la estructura de tipo trioctaédrica tenga un ángulo de rotación de 1 a 8 grados, mientras que en estructuras del tipo dioctaédrica se puede esperar ángulos de 1 a 16 grados.

La relación de la distancia catión-anión de los huecos octaédricos y tetraédricos puede ser considerada como una medida de la distorsión de capas. La relación es de 4/3 conocida como "índice nebuloso", cuya variación va desde 1.25 hasta 1.29, para especies trioctaédricas y para dioctaédricas de 1.16 a 1.25.

2.2.2. Lámina octaédrica

La lámina octaédrica estructural involucra hojas de empaquetamiento compacto de oxígeno u hidroxilos en el que los átomos de aluminio, hierro o magnesio están colocados en coordinación octaédrica. La lámina octaédrica consiste en dos planos de aniones O^{2-} y OH^- , formando un empaquetamiento con secuencias AB ó AC, creando de esta manera sitios octaédricos diferentes (Figura 7)⁸. Los oxhidrilos ocupan posiciones diferente. En posiciones M1, ubicados en el plano mostrado en la Figura 7 (vacantes dioctaédricas) tienen una configuración trans (oxhidrilos cruzados), mientras que los sitios M2 se encuentran localizados a los lados del plano m, estos presentan una configuración cis (oxhidrilos adyacentes sobre un lado del poliedro)⁵.

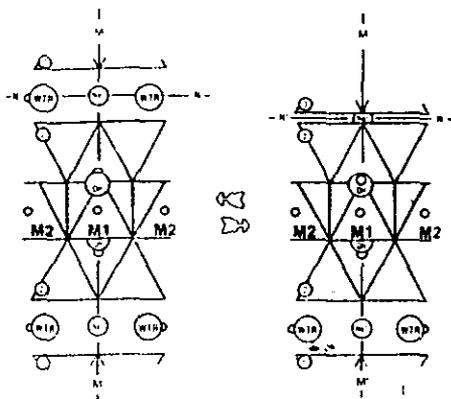


Figura 7. Distribución de sitios octaédricos generados, M1 y M2.

Los símbolos M1 y M2 hacen referencia a la estructura de las micas y corresponden a una notación vectorial que representa las distribuciones de probables capas sucesivas en politipos micáceos. El número de capas asociadas se designa por un número y el sistema cristalino por M, para el sistema monoclinico⁹.

La capa es dioctaédrica cuando se ocupan dos tercios de los huecos octaédricos disponibles (M2 en la Figura 7 y 9), ocupados por cationes trivalentes. La capa trioctaédrica, la totalidad de los huecos se encuentran ocupados por cationes divalentes¹⁰. Los octaedros generados en las posiciones dioctaédricas, se relacionan con la estructura tipo gibbsita, que consiste de un catión Al^{3+} , rodeado de 6 aniones oxhidrilo u oxígeno (Figura 8).

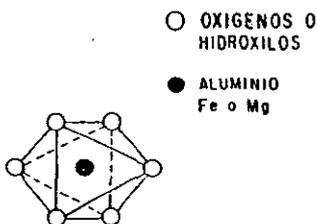


Figura 8. Unidad octaédrica.

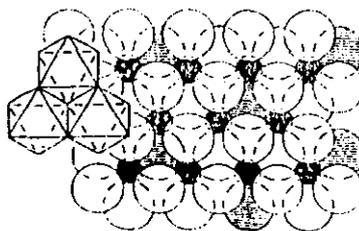


Figura 9. Lámina octaédrica.

La lámina octaédrica consiste de 3 planos horizontales. En donde el plano superior y el inferior se localizan los átomos de oxígeno y los oxhidrilos, mientras que en el plano intermedio se encuentra el Al^{3+} . Las distancias O-O y OH-OH son respectivamente de 2.6 y 3 Å aunque en los minerales arcillosos la distancia OH-OH es de 2.94 Å. Los octaedros están orientados a manera de tener un espesor de la unidad octaédrica cercana a 0.61 Å. La unidad estructural resultante es de 5.05 Å⁷.

En la capa octaédrica se dan distorsiones, debido a que el poliedro de coordinación puede existir como un octaedro ideal o, cuando se une en una lámina con enlaces compartidos (Figura 9), puede haber distorsión debido a las repulsiones entre los cationes, que acortan enlaces compartidos y alarga los no compartidos.

Las distorsiones octaédricas han sido cuantificadas por parámetros que involucran la relación de enlaces compartidos (e_s) y no compartidos (e_n) y el ángulo octaédrico, por medio del cual se logra saber que tanto se aplana el octaedro (relación del ángulo entre la normal de la capa octaédrica y la diagonal del octaedro). Este ángulo resulta ser $\cos \Psi = (t_o / 2) / d_{M-O}$ (t_o es el espesor de la capa octaédrica, d_{M-O} es la distancia del catión-anión. La relación se puede observar en la Figura 10.

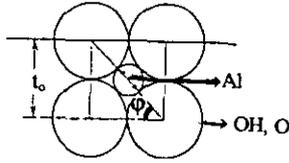


Figura 10. Unidad octaédrica, indica el ángulo que forma, $\cos \Psi = (t_o / 2) / d_{M-O}$.

La capa esta tipificada por el mineral gibbsita se caracteriza por: el ángulo octaédrico igual 57.5° , la relación eu/es de 1.14 y la distancia Al-OH de 1.9991\AA , corresponde al valor para materiales dioctaédricos ($56-58^\circ$)

La distorsión en la capa gibbsítica esta relacionada con el cambio en la dimensión del parámetro ($56-58^\circ$)⁵.

En cuanto a las distorsiones trioctaédricas, el catión más común es el Mg^{2+} , que genera la brucita o capa brucítica la relación eu/es es 1.12 y el ángulo octaédrico es 59.5° , menor que el valor reportado de 54.73° .

La distancia catión-anión de 2.10\AA es menor que 2.27\AA en especies trioctaédricas⁵.

2.2.3. Estructura de la montmorillonita.

La descripción de la estructura de la montmorillonita se fundamenta en la estructura de la pirofilita (Figura 11)¹¹.

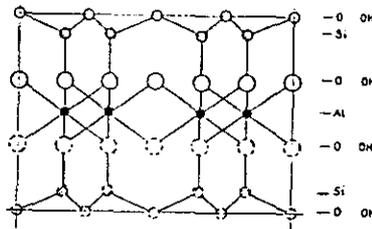


Figura 11. Estructura de la pirofilita

Se propone que la composición del mineral sea $(Si_8)^{IV}(Al_4)^{VI}O_{20}(OH)_4$, donde IV y VI indican la coordinación de los iones. Las láminas están dispuestas una encima de la otra, por lo

cual no satisface la presencia de carga residual ni el intercambio catiónico detectado en la montmorillonita, si se explica la composición y la propiedad de exfoliación.

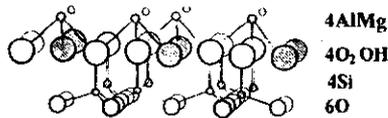
De esta manera Hofmann, Edell y Wilm¹² proponen un modelo en el que las láminas no son colocadas una encima de la otra sino utilizan la propuesta de Mering en cuanto al tipo de empaquetamiento turbostático (Figura 12) realizándose la unión de las láminas por medio de oxígenos apicales. Se concluye la monoclinidad de la estructura, así como las reflexiones mostrados en los difractogramas de rayos X. Esta estructura presenta el inconveniente de establecer neutralidad de cargas (propiedad no encontrada en la montmorillonita), teniendo la fórmula teórica siguiente $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 nH_2O$ otra manera de dar la composición es de acuerdo al contenido de óxidos presentes 28.3% Al_2O_3 , SiO_2 66.7% y H_2O 5% ¹². La estructura tiene una valencia de carga cero como se demuestra a continuación:

Iones presentes	Carga	
$6O^{2-}$	-12	
$4Si^{4+}$	+16	
$4O^{2-} + 2(OH)^-$	-10	Plano común
$4Al^{3+}$	+12	
$4O^{2-} + 2(OH)^-$	-10	Plano común
$4Si^{4+}$	+16	
$6O^{2-}$	-12	
Total de carga negativa = -44		
Total de carga positiva = +44		
Carga neta = 0		

Esta estructura no satisface la carga residual presente en la montmorillonita, pero proporciona información acerca de la estructura cristalina del tipo monoclinica con ángulo β cercano a 99.5° y con un grupo espacial asociado a C2, Figura 12.

Marshall y Hendricks modifican esta estructura para explicar la gran capacidad de intercambio catiónico como resultado de las observaciones de gran número de montmorillonitas, en donde encontraron diferencias con la fórmula teórica como consecuencia de las sustituciones efectuadas tanto en la lámina tetraédrica (Al^{3+} por Si^{4+}) como octaédrica (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Li^+ por Al^{3+}).

Estas sustituciones implican reemplazo de un catión por otro de tamaño similar, alrededor de 15%, de menor o mayor valencia originando un desequilibrio en la carga neta.



H₂O, cationes interlaminares

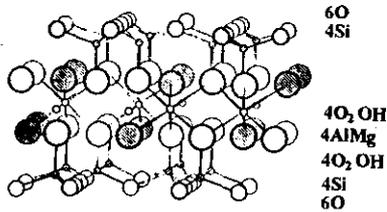


Figura 12. Estructura ideal de la montmorillonita.

2.2.4. Clasificación de minerales arcillosos 2:1 expandibles

Las montmorillonitas quedan incluidas dentro del grupo de los minerales arcillosos 2:1 expandibles. Hay tres criterios básicos para clasificar a los minerales arcillosos 2:1.

- Naturaleza di o trioctaédrica de la capa octaédrica
- Fuentes y sitios de exceso de carga, en las capas tetraédricas (Xt) y octaédricas (Xo)
- Cationes predominantes en los sitios octaédricos y en algunos casos, iones sustitutos en los octaedros, por ejemplo: Mg en montmorillonita y Li en hectorita ⁵.

Estos criterios establecen la clasificación tentativa de filosilicatos 2:1, que se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de minerales arcillosos 2:1 expandibles.

Relación entre carga tetraédrica (Xt) y octaédrica (Xo)	Dioctaédricas		Trioctaédricas	
	cation octaédrico predominante	esmectita	cation octaédrico predominante	esmectita
Xo/Xt >1 (carga octaédrica predominante)	Al (R ²⁺)*	montmorillonita	Mg Mg(Li) AlMgLi	stevensita hectorita swinefordita
Xo/Xt <1 (carga tetraédrica predominante)	Al ³⁺ Fe ³⁺ Cr ³⁺ V ³⁺	beidelita nontronita volkonskoita esmectita de vanadio	Mg F ²⁺ Zn Co Mn	saponita saponita férrica sauconita esmectita de cobalto esmectita de manganeso

* sustituciones octaédricas.

Las características químicas y estructurales de la capa octaédrica determinan la especie del mineral arcillosos expandible.

Ross y Hendricks ¹⁴, hicieron análisis de montmorillonitas de diferentes procedencias y calcularon el grado de sustitución isomórfica y la composición interna de la red.

2.2.5. Sitios activos

Deficiencias de carga en las láminas tetra y octaédrica de las montmorillonitas causan que la superficie del mineral tenga deficiencias o exceso de cargas, denominados sitios activos.

El espaciamiento interlaminar es la distancia entre los planos basales de dos unidades 2:1. Aquí se localizan los sitios activos que sirven para la adsorción de iones y especies moleculares y que consecuentemente varían la dimensión c de la celda.

Las sustituciones en la capa tetraédrica Si^{4+} por Al^{3+} , crean un exceso de carga en los oxígenos basales y el correspondiente apical, ocasionando una carga adicional de $-1/4$ en cada oxígeno. Ello ocasiona lo que es lo mismo, oxígenos basales activos ¹⁵.

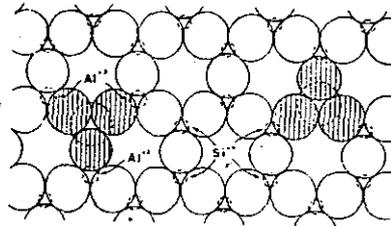


Figura 13. Arreglo tetraédrico en el plano basal de la montmorillonita, mostrando las sustituciones isomórficas Si^{4+} por Al^{3+} , ocasionando una diferencia de cargas en los oxígenos basales (círculos sombreados) y el correspondiente apical.

La sustitución de R^{2+} por R^{3+} en el caso de las esmectitas dioctaédricas, o en esmectitas trioctaédricas de R^{3+} por R^{2+} , generan cargas diferentes en la red octaédrica, afectan a la capa tetraédrica, por lo que el otro sitio activo está parcialmente dentro de la cavidad hexagonal, próximo a 2 oxígenos basales del tetraedro con sustitución.

Cationes adsorbidos en el espacio interlaminar, pueden penetrar en la cavidad ditrigonal, estabilizando enlaces con los oxígenos de las capas adyacentes y proporcionando cohesión entre ambas capas.

2.3. Interacción agua-cationes-arcilla

Para neutralizar la actividad superficial o los sitios activos en la superficie de la montmorillonita, cationes, agua o en general especies moleculares son adsorbidas en el espacio interlaminar de montmorillonita.¹⁶ La capacidad de adsorber agua en el espacio interlaminar puede reducirse reemplazando los cationes inorgánicos relativamente pequeños por especies orgánicas de mayor tamaño.¹⁷

De este modo los cationes intercambiado son importantes porque neutralizan la carga laminar, teniendo influencia física y química de la mayoría de los minerales arcillosos.

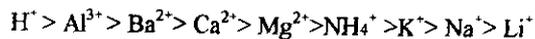
La capacidad de intercambio catiónico es la propiedad que tiene el mineral arcilloso de retener y sustituir cationes, la unidad de medida son miliequivalentes por 100 gramos de arcilla. La totalidad de los cationes intercambiables por amonio se acepta como la capacidad de intercambio catiónico del mineral.¹⁸ Los valores típicos se indican en la Tabla 2.

El intercambio de 50-150 meq/100 g es característico de la montmorillonita, superior al de otras arcillas.

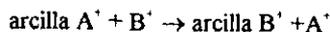
Tabla 2. Capacidad de intercambio de minerales arcillosos ¹⁹

Mineral	Capacidad de intercambio (meq/100g)
Montmorillonita Wyoming	80-150
Verniculita	120-200
Ilita	10-40
Caolinita	1-10
Clorita	<10

En el espacio interlaminar, los iones adsorbidos de bajo radio iónico están más fuertemente adsorbidos que los de mayor radio. Si se ordenan en función de su poder de adsorción se tiene la siguiente serie catiónica.²⁰ La medición de la cantidad de cationes libres y reemplazados por otros es una medida tanto de la carga negativa sobre la capa y la capacidad de intercambio catiónico.



El intercambio catiónico de la arcilla puede escribirse por la reacción:



donde B representa el catión a intercambiar, la facilidad con que progresa la reacción en la dirección requerida viene regida por la fuerza relativa de adsorción de los cationes, como lo muestra la serie de Hofmeister antes citada. El intercambio ha sido explicado según las teorías de la capa cristalina y de la doble capa.²¹ En la primera el intercambio de iones se acepta que ocurre entre el sólido iónico y el electrolito. En el sólido hay cargas negativas y positivas, con interacciones de Coulomb entre cristal e iones. La facilidad con que se lleva a cabo el intercambio depende de: concentración del ion a intercambiar, la naturaleza de las fuerzas originadas, la carga y tamaño relativo de los iones, la forma de acceso de los iones a la estructura, y el efecto del solvente.

Se admite que las partículas de arcilla están cargadas negativamente en su superficie (la fase sólida), en contacto con la fase líquida conteniendo los electrolitos. La carga del sólido es fija y se mantiene en contacto con un electrolito de signo contrario. Los iones que están muy cerca del sólido son inmóviles y a medida que están más alejados tienen mayor movilidad que se aproxima a la de los iones en la solución libre de la influencia de la interfase sólido-líquido (Figura 14²²).



Figura 14. Distribución de las cargas en una partícula coloidal de arcilla, d es distancia efectiva de separación entre la capa positiva y negativa, σ es cantidad de carga eléctrica por unidad de área en la partícula.

La capa difusa tiene una carga distinta a la de la capa fija porque en ella existen mayor número de cargas de signo opuesto. La distribución de carga origina diferencias o caídas de potencial entre la superficie del sólido y la capa fija, entre ésta y la solución libre a través de la capa difusa. A este último se le denomina potencial zeta, mientras que el potencial total existente entre el sólido y la solución libre es el potencial electroquímico (Figura 15)²².

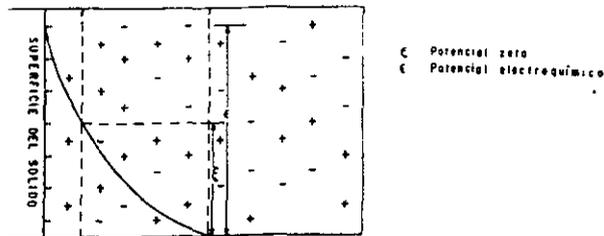


Figura 15. Potenciales debidos a la doble capa

En un sistema arcilla-agua salada se tiene el fenómeno iónico y formación de la doble capa. Los iones que adsorben las partículas de arcilla cuando están en contacto con una salmuera de NaCl serán los iones sodio. Algunos iones positivos de sodio son retenidos en la capa fija, pero la carga neta de esta capa será negativa.

Las partículas de arcilla generan la doble capa electrónica cuando se ponen en contacto con una solución de electrolito. En la Figura 16 se representa el medio poroso formado por la arcilla y la doble capa iónica, generadas en sus poros. Se observa que ésta puede influir en una parte del poro, cuando este sea relativamente grande, o en todo el poro cuando este espacio sea pequeño.

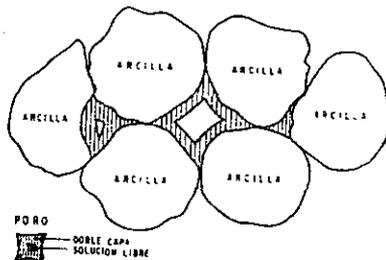


Figura 16. Representación de la doble capa.

La montmorillonita, en contacto con agua y con otros fluidos se expande. La expansión es paralela a lo largo del eje c (001) del cristal.²³

Dependiendo de la actividad superficial de la montmorillonita, los cationes y agua adsorbida, las distancias basales medidas varían: (1) cuando se adsorbe una monocapa de agua, $d_{001} = 12.2 \text{ \AA}$; (2) cuando se adsorben dos monocapas de agua, $d_{001} = 14.9 \text{ \AA}$; (3) cuando se adsorben tres monocapas de agua, $d_{001} = 17.5 \text{ \AA}$.

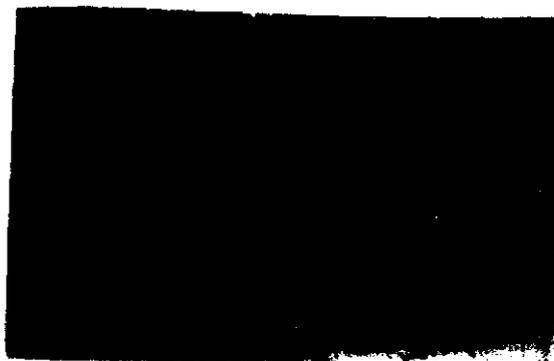
En términos generales se considera que la unidad básica de montmorillonita anhidra tiene un espesor de $\pm 9.9-10 \text{ \AA}$ y la monocapa de agua de 2.5 \AA .

La expansión cristalina se controla por un balance de fuerzas de atracción debido a las interacciones tanto coulombicas y Van der Waals, entre capas arcillosas y fuerzas de repulsión que surgen de la hidratación de los cationes interlaminares y sitios superficiales de carga.

El acomodo de iones y especies moleculares en la superficie de esmectita es variable. Pueden situarse en cavidades en la superficie o acomodarse como iones hidratados, orientados, fuera de las cavidades y entre superficies activas. La ubicación de los cationes depende de las características de la superficie, del electrolito y la temperatura de reacción, debido a esto se provoca variaciones en los espaciamientos interlaminares.

III. METODOLOGÍA

La roca estudiada corresponde sedimentos marinos, denominada lutita cuya apariencia física es homogénea, compacta, gris verduzca y que en contacto con agua se hincha y lamina en pequeñas capas delgadas (Fotografía 1).



Fotografía 1. Muestra de lutita estudiada, caracterizada por su homogeneidad, color gris verduzco y compacta.

Las muestras se lavaron con agua y solvente orgánico y posterior secado. El material seco se disgregó a menos 200 mallas previo a su caracterización para difracción de rayos X y los experimentos convencionales de adsorción e intercambio.

La difracción de rayos X se hizo en un difractómetro Siemens D5000, provisto de radiación de $\text{CuK}\alpha$, barriendo entre ángulos de 2θ de 2 a 60 grados, velocidad de $0.5^\circ 2\theta / \text{min}$.

El intercambio y adsorción en la arcilla se hizo según las técnicas convencionales. Esto es, un peso de arcilla se puso en contacto con un volumen de solución diluida de Na o de K, según el caso. Pasado un tiempo controlado, se decanta la arcilla. El electrolito se analizó por su contenido catiónico. La arcilla se identificó por difracción de rayos X.

IV. CARACTERIZACIÓN

4.1. Caracterización de la muestra por rayos X.

La identificación de los componentes mineralógicos de la lutita se llevo a cabo tomando en cuenta las posiciones más intensas como función de la variación angular 2θ referida como valores de la distancia interplanar d (Å). Con ayuda de las tarjetas del archivo JCPDS (Tabla 3, Figura 17), se identificaron dichos minerales, también se puede observar el patrón de difracción en la Figura 17.²⁵

Tabla 3. Principales componentes mineralógicos

Especie mineralógica	distancia interplanar	tarjeta en el archivo JCPDS
Q Cuarzo SiO ₂	3.343	33-1161
	4.254	
C Calcita CaCO ₃	2.455	5-586
	3.031	
	2.495	
H Halita NaCl	1.914	5-628
	2.780	
	1.998	
A Albita (NaCl) Al (Si Al) ₃ O ₈	1.632	41-1480
	3.190	
	4.029	
M Montmorillonita (AlMg) ₂ Si ₄ O ₁₀ xH ₂ O	2.495	24-1493
	13.600	
	3.190	
K Caolinita Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2.550	14-164
	7.151	
	4.472	
Illita-Montmorillonita I-M	3.560	35-652
	12.260	
	9.675	
Mu-II Illita 2M ₂	5.623	24-495
	10.00	
	4.49	
Mu-II Illita 2M ₁	2.58	26-911
	10.00	
	3.34	
Co Corindón	5.02	10-173
	2.085	
	2.551	
	1.601	

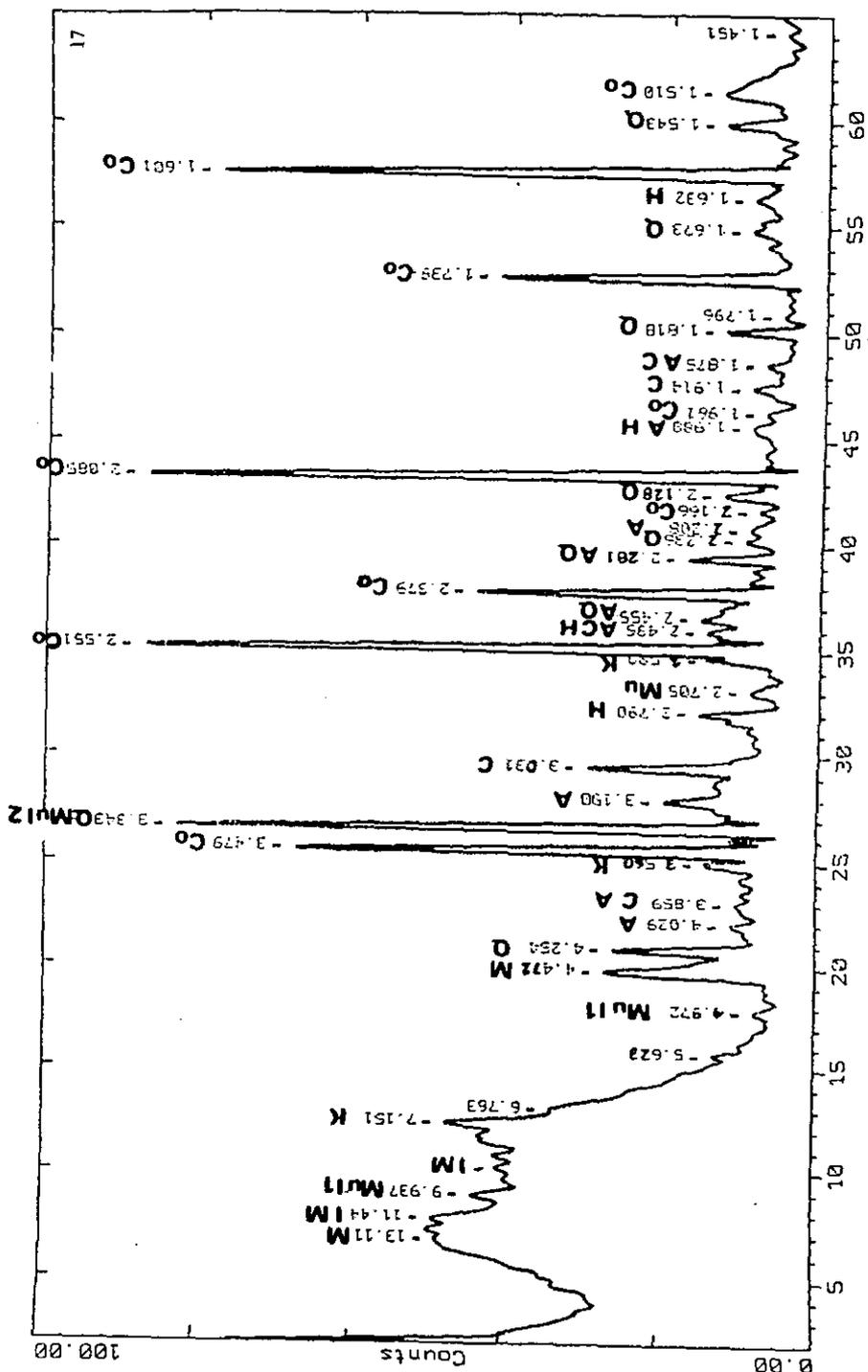


Figura 17. Análisis de difracción de luz. M montmorillonita, I-M illita-montmorillonita, Mu-12 illita 2Mz, Mu-II illita 2M. Q cuarzo, A albite, C calcita, H halita, Co corundo.

De esta primera identificación se encontraron algunos de los minerales asociados con lutita, los minerales son: *cuarzo, feldespatos, plagioclasa, carbonatos y minerales arcillosos*. Los minerales arcillosos, clasificados bajo el término genérico de esmectita por no poder indentificar el mineral montmorillonítico específico y porque en la lutita hay una asociación de ellos según se muestra en los difractogramas (Figuras 18 y 19).

Los minerales arcilloso clasificados como esmectita, para su identificación requirieron análisis de difracción con velocidad de barrido $0.5^\circ 2\theta/\text{min}$. y solvatación con etilenglicol.

La presencia de esmectita se confirmó por difracción del material solvatado con etilenglicol y su reflexión característica a 17.5 \AA . La solvatación se realizó agregando directamente el etilenglicol de un capilar y dejando secar al aire previo a la difracción de rayos X (Figura 19).

La cuantificación de los minerales de la lutita se hizo por difracción de rayos X utilizando como estándar interno corundo y comparando las intensidades relativas a corundo de las reflexiones características con las correspondientes a muestras de referencia. Los valores obtenidos se indican en la Tabla 4.

En esmectita se incluye esmectita como tal e interestratificados de esmectita-ilita²⁶, de 42% de expandibilidad.²⁷

Tabla 4. Mineralogía de la lutita.

Mineral	%
Cuarzo	20
plagioclasa sódica	6
feldespato potásico	4
calcita	18
dolomita	1
halita	1
esmectita	50
pirita	trazas

Reflexiones en el margen de $7.01-7.20 \text{ \AA}$ pudieron corresponder a caolinita, clorita desordenada o inclusive a reflexión d_{002} de montmorillonita de 14 \AA . En los difractogramas que se presentan, la reflexión aparece, después de las reacciones de adsorción, con diferentes simetría, altura y ancho medio, manteniendo muy escasos desplazamientos del valor d_{001} .

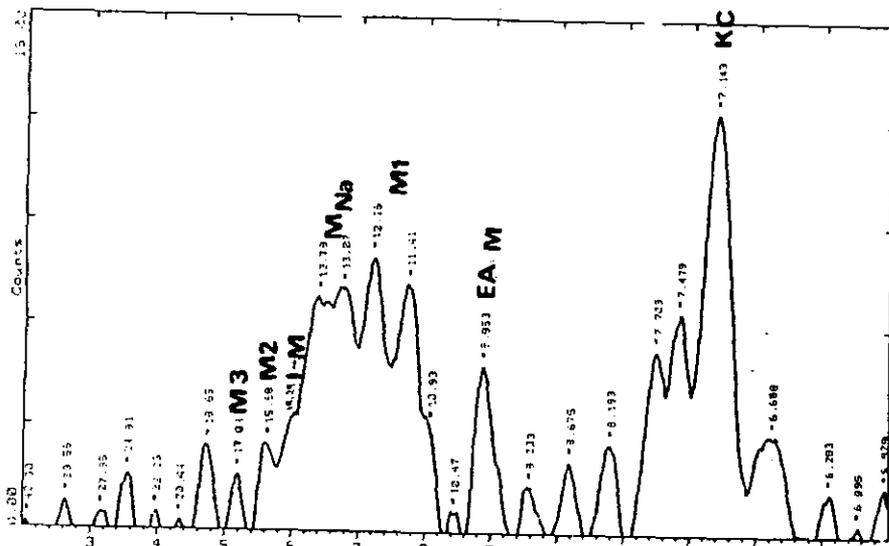


Figura 18. Análisis de difracción de rayos X de lutita ($2\theta=2-16$), mostrando esmectita anhidra (EA) y con una (M1), dos (M2) y tres (M3) monocapas de agua, capa ilítica discreta (M), interestratificados esmectita-ilita (M-I).

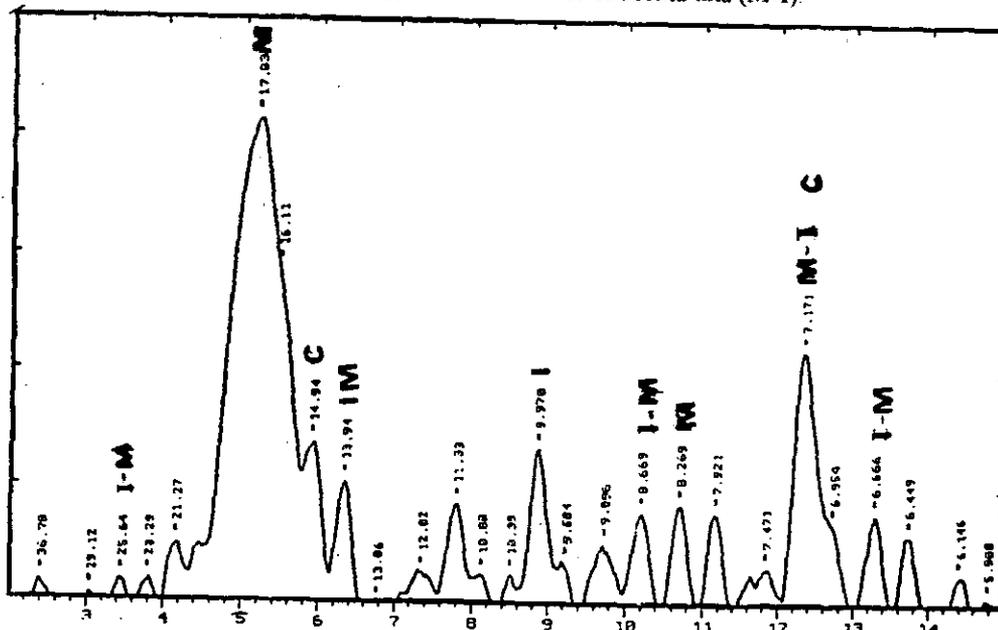


Figura 19. Análisis de difracción de rayos X de lutita solvatada con etilenglicol, mostrando esmectita ($d = 17.03\text{\AA}$), material ilítico, esmectita-ilita.

Siendo que clorita no puede existir en el ambiente geoquímico de esta lutita ($d_{002} \approx 7.05-7.14 \text{ \AA}$), y que caolinita no puede cambiar su cristalinidad o tamaño de partícula por las reacciones de adsorción y dado que en estas últimas se forma en mayor o menor grado esmectita con dos monocapas de agua o de $14.5-15.0 \text{ \AA}$, la reflexión de $7.01-7.20 \text{ \AA}$ se acepta como correspondiente al plano (002) o de segundo orden o armónicos de la esmectita de $14-15 \text{ \AA}$, o como posible caolinita.

Reflexiones en $\approx 10 \text{ \AA}$ corresponden a illita. Sin embargo los difractogramas muestran que la reflexión puede desaparecer dependiendo del tratamiento químico que se dé a la lutita, por lo que se califica como illita o como illita discreta o capa illítica.

La esmectita se clasificó como de estructura desordenada cuando la reflexión de segundo orden ($\approx 7.14 \text{ \AA}$) era más intensa que la de primer orden (14 \AA). Reflexiones de aproximadamente 10 \AA se relacionan con material illítico. La presencia de esmectita se confirmó por difracción del material solvatado con etilenglicol y su reflexión característica a 17.5 \AA . La solvatación se realizó agregando directamente el etilenglicol de un capilar y dejando secar al aire previo a la difracción de rayos X.

4.2. Caracterización por microscopia electrónica de barrido

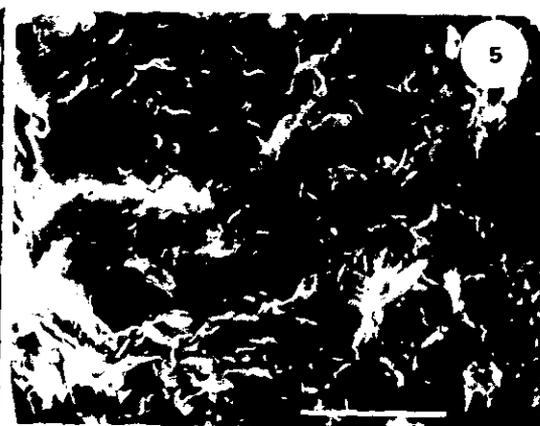
La microscopia electrónica de barrido se empleó especialmente para la observación de los minerales arcillosos ²⁸. La técnica proporciona información sobre la morfología y composición de los minerales, permitiendo además identificar aquellos minerales que por su baja concentración no son detectables por difracción de rayos X ²⁹.

El examen de las muestras requiere que sean recubiertas de una delgada capa conductora. Previo a ello el material se deshidrata con etanol al 100% y se deposita una capa de oro o de grafito ³⁰.

El microscopio utilizado Joel Jsm 35c con detector de rayos X de energía dispersiva, Tracar Northern, operado a 15 KV y 60 seg de adquisición. La identificación que se logró obtener comprobó los minerales encontrados por difracción de rayos X, una selección de fotografías donde se observan los minerales principales se muestran a continuación, la marca horizontal corresponde a 10 μ .



Fotografías 2 y 3. 2) Muestra la microestructura de la lutita (esmectita). 3) Morfología laminar característica de los silicatos 2:1, la forma de láminas delgadas asemejan conjuntos nubosos característica de la montmorillonita.



Fotografías 4 a 7. 4) Probablemente las laminillas no constituyen cristales individuales sino conjuntos de láminas dispuestas en series paralelas, como un paquete de hojas. 5) La presencia de montmorillonita en la forma de hojuelas laminares e ilita se caracteriza por la terminación en puntas rizadas. 6) Dolomita con cristales exfoliables y compactos. 7) Halita el hábito cúbico característico de este mineral, cristales muy bien formados y con tamaños variados ubicados en posiciones superficiales y en cavidades en la arcilla.

4.3. Capacidad de intercambio catiónico en la lutita.

El procedimiento efectuado para determinar la capacidad de intercambio catiónico es el recomendado por la Association of Official Chemists¹⁸, por el método descrito por Lavkulich (1981) para análisis estandarizado consiste en la preparación de una solución $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1N, mezclando CH_3COOH al 95% y NH_4OH concentrado ajustando el pH hasta un valor de 7.

El procedimiento para medir la capacidad de intercambio catiónico se realizó agregando 10 ml de la solución a 2 gramos de lutita y posterior análisis de volúmenes de extracción para Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , los iones monovalentes por flamometría y divalentes por absorción atómica. Este consiste en la medir los iones intercambiados presentes en el material con una solución que contiene NH_4^+ , proceso representado en la Figura 20.

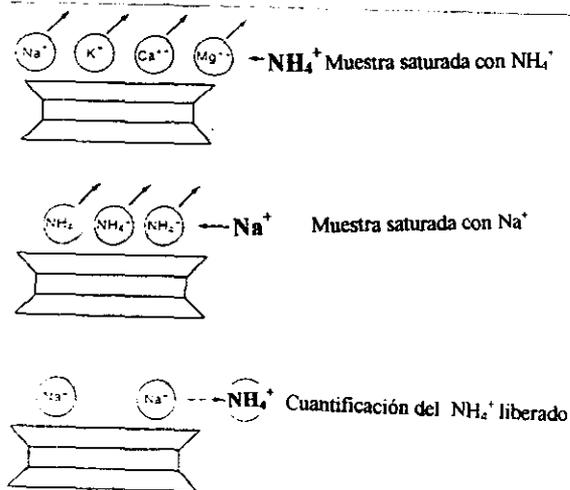


Figura 20. Dibujo mostrando tres etapas del procedimiento típico para determinar la capacidad de intercambio catiónico. El tamaño de los iones no está en escala.

Así la capacidad determinada para la lutita es 83.82 meq /100 g (43.45 Na, 0.85 K, 31.54 Ca y 7.98 Mg).

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. Difracción de rayos X de las interacciones

Las soluciones fueron de una concentración 0.0001 y 0.001 M, dando actividades diferentes (0.9906, 0.9918, 0.9725, 0.9754) calculadas con la siguiente ecuación:

$$a=cf$$

donde: a (actividad o concentración efectiva), c (concentración) y f (coeficiente de actividad).

El seguimiento de reflexiones características de la interacción de esmectitas con agua y soluciones de KCl y NaCl permite conocer comportamientos de hidratación-expansión,³¹ ordenamiento y estabilidad en la lutita. En esta se presentan reflexiones de d_{001} o de primer orden que muestran esmectitas con diferentes estados de hidratación y reflexiones que indican arreglos diversos de cationes en el espacio interlaminar.

Considerando las reflexiones de orden mayor como d_{001}/n , donde $n = 1,2,3$, etc., se obtienen valores aproximados para cada registro de difracción d_{001}/n . Este criterio relaciona la reflexión de aproximadamente 7Å como d_{002} a partir de la correspondiente reflexión d_{001} de 14Å.

Con esto se clasifica lutita ordenada cuando la reflexión de primer orden ($d_{001}=14$ Å) es mayor en intensidad a la registrada a d_{002} (aproximadamente 7 Å), en caso contrario se considera desordenada.

Estas mediciones generaron alrededor de 30 difractogramas por catión a estudiar, los cuales se volvieron complicados de trabajar para seguir la interacción lutita - agua, lutita-solución. Recordando que del difractograma lo que se obtiene son distancias interplanares e intensidad en cuentas por segundo se pueden resumir dichos datos en tablas como las mostradas a continuación, Tablas 5 y 6 para K^+ , Tablas 7 y 8 para Na^+ , en ellas se muestran las diferentes variables para intercambio y la variación de las reflexiones de esmectita sin tratamiento en el plano (001) o de primer orden las cuales son las siguientes: 17.04, 15.68, 14.29, 13.07, 13.73, 12.26, 11.41, 9.95 Å y la reflexión de segundo orden a 7.14 Å, lo que se pretende al observar estas reflexiones es tener una manera de comparación con respecto al tratamiento de la solución, esto es, variación en el espaciado interlaminar y cristalinidad de la muestra. Además estas tablas muestran la relación $I_{(001)}/I_{(002)}$, que se interpreta como el ordenamiento de la arcilla, si la relación es cercana o igual a 2 se dice que la arcilla se ordena de lo contrario la arcilla es desordenada.

Las gráficas de barras se generaron de los datos contenidos en las Tablas 5 a 8, se grafica la distancia interplanar para cada una de las reflexiones características iniciales y la intensidad registrada, estas dos variables se grafican en el eje Y mientras que la abscisa corresponde la actividad de la solución del electrolito como función de la concentración afectada por la temperatura. El propósito de esta gráfica es observar todas las interacciones presentes y mostrar el comportamiento originado de la interacción de la lutita con agua y con los electrolitos.

5.1.1. Interacción lutita- agua ³²

La lutita, sin ningún tratamiento diferente de lavado con diesel y xileno, contiene esmectita con una, dos y tres monocapas de agua, esmectita con cationes adsorbidos capa ilitica y politipos estratificados esmectita/ilita. La estructura de esmectita es desordenada debido a que el índice ($I_{001} > I_{002}$) o relación de intensidad entre las reflexiones de aproximadamente 14Å , de primer orden, y las correspondientes de segundo orden 7.14Å , es de 0.26, la fase predominante mantiene una monocapa de agua en el espacio interlaminar muestra T02, (Figura 21, Tabla 5).

La lutita después de mantenerse 30 min en agua desmineralizada a 22°C en bomba Mohr, las reflexiones se desplazan ligeramente a 14.46 , 13.29 y 12.09Å . La fase predominante de esmectita contiene una monocapa de agua y en menor grado dos, mientras que la esmectita con solamente iones adsorbidos se redujo apreciablemente al transformarse a esmectita hidratada, la capa ilitica a 10.06Å es algo más intensa y el índice estructural prácticamente se duplica a 0.48 (Figura 22, Tabla 5).

La lutita hidratada a 80°C durante 30 minutos mantiene su desorden estructural ($I_{002} > I_{001}$), ilita discreta (10Å) reduce su intensidad y la esmectita dominante corresponde a una monocapa de agua de reflexión más extensa a 13.81Å (Figura 23, Tabla 5).

A 80°C y 60 minutos el agua favorece la cristalización de ilita discreta, se observa una arcilla desordenada donde las principales interacciones se conservan con la aparición de esmectita de una monocapa de agua (12.42Å), dos capas de agua (14.75Å) y mayores (Figura 24).

La interacción lutita-agua queda caracterizada por la conservación del desorden original de la esmectita ($I_{002} > I_{001}$), aumento de la capa ilitica ($\approx 10\text{Å}$) y la formación de esmectitas de una y dos monocapas de agua (12.42 y 14.75Å) a expensas de esmectita de menor hidratación (11.65Å).

Se establece la posibilidad de que con la hidratación cationes interlaminares adsorbidos hayan sido separados del espacio interlaminar de la esmectita o situados en diferente arreglo.

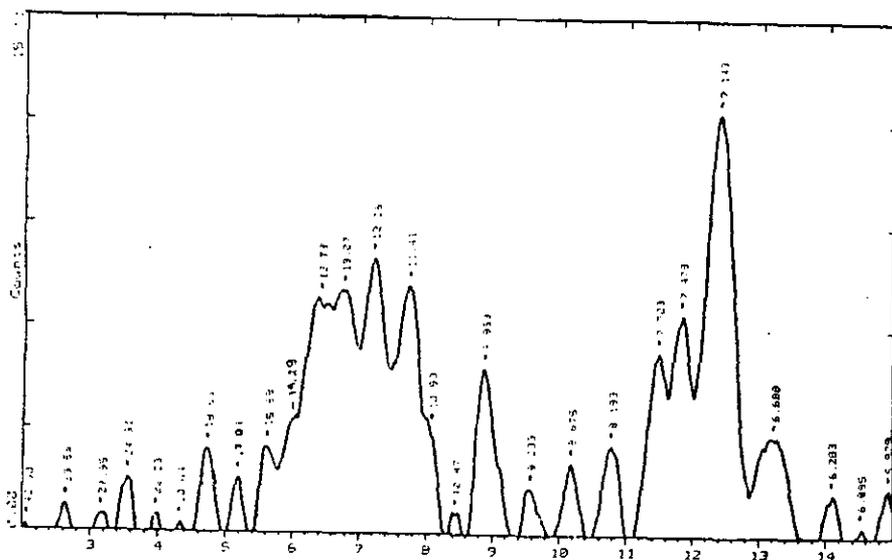


Figura 21. Registro de difracción de rayos X de la lutita. Se identifican esmectitas con una, dos y tres monocapas de agua, politipos de estratificados esmectita-ilita y capa ilitica. Radiación CuK α .

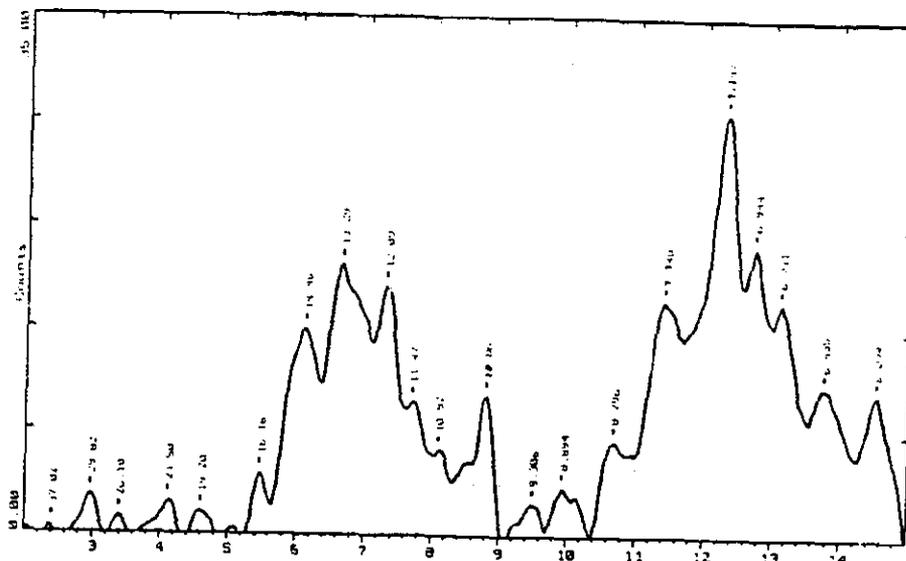


Figura 22. Registro de difracción de rayos X de la lutita después de reaccionar con agua, 30 min y 22°C.

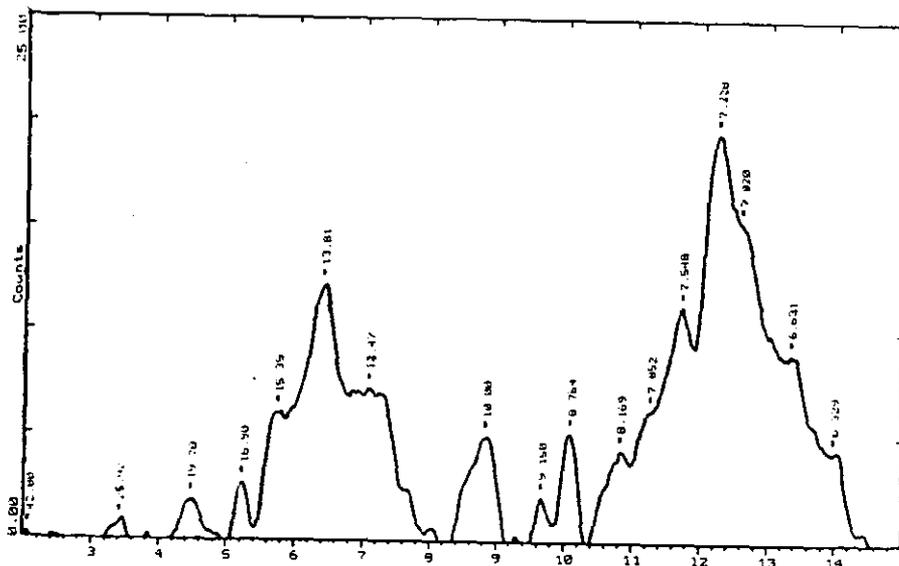


Figura 23. Registro de difracción de rayos X de la lutita reaccionada con agua, 80°C, 30 min.

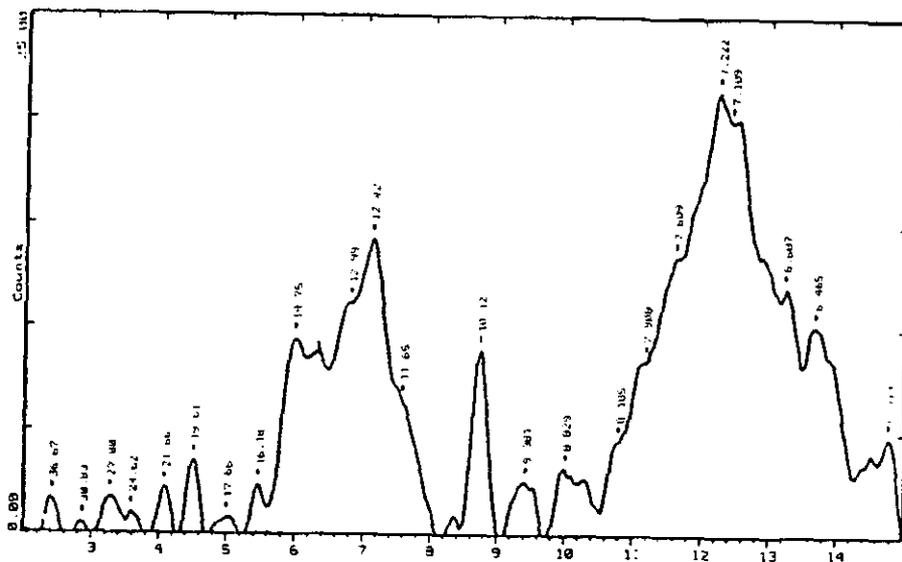


Figura 24. Registro de difracción de rayos X de la lutita después de reaccionar con agua, 60 min y 80°C. La concentración de la capa ilítica tiende a aumentar.

5.1.2. Interacción lutita-potasio ³³

La interacción lutita-potasio queda resumida en las Tablas 5 y 6. Siendo la esmectita el mineral activo de la lutita, el comportamiento y estabilidad de ésta se interpreta en función de la estabilidad de aquella.

En las tablas se indican la concentración molar de la solución de KCl (0.0001 y 0.001 M), actividad calculada (1 a 0.9754), temperatura y tiempo de reacción y para las reflexiones registradas por difracción de rayos X en el intervalo 2θ de 2 a 15°, las correspondientes distancias interplanares e intensidades. De estas se da particular énfasis a:

1. La reflexión de segundo orden que varía entre 7.13 y 7.23 Å con intensidades entre 19 y 52 ctas/seg, y su relación a la correspondiente reflexión de primer orden, es interpretada como índice representativo del orden estructural de la esmectita.
2. La reflexión a aproximadamente 10 Å como características de ilita discreta o capa ilitica, de intensidad variable entre un mínimo de 4.9 y un máximo de 43.02 ctas/seg indica adsorción del catión en las cavidades ditragonales, sin hidratarse.
3. Reflexiones entre los límites de 12.04 a 12.99 Å, representativas de esmectitas hidratadas con una monocapa de agua interlaminar, atribuyéndose los pequeños corrimientos de la distancia interplanar a los cationes adsorbidos y/o su forma de hidratación, con intensidad entre 7.3 y 119.3 ctas/seg.
4. Reflexiones entre 13.03 y 13.97 Å, igualmente correspondientes a una monocapa de agua interlaminar y diferente catión adsorbido o diferente forma de acomodo de las moléculas de agua, con intensidades mínima 8.0 y un máximo de 166.1 ctas/seg.
5. Reflexiones entre los límites de 14.06 a 14.97 Å y 15.12 a 15.98 Å, atribuibles a esmectita con dos monocapas de agua interlaminar.
6. Reflexiones de espaciamiento superior de 16 a 16.9 Å, con intensidad mínima de 2.3 y máxima de 87.21 ctas/seg. También reflexiones entre 17.05 y 17.99 Å, con intensidad de 0.9 a 59.3 ctas/seg asignadas a esmectitas con tres monocapas de agua interlaminar, son poco abundantes.
7. Reflexiones de mayor orden, entre los límites de 19 y 42 Å se consideran como politipos ilita/esmectita de diferente grado de hidratación.

Tabla 5. Principales reflexiones d_{001} de la fracción arcillosa de la lutita reaccionada con KCl (0.0001M)*.

muestra	a	M	T	t	d_{001}	d_{002}	d_{002}	d_{002}								
TO2					17.04	1.6										
2AK01	1	0	22	30	15.68	2.5	14.29	3.2	13.07	7.0	12.26	7.9	11.41	7.0	9.95	4.8
K211	0.9918	0.0001	22	30	14.46	13.8	13.29	18.3	12.09	17.1	11.47	9.0	10.06	9.4	7.15	28.5
K221	0.9918	0.0001	22	60	17.25	59.3	16.00	87.2	14.40	130.8	13.30	116.9	12.51	98.4	11.75	69.8
K231	0.9918	0.0001	22	90	17.25	24.1	15.71	56.5	14.73	73.3	13.96	74.3	11.65	31.4	10.01	18.7
K241	1	0	22	30	17.05	40.9	15.49	80.6	14.06	95.9	12.80	64.0	11.47	25.6	10.10	12.8
					17.52	22.7	15.66	54.1	14.85	65.4	13.76	48.8	12.87	31.4	11.59	10.5
2AK02	1	0	80	30	15.39	6.3										
K212	0.9906	0.0001	80	30	16.90	2.6	16.00	12.8	13.81	12.2	12.47	7.3				
K232	0.9906	0.0001	80	90	17.87	6.4	14.66	30.2	13.13	39.0	12.04	26.2	11.30	12.2	10.07	13.4
K242	1	0	80	30	17.77	4.1	15.34	11.0	14.44	17.1	12.81	15.5	11.56	6.5	10.05	24.4
					17.66	0.9	15.33	6.4	14.38	10.5	12.94	11.0	11.41	5.8	10.07	43.0
2AK03	1	0	80	60	17.66	0.9	16.18	2.3								
K213	0.9906	0.0001	80	60	15.23	14.4	14.34	21.9	13.73	27.8	12.66	38.5	11.36	15.2	10.10	18.5
K223	0.9906	0.0001	80	120	16.05	8.5	14.47	7.8	14.47	7.8	12.39	17.8	11.10	24.7	9.96	20.0
K233	0.9906	0.0001	80	180	15.96	5.7	14.38	11.7	13.14	24.0	12.48	32.3				
K243	1	0	80	60	16.13	3.3	14.50	6.8			12.46	14.2	11.24	7.7	10.02	32.9

*TO2 lutita sin ningún tratamiento, a actividad de la solución de electrolito; M molaridad de la solución de electrolito; T temperatura de reacción, °C; t tiempo de reacción, min; d distancia interlaminar, Å; I intensidad de la reflexión, ctas/seg; I_{001}/I_{002} , relación de intensidad de reflexiones de primer y segundo orden.

Tabla 6. Principales reflexiones d_{001} de la fracción arcillosa de la lutita reaccionada con KCl (0.001M)*.

muestra	a	M	T	t	d_{001}	d_{002}	d_{002}	d_{002}	d_{002}										
3AK01	1	0	22	30		16.16	4.1												
K311	0.9754	0.001	22	30	17.73	20.7	16.54	36.3	15.17	64.3									
K321	0.9754	0.001	22	60				15.88	114.0	14.38	152.0	13.40	166.1						
K331	0.9754	0.001	22	90	17.66	31.1		15.88	64.9	14.22	104.0								
K341	1	0	22	30				14.63	120.3	13.97	106.9	12.07	47.7	11.53	36.3	10.10	18.7	7.18	42.5
3AK02	1	0	80	30		16.90	2.6	15.39	6.3										
K312	0.9725	0.001	80	30		15.17	20.7												
K322	0.9725	0.001	80	60	17.25	14.7		15.28	34.0	14.06	54.0	13.14	69.3	12.56	77.3				
K332	0.9725	0.001	80	90	17.31	13.0				14.97	32.1	13.71	44.1	12.82	53.9	11.56	32.7	10.17	10.9
K342	1	0	80	30	17.99	2.9	16.28	3.6	15.14	4.4				13.68	8.2	12.99	8.4	11.42	4.4
3AK03	1	0	80	60	17.66	0.9	16.18	2.3						14.75	9.4	13.87	8.7	12.42	14.2
K313	0.9725	0.001	80	60	17.38	15.3	16.00	26.0						14.56	50.0	13.39	62.0	12.99	72.7
K323	0.9725	0.001	80	120			16.75	22.2	15.12	36.4	14.36	44.4	13.41	52.0	12.74	51.6	11.56	30.2	10.17
K333	0.9725	0.001	80	180				15.96	5.8	14.81	9.1	13.35	12.4	12.50	11.8	11.42	6.7	10.03	9.3
K343	1	0	80	60		16.29	5.2	15.44	8.0	14.59	11.4	13.09	8.0	12.34	9.1	11.81	6.5	10.10	17.6

*TO2 lutita sin ningún tratamiento; a actividad de la solución de electrolito; M molaridad de la solución de electrolito; T temperatura de reacción, °C; t tiempo de reacción, min; d distancia interlamar, Å; I intensidad de la reflexión, ctas/seg; I_{001}/I_{002} , relación de intensidad de reflexiones de primer y segundo orden.

5.1.2.1. Interacción lutita-cloruro de potasio (0.0001M)

Cuando la lutita es reaccionada con agua desmineralizada, 22°C y 30 minutos (Figura 22, Tabla 5), las reflexiones se desplazan ligeramente a 14.46, 13.29 y 12.09 Å, aumentando su intensidad. La reflexión 11.47 Å no varía mayormente, la capa ilitica a 10.06 Å es algo más intensa y el índice estructural prácticamente se duplica a 0.49. Cuando el tiempo de reacción se prolonga a 60 min y la lutita es tratada con solución 0.0001M de KCl (Figura 25, Tabla 5), el orden estructural cambia sustancialmente a 2.26 y definen distancias interplanares correspondientes a tres monocapa adsorbidas (17.25 Å), dos monocapas (15.71 y 14.73 Å), una (13.96 Å) y a catión adsorbido (11.65 Å). La capa ilitica queda a 10.01 Å.

Reacción final con agua (Figura 26, Tabla 5) prácticamente mantienen las mismas distancias interplanares indicando como fases predominantes las caracterizadas por 15.66, 14.85 y 13.76 Å.

En términos generales se concluiría que a 22°C y/o soluciones diluidas de cloruro potásico producen esmectita con una y dos monocapas de agua y menor grado con tres monocapas incrementando el orden estructural.

Reacciones paralelas entre la lutita y agua producen a 80°C (Figura 23, Tabla 5) una reflexión más intensa a 13.81 Å. Con la solución 0.0001M de KCl, a 80°C, diferentes tiempos, las reflexiones dominantes ocurren a 14.34-14.66 Å, indicativas de una a dos monocapas de agua, 13.13-13.87 Å, correspondientes a una monocapa de agua, 11.10-11.35 Å, que se interpreta como catión adsorbido; 16.00-16.49 Å, que correspondería a dos monocapas de agua y, la capa ilitica por reflexiones entre 9.96 y 10.12 Å (Figura 27 y 28, Tabla 5).

La hidratación final aumenta apreciablemente la intensidad de la reflexión 10.02 Å característica de la capa ilitica y reduce la intensidad de aquellas reflexiones correspondientes a catión adsorbido y a una monocapa de agua (Figura 29, Tabla 5). El índice de orden estructural es menor de 1 confirmando que a 80°C tiempos de 30 y 60 min, se mantiene el desorden estructural.

Los datos experimentales anteriores indican que la esmectita inicial en la que predominan componentes hidratados en una monocapa de agua, asociados a menos abundantes componentes con dos capas de agua, con iones adsorbidos y a capa ilitica, con alto desorden estructural, se hidratan a esmectita de una monocapa de agua a expensas de esmectita que solo contenía iones adsorbidos y mejora el ordenamiento de su estructura.

Al reaccionar con soluciones diluidas 0.0001M de KCl se forman fases de una y dos monocapas de agua y aumenta la fase ilitica. A 22°C reacción con el electrolito ordena la estructura de la esmectita, mientras que a 80°C el desorden estructural aumenta a medida que se prolonga la reacción. La abundancia de la capa ilitica aumenta con la intensidad del tratamiento, inclusive cuando se intenta una hidratación final con agua desmineralizada.

5.1.2.2. Interacción lutita-cloruro de potasio (0.001M)

Experimentos similares reaccionando la lutita con solución más concentrada 0.001M de KCl muestran (Tabla 6), que a 22°C se forman fases de una y dos monocapas de agua, anhidras con cationes adsorbidos, con aumento del orden estructural y disminución de la capa ilítica (Figura 30). Tiempos prolongados de reacción aumenta la hidratación a dos monocapas de agua (14.22 Å) permaneciendo el orden estructural (Figura 31).

A 80°C el orden estructural mejora aunque no tanto como a 22°C quedando como esmectitas estables las de una y dos monocapas de agua. La formación de capa ilítica aumenta con la reacción, hidratación final incrementa la concentración de la capa ilítica respecto a la esmectita (Figura 32, Tabla 6).

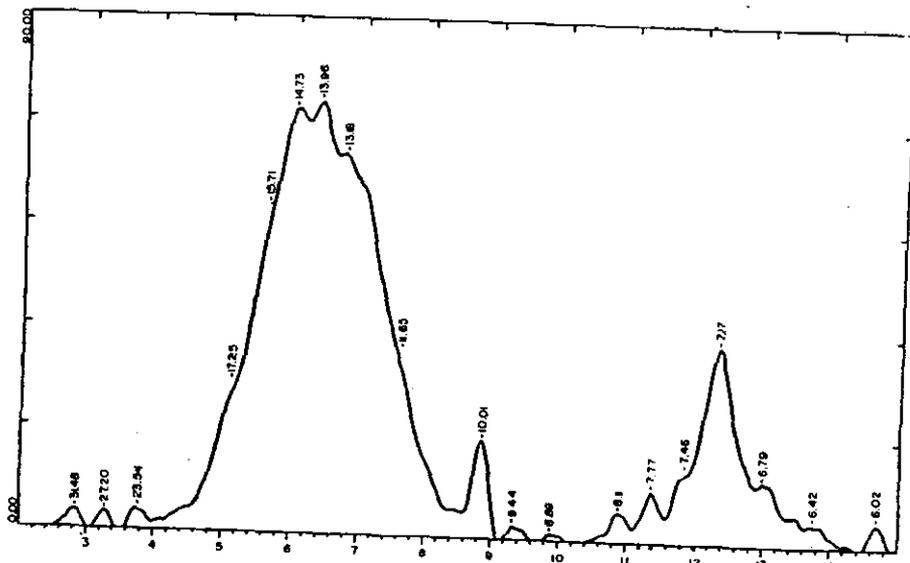


Figura 25. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M KCl a 22°C, 60 min (muestra K221, Tabla 5).

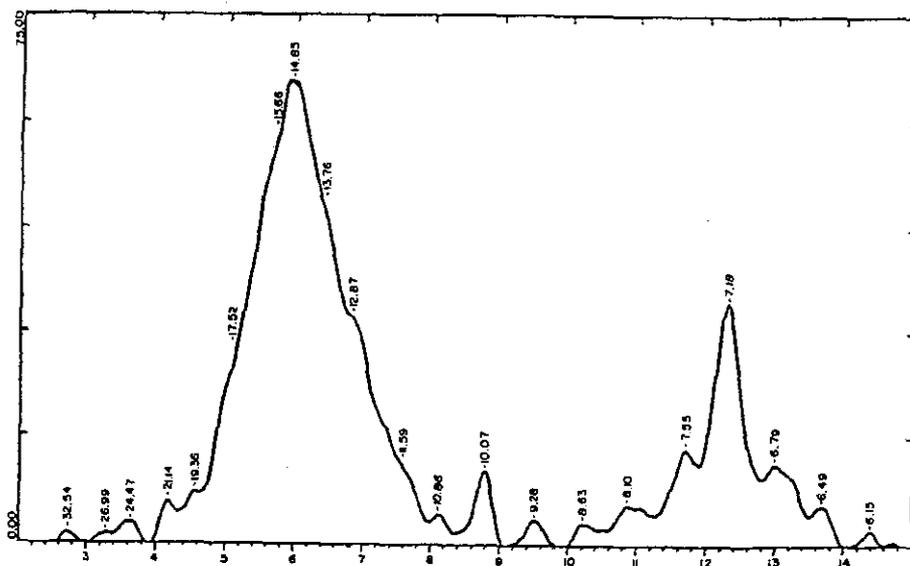


Figura 26. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con agua a 22°C, 30 min previamente reaccionada con 0.0001M KCl (muestra K241, Tabla 5).

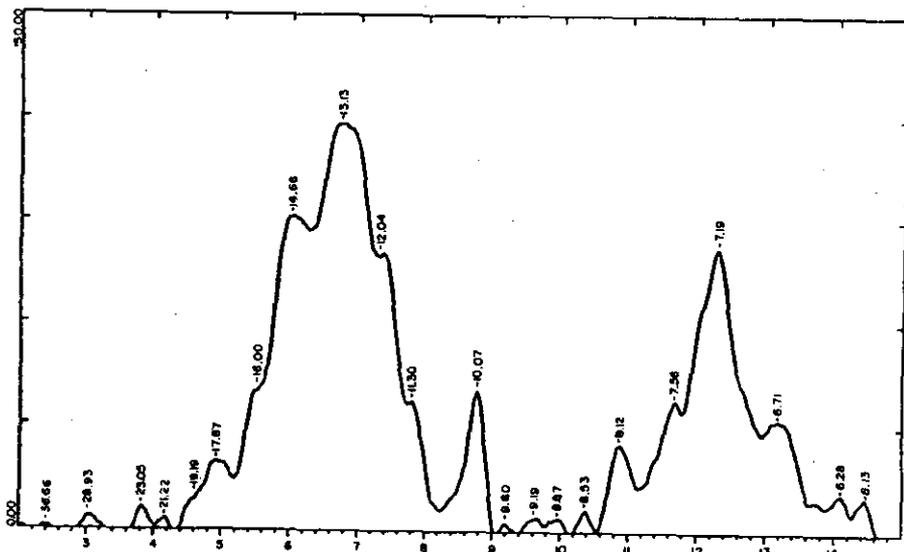


Figura 27. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M KCl a 80°C, 30 min (muestra K212, Tabla 5).

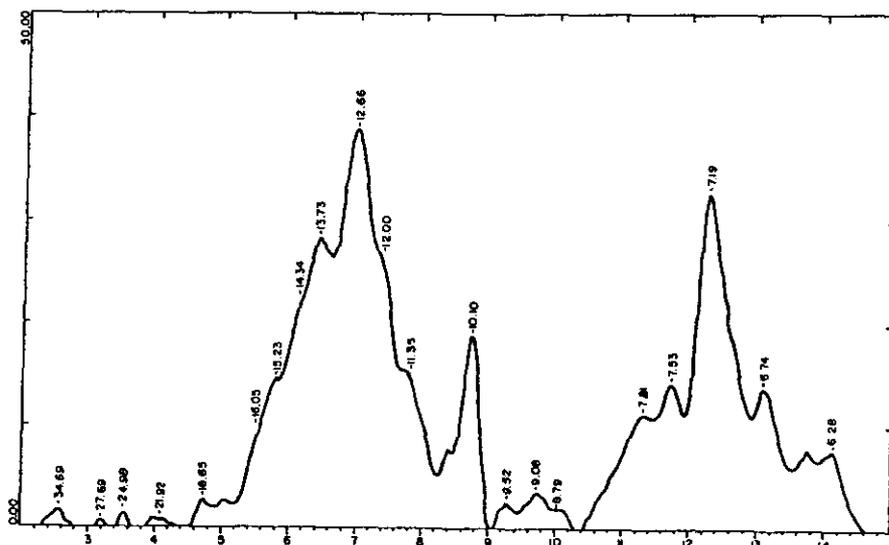


Figura 28. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M KCl a 80°C, 60 min (muestra K213, Tabla 5).

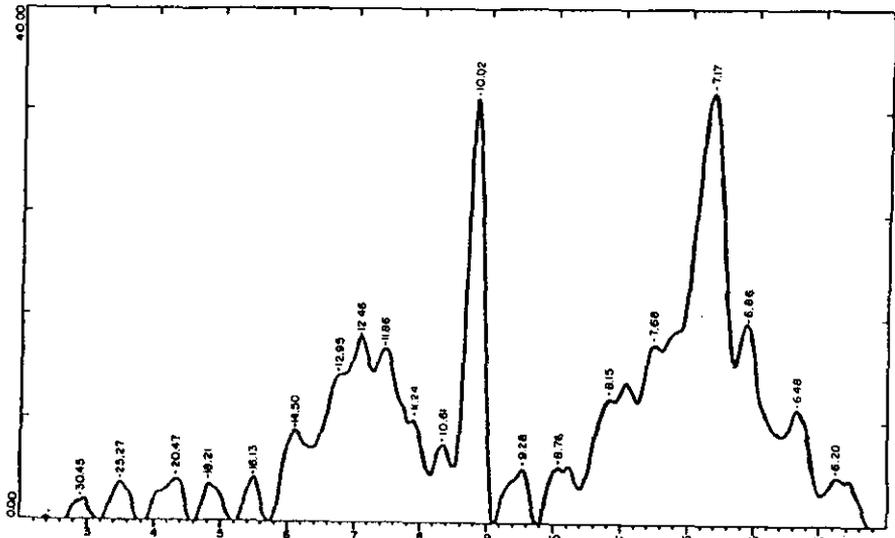


Figura 29. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con agua a 80°C, 60 min. previamente reaccionada con 0.0001M KCl (muestra K243, Tabla 5).

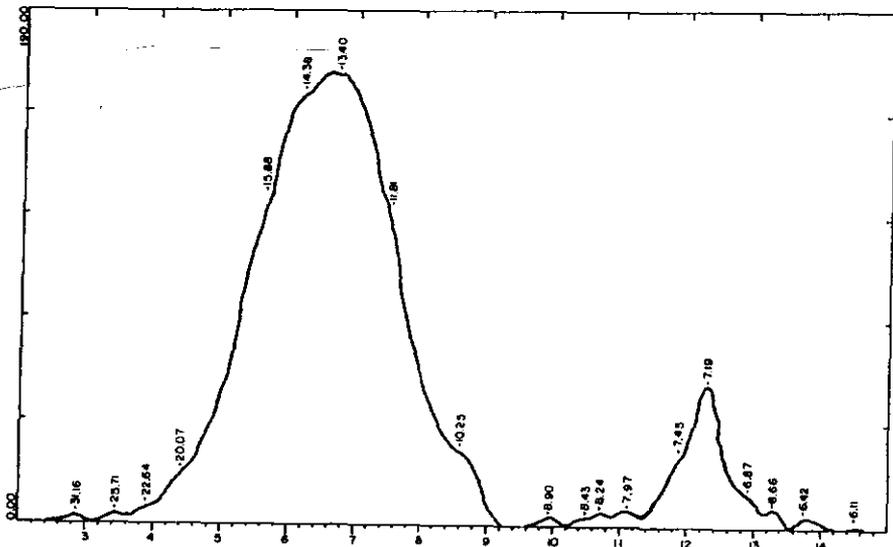


Figura 30. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.001M KCl a 22°C, 60 min (muestra K321, Tabla 6).

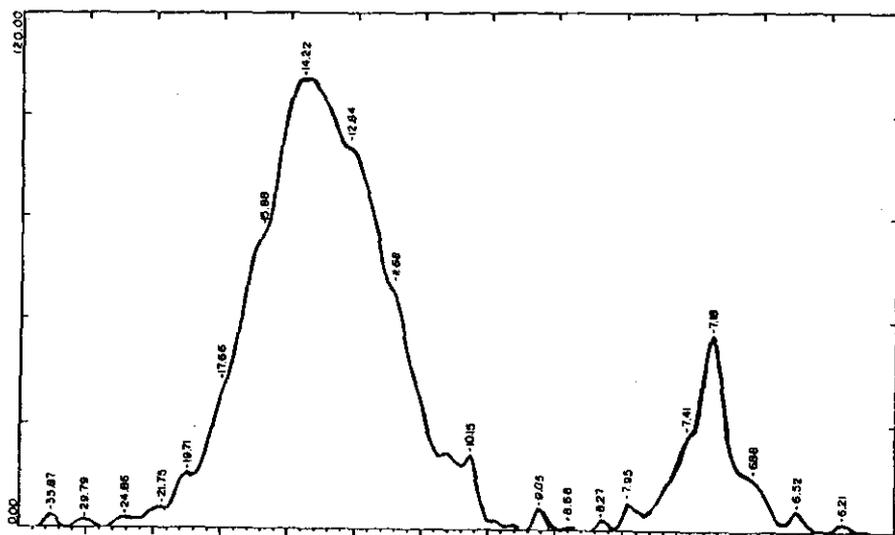


Figura 31. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.001M KCl a 22°C, 90 min (muestra K331, Tabla 6).

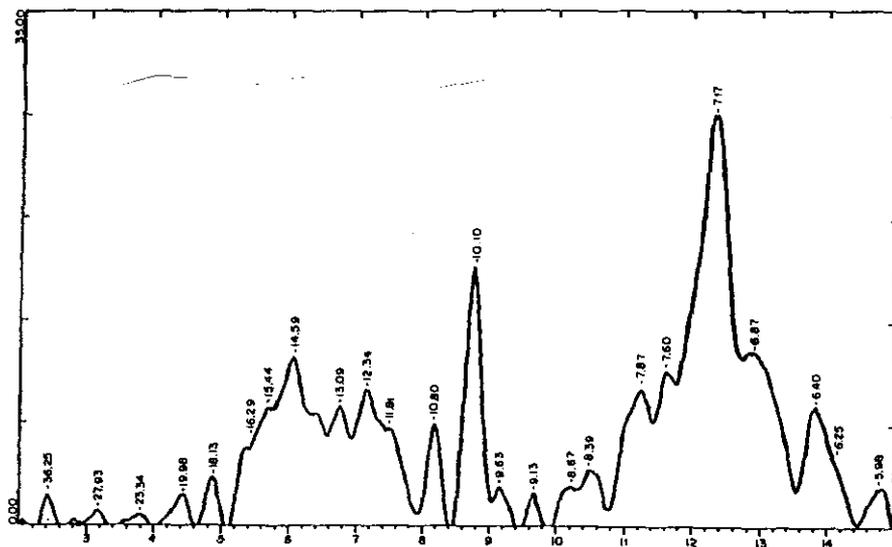


Figura 32. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con agua a 80°C, 60 min previamente reaccionada con 0.001M KCl (muestra K343, Tabla 6).

5.1.2.3. Discusión

En las figuras 33 a 41, se ilustra la variación de las distancias interplanares como función de la actividad calculada de la solución de K^+ . Se observa:

- La reflexión de $\approx 10 \text{ \AA}$ característica de la capa ílítica, presenta variaciones en el espaciamiento interlaminar. La tendencia es hacia espaciamientos mayores a medida que baja la actividad de la solución de electrolito. La intensidad de la reflexión aumenta con la temperatura de reacción y tiende a disminuir al aumentar la concentración de la solución o disminuir su actividad. La formación de illita discreta es mayor cuando la reacción es con baja concentración de potasio. Pero altas concentraciones (baja actividad), aumentos de temperatura y de tiempo de reacción disminuyen la formación de la capa ílítica. La formación de illita discreta ocurre en los primeros contactos entre fluidos y lutita, pasando a ser más abundante en la medida en que aumenta la temperatura, avanza la reacción u ocurre la hidratación final (Figura 33).
- La reflexión de segundo orden 7.14 a 7.23 \AA tiende a aumentar su espaciamiento en la medida que disminuye la actividad o aumenta la concentración de la salmuera potásica. La intensidad es básicamente uniforme. El aumento de su espaciamiento podría asociarse al incremento de la abundancia de esmectita hidratada con una monocapa de agua interlaminar (Figura 34).
- Reflexiones entre los límites de 11.42 a 11.81 y de 12.04 a 12.98 \AA varían, para una misma actividad, temperatura y tiempo de reacción. Las pequeñas diferencias en los espaciamientos interlaminares pueden atribuirse a diferencias en la hidratación del ion adsorbido u orientación y acomodo de las moléculas de agua en el espaciamiento interlaminar. Los datos indican disminución de intensidad de reflexiones $\approx 11 \text{ \AA}$ y aumento de aquellas reflexiones $\approx 12 \text{ \AA}$, o una reducción con cationes adsorbidos a favor de esmectita con una monocapa interlaminar (Figuras 35 y 36).
- La reflexión entre 13.03 y 13.97 \AA se atribuye a una esmectita hidratada con una monocapa de agua interlaminar, con mayor repulsión o hidratación que en el caso anterior. (Figura 37).
- Reflexiones comprendidas entre 14.06 a 14.97 y 15.01 a 15.68 \AA , presentan variación en el espaciamiento sugiriendo arreglos diferentes en el acomodo de cationes y moléculas de agua (Figura 38). Ello ocurre con la disminución de intensidad a medida que decrece la actividad, aumenta la temperatura y el tiempo de reacción (Figura 39).
- Reflexiones entre 16 a 16.9 y 17.05 a 17.99 \AA corresponden a 3 monocapas de agua. Como en el caso anterior sugieren arreglos diferentes de cationes y moléculas de agua (Figura 40 y 41). Las intensidades tienen valores pequeños y decrecen con la disminución de la actividad y aumento de temperatura.

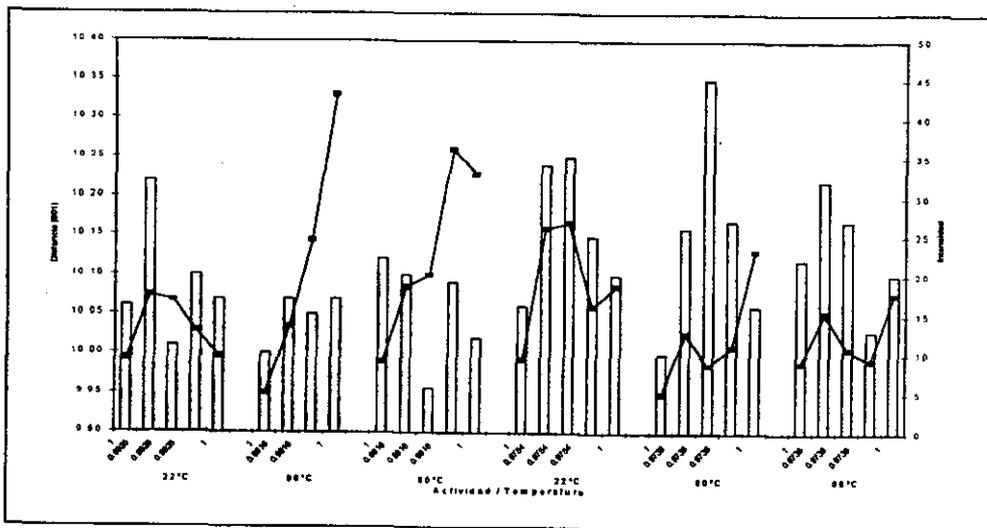


Figura 33. Formación de illita discreta, al reaccionar lutita con KCl (Tablas 5 y 6).

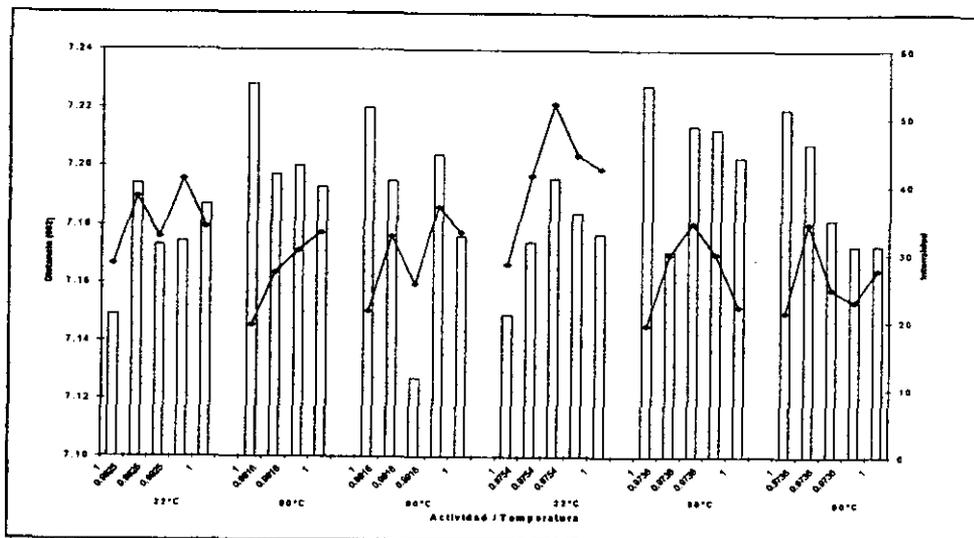


Figura 34. Reflexión de segundo orden de 7.16-7.23 Å, lutita con KCl (Tablas 5 y 6).

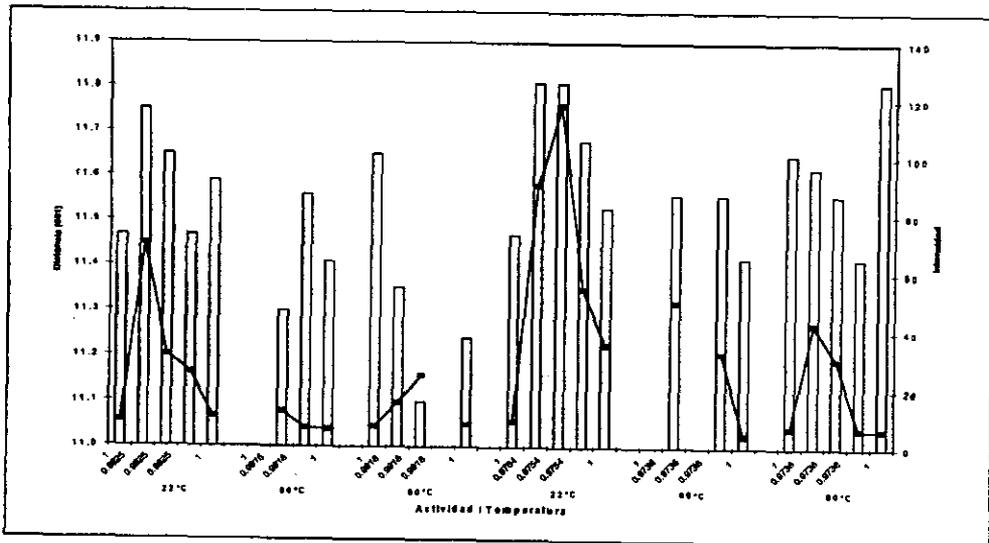


Figura 35. Reflexión de aproximadamente 11 Å, interacción lutita con KCl, (Tablas 5 y 6).

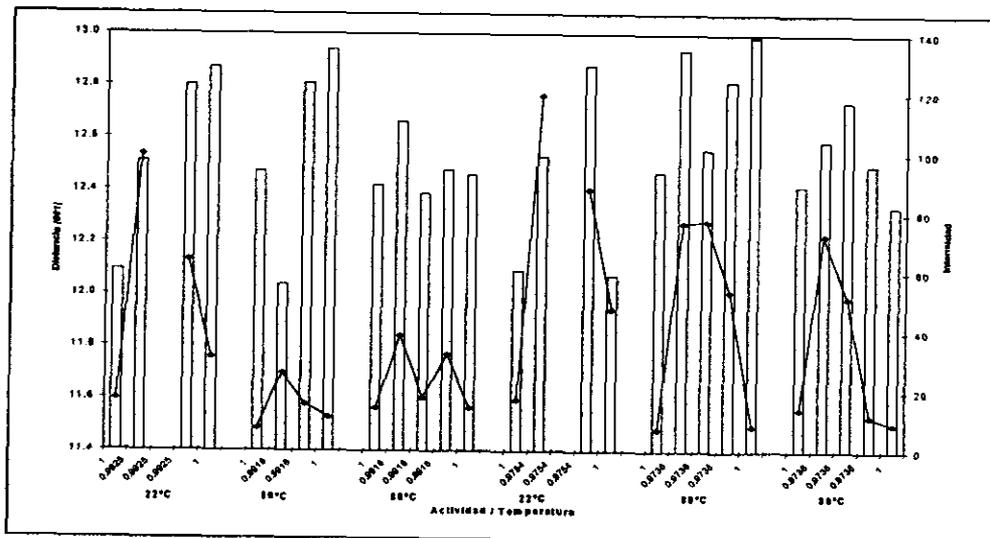


Figura 36. Reflexiones correspondientes entre los límites de 12 a 13 Å, relacionado con una monocapa de agua, resultados de la interacción lutita-KCl (Tablas 5 y 6).

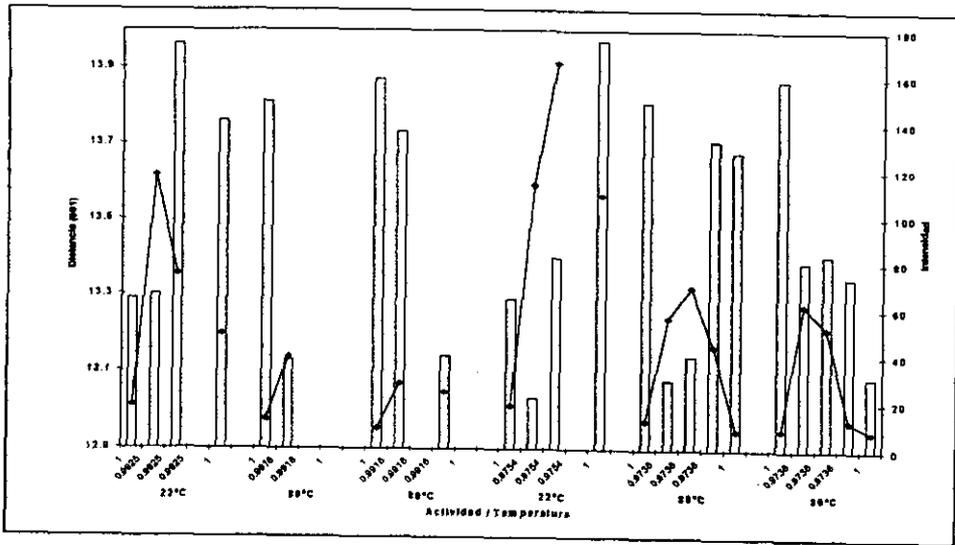


Figura 37. Reflexión de 13 Å, esmectita con una monocapa de agua, (Tablas 5 y 7).

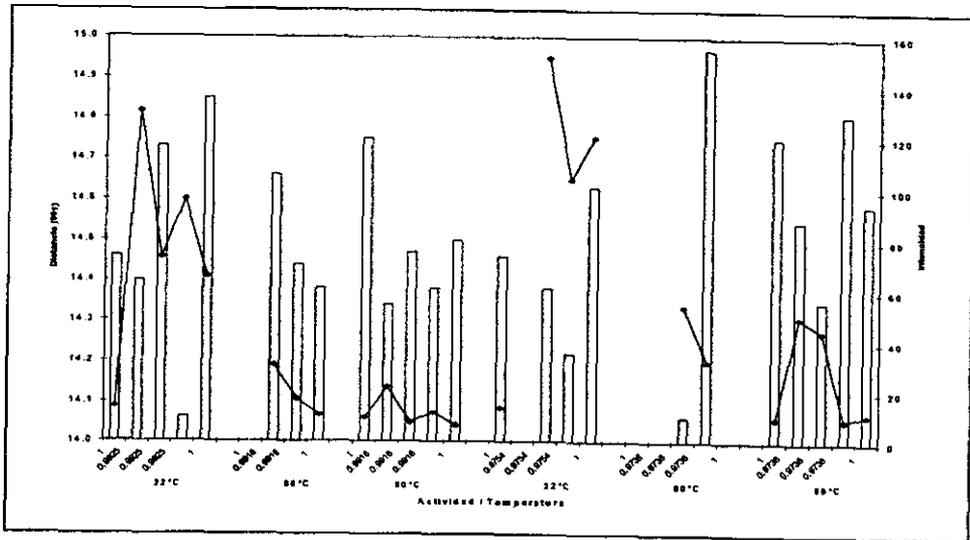


Figura 38. Reflexiones en el intervalo de 14^a 15 Å, al reaccionar lutita con KCl, (Tablas 5 y 6).

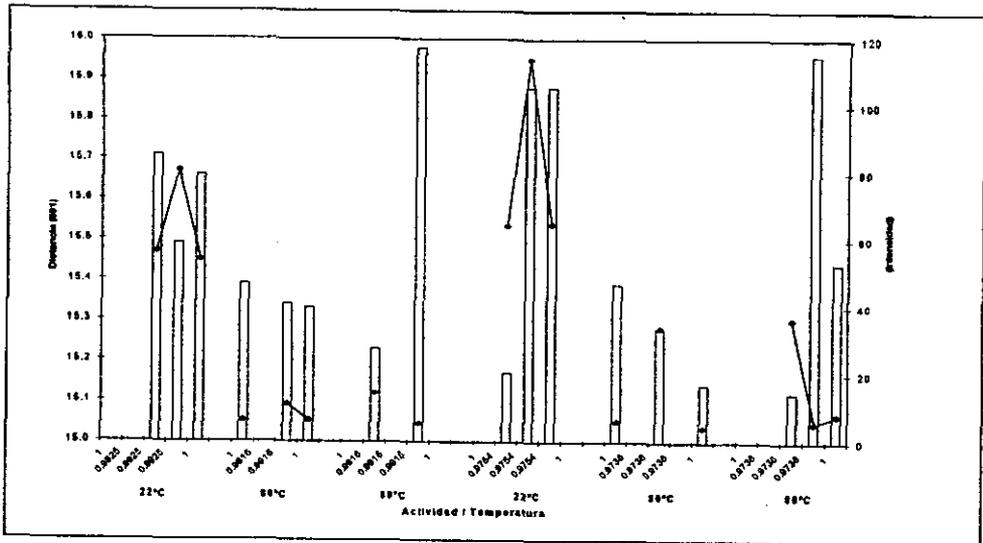


Figura 39. Reflexiones correspondientes al acomodo de dos monocapas de agua, al reaccionar lutita con KCl, (Tablas 5 y 6).

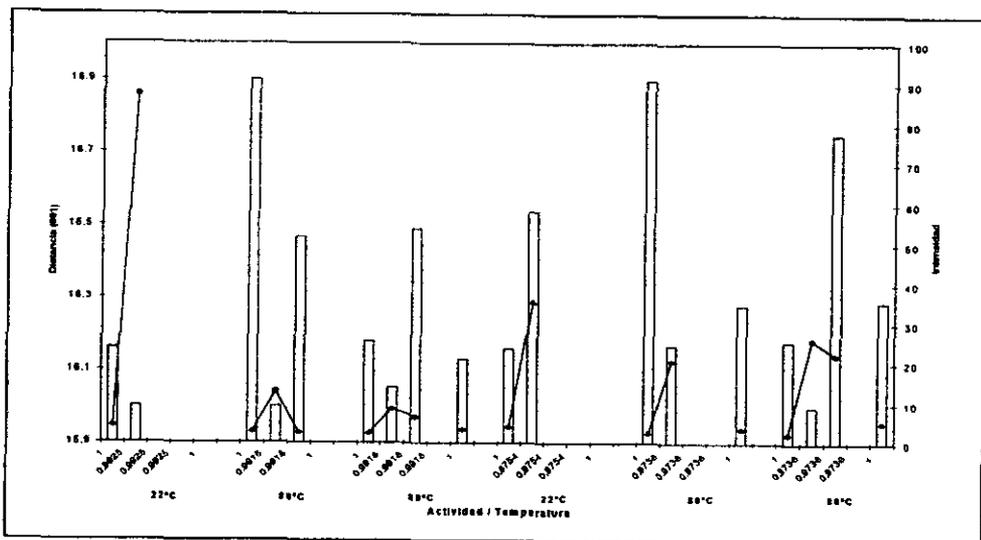


Figura 40. Reflexiones de tres monocapas de agua, productos de la reacción lutita con KCl, (Tablas 5 y 6).

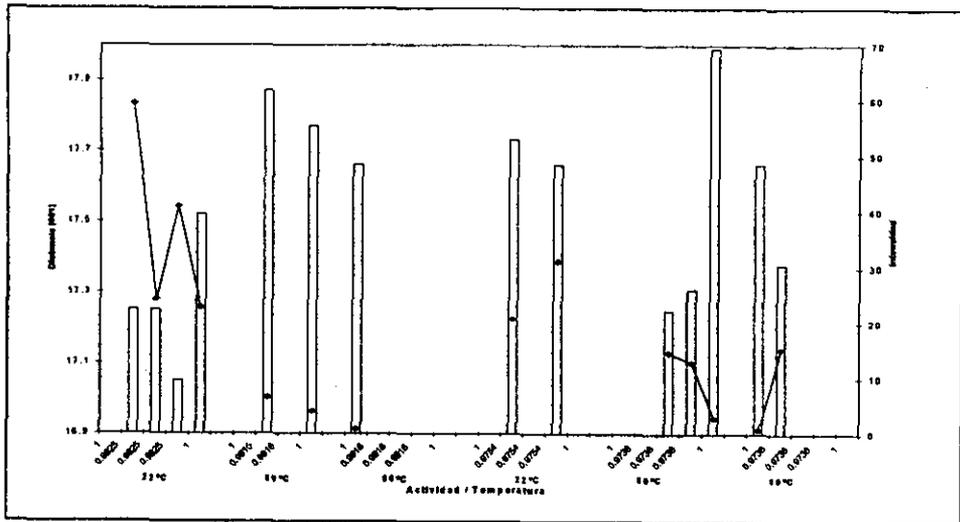


Figura 41. Reflexiones correspondientes al acomodo de tres monocapas de agua, al reaccionar lutita con KCl, (Tablas 5 y 6).

5.1.3. Interacción lutita – sodio³⁴

La interacción lutita-sodio queda resumida en las Tablas 7 y 8, para difracción de rayos X. De estas se da particular énfasis a:

1. La reflexión de segundo orden que varía entre 7.15 y 7.32 Å con intensidades entre 18.15 y 42.67 ctas/seg.
2. La reflexión a aproximadamente 10 Å de intensidad variable entre un mínimo de 4.94 y un máximo de 31.37 ctas/seg.
3. Reflexiones entre los límites de 11.1 a 11.81 y 12.09 a 12.98 Å, representativas de esmectitas hidratadas sin o con una monocapa de agua interlaminar, atribuyéndose los corrimientos de la distancia interplanar a los cationes adsorbidos y/o su forma de hidratación.
4. Reflexiones entre 13.03 y 13.97 Å, igualmente correspondientes a una monocapa de agua interlaminar y diferente catión adsorbido o diferente forma de acomodo de las moléculas de agua.
5. Reflexiones entre los límites de 14.03 a 14.97 Å y de 15.1 a 16 Å, atribuibles a esmectita con dos monocapas de agua interlaminar y distinto catión adsorbido.
6. Reflexiones de espaciamiento superior a los 16 Å, asignadas a esmectitas con tres monocapas de agua interlaminar.
7. Reflexiones de mayor espaciamiento, entre los límites de 19 y 42 Å, se consideran como politipos ilita/esmectita de diferente grado de hidratación.

5.1.3.1 Interacción lutita-cloruro de sodio (0.0001M)

Lutita en contacto con solución 0.0001 M de NaCl a 22° C y 30 minutos expande a dos monocapas (14.29 Å,) y una monocapa de agua (13.41 Å), Figura 42, y cuando el tratamiento se prolonga a 90 minutos la solvatación de la esmectita es a dos monocapas de agua (14.66 Å); empieza a cristalizar ilita discreta (Figura 43). Durante este proceso se mantiene el ordenamiento estructural ($I_{001} > I_{002}$), tratamiento final con agua ocasiona la aparición de la reflexión de 15.07 Å que indica dos monocapas de agua (Figura 44).

Se podría decir que el sodio ocasiona la hidratación en una y dos monocapas de agua, y la capa ilitica no es abundante.

Cuando las mismas reacciones se desarrollan a 80°C aparece una monocapa de agua (12.79 Å) y fases menores de dos monocapas (14.20 y 15.76 Å) así como tres monocapas de agua (17.86 Å), comienza la formación de ilita discreta (10.10 Å, Figura 45). Cuando el tratamiento se prolonga a 90 minutos (Figura 46), la solvatación de la esmectita es de dos monocapas de agua (13.53 y 14.47 Å) y fases menores de una (11.93 Å), dos y tres (15.23 y 17.34 Å) monocapas de agua. Se presenta también aumento relativo de ilita discreta (10.03 Å) y desorden estructural acentuado $I_{001} < I_{002}$.

Mayores tiempos de reacción provocan la hidratación preferente en una (12.06 Å), dos (14.35 Å) monocapas de agua, favoreciendo la cristalización de la capa ilitica (10.08 Å), el desorden estructural se mantiene, Figura 47.

Lixiviación final con agua, a 80°C y 30 minutos aumenta definitivamente la cristalización de ilita discreta (10.07 Å), y la disminución relativa de las esmectitas con una (14.34 Å) y dos (14.34Å) monocapas de agua interlaminaar, permaneciendo el desorden estructural (Figura 48).

5.1.3.2. Interacción lutita-cloruro de sodio (0.001M)

Cuando la abundancia de Na^+ frente a la lutita se aumenta a 0.001M NaCl y la reacción es a 80°C y 60 minutos de contacto, la esmectita se hidrata a una (12.83, 13.73Å), dos (14.82 Å) y tres (17.80 Å) monocapas de agua, aparece la cristalización de la ilita discreta (10.07 Å) con desorden estructural (Figura 49) y a medida que se prolonga el tratamiento se incrementa el desorden estructural y la aparición de fases de una (12.4) y 13.06 Å), dos (14.26 Å) y tres (17.25 Å) monocapas de agua (Figura 50).

Tiempos prolongados de reacción no tienen modificación en las reflexiones observadas solo se ocasiona orden estructural relativo (Figura 51).

Lixiviación final a 80°C y 30 minutos desarrolla como fase predominante la esmectita con dos monocapas de agua interlaminaar (14.14 Å) asociada a fases menores de una (12.75 Å) y tres monocapas de agua (17.05Å) e ilita discreta (10.09Å) con desorden estructural (Figura 52).

Comparando los efectos de bajas ($0.0001M$ de $NaCl$) y mayores concentraciones de Na^+ ($0.001M$ $NaCl$), se diría que no tienen efectos considerables en la lutita, cuando el proceso tiene $22^{\circ}C$ de temperatura, ya que los datos muestran una tendencia preferencial a la hidratación con dos monocapas de agua. Pero a temperatura de $80^{\circ}C$ se observan variaciones en el comportamiento de la lutita con respecto a la cristalización de la capa ilítica, siendo mayor a menores concentraciones de Na^+ .

Aumentos en los tiempos de reacción cuando la temperatura es de $80^{\circ}C$, ambas concentraciones inducen fases menores hidratadas.

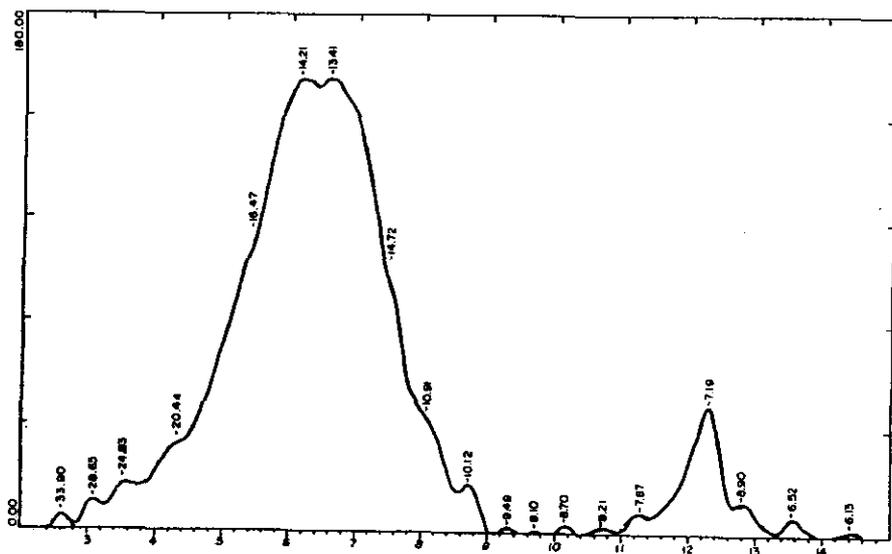


Figura 42. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M NaCl a 22°C, 30 min, (muestra N211, Tabla 7).

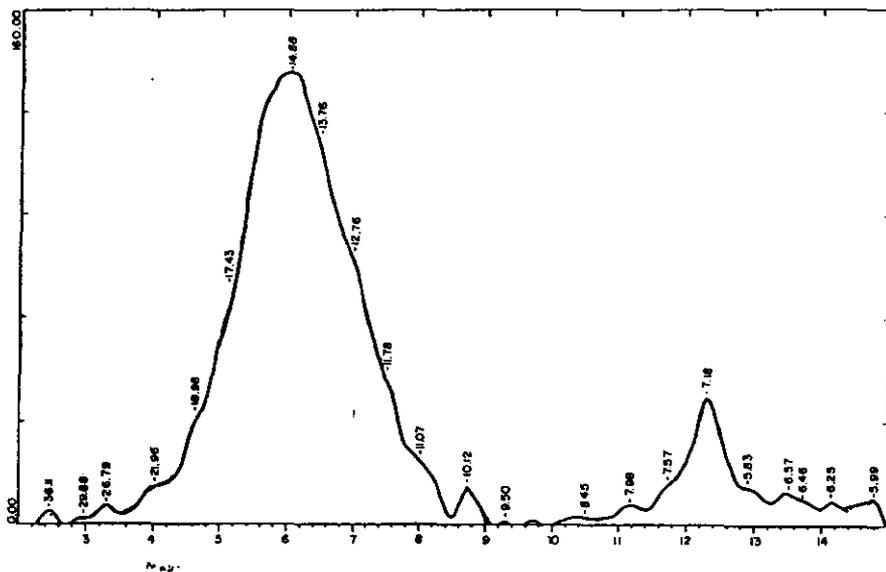


Figura 43. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M NaCl a 22°C, 90 min, (muestra N231, Tabla 7).

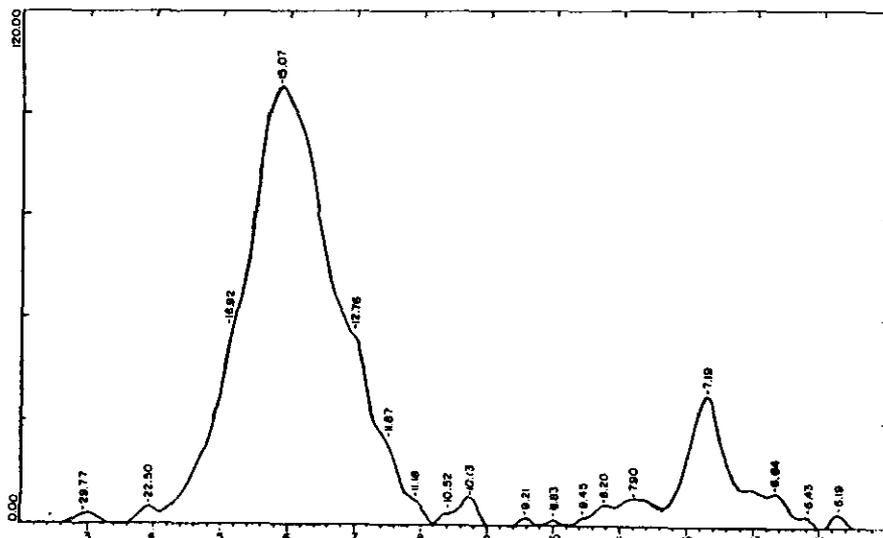


Figura 44. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con agua a 22°C, 30 min, previamente reaccionada con 0.0001M NaCl, (muestra N241, Tabla 7).

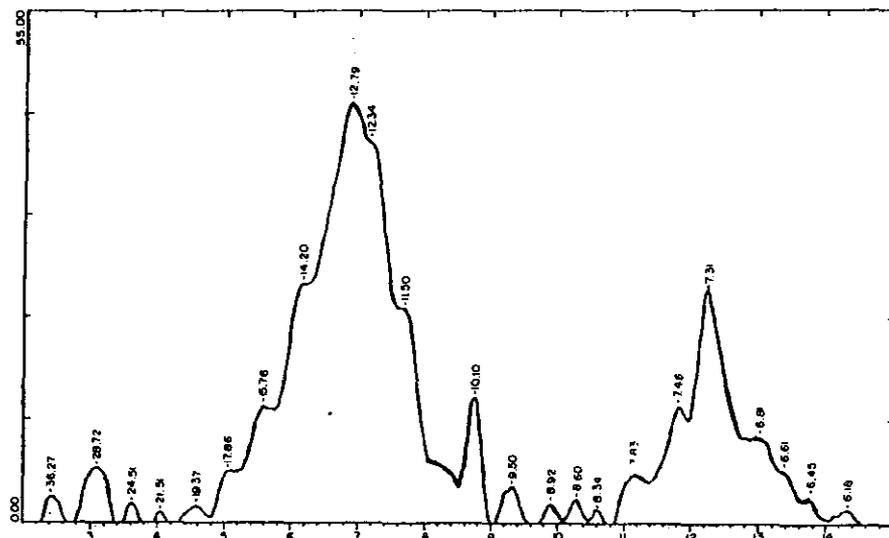


Figura 45. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M NaCl a 80°C, 30 min, (muestra N212, Tabla 7).

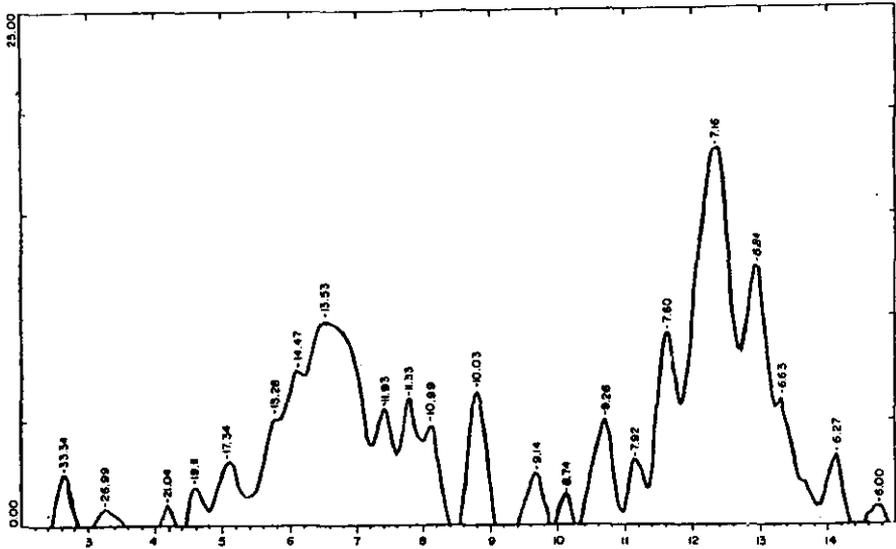


Figura 46. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M NaCl a 80°C, 90 min, (muestra N232, Tabla 7).

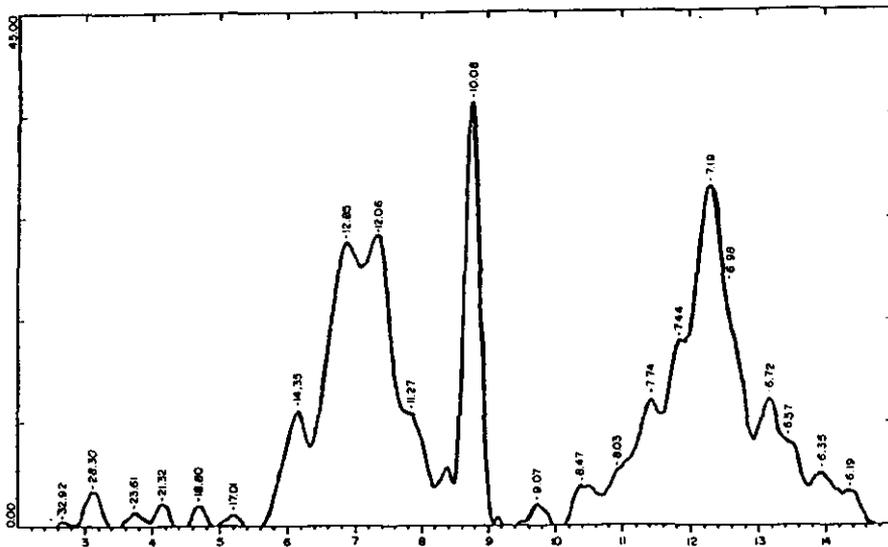


Figura 47. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M NaCl a 80°C, 180 min, (muestra N233, Tabla 7).

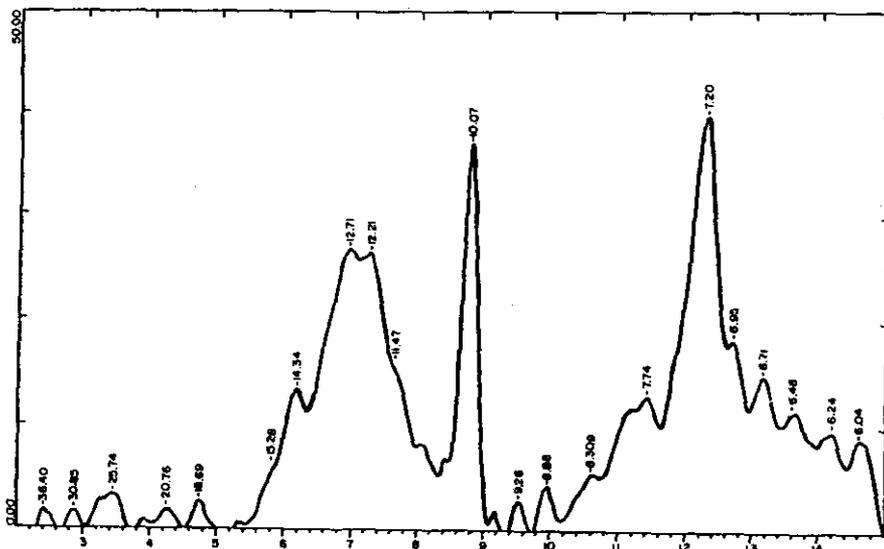


Figura 48. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con agua a 80°C, 30 min, previamente reaccionada con 0.0001M NaCl, (muestra N242, Tabla 7).

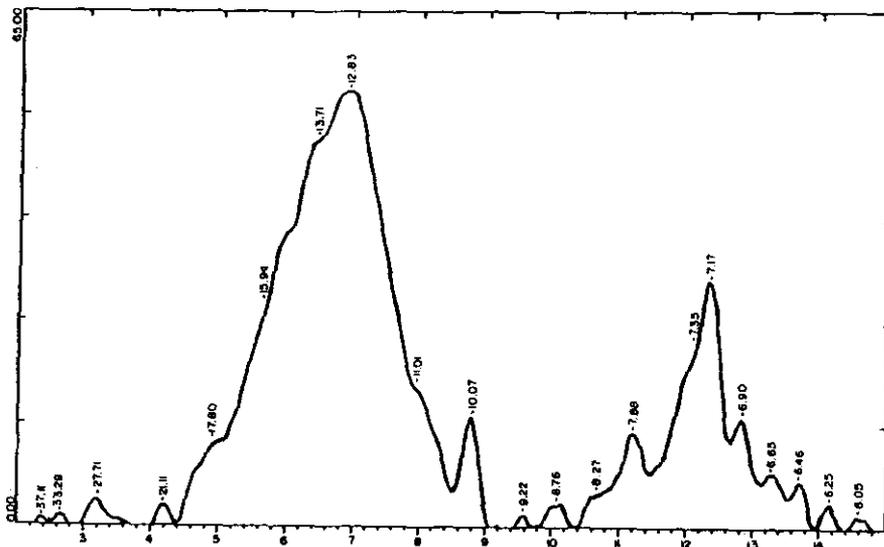


Figura 49. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.001M NaCl a 80°C, 60 min, (muestra N322, Tabla 8).

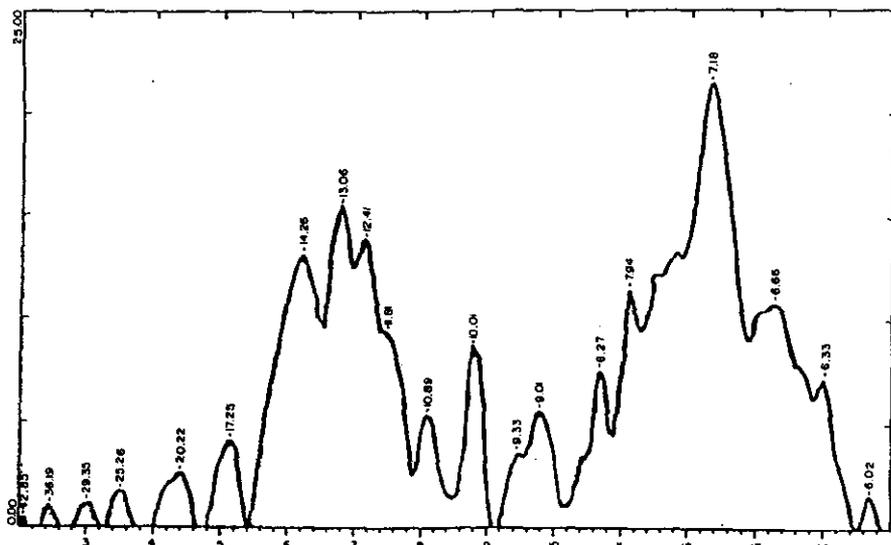


Figura 50. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.001M NaCl a 80°C, 90 min, (muestra N332, Tabla 8).

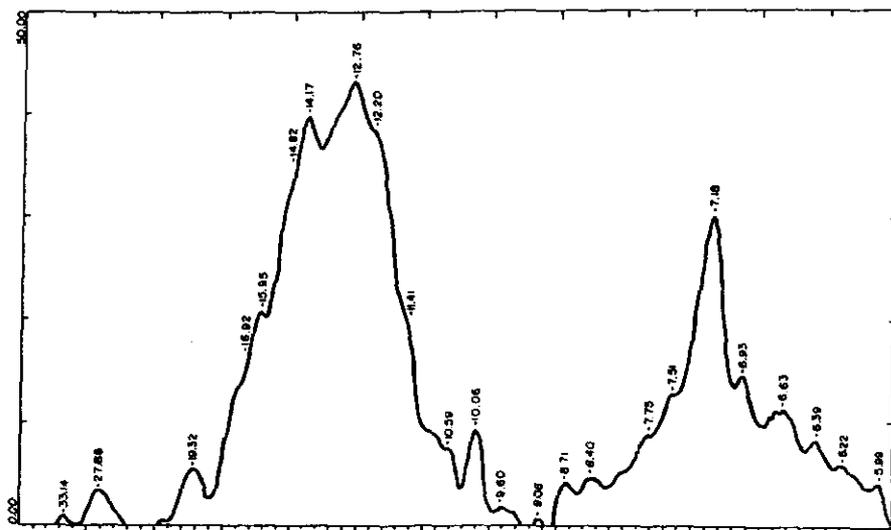


Figura 51. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.001M NaCl a 80°C, 180 min, (muestra N333, Tabla 8).

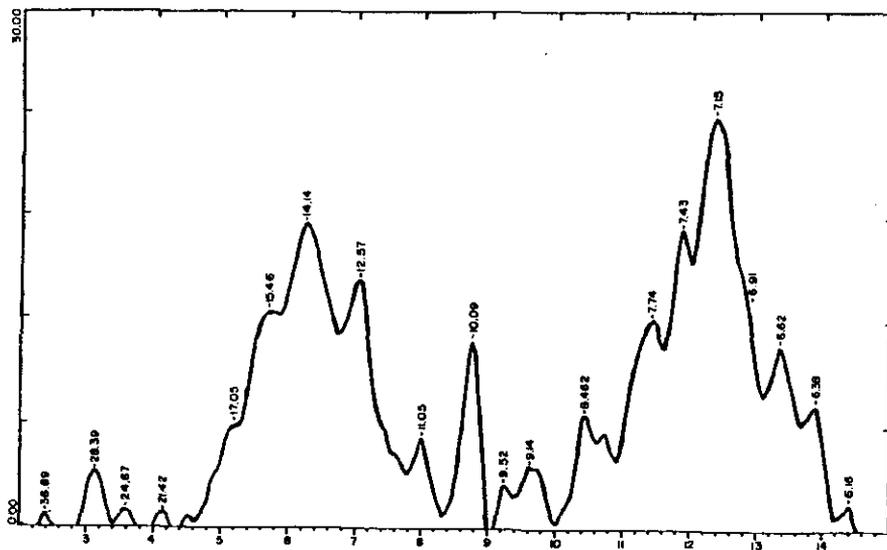


Figura 52. Registro de difracción de rayos X de lutita reaccionada con agua a 80°C, 30 min, previamente reaccionada con 0.001M NaCl (muestra N342, Tabla 8).

5.1.3.3. Discusión

En las Figuras 53 a 61, se ilustra la variación de la distancia interplanar de las reflexiones como función de la actividad calculada de la solución de Na^+ . Se observa:

- La reflexión de $\approx 10 \text{ \AA}$ presenta variación en los espaciamientos, éstos disminuyen a medida que aumentan temperatura y actividad. La intensidad aumenta con incrementos en el tiempo de reacción y decrecimiento de la actividad. Para una misma condición de actividad o concentración de sodio la mayor formación de illita discreta parece ocurrir cuando en los primeros contactos entre fluidos y la esmectita, pasando a ser más abundantes en la medida que avanza la reacción u ocurre la hidratación final (Figura 53).
- La reflexión de segundo orden 7.15 a 7.32 \AA mantiene un espaciamiento más o menos uniforme. La intensidad tiende a disminuir a medida que disminuye la actividad, aumenta la temperatura o el tiempo de reacción, las intensidades más altas se presentan en las primeras interacciones de la lutita con el fluido para ambas temperaturas (Figura 54). El aumento de su espaciamiento podría interpretarse como un incremento de la abundancia de esmectita hidratada con 2 monocapas de agua interlaminar.
- Reflexiones entre los límites de 11.01 a 11.87, 12.06 a 12.84 \AA , varían, para una misma actividad, temperatura y tiempo de reacción. Las pequeñas diferencias en los espaciamientos interlaminares pueden atribuirse a diferencias en la hidratación del ion adsorbido u orientación y acomodo de las moléculas de agua en espaciamiento interlaminar. Los datos sugieren que el sodio se coordina con una y dos monocapas de agua interlaminar preferencialmente (Figuras 55 y 56).
- La reflexión entre 13.06 y 13.97 \AA se atribuye a una esmectita hidratada con una monocapa de agua interlaminar, con mayor repulsión o hidratación que en el caso anterior. No se descarta que podría corresponder a una monocapa con el catión acomodado en la cavidad ditrigonal (Figura 57).
- Reflexiones comprendidas entre 14.03 a 14.75 y 15.07 a 15.96 \AA presentan variación en el espaciamiento. La intensidad tiende a decrecer con disminución de actividad y aumento de temperatura o tiempo de reacción. Podría interpretarse como una monocapa de agua con una orientación tal que las moléculas de agua en el espaciamiento son mayores que en el caso anterior (Figuras 58 y 59).
- Reflexiones entre 16 y 17 \AA corresponden a 3 monocapas de agua. El espaciamiento promedio de 16.2 \AA sugiere un único acomodo de cationes y moléculas de agua. Las reflexiones son escasas y poco uniformes. Intensidades bajas con decremento de la temperatura y actividad (Figura 60 y 61).

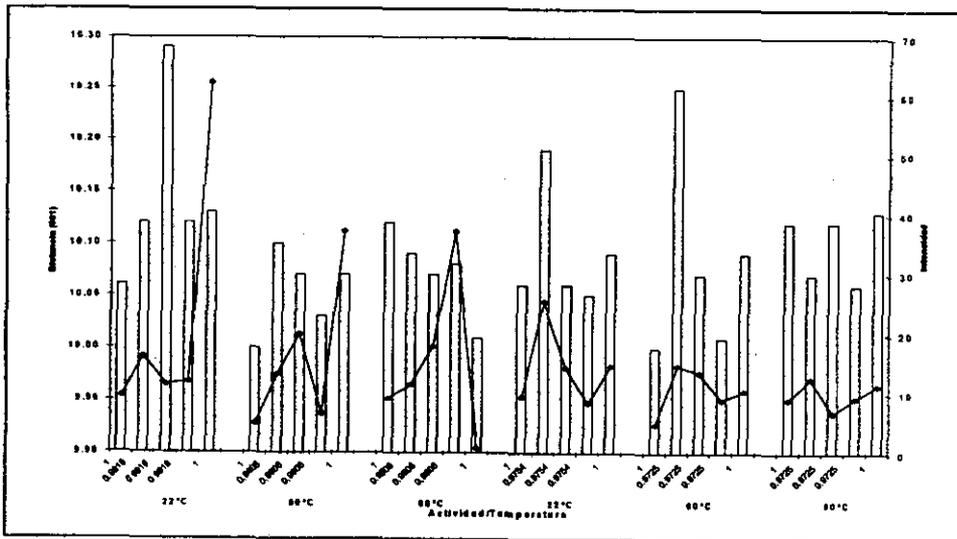


Figura 53. Formación de illita discreta, al reaccionar lutita con NaCl (Tablas 7 y 8).

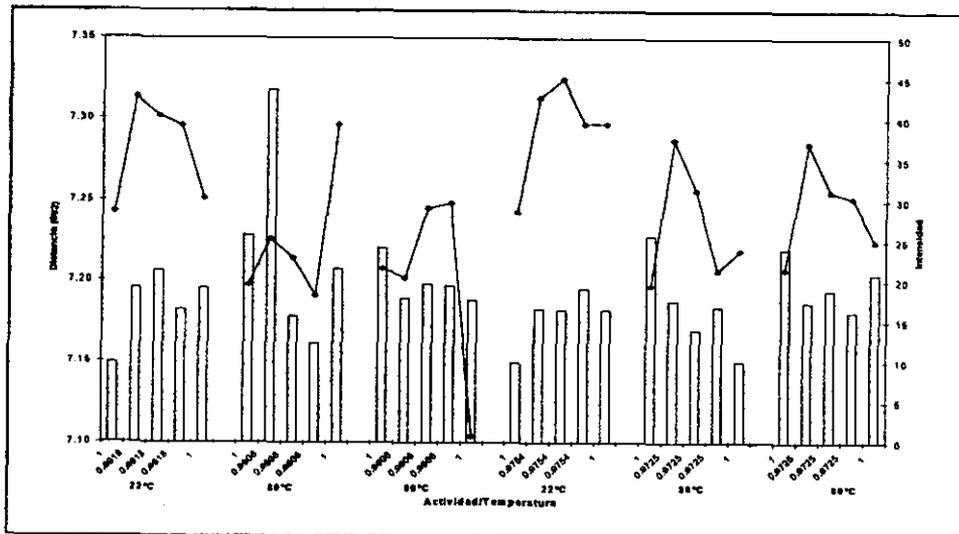


Figura 54. Reflexión de segundo orden de 7 Å, lutita tratada con NaCl (Tablas 7 y 8).

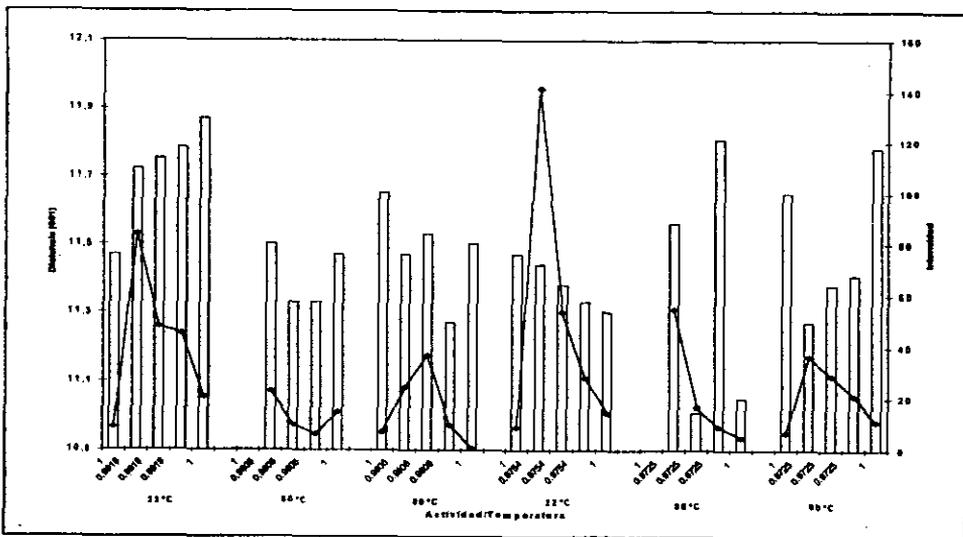


Figura 55. Reflexión de aproximadamente 11 Å, interacción lutita con NaCl (Tablas 7 y 8).

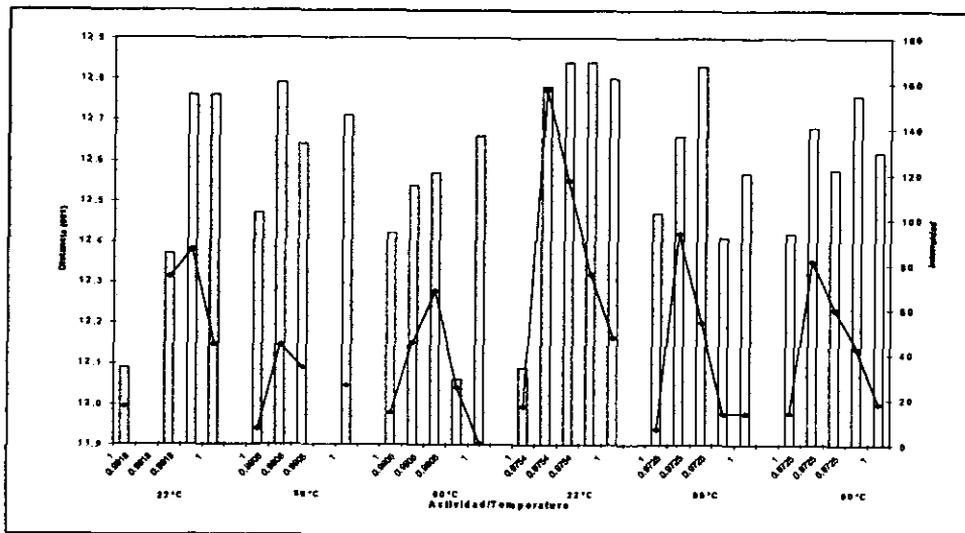


Figura 56. Reflexiones correspondientes entre los límites de 12 a 13 Å, a una monocapa de agua, resultados de la interacción lutita-NaCl (Tablas 7 y 8).

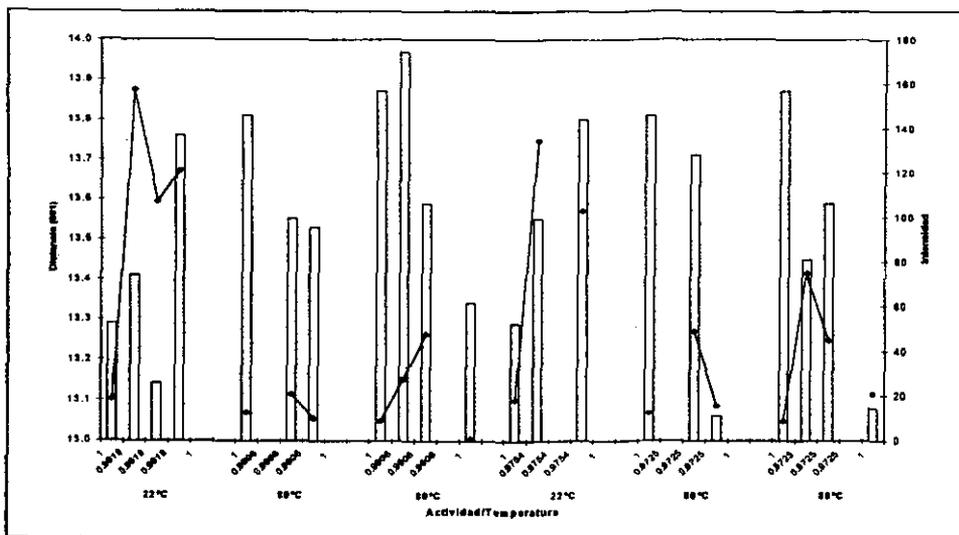


Figura 57. Reflexión de 13 Å, esmectita hidratada con una monocapa de agua, (Tablas 7 y 8).

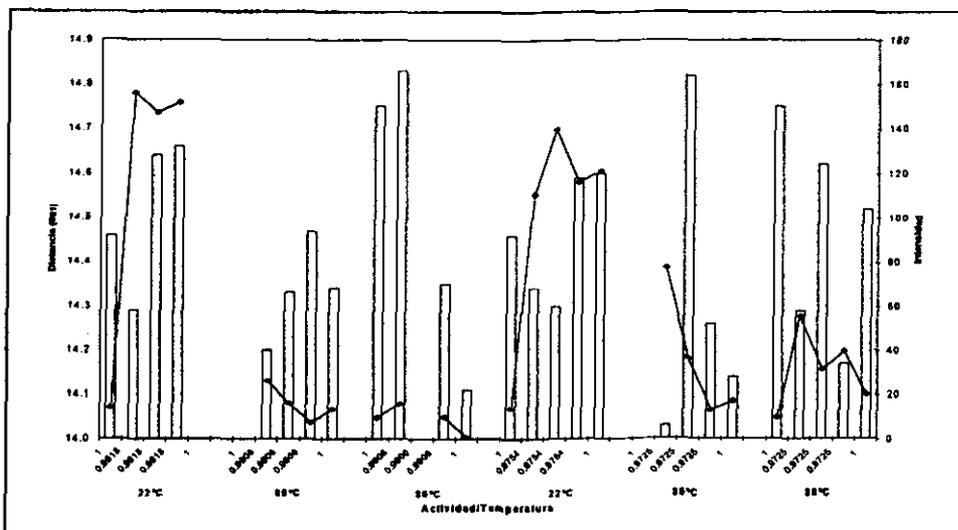


Figura 58. Reflexiones en el intervalo de 14 a 15 Å, al reaccionar lutita con NaCl (Tablas 7 y 8).

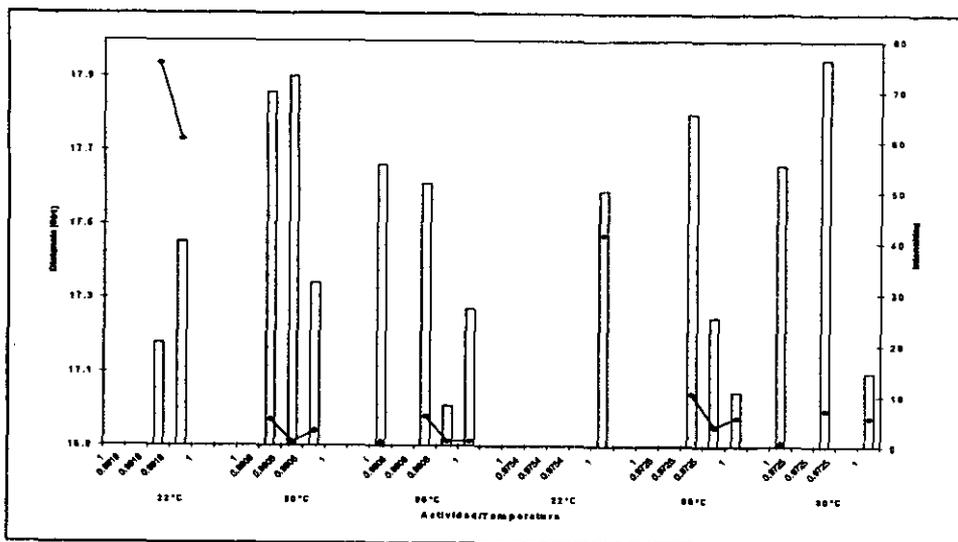


Figura 61. Reflexiones correspondientes al acomodo de tres monocapas de agua, al reaccionar lutita con NaCl (Tablas 7 y 8).

5.2. Adsorción e intercambio de cationes para soluciones de KCl y NaCl

Los datos de adsorción e intercambio de cationes se indican en las Tablas 9 a 12. Los gráficos (Figuras 62 a 73), muestran la variación de los cationes retenidos por la lutita respecto a tiempo y concentración del electrolito.

La lutita sin ningún tratamiento se caracteriza por un capacidad de intercambio catiónico de 83.82 meq/100g de lutita, distribuidos en 43.45 meq Na/100g, 0.85 meq K/100g, 31.54 meq Ca/100g y 7.74 meq Mg/100 g.

Cuando la lutita es tratada con agua a 22°C, 30 min. en autoclave, sus contenidos catiónicos se reducen en promedio a 27.61 meq Na/100 g, 30.89 meq Ca/100 g, 7.75 meq Mg/100g, K⁺ no sufre modificación. (Tabla 9 y 12).

El tratamiento final con agua ocasiona dos fenómenos: salida de cationes e hidratación de la esmectita, esto se manifiesta con la aparición de reflexiones, en los difractogramas, que indican dos monocapas de agua interlaminaar.

La lutita tratada a 22 y 80°C, para ambas concentraciones (Tablas 10 y 11) retiene iguales valores de K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, intercambiables confirmando el desplazamiento de concentraciones sustanciales de sodio, sin afectar prácticamente a los otros cationes.

La adsorción de potasio tanto a 22 como 80°C tiende a permanecer en la lutita hasta cierto nivel aproximadamente 3.01 meq/100 g de lutita (Tablas 9 y 10, Figura 62).

Incrementos sucesivos a 0.001 M provocan que el potasio sea adsorbido, sin embargo la hidratación final remueve aproximadamente el 10% del potasio agregado en ambas condiciones de temperatura. El sodio retenido es mayor a concentraciones altas y temperatura de 22°C, a concentraciones bajas tiende a salir más intensamente (Figura 63), conforme aumenta el tiempo de contacto y disminuye la temperatura (Figura 64 y 65).

Los cationes divalentes Ca²⁺ y Mg²⁺ al interaccionar con solución de KCl reducen muy escamente su contenido en la lutita (Figuras 66 y 67).

Datos experimentales muestran que a temperatura de 80°C provoca la disminución en la salida de magnesio, para ambas concentraciones (Figura 65).

Reaccionando con solución 0.0001 M NaCl a 22°C, 30 min. los cationes adsorbidos se reducen ligeramente y se crean hidrataciones preferenciales a dos monocapas de agua, observadas en difracción de rayos X.

Los datos experimentales muestran el desplazamiento de K⁺ no sufre variación alguna (Tabla 11 y 12).

Sucesivos tratamientos que aumentan la concentración de electrolito y el tiempo de contacto, permiten extraer pequeñas cantidades de Ca^{2+} y Mg^{2+} (Tabla 12, Figuras 68, 69 y 70). El sodio que se agregó con la solución del electrolito, los datos experimentales indican que la lutita no retuvo casi nada del sodio agregado sino más bien perdió parte del que tenía (Figuras 70 y 71). Este proceso puede relacionarse con la salida de sodio e hidratación de la esmectita obtenida.

A 80°C (Tabla 11), tiempos de 60 min. producen mayor adsorción de sodio en la esmectita que cuando los tiempos se prolongan, indicando un efecto de tiempo o cinético en la adsorción de sodio (Figuras 71 a 73).

Cuando la concentración del electrolito se aumenta 0.001 NaCl (Tabla 12) los datos experimentales que indican adsorción de sodio para la misma esmectita del mismo orden a 22 y 80°C , es menor cuando mayor es la temperatura y el tiempo de contacto. Esto ocasiona hidrataciones de una y dos monocapas de agua a medida que el sodio sale.

Otros cationes adsorbidos en la esmectita no reducen (K^{+}) o reducen muy escasamente (Ca^{2+} y Mg^{2+}) los valores retenidos por la arcilla (Tabla 11 y 12, Figuras 68 y 69). Tratamiento final de la lutita con agua desmineralizada muestra una ligera reducción de los contenidos adsorbidos de los cationes.

Tabla 9. Adsorción e intercambio de cationes para solución de KCl (0.0001M)*.

Serie	Muestra	a	Solución	T	t	K	Sodio		Potasio		Calcio		Magnesio	
							Lix	Lutita	Lix	Lutita	Lix	Lutita	Lix	Lutita
A	2AKO1	1	0	22	30	0	19.34	24.11	0.00	0.85	0.63	30.91	0.21	7.73
	K211	0.9918	0.0001	22	30	0.1	1.83	22.28	0.00	0.95	0.00	30.91	0.42	7.31
	K221	0.9918	0.0001	22	60	0.1	0.51	21.77	0.00	1.05	0.00	30.91	0.20	7.11
	K231	0.9918	0.0001	22	90	0.1	1.46	20.31	0.00	1.15	0.00	30.91	0.20	6.91
	K241	1	0	22	30	0	0.00	20.31	0.00	1.15	0.04	30.87	0.09	6.82
A	2AKO2	1	0	80	30	0	20.81	22.64	0.00	0.85	0.66	30.88	0.17	7.77
	K212	0.9906	0.0001	80	30	0.1	1.95	20.69	0.00	0.95	0.00	30.88	0.10	7.67
	K222	0.9906	0.0001	80	60	0.1								
	K232	0.9906	0.0001	80	90	0.1	0.22	20.47	0.00	1.15	0.02	30.86	0.06	7.61
	K242	1	0	80	30	0	0.00	20.47	0.00	1.15	0.04	30.82	0.07	7.54
B	2AKO3	1	0	80	60	0	20.41	23.04	0.00	0.85	0.58	30.86	0.15	7.79
	K213	0.9906	0.0001	80	60	0.1	2.08	20.96	0.00	0.95	0.00	30.86	0.06	7.73
	K223	0.9906	0.0001	80	120	0.1	1.34	19.62	0.00	1.05	0.01	30.95	0.05	7.68
	K233	0.9906	0.0001	80	180	0.1	0.88	18.94	0.00	1.15	0.02	30.93	0.04	7.64
	K243	1	0	80	60	0	0.23	18.71	0.00	1.15	0.01	30.92	0.03	7.61

*a, actividad de la solución; T, temperatura, °C; t, tiempo, min; M, molaridad, mol/l; Lix, lixiviado salida de cationes, meq /100g lutita; Lutita cationes adsorbidos meq /100g lutita.

Tabla 10. Adsorción e intercambio de cationes para solución de KCl (0.001M)*.

Serie	Muestra	a	Solución		T °C	t min	K Agregado	Sodio		Potasio		Calcio		Magnesio	
			Electrolito	0				Lix	Lutita	Lix	Lutita	Lix	Lutita	Lix	Lutita
A	3AKO1	1	0	17.42	22	30	0	17.42	26.03	0.00	0.85	0.52	31.02	0.16	7.78
	K311	0.9754	0.001	4.91	22	30	1	4.91	21.12	0.26	1.59	0.00	31.02	0.20	7.58
	K321	0.9754	0.001	2.55	22	60	2	2.55	18.57	0.22	2.37	0.06	30.96	0.37	7.21
	K331	0.9754	0.001	2.09	22	90	3	2.09	16.48	0.36	3.01	0.04	30.92	0.18	7.03
	K341	1	0	1.09	22	30	0	1.09	15.39	0.39	2.62	0.05	30.87	0.07	6.96
A	3AKO2	1	0	18.52	80	30	0	18.52	24.93	0.00	0.85	0.43	31.11	0.07	7.87
	K312	0.9725	0.001	4.52	80	30	1	4.52	20.41	0.19	1.66	0.19	30.92	0.05	7.82
	K322	0.9725	0.001	1.30	80	60	2	1.30	19.11	0.17	2.49	0.06	30.86	0.08	7.74
	K332	0.9725	0.001	0.76	80	90	3	0.76	18.35	0.22	2.51	0.11	30.75	0.05	7.69
	K342	1	0	0.76	80	30	0	0.76	17.59	0.25	3.01	0.08	30.67	0.03	7.66
B	3AKO3	1	0	16.98	80	60	0	16.98	26.47	0.00	0.85	0.42	31.12	0.08	7.86
	K313	0.9725	0.001	4.37	80	60	1	4.37	22.10	0.19	1.68	0.17	30.95	0.03	7.83
	K323	0.9725	0.001	0.87	80	120	2	0.87	21.23	0.20	2.46	0.11	30.84	0.02	7.81
	K333	0.9725	0.001	1.12	80	180	3	1.12	20.11	0.15	2.36	0.13	30.71	0.03	7.78
	K343	1	0	0.00	80	60	0	0.00	20.11	0.29	2.16	0.09	30.62	0.03	7.78

* a, actividad de la solución; T, temperatura, °C; t, tiempo, min; M, molaridad, mol/l; Lix, lixiviado salida de cationes, meq/100g lutita; Lutita cationes adsorbidos meq/100g lutita.

Tabla 11. Adsorción e intercambio de cationes para solución de NaCl (0.0001M)*.

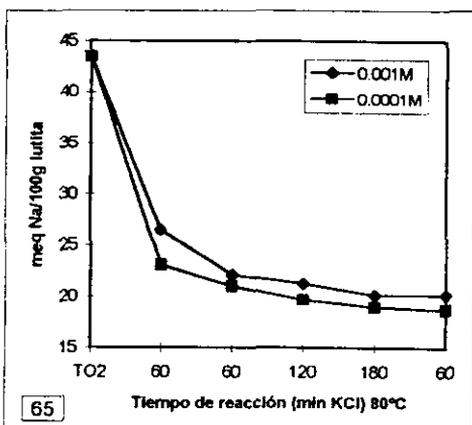
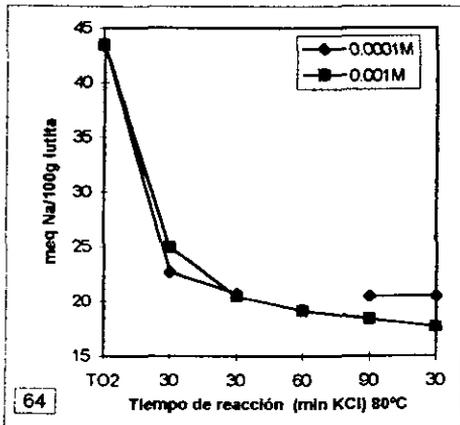
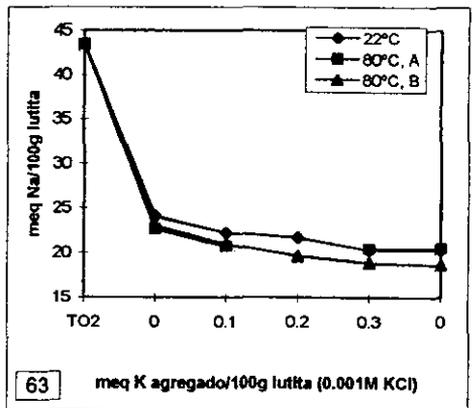
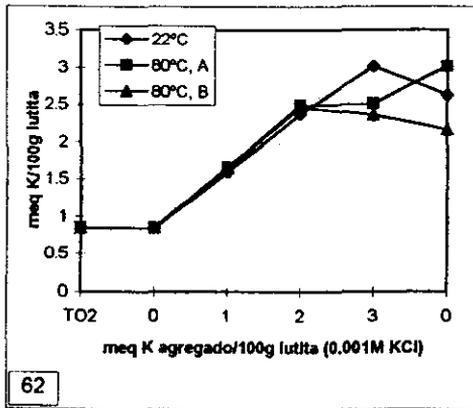
Serie	Muestra	a	Solución Electrolito	T °C	t min	Na Agregado	Sodio		Potasio		Calcio		Magnesio	
							Lix	Lutita	Lix	Lutita	Lix	Lutita	Lix	Lutita
A	2AO1	1	0	22	30	0	16.99	26.46	0.00	0.85	0.77	30.77	0.23	7.75
	N211	0.9918	0.0001	22	30	0.1	2.92	23.64	0.00	0.85	0.01	30.76	0.25	7.50
	N221	0.9918	0.0001	22	60	0.1	2.13	21.61	0.00	0.85	0.00	30.76	0.57	6.93
	N231	0.9918	0.0001	22	90	0.1	1.37	20.34	0.00	0.85	0.00	30.76	0.29	6.84
	N241	1	0	22	30	0	1.26	19.08	0.00	0.85	0.01	30.75	0.15	6.49
A	2AO2	1	0	80	30	0	17.11	26.34	0.00	0.85	0.86	30.68	0.25	7.73
	N212	0.9906	0.0001	80	30	0.1	2.77	23.67	0.00	0.85	0.05	30.63	0.06	7.67
	N222	0.9906	0.0001	80	60	0.1	1.35	22.42	0.00	0.85	0.00	30.63	0.08	7.59
	N232	0.9906	0.0001	80	90	0.1	0.65	21.87	0.00	0.85	0.00	30.63	0.03	7.55
	N242	1	0	80	30	0	0.31	21.56	0.00	0.85	0.00	30.63	0.03	7.52
B	2AO3	1	0	80	60	0	16.69	26.76	0.00	0.85	0.58	30.96	0.28	7.70
	N213	0.9906	0.0001	80	60	0.1	6.55	20.31	0.00	0.85	0.12	30.84	0.05	7.85
	N223	0.9906	0.0001	80	120	0.1	2.26	18.15	0.00	0.85	0.00	30.84	0.07	7.58
	N233	0.9906	0.0001	80	180	0.1	1.29	16.96	0.00	0.85	0.02	30.82	0.06	7.52
	N243	1	0	80	60	0	0.75	16.21	0.00	0.85	0.05	30.78	0.08	7.45

* a, actividad de la solución; T, temperatura, °C; t, tiempo, min; M, molaridad, mol/l; Lix, lixiviado salida de cationes, meq/100g lutita; Lutita cationes adsorbidos meq/100g lutita.

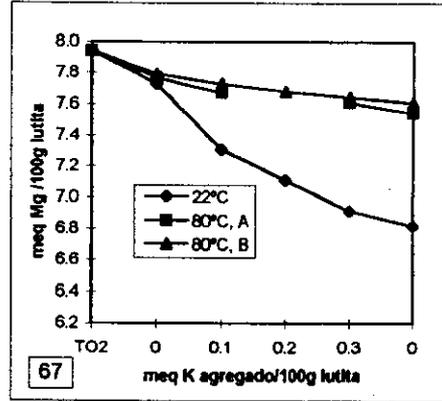
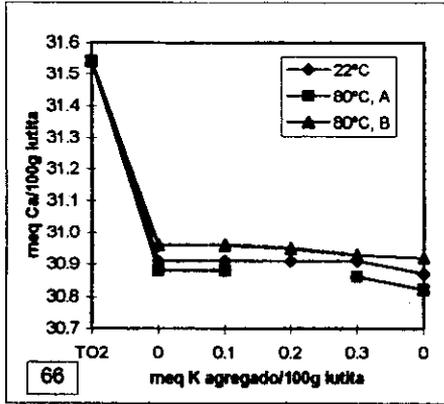
Tabla 12. Adsorción e intercambio de cationes para solución de NaCl (0.001M)*.

Serie	Muestra	a	Solución	T °C	t min	Na Agregado	Sodio		Potasio		Calcio		Magnesio	
							Lix	Lutita	Lix	Lutita	Lix	Lutita	Lix	Lutita
A	3AO1	1	Electrolito	22	30	0	17.09	26.36	0.00	0.85	0.65	30.89	0.19	7.79
	N311	0.9754	0.001	22	30	1	3.98	23.38	0.00	0.85	0.00	30.89	0.19	7.60
	N321	0.9754	0.001	22	60	1	3.69	20.69	0.00	0.85	0.00	30.89	0.39	7.21
	N331	0.9754	0.001	22	90	1	2.98	18.71	0.00	0.85	0.04	30.85	0.20	7.01
	N341	1	0	22	30	0	1.12	17.59	0.00	0.85	0.06	30.79	0.09	6.92
A	3AO2	1	0	80	30	0	16.69	26.76	0.00	0.85	0.42	31.12	0.08	7.90
	N312	0.9725	0.001	80	30	1	2.94	24.82	0.00	0.85	0.19	30.93	0.05	7.85
	N322	0.9725	0.001	80	60	1	2.33	23.49	0.00	0.85	0.21	30.72	0.15	7.70
	N332	0.9725	0.001	80	90	1	1.38	23.11	0.00	0.85	0.11	30.61	0.04	7.66
	N342	1	0	80	30	0	0.76	22.35	0.00	0.85	0.07	30.54	0.01	7.65
B	3AO3	1	0	80	60	0	15.96	27.49	0.00	0.85	0.40	31.14	0.15	7.83
	N313	0.9725	0.001	80	60	2	7.66	20.83	0.00	0.85	0.05	31.09	0.03	7.80
	N323	0.9725	0.001	80	120	2	2.18	19.65	0	0.85	0.16	30.93	0.06	7.74
	N333	0.9725	0.001	80	180	2	2.33	18.32	0	0.85	0.13	30.8	0.12	7.62
	N343	1	0	80	60	0	0.6	17.72	0	0.85	0.09	30.71	0.07	7.55

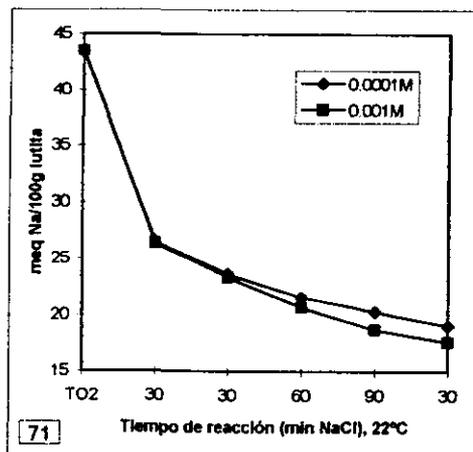
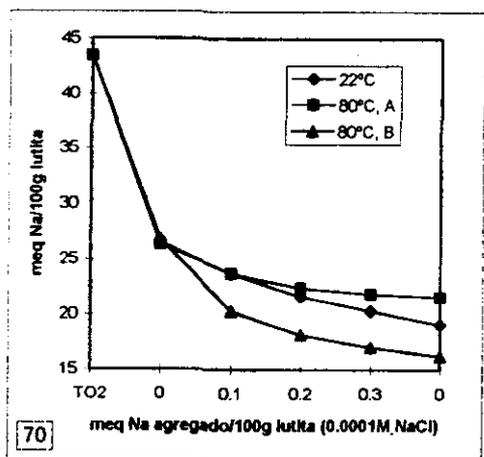
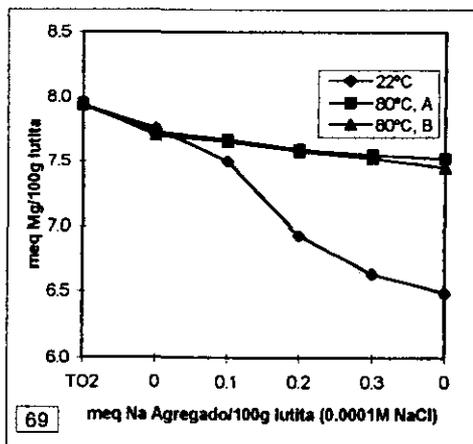
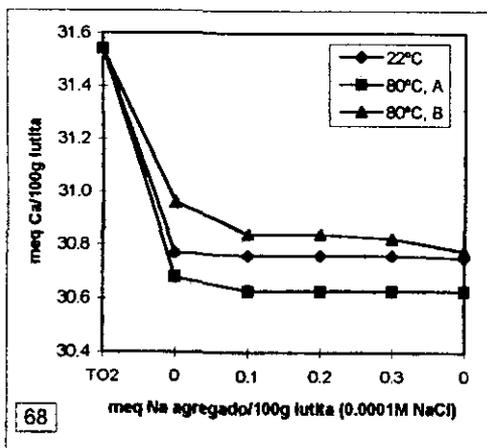
* a, actividad de la solución; T, temperatura, °C; t, tiempo, min; M, molaridad, mol/l; Lix, lixiviado salida de cationes, meq/100g lutita; Lutita cationes adsorbidos meq/100g lutita.



Figuras 62-65. Representación gráfica de adsorción e intercambio de cationes para soluciones de KCl con la lutita. En todas las gráficas se indican las condiciones empleadas en la interacción.

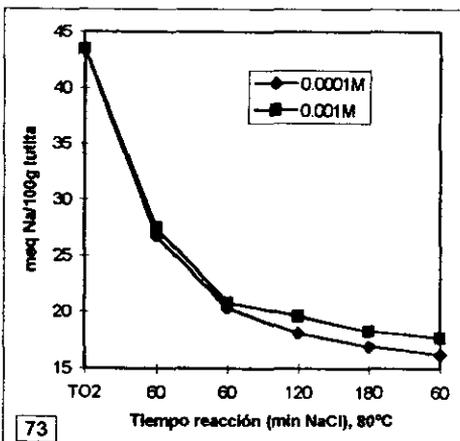
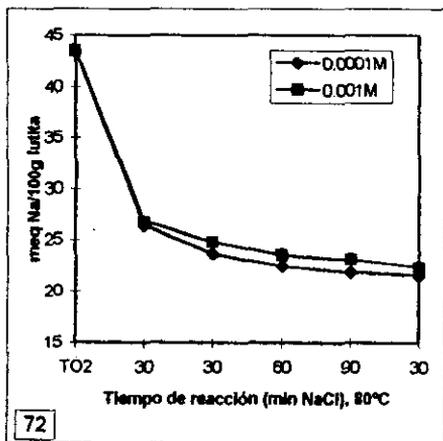


Figuras 66-67. Representación gráfica de adsorción e intercambio de cationes para soluciones de KCl con la lutita. En todas las gráficas se indican las condiciones empleadas en la interacción.



Figuras 68-71. Representación gráfica de adsorción e intercambio de cationes para soluciones de NaCl con la lutita. En todas las gráficas se indican las condiciones empleadas en la interacción.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA



Figuras 72-73. Representación gráfica de adsorción e intercambio de cationes para soluciones de NaCl con la lutita. En todas las gráficas se indican las condiciones empleadas en la interacción.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

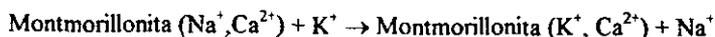
VI. CONCLUSIONES

Lutita reaccionada con soluciones de KCl (0.0001 y 0.001 M), solvatándose a una y dos monocapas de agua, con fases menores de tres monocapas de agua, para todas las condiciones utilizadas.

Existe diferencia en la cantidad adsorbida de potasio cuando se usan concentraciones diferentes de soluciones de K^+ , siendo la adsorción de este catión del 100% a 0.0001 M KCl y 22°C. El ordenamiento estructural decrece a medida que se incrementa el tiempo de reacción, lo que puede estar relacionado con la salida de sodio.

Otros cationes como calcio y magnesio no sufren grandes variaciones del contenido inicial en la lutita, así las reflexiones obtenidas en rayos X pueden relacionarse con los cationes sodio, calcio y magnesio, mayoritarios en la lutita.

La reacción de intercambio podría expresarse de la siguiente manera



que demuestra el mayor intercambio catiónico para Na^+ y coincide con la serie de intercambio catiónico mostrado en la literatura.

A 80°C el proceso es similar que a 22°C tendiendo a intercambiar sodio en menor proporción, asociándose a desorden estructural desde el inicio de la interacción. La presencia de la capa ilitica es característica a 80°C aumentando de intensidad con el incremento en el tiempo de reacción.

Se observa que a 80°C, que representa la temperatura in situ de la lutita, y concentración 0.001 M de KCl provoca el intercambio menos intenso de sodio que el observado a menor concentración de aquel electrolito. La absorción de potasio es de aproximadamente 67% con aumento de la capa ilitica y consiguiente desorden estructural, proceso asociado. Creando variaciones de reología en la lutita y cambio en la concentración de la solución debido a la salida de iones.

Al existir expulsión de agua el material se contrae en aproximadamente 14% y la estabilidad de la lutita no se logra.

Cuando la lutita interacciona con soluciones de NaCl de 0.0001 y 0.001 M la reflexión principal corresponde a una monocapa de agua, con intensidades mayores a 22°C que a 80°C. Para todas las condiciones las reflexiones que siguen en orden de intensidad son las de dos y fases menores de tres monocapas de agua. Se presenta intercambio de sodio y permanencia de K^+ .

El incremento de sodio provoca disminución de este ion para ambas temperaturas, los otros iones calcio y magnesio casi no sufren variación alguna en su contenido original.

Con estos datos experimentales puede concluirse que la fuerza de intercambio en la lutita podría presentarse como: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ concordando con la serie catiónica encontrado en la literatura

La cantidad de capa ilitica en general tiende a disminuir conforme se incrementa la temperatura, concentración y tiempo de reacción.

A 80°C y varios tiempos de reacción, al desorden estructural y la intensidad de las reflexiones aumentan respecto de la lutita original. Por esto se puede decir que la estabilidad de la lutita no se logra obtener con soluciones de sodio.

La interacción de la lutita con agua presenta tanto a 22 y 80°C salida de sodio con aumentos paulatinos en el orden estructural aunque el intercambio del catión monovalente es en promedio del 50%, la presencia de una y dos monocapas de agua puede atribuirse a sodio retenido en la lutita y la presencia de cationes divalentes (Ca, Mg) que no son removidos durante la interacción con agua. Se observó que durante la reacción con agua la capa ilitica tiende a permanecer con intensidad constante con temperatura (22 y 80°C), lo cual puede interpretarse como casi nula hidratación de cationes o interaccionrd débiles del agua con esmectita.

Reflexiones con altos valores en d_{001} se atribuyen a la presencia de materiales interestratificados de ilita-esmectita con hidratación variable o posible formación de geles de esmectita (mayores de 4 monocapas de agua). De intensidades pequeñas y pocas en comparación a las reflexiones principales registradas, tienen poca importancia en el proceso total de expansión de la lutita.

En este caso el mineral no podría clasificarse como interestratificado ya que las capas constituyentes son poco abundantes.

La reflexión $\approx 7 \text{ \AA}$ que podría suponerse como reflexión principal para la caolinita, en este caso no debe tratarse como tal ya que durante interacciones sucesivas con agua y soluciones de electrolitos monovalentes el pico varía en aspecto (altura, ancho y forma en general). De esta manera la reflexión de 7 \AA cambia en función de las reflexiones mostradas en hidrataciones de esmectitas, estableciendo una especie de repeticiones sistemáticas de d_{001} a d_{002} .

Reflexiones registradas en d_{001} principales (tablas de difracción de rayos X), se relacionan con especies de esmectitas hidratadas o cationes hidratados, concluyendo que las posibles distancias interlaminares que no corresponden a hidrataciones correspondientes a 1, 2, y 3 monocapas de agua pueden atribuirse a solvataciones de cationes monovalentes con difrentes monocapas de agua, Tabla 13.

Tabla 13. Desplazamiento a lo largo del eje c.

montmorillonita + cation + agua	Distancia interplanar en Å
Montmorillonita + Na	10.58
montmorillonita + K	10.90
montmorillonita + H ₂ O	12.25
montmorillonita + H ₂ O + Na	13.23
montmorillonita + K hidratado	13.40
montmorillonita + H ₂ O + K	13.58
montmorillonita + 2H ₂ O	14.90
montmorillonita + Na hidratado	15.20
montmorillonita + 2H ₂ O + Na	15.88
montmorillonita + 2H ₂ O + K	16.23
montmorillonita + 3H ₂ O	17.55
montmorillonita + 3H ₂ O + Na	18.53
montmorillonita + 3H ₂ O + K	18.88

VII. BIBLIOGRAFIA

1. De Pablo Galán L. Las arcillas, usos y especificaciones industriales. Sociedad Geológica Mexicana. Tomo XXVII. 1964.
2. Roger W.F. Composition and properties of oil well drilling fluids. Gulf Publishing Company, Houston Texas. 1963.
3. Pettijhon F.J. Sedimentary rocks. Harper international Edition. 1975.
4. Font- Altaba, M. Atlas de Mineralogía. Dalmau y Jover. Madrid. España. 1963.
5. Bailey S.W. Hydrous phyllosilicates. Mineralogical Society of America. vol. 19. Madison, Wiconsin. 1968.
6. Caillere and Henin M.S. Mineralogie des argiles. Paris. Masson. 1963.
7. Grim R.E. Clay mineralogy, 2d. Edition. Illinois, Chicago. Mc. Graw Hill. 1968.
8. Brindley G.W. and Brow G. Crystal structures of clay minerals and their X ray identification. Mineralogical Society. London. 1980.
9. Grim R., Gray R.M. y Bradley W.F. The mica in argillaceous sediments. American Mineralogist. 22, 813-829, 1970.
10. Bailey S.W. Review of cation ordering in micas. Clays and Clay Minerals. 35, 81-92, 1984.
11. Hoffman U., Endell K. Rontgenographische und kolloidchemische untersucungen uber ton. Angewndte Chemic. 4. 539-547. 1934.
12. Besoain E. Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Costa Rica. 1985.
13. Mering J.L. Smectites in soil components, Vol. 2. Inorganic Components. Berlin, Springer. pp. 97-119. 1975.
14. Ross C.S. y Hendricks S.B. Minerals of montmorillonite group. U:S: Geological Survey. pp. 23-47. 1945.
15. Loewenstein W. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. American Mineralogist. 39. pp 73-80. 1973.
16. Sato M. and Oiuma K. Interstratified mineral of illite and montmorillonite. Nature. 5006. pp 179-180. 1965.

17. Blahoslav C. and Machajdik D. Potassium and ammonium treated montmorillonite. I.- Interstratified structures with ethylene glycolan and water. *Clays and Clay Minerals*. 29. pp 40-46. 1981.
18. Association of Official Chemist. *Official Methods of Analysis of the AOF*. Washington, DC. 1955.
19. Millar C. E. *Fundamentos de la Ciencia del Suelo*. CECSA. México. 1978.
20. Hendrichs S.B. and Nelson R.A: Hydratation mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *American Mineralogist*. 62 pp 1457-1464. 1940.
21. Jiménez A. *Electrodos modificados con arcillas mexicanas*. Tesis Facultad de Química. México. 1988.
22. Van Olphen H. *An introduction clay colloid chemistry*. John Wiley and Sons. Inc. 1963.
23. Norrish K. Manner of swelling of montmorillonite. *Nature* 173. pp 256-257. 1954.
24. Moore D. M. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press. 1989.
25. Nadeau P. H. and Wilson M. J. Interstratified x-ray diffraction characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. *Clay Minerals* 19. pp 67-76. 1984
26. Brown G. and Brindley G.W. X ray diffraction procedures for clay mineral identification, ch.5 in *crystal structures of clay minerals and their x-ray identification*. 1980.
27. Welton J. *SEM Petrology Atlas*. The American Association of Petroleum Geologist. Tulsa. USA. 1984.
28. Keller D. R. C. Morphology of clay minerals in the smectites to illite conversion series by scanning electronic microscopy. *Clays and Clay Minerals*. 34. pp.187-197. 1986.
29. Smart P. and Tovey N. K. *Electron microscopy of soils and sediments: Technique*. Clarendon Press. Oxford. 1982.
30. Keller W. D., Reynolds R. and Inuoe Atsuyuki. Morfologyof clay minerals in the smectite-illite conversión series by scanning electron microscopy. *Clay and Clay Minerals*. Vol. 34, No. 2 pp 187-197. 1986.
31. Slade P. G., Quirk J. P. and Norrish K.. Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge. *Clays and Clay Minerals*. 39. pp 234-238. 1991.

32. Smith D. E. Structure and dynamics of water and aqueous solutions: The role of flexibility. *J. Chem. Phys.* (11), pp.369-376. 1992
33. Bérend I. and Cases J. M.. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li^+ , Na^+ , Rb^+ and Cs^+ -exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*. 43, pp 324-336. 1995.
34. Cases J. M. and Bérend I. Mechanism of adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 1. The sodium exchanged forms. *Langmuir*. 8, pp 2730-2739. 1992.