



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

00575 3

24

FACULTAD DE QUIMICA

"ADSORCION DE ELECTROLITOS DIVALENTES Y  
ESTABILIDAD DE LUTITAS"

**T E S I S**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**(QUIMICA INORGANICA CERAMICA)**

**P R E S E N T A :**

**MARIA GUADALUPE MIRANDA PASCUAL**

ASESOR: DRA. MA. DE LOURDES CHAVEZ GARCIA.

ASESOR EXTERNO: ING. CRISTINA AVILES.

259365



MEXICO D. E.

1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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.

*Jurado asignado:*

Presidente: Dr. Liberto de Pablo Galán

Primer Vocal: Dr. Raymundo Cea Olivares

Secretario: M. en C. Ma. Asunción Castellanos Román

Primer Suplente: Dr. José Manuel Saniger Blesa

Segundo Suplente: M. en C. Rubén Alfredo Toscano

*Asesora:*

Dra. María De Lourdes Chavéz García

*Asesor Externo:*

Ing. Cristina Avilés

*Sustentante:*

Ing. María Guadalupe Miranda Pascual

Agradezco el apoyo y la confianza que se me otorgo para la realización de este trabajo de tesis especialmente a:

Marylu  
Cristina  
Dr. De Pablo

A mi familia por su toda la ayuda.

Y a todas las personas involucradas en este proyecto y en mis estudios.

*Sinceramente muchas gracias.*

## ÍNDICE

	Páginas
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	2
III. GENERALIDADES	4
3.1. Lutita	4
3.2. Estructura y clasificación de las esmectitas	5
3.2.1. Esmectitas	5
3.2.2. Elementos estructurales de la montmorillonita	5
3.2.2.1. Capa tetraédrica	5
3.2.2.2. Capa octaédrica	8
3.2.3. Estructura de la montmorillonita	10
3.2.4. Clasificación de minerales arcillosos 2:1 expandibles	12
3.2.5. Sitios activos	12
3.3 Interacción agua-cationes-arcilla	14
3.3.1 Intercambio catiónico	14
3.3.2. Procesos de hidratación	16
IV. METODOLOGÍA	18
V. CARACTERIZACIÓN DE LA LUTITA	19
5.1. Difracción de rayos X	19
5.2 Microscopía electrónica de barrido	23
5.3 Capacidad de intercambio catiónico	23
VI. RESULTADOS	26
6.1. Difracción de rayos X	26
6.1.1. Interacción lutita-agua	27
6.1.2. Interacción lutita-calcio	30
6.1.2.1. Interacción lutita-cloruro de calcio a 22°C	33
6.1.2.2. Interacción lutita-cloruro de calcio a 80°C	37
6.1.3. Interacción lutita-magnesio	45
6.1.3.1. Interacción cloruro de magnesio a 22°C	48
6.1.3.2. Interacción cloruro de magnesio a 80°C	52
6.1.4. Discusión	56
6.2. Adsorción e intercambio de cationes para soluciones CaCl <sub>2</sub> y MgCl <sub>2</sub>	57
VII. CONCLUSIONES	70
VIII. BIBLIOGRAFÍA	73

## I. INTRODUCCIÓN

Sedimentos arcillosos, particularmente aquellos que contienen esmectita, se hidratan, deshidratan, adsorben e intercambian iones y especies moleculares con extraordinaria facilidad.<sup>1</sup> Como consecuencia, los sedimentos se vuelven altamente inestables, aumentan de volumen o contraen, adsorben o desorben apreciables volúmenes de agua, llegando inclusive a licuarse y modificando su reología y propiedades mecánicas.<sup>2</sup> Realizándose las reacciones sobre la superficie de los minerales esmectíticos, entre ellos y el fluido en contacto, originándose fuertes variaciones en volumen, presión y propiedades se desarrollan con rapidez. Son consideradas en aquellas aplicaciones en que la mecánica de suelos es el componente importante, como lo es en ingeniería civil y construcción, en pozos petroleros y en la explotación de yacimientos petrolíferos, donde el control de la estabilidad de los sedimentos es esencial.

La adsorción e intercambio de especies moleculares en montmorillonita y su efecto en la reología y propiedades mecánicas de la arcilla es conocido. No lo es tanto en sedimentos marinos, en lutita, cuyo componente principal es esmectita o montmorillonita de estructura desordenada, composición y mineralogía no bien definida, diferentes a la de los tipos montmorilloníticos.<sup>3</sup> La presente investigación intenta evaluar la solvatación y adsorción de iones divalentes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en lutitas marinas, definiendo las reacciones de adsorción e intercambio que ocurren y estabilidad de la lutita y de los sedimentos.

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 y el Instituto Mexicano del Petróleo, Gerencia de Ingeniería y Producción, quienes financiaron el proyecto.

## II. ANTECEDENTES

Las lutitas son rocas formadas por procesos de sedimentación en cuya composición las arcillas tienen un papel importante, en especial el tipo constituido predominantemente por esmectita, que presenta la propiedad de captar gran cantidad de agua e intercambiar cationes.<sup>4</sup>

Algunas investigaciones previas establecen que cambios composicionales y estructurales en sedimentos de lutitas muestran transformación de mezclas arcillosas de illita-esmectita a partir de esmectita, favorecidas con el incremento de profundidad y relacionada con la extracción de hidrocarburos.<sup>5</sup> Las transformaciones producen cambios de presión en los estratos donde están localizados, con ello surgen las primeras investigaciones para controlar la presión desarrollada al perforarse los pozos petroleros o de extracción de agua.<sup>6</sup>

Los estudios para la estabilización de sedimentos de lutita tienen especial atención en la fracción arcillosa o estabilidad de arcillas expandibles 2:1. El estudio de la caracterización de esta fracción arcillosa se efectúa con técnica de difracción de rayos X, describiendo cambios geoquímicos y mineralógicos de lutitas, además se inicia el conocimiento del papel del agua en la expansión de estructuras de los filosilicatos (a la cual pertenece la esmectita), demostrando que el espaciado (001) de esmectita se incrementa en distintas etapas a medida que aumenta la cantidad de agua en el medio ambiente,<sup>7</sup> surgiendo hidrataciones de 1, 2, y 3 monocapas de agua.<sup>8</sup> Con ello se determinó que el medio ambiente iónico de la arcilla (deficiencia de carga) es fundamental para entender la naturaleza tanto de la hidratación presentada como del remplazo iónico, responsables de la adsorción de agua en pasos consecutivos.<sup>9</sup>

De las primeras aplicaciones del método de difracción de rayos X, en arcillas se observa la cuantificación de expansión del espaciado basal en montmorillonitas, asociado con cambios en el plano (001).<sup>10</sup>

Algunas investigaciones han tratado de controlar y estabilizar la expansión cristalina de las esmectitas a través de soluciones de electrolitos variando la concentración de la sal disuelta en la solución, aprovechando la influencia de los iones intercambiables con respecto a adsorción de agua, datos termodinámicos relacionados con la ecuación de Clausius-Clapeyron asocian presencia de hidrataciones<sup>11</sup> con efectos de doble capa iónica,<sup>12</sup> fuerzas de Van der Waals y efectos coulómicos.<sup>13</sup>

La presencia de cargas eléctricas en esmectitas se relaciona con sustituciones isomórficas en las capas de filosilicatos 2:1, donde para satisfacer el equilibrio electrostático se requiere la presencia de cationes en sitios activos<sup>14</sup> en la esmectita y sobre la superficie de ésta, estableciéndose la relación entre propiedades eléctricas de silicatos hidratados y el comportamiento de moléculas de agua ubicadas preferentemente en el espacio interlaminar.<sup>13</sup>

Con esto los procesos de expansión en esmectitas se atribuyen a mecanismos de adsorción de agua, que en el estado inicial involucran separación de láminas arcillosas<sup>15</sup> y el posterior desarrollo de complejos catiónicos en el espacio interlaminar.<sup>16</sup>

Las reacciones de adsorción e intercambio de moléculas de agua y cationes sobre la superficie de esmectita cambian tanto las propiedades químicas como las mecánicas, en función de las fuerzas de atracción en el espacio interlamilar que tienden a disminuir a medida que aumentan los iones hidratados y moléculas de agua provocando expansión e inestabilidad.<sup>17</sup>

Algunos de los problemas principales y más controvertidos de las arcillas expansivas consiste en determinar la estructura molecular del agua en la interfase arcilla-agua,<sup>18</sup> distribución de iones, moléculas de agua adsorbidas, y el grado en que los iones adsorbidos determinan la organización y la abundancia de moléculas de agua a su alrededor en la superficie de arcilla. En conclusión estos parámetros juegan un papel dominante en las propiedades interlaminares.<sup>19</sup>

La adsorción e intercambio de especies moleculares en montmorillonita y su efecto en la reología y propiedades mecánicas de las arcilla es conocido sin embargo, no lo es tanto en sedimentos marinos donde se requiere del conocimiento de la mineralogía y geoquímica exacta para predecir reacciones que ocurren en la cuenca sedimentaria<sup>20</sup> implicando conocer comportamientos de los minerales en función de variables termodinámicas: presión, temperatura, composición y condición de formación. Los datos termodinámicos de los minerales arcillosos, necesarios para estos estudios, han sido criticados por: a) haber sido obtenidos bajo condiciones diferentes a las que las reacciones ocurren; b) basarse en filosilicatos puros, estequiométricos, diferentes de los minerales arcillosos tipo 2:1 comunes en sedimentos; c) calcularse a partir de las energías libres de óxidos puros.<sup>21</sup>

En años recientes, se ha dado creciente interés por la investigación de montmorillonitas por métodos teóricos de simulación. Los métodos de Monte Carlo y Dinámica Molecular se han usado para simular desde un punto de vista atómico el comportamiento de capas arcillosas.<sup>22, 23</sup>

Las simulaciones por el método Monte Carlo en sistemas montmorillonita-cationes-agua han sido usados para investigar la expansión de arcillas tipo 2:1, arreglos y disposiciones de cationes y moléculas de agua en el espacio interlamilar, empleando funciones de energía, dando resultados aproximados y que en algunos casos no logran corresponder a los datos experimentales.<sup>24, 25</sup>

El problema es complicado, ya que cada mineral tiene un mecanismo de reacción y su control es variable,<sup>26</sup> en ello radica la importancia de las investigaciones en las últimas tres décadas. Por esto es urgente investigar estos sedimentos y su geoquímica para reconstruir la fisicoquímica y evolución de la lutita.<sup>27</sup> Por esto la presente investigación intenta evaluar la solvatación y adsorción de iones divalentes en lutitas marinas.

### III. GENERALIDADES

#### 3.1. Lutita

Los sedimentos arcillosos investigados son marinos, lutita, de edad Oligoceno, procedentes del Golfo de México. La lutita se define como una roca sedimentaria de fino tamaño de partícula (0.004 a 0.625 mm) y mineralogía predominantemente arcillosa. La roca se formó por transporte, sedimentación de varios minerales y líticos y posterior diagénesis.<sup>28</sup> Su composición típica se indica en la Tabla 1.<sup>3</sup>

Tabla 1. Mineralogía de la lutita

Mineral	%
cuarzo	21.5
feldespatos	4.5
minerales arcillosos	66.9
óxidos de hierro	<0.5
carbonatos	3.6
otros minerales	<2.0
materia orgánica	1.0

La lutita es considerada en el presente estudio como una roca sedimentaria arcillosa, de laminación paralela a la estratificación. El componente arcilloso principal es la montmorillonita, que dada su variación en composición, orden estructural y propiedades es contemplada como esmectita. Las propiedades de adsorción e intercambio de la lutita se atribuyen a su contenido de esmectita.

## 3.2. Estructura y clasificación de las esmectitas

### 3.2.1. Esmectita

Esmectitas corresponden a la asociación de minerales arcillosos expandibles tipo 2:1 montmorillonitas de composición y propiedades variables, estructura desordenada, diferentes a las de montmorillonita tipo. Por su fino tamaño de partícula y propiedades no se clasifican estrictamente como montmorillonitas. Son de alta expansión y capacidad de adsorción e intercambio, normalmente consideradas como "activas".<sup>29</sup>

Montmorillonita es el nombre dado al material encontrado en la ciudad francesa de Montmorillon.<sup>30</sup> Se incorpora el término esmectita (del griego esmectos, que significa jabón), para definir una asociación de montmorillonitas de diferentes características y difícil clasificación como tales.<sup>29</sup>

### 3.2.2. Elementos estructurales de la montmorillonita

#### 3.2.2.1. Capa tetraédrica

Las unidades estructurales de la montmorillonita son la capa silícica tetraédrica y la capa octaédrica aluminica o magnésica. En donde dos capas silícicas se acomodan a ambos lados de la capa octaédrica

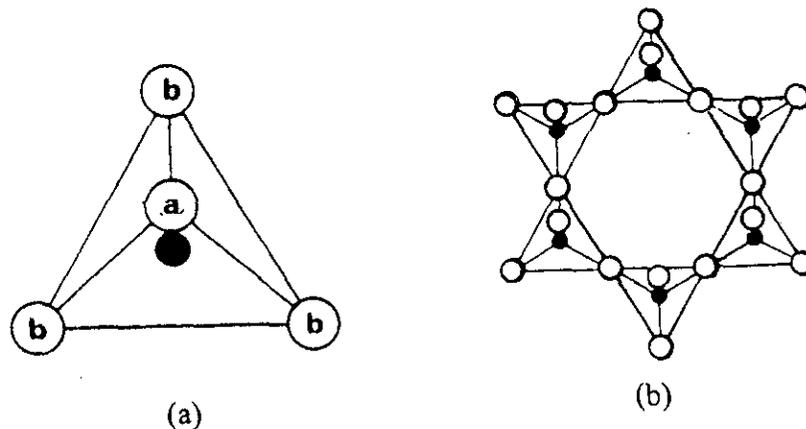


Figura 1. Unidad tetraédrica: (a), unidad fundamental silícica, a: oxígenos apicales, b: oxígenos basales; (b), unidad hexagonal.

El arreglo tetraédrico se extiende en dos dimensiones, presentando dos planos de oxígenos: uno, en donde se comparten tres oxígenos, denominados oxígenos basales, (Figura 1), 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 una hoja o lámina con una composición básica de  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ , como la mostrada en la Figura 2.

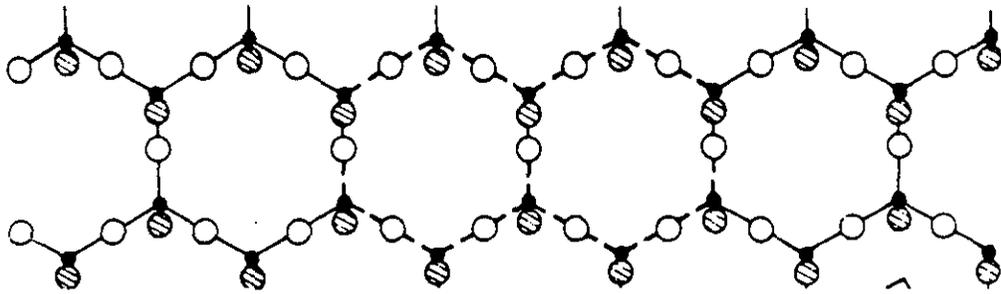


Figura 2. Representación de una capa de tetraedros en arreglo hexagonal.

La estructura de la lámina tetraédrica incluye 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 3).

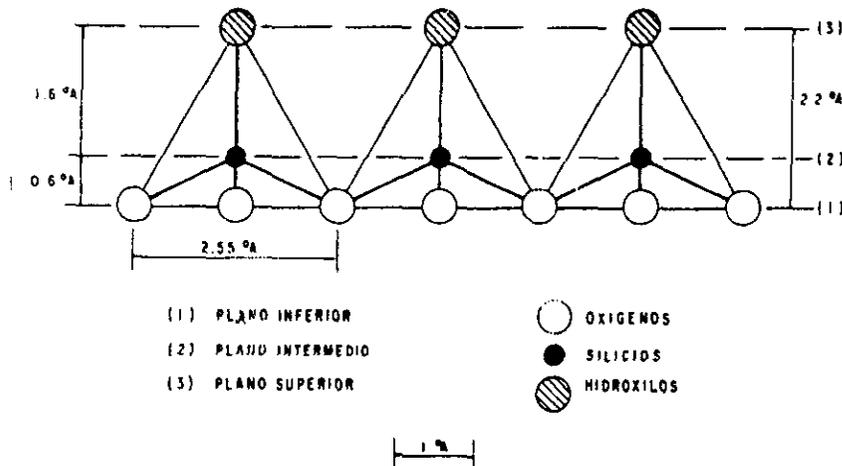


Figura 3. Plano horizontal de la lámina tetraédrica.

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 Å.<sup>31</sup>

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

- Inclinaciones o desviaciones del eje vertical  $c$ , caracterizadas por  $\Delta z$
- Espesor de la capa denotado por  $t_t$
- Rotaciones descritas por el ángulo  $\alpha$  -muestra la desviación de la red tetraédrica existente desde una red hexagonal- calculado por la dimensión de parámetro  $a$  observado y  $a$  calculado.<sup>29</sup>

La distribución de tetraedros se muestra en la Figura 4, con esta se explicaran algunas de las características de las distorsiones en la capa tetraédrica.

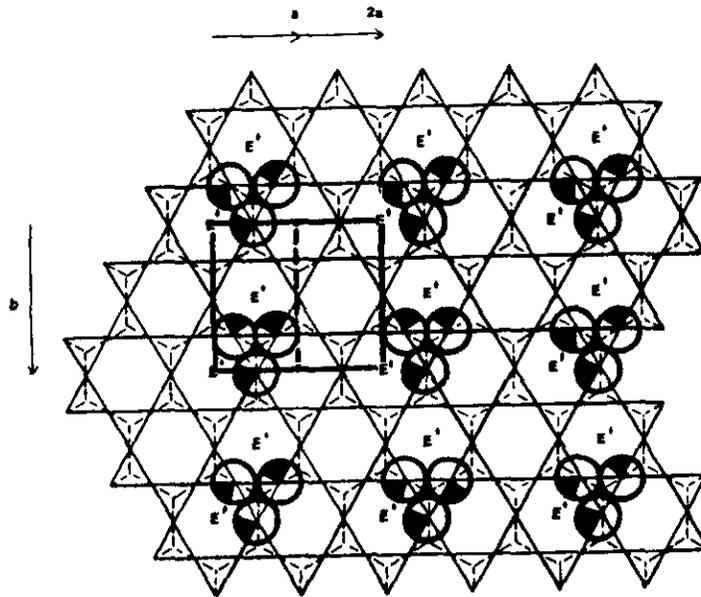


Figura 4. Distribución tetraédrica, mostrando los parámetros de red (a y b). E' sitios favorables para las sustituciones.

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 denominada  $d_{t-o}$ , 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 4 se observa la siguiente relación  $a_{tetra} = 2e_b$  (el parámetro a sería dos veces el enlace basal).

Haciendo uso de la Figura 5, se observa el ángulo formado con la distorsión tetraédrica, obteniéndose,  $\cos \alpha = a_{observado} / 2 e_b$  ó  $\alpha = a_{observado} / a_{calculado}$ .<sup>29</sup>

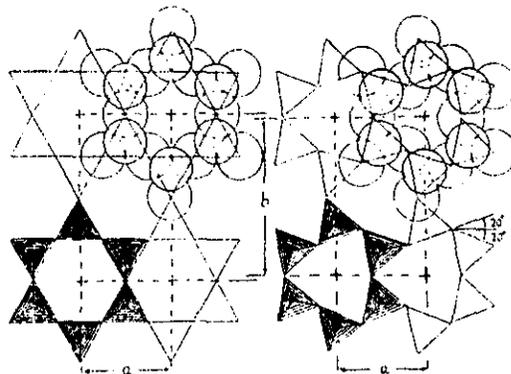


Figura 5. Bases de un arreglo tetraédrico con un ángulo de distorsión.

Con este razonamiento se llega a obtener el parámetro b de las siguientes manera:

$$b = a_{tetra} (3)^{1/2} \text{ ó } b = 4(2d_{t-o})^{1/2}$$

Aquí 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  $b$  ( $\cos \alpha = b_{\text{obs}}/b_{\text{tetra}}$ ).

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 las estructuras del tipo trioctaédrica tengan un ángulo de rotación de 1 a 8 grados, mientras que en estructuras del tipo dioctaédrica se pueden esperar ángulos de 1 a 16 grados.

La relación de la distancia catión-anión de las láminas octaédrica y tetraédrica puede ser considerada como una medida de la distorsión de las 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.

### 3.2.2.2. Capa octaédrica

La capa octaédrica de los minerales arcillosos es importante porque puede tener todas sus posiciones ocupadas ó solo parcialmente ocupadas, con un alto grado de sustitución catiónica. Su caracterización permite diferenciar entre minerales trioctaédricos y dioctaédricos<sup>32</sup>.

La capa 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 6). Los oxhidrilos ocupan posiciones diferentes. En posiciones M1, ubicados en el plano mostrado en la Figura 6 (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).<sup>29</sup>

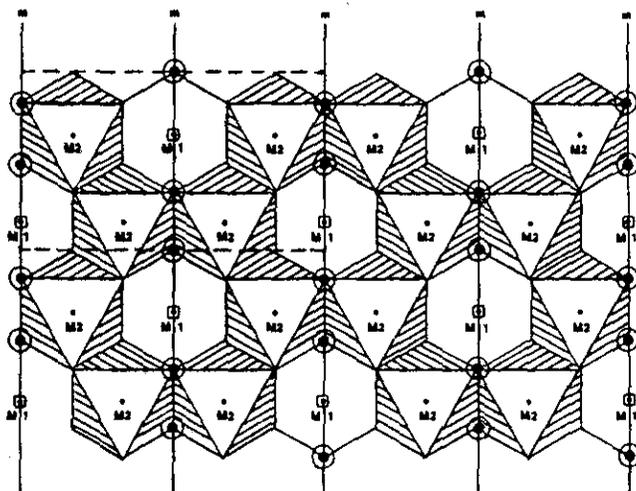


Figura 6. Distribución de sitios octaédricos generados, M1 y M2.

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

crystalino al cual pertenece por una letra mayúscula, siendo en este caso M para el sistema monoclinico<sup>33</sup>.

Dependiendo de las posiciones ocupadas por el catión, la capa es dioctaédrica o trioctaédrica. En la primera se ocupan dos tercios de los huecos octaédricos disponibles (M2 en la Figura 6), usualmente ocupados por cationes trivalentes diciéndose que la capa es dioctaédrica, mientras que en la capa trioctaédrica, la totalidad de los huecos se encuentran ocupados por cationes divalentes.<sup>34</sup> 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 7).

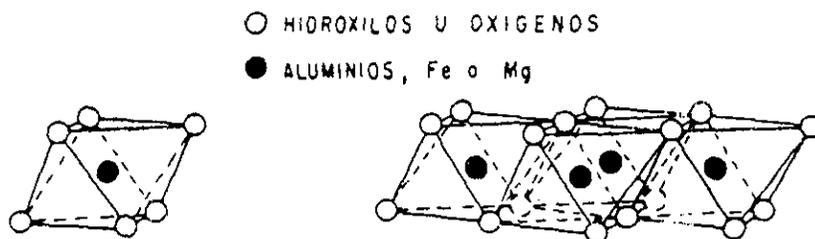


Figura 7. Unidad octaédrica.

Figura 8. Coordinación octaédrica.

La lámina octaédrica consiste de 3 planos horizontales. En los planos superior e inferior se localizan los átomos de oxígeno y los oxhidrilos, y en el plano intermedio se encuentra el  $Al^{3+}$ .<sup>31</sup> Las distancias O-O y OH-OH son respectivamente de 2.6 y 3Å aunque en los minerales arcillosos la distancia OH-OH es de 2.94Å. Los octaedros están orientados a manera de tener un espesor de la unidad octaédrica cercana a 0.61Å. La unidad estructural resultante es de 5.05Å.<sup>31</sup>

En la capa octaédrica se dan distorsiones, debido a que el poliedro de coordinación octaédrico puede existir como un octaedro ideal o, cuando se une en una lámina con enlaces compartidos (Figura 8), 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 ( $e_u$ ) 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 9.

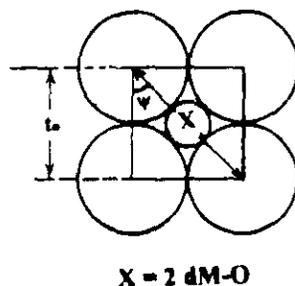


Figura 9. Unidad octaédrica, indica el ángulo que forma,  $\cos \Psi = (t_o / 2) / d_{M-O}$ .

La capa que está tipificada para el mineral gibbsita se caracteriza por: el ángulo octaédrico igual  $57.5^\circ$ , la relación eu/es de 1.14 y la distancia Al-OH de  $1.9991\text{Å}$ , que corresponde al mismo valor reportado en materiales dioctaédricos ( $56-58^\circ$ )

La distorsión en la capa gibbsítica está relacionada con el cambio en la dimensión del parámetro ( $56-58^\circ$ ).<sup>29</sup>

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

La distancia catión-anión de  $2.10\text{Å}$  es menor que  $2.27\text{Å}$  en especies trioctaédricas.<sup>29</sup>

### 3.2.3. Estructura de la montmorillonita.

La estructura de la montmorillonita, fue inicialmente resuelta por Hofmann y colaboradores, basándose en la estructura de la pirofilita (Figura 10).<sup>35</sup> Este modelo está compuesto por dos hojas de tetraedros de  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , con los oxígenos apicales apuntando hacia la hoja octaédrica de  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ . Las hojas tetraédricas y octaédricas se combinan de forma que oxígenos tetraédricos apicales y los  $\text{OH}^-$  octaédricos forman planos comunes; los átomos comunes son oxígenos.

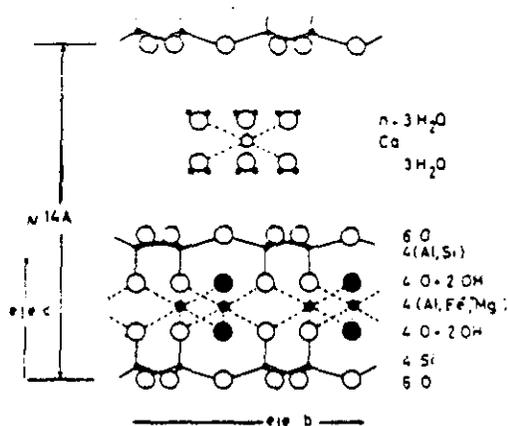


Figura 10. Estructura de la pirofilita a lo largo del eje a.

Hofmann y colaboradores atribuyen a la montmorillonita la fórmula  $(\text{Si}_8)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ,<sup>35</sup> donde IV y VI indican la coordinación de los iones; las láminas están dispuestas paralelamente una encima de la otra transversales al eje c y no satisface la carga residual, ni el intercambio catiónico detectado en la montmorillonita, pero si en cambio explica la composición y propiedad de exfoliación.

De esta manera Hofmann y col.,<sup>36</sup> 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, realizándose la unión de las láminas por oxígenos apicales (Figura 11).<sup>37</sup>

La estructura es monoclinica con un ángulo  $\beta$  cercano a  $99.5^\circ$  y un grupo espacial que puede asociarse tanto a  $C_{2/m}$  como a  $C_2$ . Establece neutralidad de cargas (propiedad no encontrada en la montmorillonita), teniendo la fórmula teórica:  $Al_4Si_3O_{20}(OH)_4 nH_2O$ , que corresponde a contenidos de 28.3%  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  66.7% y  $H_2O$  5%.<sup>36</sup>

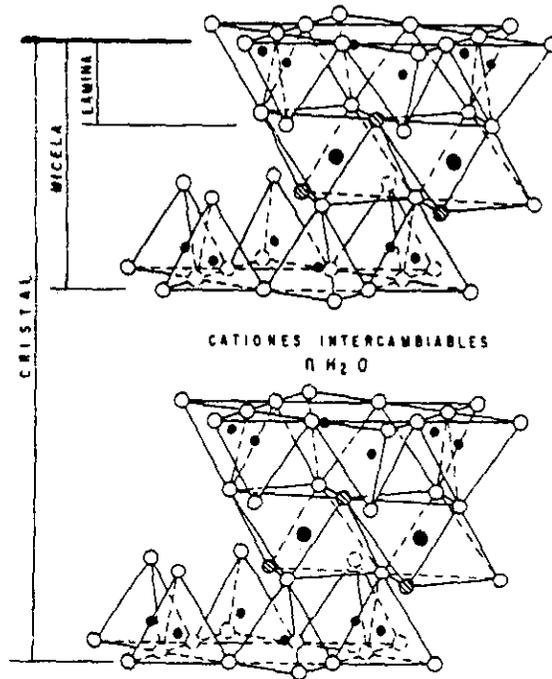
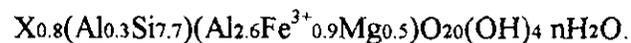


Figura 11. Estructura ideal de la montmorillonita.

La sustitución isomórfica en la estructura de montmorillonita determina que exista una diferencia de carga entre cationes y aniones, la carga es balanceada por los cationes adsorbidos en el espacio interlamina. Así por ejemplo una montmorillonita típica puede ser:



X indica la carga a balancear. Los paréntesis indican las sustituciones en las capas tetraédrica y octaédrica por Mg y Fe. El balance de carga es:

$((0.9^+, 30.8^+) (7.8^+, 2.7^+, 1.0^+) (40^+, 4^+))$  la carga está distribuida en:

capa tetraédrica + capa octaédrica = + 43.2  
 oxigenos e hidroxilos = - 44.0  
 y diferencia de carga X = - 0.8

Por lo que el modelo se ajusta a la montmorillonita con actividad superficial.

La unidad estructural 2:1 de la montmorillonita presenta una superficie basal de oxígeno que se sitúa frente a una superficie similar de otra unidad 2:1. Entre ellas existen fuerzas de atracción y repulsión, donde se adsorben e intercambian iones y especies moleculares. La dimensión transversal del espacio interlamilar es variable y, consecuentemente, la dimensión *c* de la celda.

El exceso de carga negativa que aparece en las esmectitas se establece por: sustitución tetraédrica de cationes  $R^{3+}$  por  $Si^{4+}$ , sustitución octaédrica de  $R^+$  ( $Li^+$  específicamente) por  $R^{2+}$  en esmectitas trioctaédricas y  $R^{2+}$  por  $R^{3+}$  en esmectitas dioctaédricas, vacantes octaédricas y deprotonación de oxhidrilos.

### 3.2.4. Clasificación de minerales arcillosos 2:1 expandibles

Hay tres criterios básicos para clasificar a los minerales arcillosos 2:1: ( 1 ) naturaleza di o trioctaédrica de la capa octaédrica; ( 2 ) fuentes y sitios de exceso de carga, en las capas tetraédricas ( $X_t$ ) y octaédricas ( $X_o$ ); ( 3 ) cationes predominantes en los sitios octaédricos y en algunos casos, iones sustitutos en los octaedros, por ejemplo: Mg en montmorillonita y Li en hectorita.<sup>29</sup>

Sobre estos criterios se establece la clasificación tentativa de filosilicatos 2:1, que se indica en la Tabla 2.

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

Relación entre carga tetraédrica ( $X_t$ ) y octaédrica ( $X_o$ )	Dioctaédricas		Trioctaédricas	
	cación octaédrico predominante	esmectita	cación octaédrico predominante	esmectita
$X_o/X_t > 1$ (carga octaédrica predominante)	Al ( $R^{2+}$ )*	montmorillonita	Mg Mg(Li) AlMgLi	stevensita hectorita swinefordita
$X_o/X_t < 1$ (carga tetraédrica predominante)	Al <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> Cr <sup>3+</sup> V <sup>3+</sup>	beidelita nontronita volkonskoita esmectita de vanadio	Mg F <sup>2+</sup> 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,<sup>38</sup> hicieron análisis de montmorillonitas de diferentes procedencias y calcularon el grado de sustitución isomórfica y la composición interna de la red.

### 3.2.5. 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  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , 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.<sup>39</sup>

En la lámina octaédrica, podemos mencionar la sustitución de  $\text{R}^{2+}$  por  $\text{R}^{3+}$  en el caso de las esmectitas dioctaédricas, o en esmectitas trioctaédricas de  $\text{R}^{3+}$  por  $\text{R}^{2+}$ , generan cargas diferentes en la red octaédrica, que a su vez 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 o del octaedro con sustitución.

Cationes adsorbidos en el espacio interlaminar, pueden penetrar en la cavidad ditrigonal, (hueco formado por dos grupos de oxígenos basales), estabilizando enlaces con los oxígenos de las capas adyacentes y proporcionando cohesión entre ambas capas.

### 3.3. Interacción agua-cationes-arcilla

#### 3.3.1. Intercambio catiónico

El agua en el espacio interlamilar está directamente influenciada por los iones adsorbidos.<sup>40</sup> La capacidad de adsorber agua en el espacio interlamilar puede reducirse reemplazando los cationes inorgánicos relativamente pequeños por especies orgánicas de mayor tamaño.<sup>41</sup>

La capacidad de intercambio catiónico es la propiedad que tiene el mineral arcilloso de retener y sustituir cationes. La totalidad de los cationes intercambiables por amonio se acepta como la capacidad de intercambio catiónico del mineral.<sup>42</sup> Los valores típicos se indican en la Tabla 3.

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

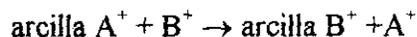
Tabla 3. Capacidad de intercambio de minerales arcillosos<sup>43</sup>

Mineral	Relación de capas tetraedro a octaedro	Capacidad de intercambio meq/100g	Sustitución isómorfica
caolinita	1:1	8	poca o ninguna
montmorillonita	2:1	100	Mg por Al en la capa octaedral
ilita	2:1	30	Al por Si en la capa de tetraedros

En el espacio interlamilar, los iones de bajo radio iónico están más fuertemente adsorbidos que los de mayor radio. Experimentalmente se ha observado que si se ordenan en función de su poder de adsorción se tiene la siguiente serie catiónica:<sup>44</sup>



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



donde B representa el catión a intercambiar. El intercambio ha sido explicado según:<sup>45</sup>

a) La teoría de la capa cristalina. 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: la

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.

b) Teoría de la doble capa: las partículas de arcilla están cargadas negativamente en su superficie (la fase sólida), que está en contacto con la fase líquida conteniendo los electrolitos. La teoría supone que la carga del sólido es fija y que éste 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. El proceso queda representado en la Figura 12.<sup>46</sup>

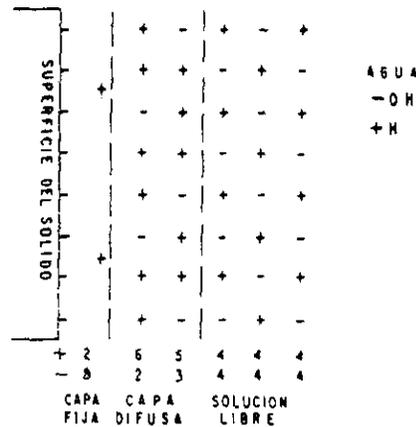


Figura 12. Distribución iónica en la doble capa. La adsorción de iones sobre la superficie origina la formación de una doble capa iónica, a su vez formada de un capa fija o ligada y una capa difusa.

La capa fija es adyacente a la superficie del mineral y está constituida por los iones adsorbidos de la solución en contacto. También se incluyen en esta capa algunos iones de signo contrario, compensadores.

La capa difusa tiene una carga distinta a la de la capa fija porque en ella existe 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 potencial se le denomina potencial zeta, mientras que el potencial total existente entre el sólido y la solución libre es el potencial electroquímico (Figura 13).<sup>46</sup>

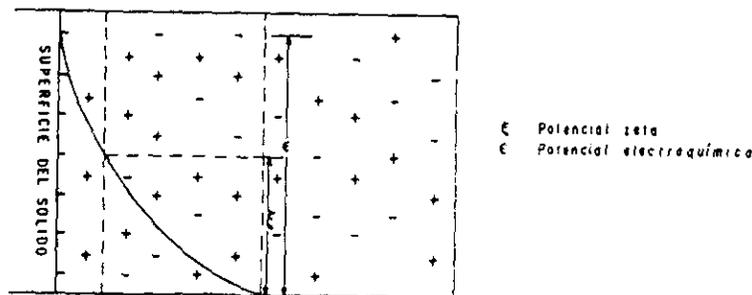


Figura 13. Potenciales debidos a la doble capa.

En un sistema arcilla-agua salada también 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. Esto se puede observar esquemáticamente en la Figura 14.



Figura 14. Representación esquemática de la doble capa en un sistema arcilla-agua salada.

Las partículas de arcilla generan la doble capa electrónica cuando se ponen en contacto con una solución de electrolito. En la Figura 15 y 16 se representa esquemáticamente el medio poroso formado por una lutita y la doble capa iónica, generadas en sus poros. Se observa que ésta puede influir en una parte del poro, cuando éste sea relativamente grande, o en todo el poro cuando este espacio sea pequeño.

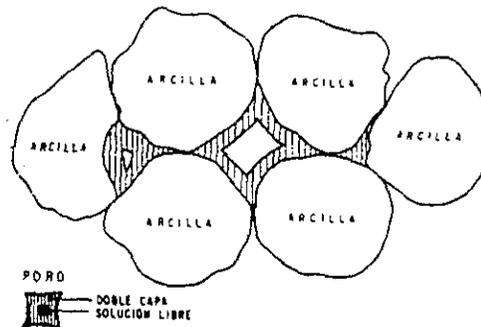


Figura 15. Representación de la doble capa.

En la Figura 16 se muestra cualitativamente la variación de concentración iónica ( $n_1, n_2$ ) que se presenta en diferentes tamaños de poro y considerando el espesor constante de la doble capa. Sin olvidar que en la doble capa se tiene una concentración iónica mayor que la de la solución en equilibrio lejos del contacto sólido- líquido.

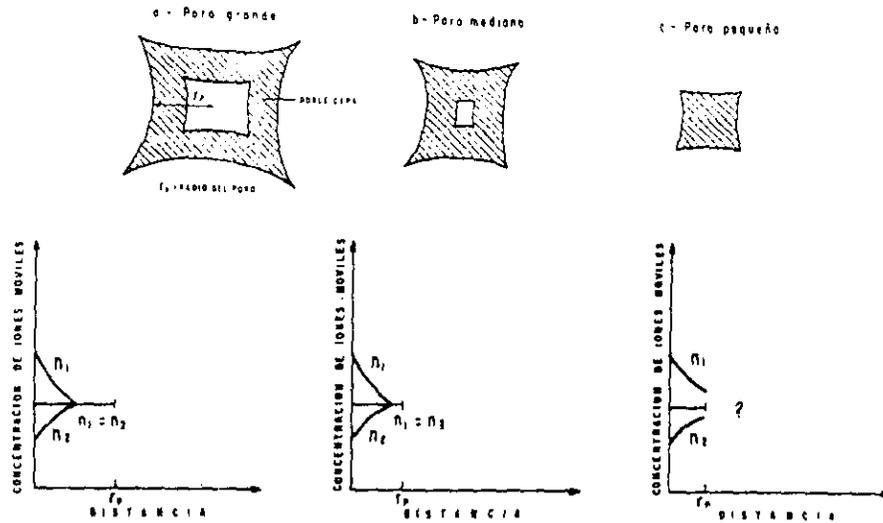


Figura 16. Variación de la concentración iónica para 3 poros de distintos tamaños. Espesor de la doble capa es constante. Distancia a partir del contacto capa fija, capa difusa.

### 3.2.3. Procesos de hidratación

La montmorillonita se expande al ponerse en contacto con agua, iones y especies moleculares.<sup>47</sup> La hidratación ocurre aparentemente por interacciones, sucesivas, cuando se adsorbe una capa de agua la distancia interlamilar crece en aproximadamente 2.65Å, al sumarle el tamaño del cristal (9.6 Å) en su dimensión  $c$ , da como distancia basal aproximada 12.2 Å. De aquí se establece la presencia de montmorillonita con una capa de agua, por difracción de rayos X, con una distancia interlamilar de 12.2Å. Para 1, 2, 3 y 4 capas de agua, los desplazamientos se indican en la Tabla 4.<sup>47</sup>

Tabla 4. Distancia  $d_{001}$  para montmorillonita hidratada

Monocapas de agua	$d_{001}$ Å
1	12.2
2	14.9
3	17.5
4	20.0

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

#### IV. METODOLOGÍA

La lutita estudiada procedente de sedimentos marinos, es homogénea, compacta, gris verduzca (Fotografía 1). En contacto con agua se hincha y lámina en pequeñas capas delgadas.

Los fragmentos de lutita previo a su análisis, se lavaron con diesel para eliminar la emulsión adherida y posteriormente con xileno, secando a 50°C y disgregado a 60/80 mallas. La lutita limpia y seca se pulverizó a un tamaño inferior a malla 120. Su caracterización se llevó a cabo por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y capacidad de intercambio catiónico.

La reacción entre la lutita, el agua y las soluciones acuosas de electrolitos divalentes ( $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ ) desarrolló preparando la lutita en la forma anterior y bajo las condiciones descritas en las Tablas 7-10.

Los cambios estructurales en la arcilla, resultantes de la lixiviación, adsorción e intercambio de cationes y de la hidratación, se analizaron por difracción de rayos X, <sup>48</sup> interpretando la variación de las reflexiones (001) y (002), con el espaciamiento interlaminar e intensidad. Se empleó un difractómetro Siemens D5000, radiación  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $2\theta$  de 2 a 20 grados, barridos de 1°/min.

Los cationes adsorbidos e intercambiados se analizaron por flamometría para Na y K, y por absorción atómica para Ca y Mg.



Fotografía 1. Fragmento de lutita , caracterizada por su homogeneidad, color gris verduzco y compactación.

## V. CARACTERIZACIÓN DE LA LUTITA

### 5.1. Difracción por rayos X

La caracterización por difracción de rayos X fue realizada en un difractómetro Siemens D5000, operando a 35 KV y 20 mA, radiación Cu K $\alpha$ , velocidad de barrido de 1°/min, barrido en 2 $\theta$  de 2 a 60°, utilizando muestra pulverizada no orientada. La identificación de los componentes mineralógicos del material se logró con referencia al archivo JCPDS y a diversas publicaciones (Tabla 6, Figura 17).<sup>7</sup>

Los minerales identificados en la lutita son: *cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa sódica, calcita, dolomita, halita y minerales arcillosos*. Los minerales arcilloso requirieron ser analizados por difracción de rayos X con velocidad de barrido de 0.5° 2 $\theta$ /min y solvatación para su identificación entre 2 y 15° 2 $\theta$ .

La esmectita se calificó como esmectita con una dos y tres monocapas de agua, esmectita con cationes adsorbidos y politipos de esmectita/ilita, de estructura desordenada cuando la reflexión de segundo orden ( $\cong 7.1\text{\AA}$ ) era más intensa que la de primer orden ( $\cong 14\text{\AA}$ ). Reflexiones que corresponden a una distancia interlaminar de aproximadamente 10  $\text{\AA}$  se calificaron como material íltico (Figura 18). La presencia de esmectita se confirmó adicionalmente por difracción de material solvatado con etilenglicol y su reflexión característica a 17.5  $\text{\AA}$ . La solvatación se realizó agregando directamente el etilenglicol de un capilar y dejando secar al aire previo a la difracción de rayos X.

La Figura 19, muestra la dilatación de la esmectita con etilenglicol a 17.03  $\text{\AA}$ , comprobando el carácter expandible.

La cuantificación de los minerales de la lutita se hizo por difracción de rayos X utilizando como estándar interno corindón y comparando las intensidades relativas a corindón de las reflexiones características con las correspondientes a la muestra de referencia. Los valores obtenidos se indican en la Tabla 5.

Tabla 5. Mineralogía de la lutita.

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

En esmectita se incluye esmectita como tal e interestratificados de esmectita-ilita<sup>49</sup>, de 42% de expandibilidad.<sup>50</sup>

Tabla 6. Mineralogía de la lutita.

Mineral	d001 característico Å	Tarjeta JCPS
<b>Q</b> Cuarzo	3.343	33-1161
SiO <sub>2</sub>	4.254	
	2.455	
<b>C</b> Calcita	3.031	5-586
CaCO <sub>3</sub>	2.495	
	1.914	
<b>H</b> Halita	2.780	5-628
NaCl	1.998	
	1.632	
<b>A</b> Albita	3.190	41-1480
(NaCl) Al (Si Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	4.029	
	2.495	
<b>M</b> Montmorillonita	13.600	24-1493
(AlMg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> xH <sub>2</sub> O	3.190	
	2.550	
<b>K</b> Caolinita	7.151	14-164
Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	4.472	
	3.560	
<b>Mu-I2</b> Ilita 2M <sub>2</sub>	10.00	24-495
	4.49	
	2.58	
<b>Mu-I1</b> Ilita-2M <sub>1</sub>	10.00	26-911
	3.34	
	5.02	
<b>Co</b> Corindón	2.085	10-173
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.551	
	1.601	

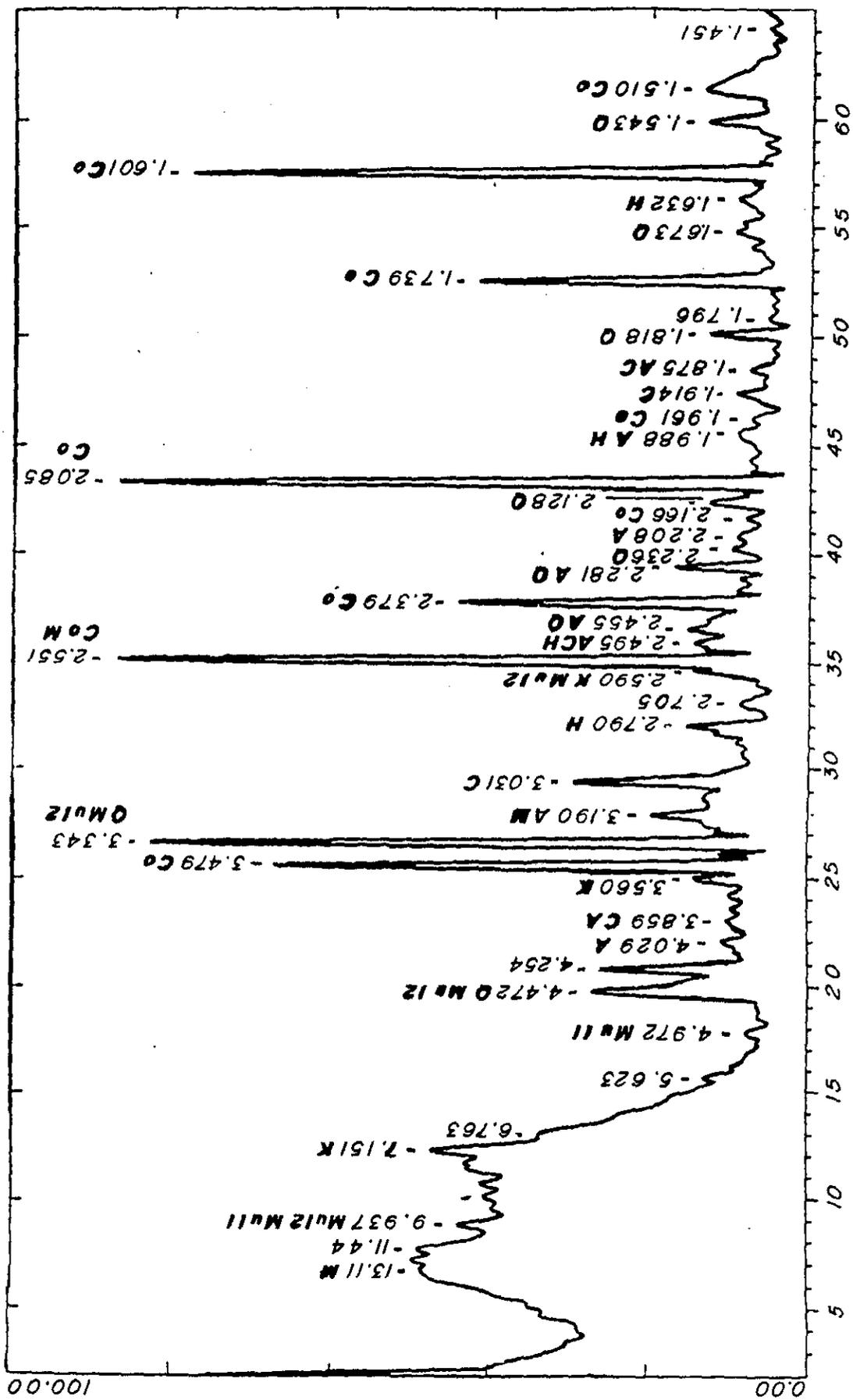


Figura 17. Análisis de difracción de luz. M montmorillonita, I-M ilita-montmorillonita, Mu-I2 ilita 2M<sub>2</sub>, Mu-II ilita 2M<sub>1</sub>.  
 Q cuarzo, A albita, K caolinita, C calcita, H halita, Co corundo.

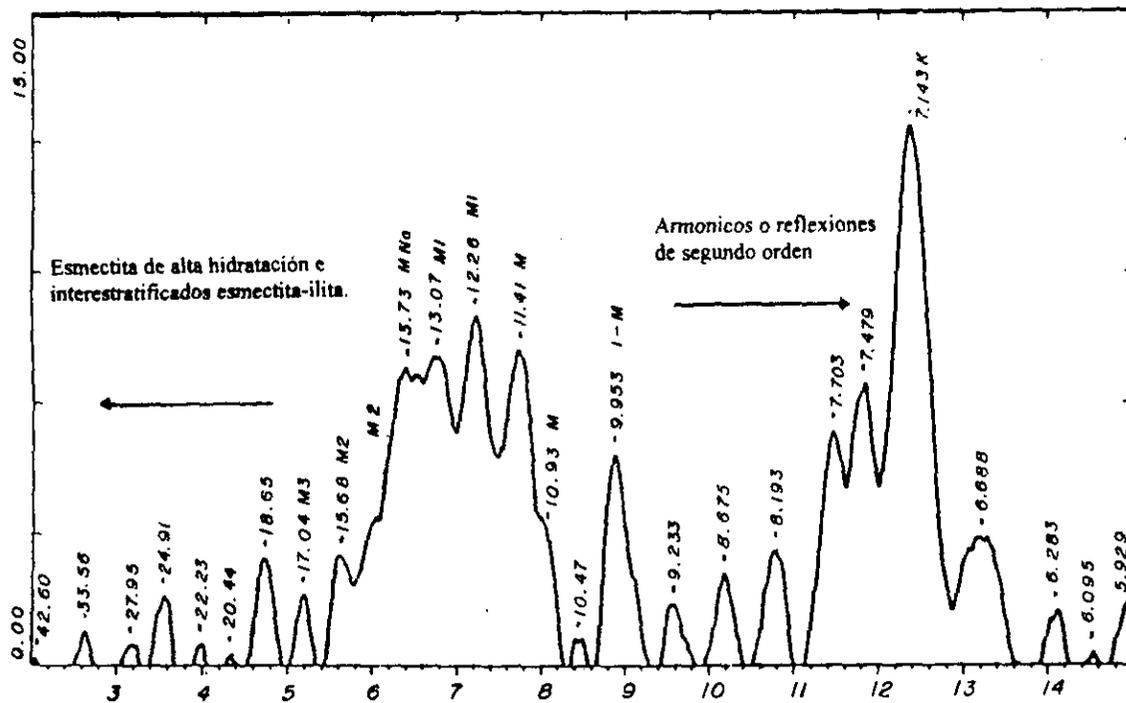


Figura 18. Análisis de difracción de rayos X de lutita ( $2\theta=2-16$ ), mostrando esmectita anhidra (EA) y con una (M1), dos (M2) y tres (M3) monocapas de agua, capa ilitica discreta (M), interestratificados esmectita-ilita.

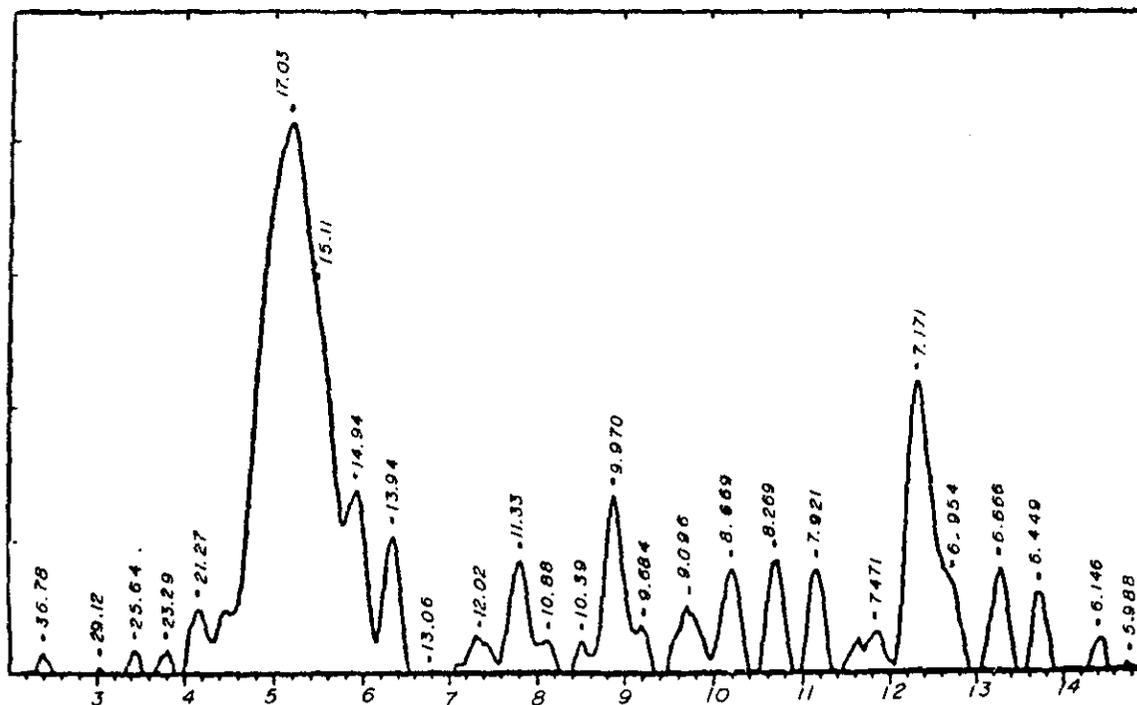


Figura 19. Análisis de difracción de rayos X de lutita solvatada con etilenglicol, mostrando esmectita ( $d = 17.03\text{\AA}$ ), material ilitico, esmectita-ilita.

## 5.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido se empleó especialmente para la observación de los minerales arcillosos.<sup>51</sup> 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.<sup>52</sup>

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 grafito.<sup>53</sup>

El microscopio utilizado Joel Jsrn 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. Se presenta una selección de fotografías mostrando solo algunas de las especies mineralógicas existentes. Por ejemplo en la Fotografía. 2, donde la morfología característica es de hojuelas (montmorillonita) con pequeñas porciones de hebras en forma de rizos terminados en punta (ilita).

La Fotografía 3 muestra la característica laminar de la arcilla sedimentaria, así como pequeños cubos de halita tanto en la parte central de la fotografía como en la región derecha. También se logro ver calcita incrustada en el material arcilloso interestratificado, Fotografía 4. Se identificó pirita, dolomita en las Fotografías 5 y 6 respectivamente.

## 5.3. Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico de la lutita, que de hecho corresponde a la capacidad de intercambio catiónico de la esmectita contenida en la lutita, se determinó por sustitución de los cationes adsorbidos por  $\text{NH}_4^+$ , análisis de volúmenes de extracción para  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . No se identificaron otros cationes extraíbles.<sup>42</sup> La capacidad determinada para la lutita fue de 83.82 meq /100 g ( 43.45 meq/10g Na, 0.85 K, 31.54 Ca y 7.98 Mg).



Fotografía 2. Microfotografía de microscopía de barrido de la lutita, mostrando esmectita en sedimentación cara-cara. Marca horizontal representa 10 $\mu$ .

Fotografía 3. Microfotografía de microscopía de barrido de la lutita mostrando halita en esmectita. Marca horizontal 10  $\mu$ .

Fotografía 4. Microscopía electrónica de barrido de lutita, mostrando calcita en esmectita. Marca horizontal 10 $\mu$ .





5

Fotografía 5. Microscopía electrónica de barrido de la lutita, mostrando octaedros de pirta en la esmectita.



6

Fotografía 6. Microscopía electrónica de barrido de la lutita, mostrando dolomita en cavidad en esmectita.

## VI. RESULTADOS

### 6.1. Difracción de rayos X

Muestras de lutita, sin ningún tratamiento excepto la pulverización, se hicieron reaccionar con agua y con soluciones 0.0001 y 0.001 M de CaCl<sub>2</sub> y de MgCl<sub>2</sub>. Los cambios que las reacciones causaron en los minerales arcillosos de la lutita se presentan a continuación.

Las soluciones 0.0001 y 0.001M, de CaCl<sub>2</sub> y de MgCl<sub>2</sub> tienen las siguientes actividades (0.9906, 0.9918, 0.9754, 0.9725) calculadas a temperaturas de 22 y 80°C con la siguiente ecuación.

$$f_{\pm} = (f^{+x} f^{-y})^{(x+y)}$$

$f^{+x}$  y  $f^{-y}$  son los coeficientes individuales de actividad iónica, mientras que x, y son el número de carga de los iones.

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 reflexiones que se relacionan con las distancias interlaminares e intensidad en cuentas por segundo se pueden resumir dichos datos en tablas como las mostradas a continuación, Tablas 7 y 8 para Ca<sup>2+</sup>, Tablas 9 y 10 para Mg<sup>2+</sup>. En ellas se muestran las diferentes variables para intercambio y la variación de las reflexiones de esmectita con relación a los espaciados interlaminares, sin tratamiento en el plano (001) o de primer orden, las distancias interlaminares correspondientes son: 17.04, 15.68, 14.05, 13.07, 13.73, 12.26, 11.41, 9.95 Å y la reflexión de segundo orden en el plano (002) a la distancia de ≈7.14 Å. La variación de los espaciamientos d<sub>001</sub> y d<sub>002</sub> y su intensidad se interpretan en términos del efecto de los cationes Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> en la esmectita, su hidratación y estabilidad. Con las tablas se indican d<sub>001</sub>, I<sub>001</sub>, d<sub>002</sub>, I<sub>002</sub>, e I<sub>001</sub>/I<sub>002</sub> que se interpreta como índice de cristalinidad de la esmectita, si la relación es cercana o igual a 2 se dice que la arcilla se ordena de lo contrario la arcilla es desordenada.

### 6.1.1. Interacción lutita- agua

La lutita, sin ningún tratamiento diferente de lavado con diesel y xileno, para eliminar el lodo de perforación, contiene esmectita con una, dos y tres monocapas de agua, esmectita con cationes adsorbidos, capa ilítica y politipos de estratificados esmectita/ilita. La estructura de la esmectita es desordenada debido a que el índice ( $I_{001} < I_{002}$ ) o relación de intensidad entre las reflexiones de primer orden, y las correspondientes de segundo orden, es de 0.26, la fase predominante mantiene una monocapa de agua en el espacio interlaminar (muestra T02, Figura 20, Tabla 7).

La lutita después de mantenerse 30 minutos en agua desmineralizada a 22°C, en bomba Mohr, presenta desplazamiento de las reflexiones que corresponden a distancias interlaminares de 14.46, 13.29, 12.09 Å. La fase predominante de esmectita contiene una monocapa de agua y en menor grado dos, mientras que la esmectita con solamente iones adsorbidos se reduce apreciablemente al transformarse a esmectita hidratada, la capa ilítica a 10.06 Å es algo más intensa y el índice estructural prácticamente se duplica a 0.48 (Figura 21, Tabla 7).

La lutita hidratada a 80°C durante 30 minutos mantiene su desorden estructural ( $I_{002} > I_{001}$ ), ilita discreta (10 Å) reduce su intensidad relativa y la esmectita dominante corresponde a una monocapa de reflexión más extensa que se relaciona con una distancia interlaminar a 13.81 Å (Figura 21, Tabla 7).

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 agua (12.42 Å), dos capas de agua (14.75 Å) y mayores (Figura 23).

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

Se establece la posibilidad de que con la hidratación los cationes interlaminares absorbidos hayan sido separados del espacio interlaminar de la esmectita o situados en diferentes arreglos.

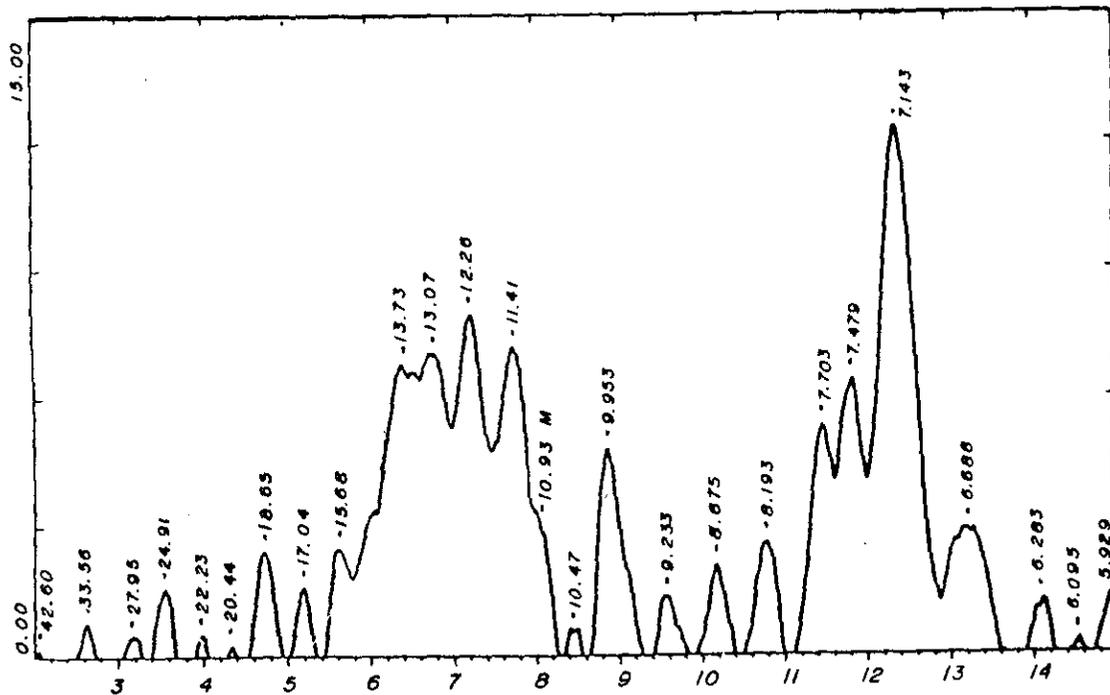


Figura 20. Registro de difracción de rayos X de lutita. Se identifican esmectitas con una dos y tres monocapas de agua, politipos de estratificados esmectita-illita y capa illítica. Radiación Cu Kα.

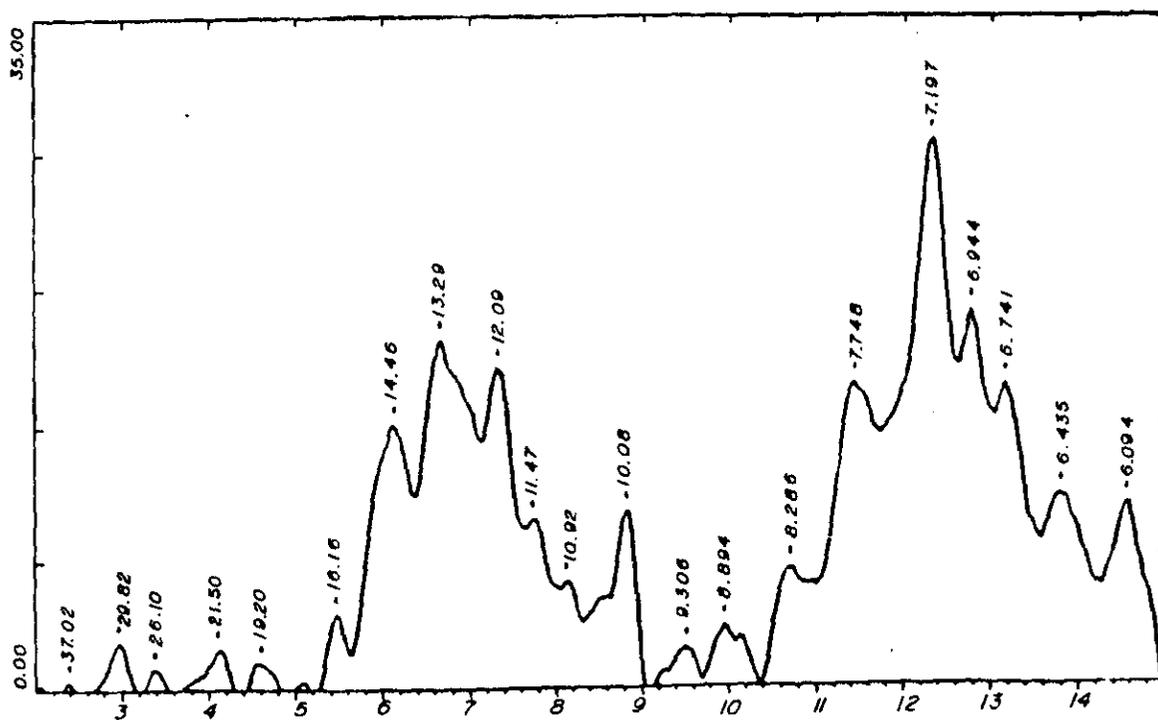


Figura 21. Registro de difracción de rayos X de la lutita después de reaccionar con agua por 30 min y 22°C.

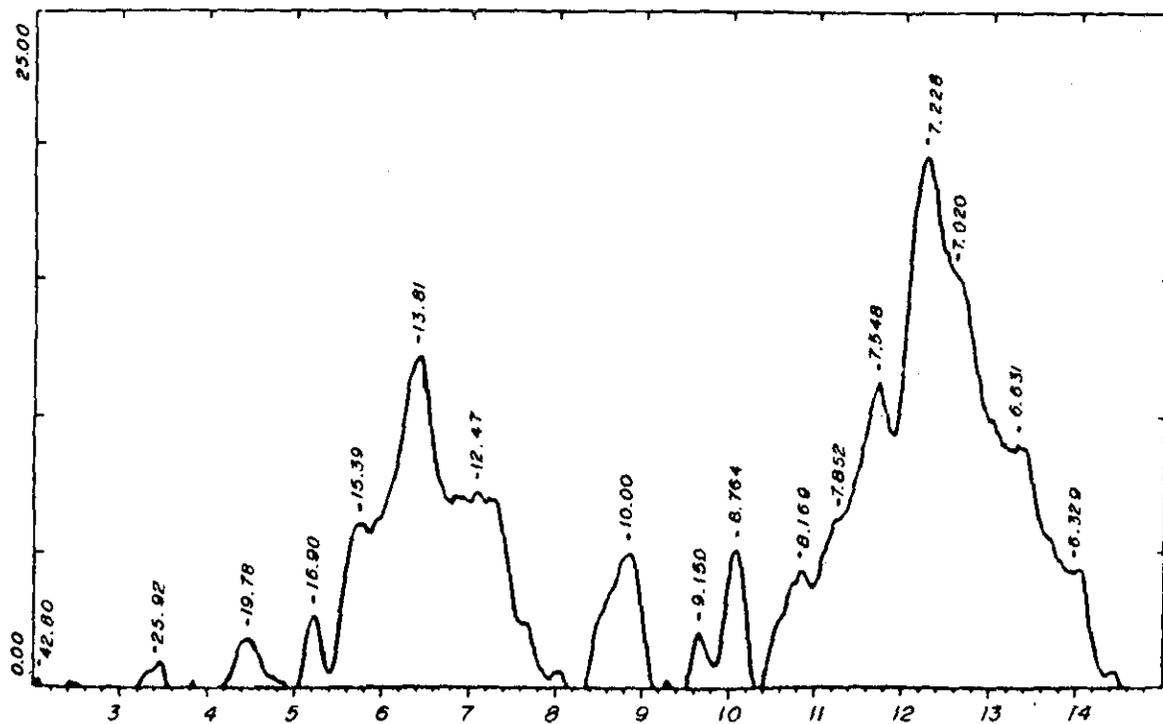


Figura 22. Registro de difracción de rayos X de la lutita reaccionada con agua , 80°C y 30 min.

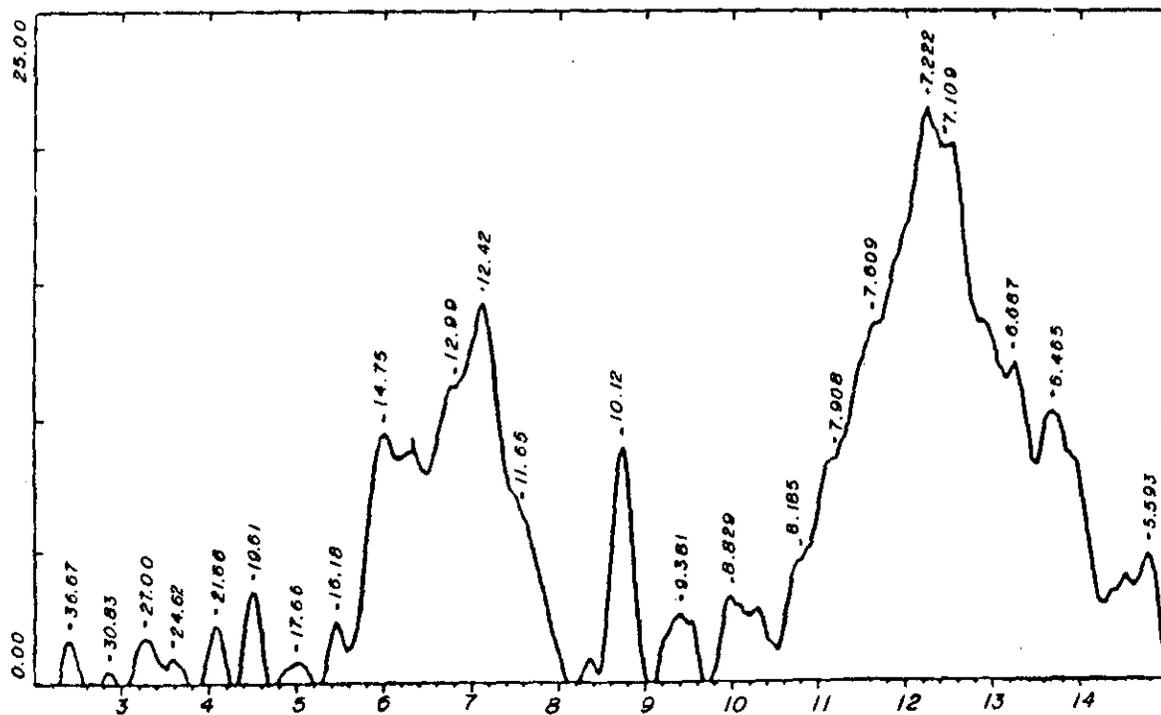


Figura 23. Registro de difracción de rayos X de la lutita reaccionada con agua , 60 min y 80°C, donde se muestra que la concentración de capa ilitica tiende a aumentar.

### 6.1.2. Interacción lutita - calcio

La interacción lutita-calcio se caracteriza por la variación de los espaciados interlaminares básicos ( $d_{001}$ ,  $d_{002}$ ) de la esmectita. Los datos experimentales de las Tablas 7 y 8, indican la interacción del mineral activo de la lutita, la esmectita. En las tablas se observan las distancias interlaminares correspondientes a las reflexiones registradas en el intervalo  $2\theta$  2 a  $15^\circ$  e intensidades. De estas se da particular énfasis a:

1. La reflexión de segundo orden (002) que varía entre 7.14 y 7.22 Å con intensidades entre 12 y 51 cts/seg, y su relación a la correspondiente reflexión de primer orden, como índice representativo del orden estructural de la esmectita formada.
2. La reflexión que se relaciona con la distancia interlaminar a aproximadamente 10 Å como características de ilita discreta o capa ilitica, de intensidad variable entre un mínimo de 4.8 y un máximo de 31.3 cts/seg, o como características de capas en que el catión absorbido se sitúa en las cavidades ditrigonales, sin hidratarse.
3. Reflexiones que corresponden a distancias interlaminares entre los límites de 11.04 a 11.96 y 12.09 a 12.95 Å, representativas de esmectitas hidratadas con una monocapa de agua interlaminar, atribuyéndose los pequeños corrimientos de la distancia interplanar a los cationes absorbidos y/o su forma de hidratación.
4. Reflexiones con distancias interlaminares entre 13.07 y 13.92 Å, igualmente correspondientes a una monocapa de agua interlaminar y diferente catión absorbido o diferente forma de acomodo de las moléculas de agua.
5. Reflexiones que corresponden a espaciados interlaminar entre los límites de 14.03 a 14.48 Å y de 15.07 a 15.60 Å, atribuibles a esmectita con dos monocapas de agua interlaminar y distinto catión adsorbido.
6. Reflexiones correspondientes a espaciamientos superior a los 16 Å, asignadas a esmectitas con tres monocapas de agua interlaminar.
7. Reflexiones de mayores espaciados interlaminar entre los límites de 19 y 42 Å se consideran como politipos ilita/esmectita de diferente grado de hidratación.



Tabla 8. Principales reflexiones  $d_{001}$  de la fracción arcillosa de la lutita reaccionada con  $\text{CaCl}_2$  (0.001M)\*.

muestra	a	M	V	T	t	$d_{001}$	I	$d_{002}$	I	$d_{002}$	I	$I_{001}/I_{002}$										
T02							15.68	2.5	14.29	3.2	13.07	7.0	12.26	7.9	11.41	7.0	9.95	4.8	7.14	12.1	0.26	
3ACO1	1	0	10	22	30	16.16	4.1	15.33	154.7	14.46	13.8	13.29	18.3	12.09	17.1	11.47	9.0	10.06	9.4	7.20	28.5	0.48
C311	0.9754	0.001	10	22	30	16.79	27.8	15.75	43.0	14.52	75.0	13.59	102.5	12.52	129.0	11.78	92.2	9.93	8.8	7.18	44.1	1.70
C321	0.9754	0.001	20	22	60	16.00	93.2				13.77	146.2	12.96	146.3	11.78	94.4	10.19	21.3	7.21	46.3		
C331	0.9754	0.001	30	22	90			15.55	64.0	14.56	86.0	13.17	65.1		11.96	36.3	10.08	8.1	7.19	36.1	2.39	
C341	1	0	10	22	30	16.23	122.4	15.04	163.5					12.62	59.7	11.72	25.3	10.17	13.3	7.21	40.9	
3ACO2	1	0	10	80	30	16.90	2.6	15.39	6.3			13.81	12.2	12.47	7.3			10.00	4.9	7.23	19.5	
C312	0.9725	0.001	10	80	30			15.07	47.7			13.34	30.3	12.52	60.1	11.81	41.0	10.10	8.3	7.22	30.6	
C322	0.9725	0.001	20	80	60	16.29	68.4		14.04	109.9				12.20	90.3	11.36	46.2	10.23	13.4	7.19	36.3	3.03
C332	0.9725	0.001	30	80	90	16.47	17.8		14.03	34.9				12.98	34.9			10.03	8.8	7.22	28.1	1.24
C342	1	0	10	80	30			15.88	17.1	14.26	28.0			12.89	18.9			10.14	11.7	7.23	29.0	0.96
3ACO3	1	0	10	80	60	16.18	2.3		14.75	9.4	13.87	8.7	12.42	14.2	11.65	7.0	10.12	9.0	7.22	21.5	0.44	
C313	0.9725	0.001	10	80	60				14.25	42.7	13.92	44.4	12.68	47.6	11.27	16.4	10.12	9.8	7.19	18.9	2.26	
C323	0.9725	0.001	20	80	120	16.23	25.4	15.17	43.3	14.50	53.4	13.22	52.6	12.48	43.0	11.41	23.9	10.00	6.0	7.18	29.6	1.81
C313	0.9725	0.001	30	80	180	16.85	20.9		14.26	45.8	13.46	40.0	12.23	23.6	11.66	17.3	10.15	6.2	7.19	23.8	1.93	
C343	1	0	10	80	60	16.59	5.2	15.23	8.0		13.92	17.3	12.72	9.8	11.76	6.2	10.17	11.6	7.22	25.9		

\*T02 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 interlamina; A; I intensidad de la reflexión, ctas/seg;  $I_{001}/I_{002}$ , relación de intensidad de reflexiones de primer y segundo orden.

### 6.1.2.1 Interacción lutita - calcio a 22°C

La interacción de lutita con solución 0.0001 M de  $\text{CaCl}_2$  se muestra en la Figura 24 para diferentes tiempos de reacción. Se caracteriza a 30 min en que la esmectita se expande a una monocapa de agua (12.82 y 13.63 Å). En menor grado se forman esmectitas con dos (15.33 Å) y tres (17.18 Å) monocapas de agua. La esmectita con solamente iones adsorbidos (10.20 Å) se reduce substancialmente y la capa íltica desaparece. La esmectita pasa a permanecer ordenada (Tabla 7, Figura 24 A).

Cuando el tiempo se prolonga en 90 min la expansión de esmectita es a dos monocapas de agua (14.84 Å), de estructura ordenada. La fase íltica no se forma ( Figura 24 B, Tabla 7).

Tratamiento final con agua no modifica la reflexión principal, dos monocapas de agua (14.84 Å, Figura 24,C).

De estos registros de difracción se puede observar que las reflexiones correspondientes a la distancia interlaminar de 7.16-7.18 Å tiende a decrecer con respecto a la reflexión principal indicativo del orden estructural en la lutita, proceso que se mantienen durante todas las interacciones. Mientras que el espaciado interlaminar de  $\approx 10$  Å se mantiene más o menos uniforme, la intensidad de reflexión disminuye con el aumento de tiempo de reacción.

La lutita reaccionada con 0.001 M de  $\text{CaCl}_2$  se muestra en los registros de difracción de rayos X de la Figura 25. Para 30 minutos (Figura 25 A), aumenta la concentración de esmectita de una (12.52, 13.59 Å) y dos (14.52 y 15.77 Å) monocapas de agua, disminuyendo la abundancia de la capa íltica (9.93Å) e incrementando el orden estructural ( $I_{001}/I_{002}$ , Tabla 8). Cuando el tratamiento se prolonga a 90 min las fases dominantes son esmectitas de una (13.17 Å) y dos (14.56 y 15.55Å) monocapas de agua, ordenadas además escasa capa íltica (10.08 Å, Figura 25 B, Tabla 8).

Lixiviación final con agua (Figura 25 C), muestra una distancia interlaminar a 15.04Å indicativa de dos monocapas de agua y diferente arreglo de catión interlaminar al mostrado en la interacción anterior.

El orden estructural mejora con el aumento de la concentración de la salmuera cálcica. La reflexión relacionada con el espaciado interlaminar a  $\approx 10$  Å tiende a decrecer proporcionalmente con aumento de tiempo de reacción.

De la interacción de solución de  $\text{CaCl}_2$ , 22°C y diferentes concentraciones se tiene abundancia relativa de  $\text{Ca}^{2+}$ , los espaciados interlaminares desarrollados sugieren que calcio se hidrata y orienta en el espacio interlaminar con una y dos monocapas de agua desplazando a otros iones e inclusive sustituyendo a la capa íltica,<sup>7</sup> presentando ordenamiento estructural.

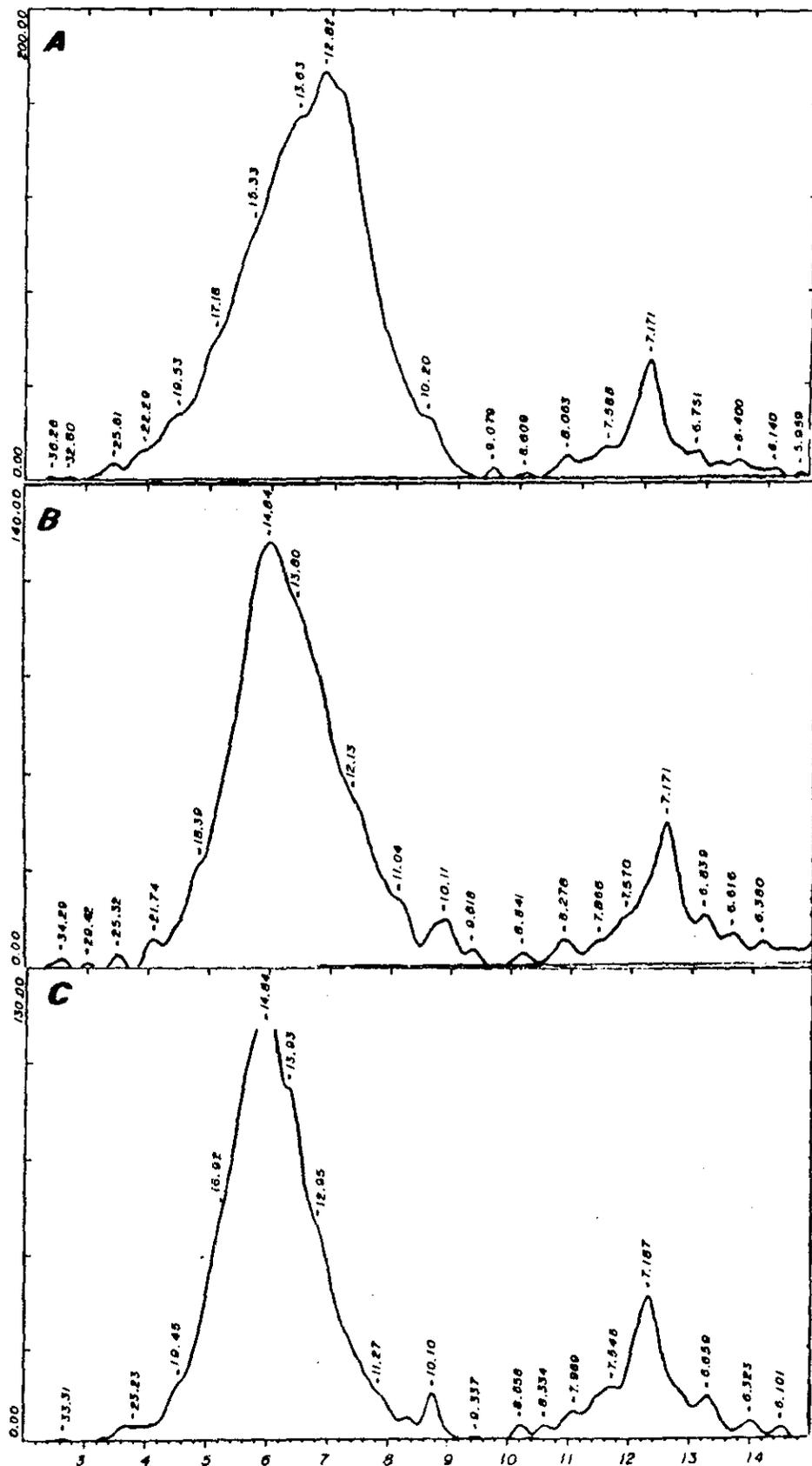


Figura 24. Registros de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M  $\text{CaCl}_2$  a 22°C. A) a 30 min, B) a 90 min y C) lixiviación final con agua (Tabla 7).

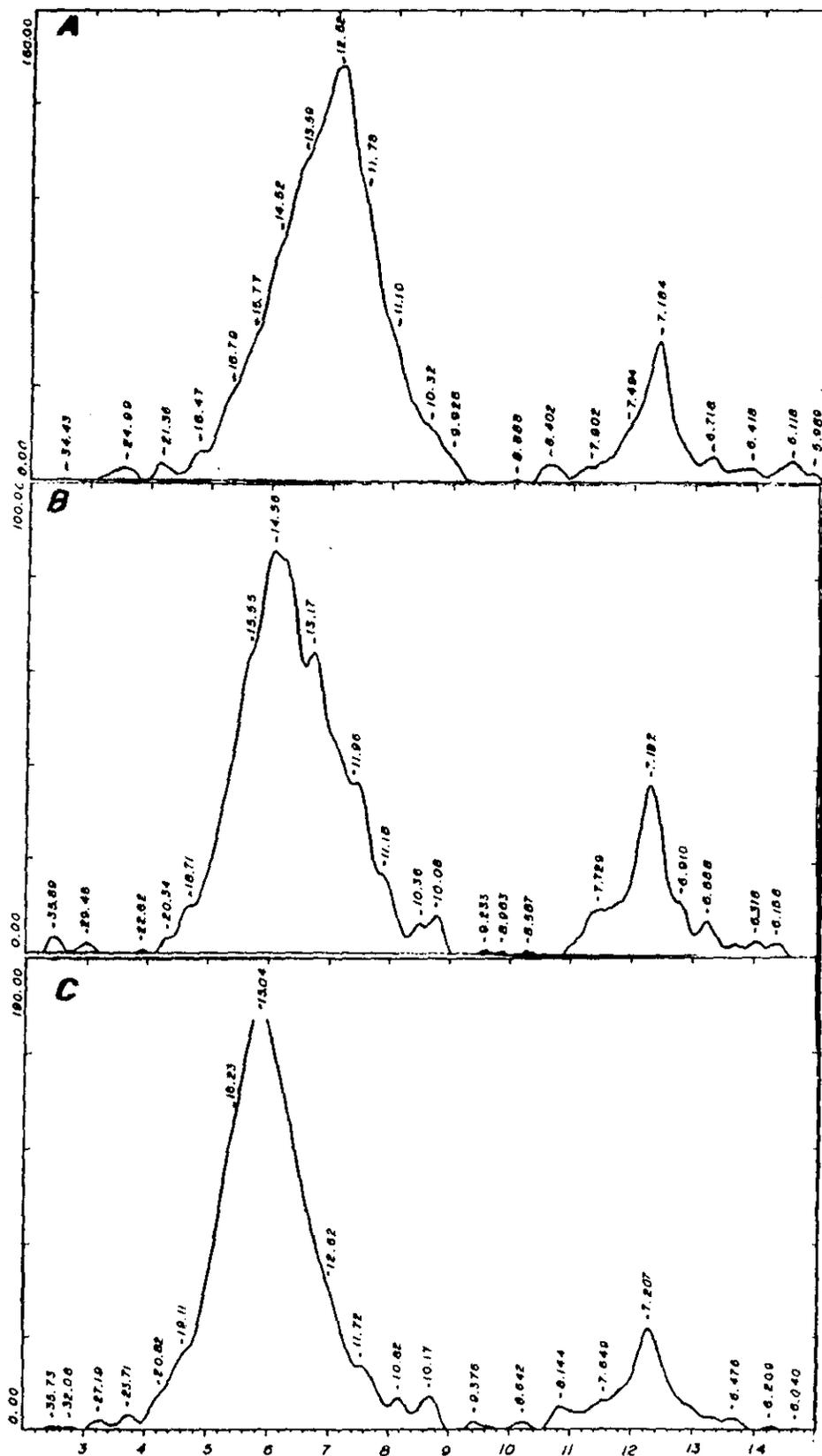


Figura 25. Registros de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.001M CaCl<sub>2</sub> a 22°C. A) a 30 min, B) a 90 min y C) lixiviación final con agua (Tabla 8).

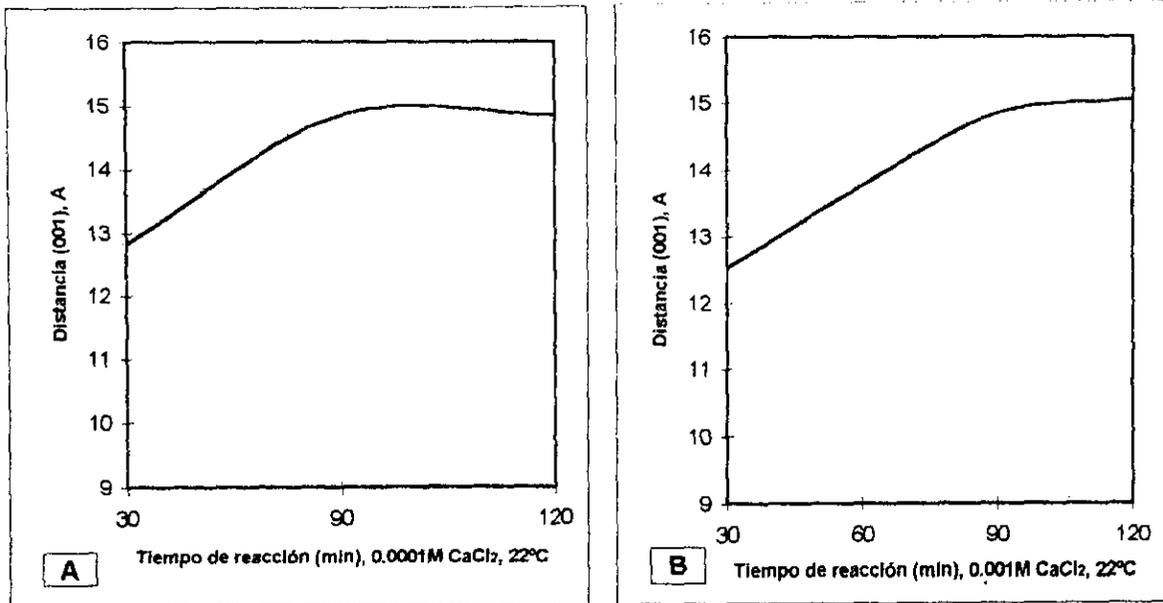


Figura 26. Gráficas en las que se muestra la variación del espaciado (001) en Å, contra el tiempo de reacción a 22°C, los últimos 30 min corresponden a la lixiviación. A) para una concentración 0.0001M CaCl<sub>2</sub> y B) para una concentración 0.001M CaCl<sub>2</sub>.

La gráfica de la Figura 26 A, muestra aumentos sucesivos del espaciado interlaminar con incremento del tiempo de reacción, que corresponde al espaciado interlaminar de 14.84Å (dos monocapas de agua), pero después de 90 min de reacción con la lixiviación final, tiende a permanecer constante el espaciado basal de la lutita, ocasionando por permanencia de cationes y agua interlaminar.

Aumentos en concentración (Figura 26 B) desarrollan espaciados interlaminares mayores proporcionales a tiempo de reacción, indicando reflexiones de dos monocapas de agua (14.56 Å). Lixiviación final con agua provoca la aparición de la reflexión que corresponden a 15.04 Å indicando diferente arreglo interlaminar de cationes solvatados con dos monocapas de agua.

Los datos demuestran que lutita frente a soluciones de CaCl<sub>2</sub> y 22°C pasa de una a dos monocapas interlaminares sin asociación de ilita discreta.

### 6.1.2.2 Interacción lutita - calcio a 80°C

La reacción que se desarrolla a 80°C y concentración 0.0001M de CaCl<sub>2</sub> se muestra en la Figura 27. A 30 min la esmectita se caracteriza por su expansión a una monocapa de agua interlaminar (12.57 Å), junto con contracciones menores de las fases de 13.76 Å, (una o dos monocapas de agua), 15.12 Å (dos monocapas de agua interlaminar), 16.19 y 17.96 Å, (tres monocapas de agua). Ilita discreta a 10.09 Å, inicia su formación (Figura 27 A).

Cuando el tratamiento se prolonga a 90 minutos (Figura 27 B) la formación de esmectita de una (12.78 Å), dos (13.78 ,14.48 Å) y tres (15.72 Å) monocapas de agua son evidentes, con asociación inicial de capa íltica discreta (10.04 Å) y desorden estructural ( $d_{001} \approx d_{002}$ ).

Tratamiento final con agua por 30 min aumenta definitivamente desorden estructural ( $I_{002} > I_{001}$ ), la abundante cristalización de ilita discreta (10.07 Å), y la disminución relativa de esmectitas con una (12.57, 13.48 Å) y dos (14.41, 15.56 Å) monocapas de agua interlaminar son menos abundantes (Figura 27 C), caracterizan esta interacción.

Se puede decir que las reflexiones de estas interacciones son similares a la registradas por lutita sin ningún tratamiento, comparando los difractogramas correspondientes.

Aumentos de concentración a 0.001M CaCl<sub>2</sub>, 80°C y 30 min (Figura 28 A), presentan reflexiones de una (12.52, 13.34 Å) y dos (15.07 Å) monocapas de agua, la estructura se vuelve más desordenada y capa íltica inicia su formación.

El incremento (Figura 28 B) en tiempo de reacción a 90 min con las mismas condiciones, presentan reflexiones principales que indican aumento en espacio interlaminar (14.03 Å), estructura desordenada y ligero aumento en capa íltica.

Lixiviación con agua (Figura 28 C) muestra desorden estructural, reflexión principal de esmectita con dos monocapas de aguas (14.03 Å), estructura desordenada, ligero aumento en la capa íltica.

De este análisis se tiene que débiles concentraciones de Ca<sup>2+</sup> favorecen el desorden estructural de la esmectita, la formación de ilita discreta anhidra y la disminución de la abundancia de formas solvatadas de esmectita. En cambio concentraciones mayores favorecen la solvatación y el orden estructural.

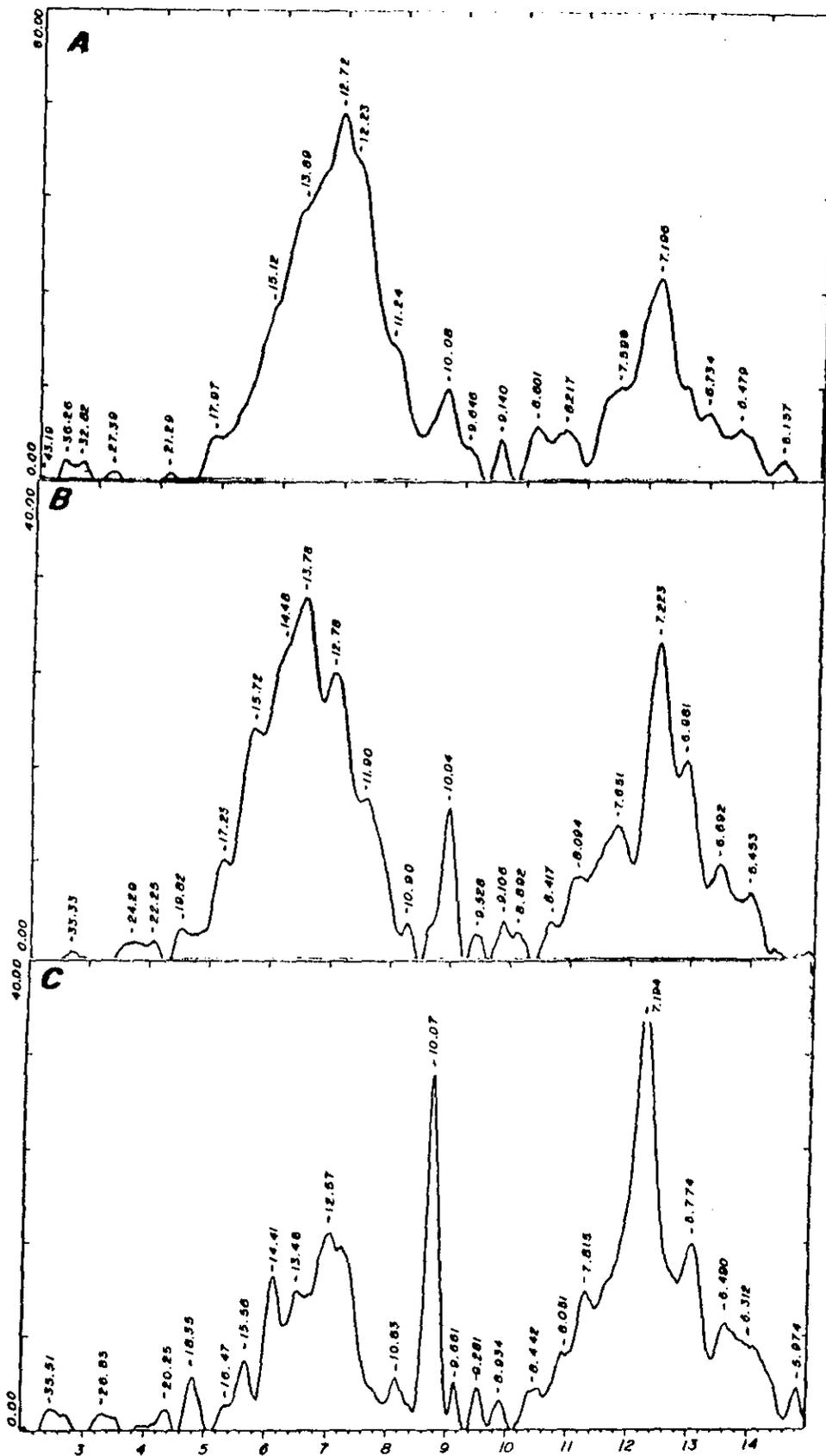


Figura 27. Registros de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M CaCl<sub>2</sub> a 80°C. A) a 30 min, B) a 90 min y C) lixiviación final con agua (Tabla 7).

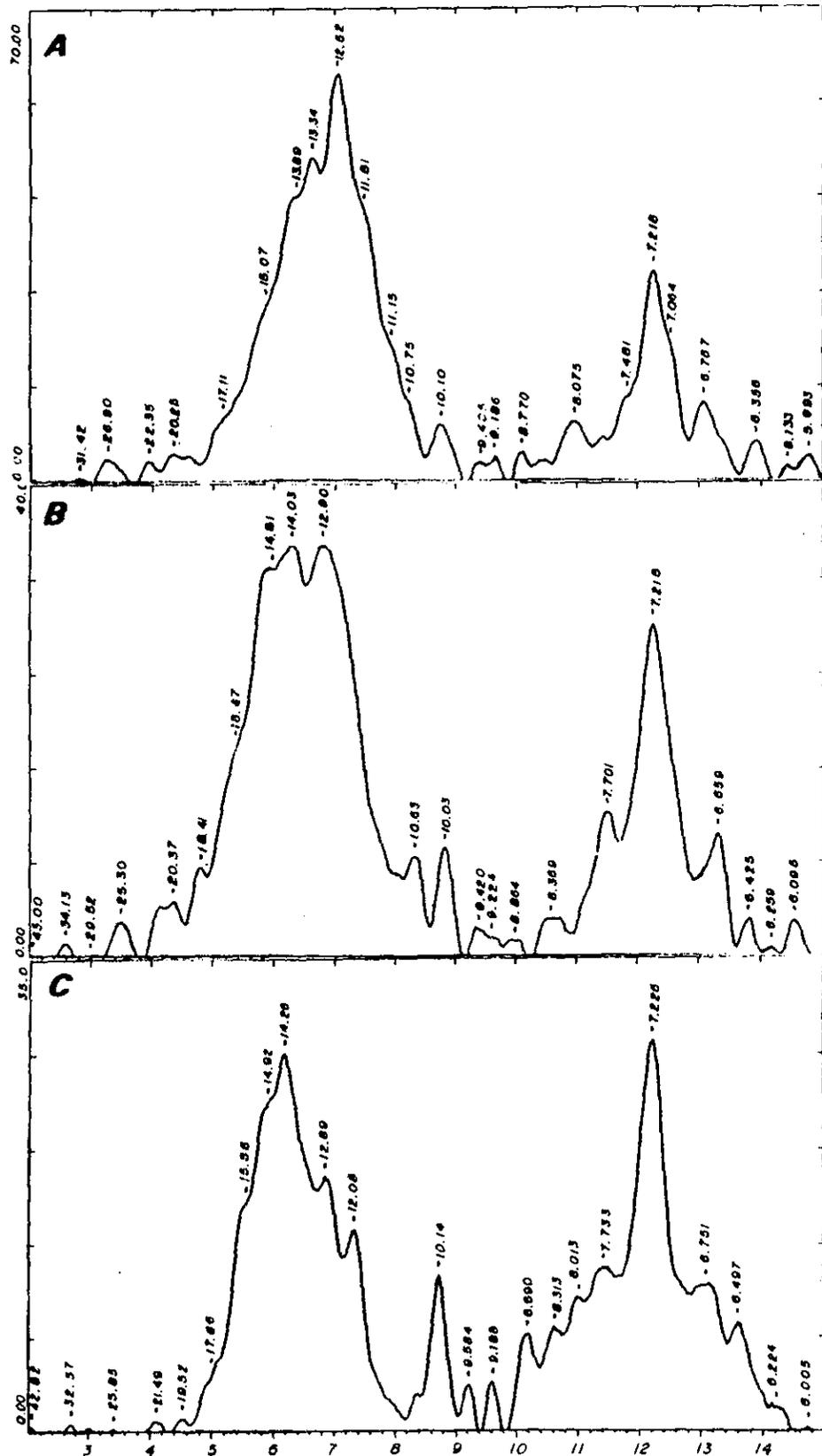


Figura 28. Registros de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.001M CaCl<sub>2</sub> a 80°C. A) a 30 min, B) a 90 min y C) lixiviación final con agua (Tabla 8).

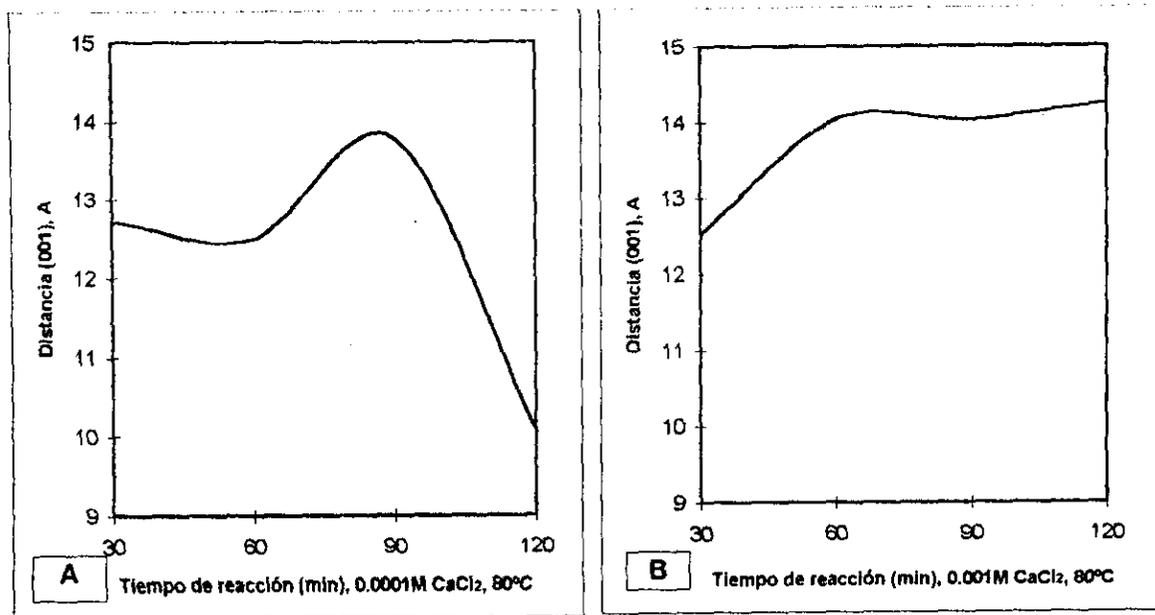


Figura 29. Gráficas en las que se muestra la variación del espaciado (001) en Å, contra el tiempo de reacción a 80°C, últimos 30 minutos corresponden a la lixiviación. A) a una concentración 0.0001M CaCl<sub>2</sub> y B) a una concentración 0.001M CaCl<sub>2</sub>.

La Figura 29 A, muestra tres comportamientos, descritos por la curva representada con respecto al tiempo de reacción. De 30 a 60 min existe hidratación a una monocapa de agua que provocan el espaciamiento interlamilar a  $\approx 12.7$  Å, tiempos mayores a 60 min, se tiene un incremento sucesivo en el espaciamiento interlamilar próximo a dos monocapas de agua en el espacio interlamilar.

La etapa final con tiempos mayores de 90 min correspondiente a la lixiviación con agua provoca decrementos sucesivos de fases hidratadas registradas, llegando a un espaciado interlamilar de 10 Å, capa ilítica, indicando expulsión de agua.

Incrementos de concentración a 0.001 M CaCl<sub>2</sub> (Figura 29 B), en primeros 60 min. provocan incrementos en espaciado interlamilar pasando de una a dos monocapas de agua. Conservando el espaciamiento de dos monocapas de agua como reflexión principal para el resto del proceso, incluso en la última interacción con agua.

Aumento en tiempo de reacción para ambas concentraciones se relaciona con hidrataciones de una y dos monocapas de agua, teniendo marcada diferencia sólo en lixiviación final con agua.

Concentración de 0.0001M se caracteriza por presentar desorden estructural asociado con aumento de capa ilítica, volviéndose más intensa con tratamiento final con

agua. En cambio en concentraciones de 0.001M, la lutita presenta desorden estructural al incrementar el tiempo de reacción y fase íltica esta presente pero no es dominante.

De lo anterior se observa que el mecanismo que caracteriza el tratamiento a 80°C y 0.0001M es la presencia dominante de la capa íltica con desorden estructural, mientras que 0.001M se caracteriza por la hidratación de esmectita con dos monocapas de agua.

Incrementos en tiempos de reacción a 60 y 180 min son mostrados en los registros de difracción en las Figuras 30 A y B, para concentración 0.0001M y 80°C, las reflexiones con una y dos monocapas de agua y desorden estructural se presentan así capa íltica dominante con el aumento del tiempo de reacción.

Este proceso es similar al presentado en iguales condiciones de reacción pero con tiempos de reacción menores.

Observando el difractograma que corresponde a la lixiviación final (Figura 30 C), presenta estructura semejante al de la lutita inicial.

A una concentración de 0.001M, 80°C y tiempos de reacción de 60 y 180 min, Figura 31 A y B respectivamente, muestran reflexiones de una y dos monocapa de agua, decremento sucesivo del orden estructural y presencia de la capa íltica.

Lixiviación final con agua presenta cambios importantes en el comportamiento, la lutita se caracteriza por desorden estructural, capa íltica dominante y presencia de una y dos monocapas de agua con cationes en diferente acomodo interlaminar. Por lo que aumentos en tiempos de reacción provocan que la interacción lutita-cloruro de calcio sea más intensa logrando aumentar la capa íltica y el desorden estructural (ver Figura 29 C y 31 C)

Comparando efectos de baja (0.0001M de CaCl<sub>2</sub>) y mayor concentraciones de Ca<sup>2+</sup> (0.001M CaCl<sub>2</sub>), se diría que ambas tienen efectos similares en la lutita, con tendencias a una relativa deshidratación presentada por la aparición de la capa íltica como fase dominante.

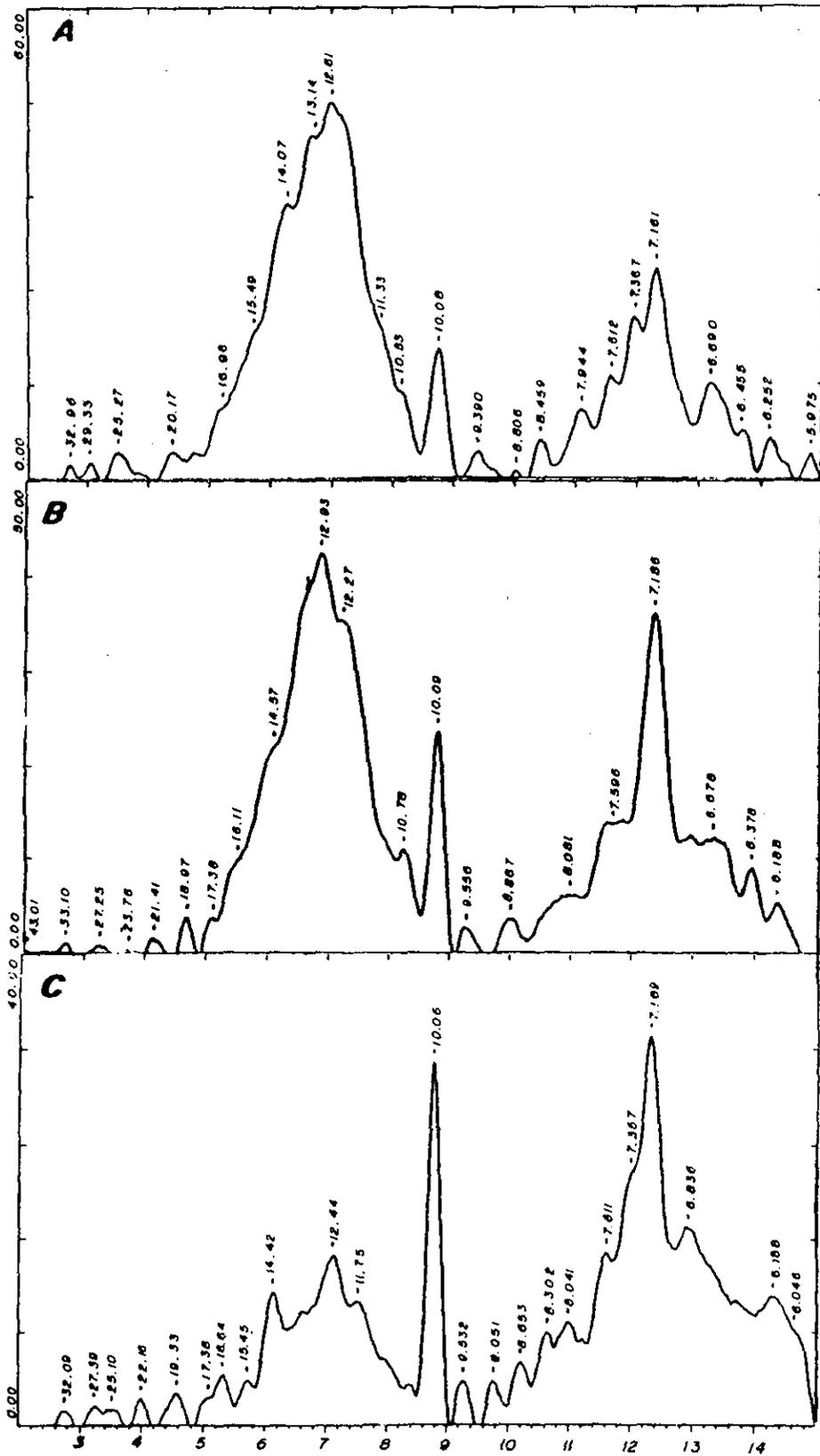


Figura 31. Registros de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M CaCl<sub>2</sub> a 80°C. A) a 60 min, B) a 180 min y C) lixiviación final con agua (Tabla 7).

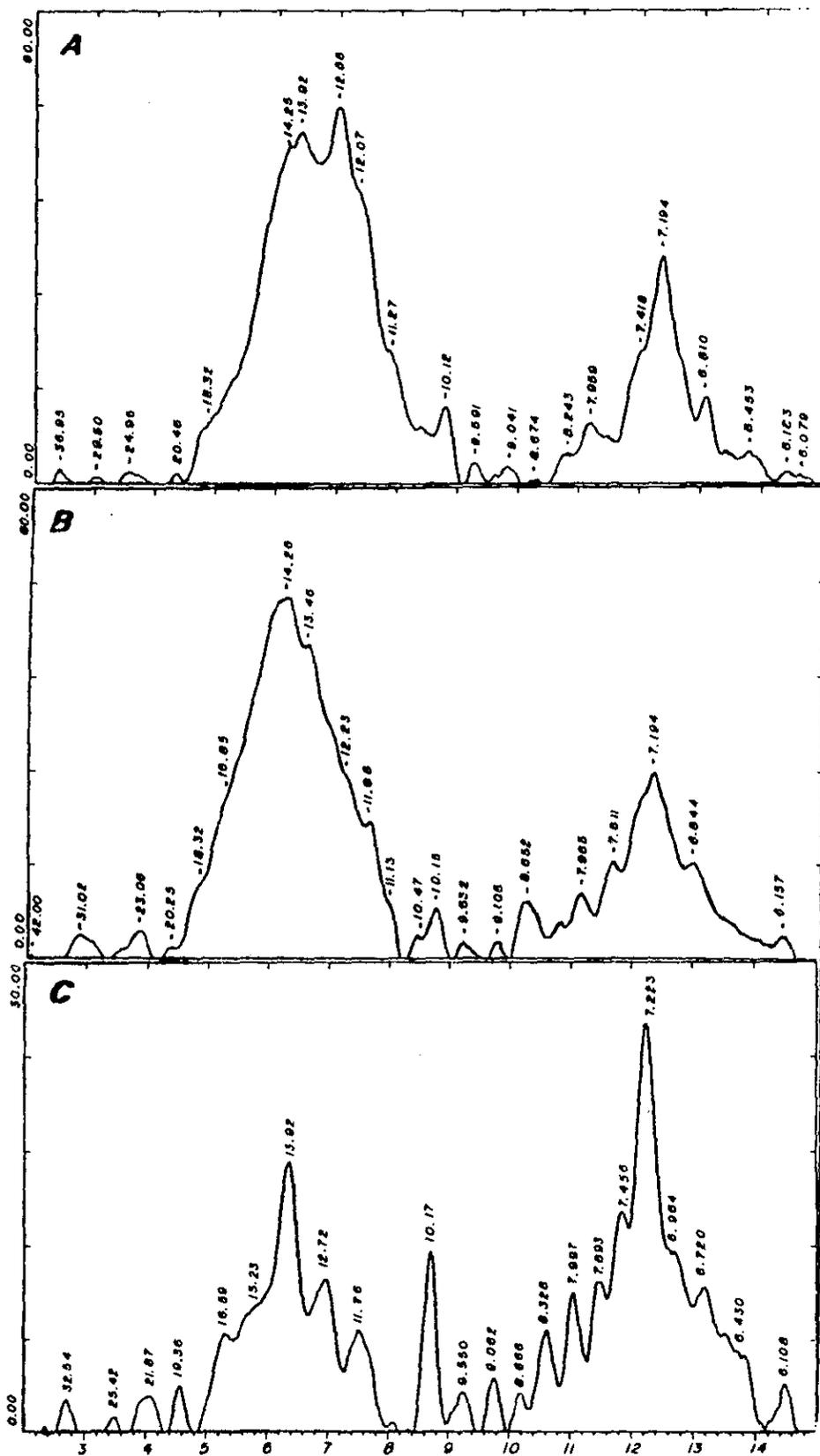


Figura 31. Registros de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.001M CaCl<sub>2</sub> a 80°C. A) a 60 min, B) a 180 min y C) lixiviación final con agua (Tabla 8).

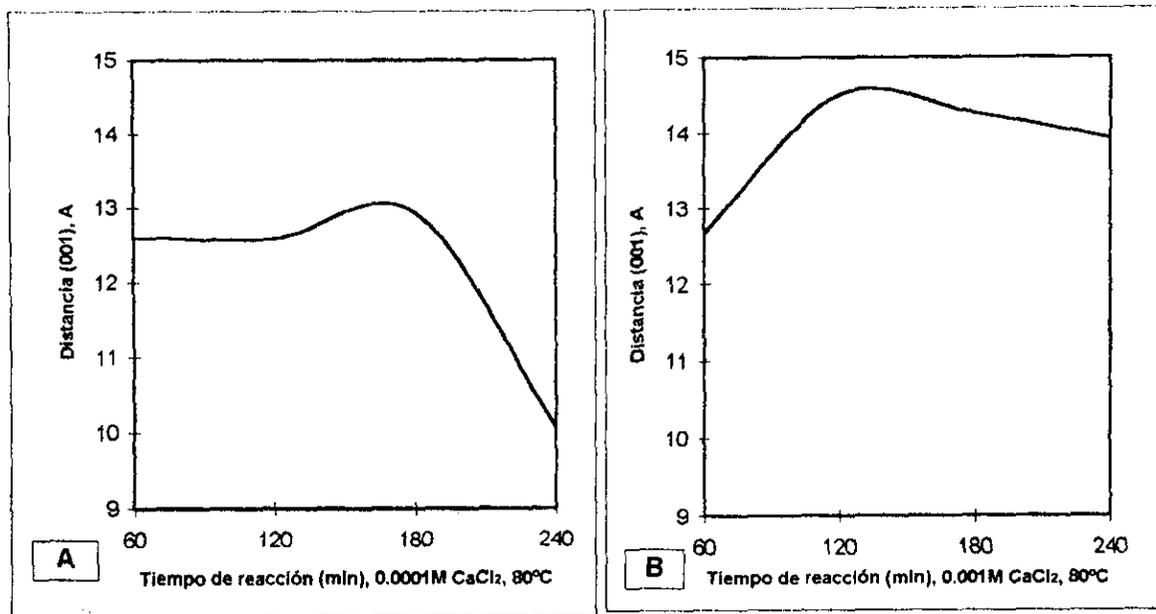


Figura 32. Gráficas en las que se muestra la variación del espaciado (001) en Å, contra el tiempo de reacción a 80°C, últimos 60 minutos corresponden a lixiviación. A) a una concentración 0.0001M CaCl<sub>2</sub> y B) a una concentración 0.001M CaCl<sub>2</sub>.

La Figura 32 A muestra las distancias interlaminares de las hidrataciones de una y dos monocapas de agua que corresponden a reflexiones principales, para tiempos menores a 180 min, después de este tiempo se presenta decremento en el espaciado interlaminar, (modificación de la pendiente de la recta, por lixiviación final), que se atribuye a la deshidratación de lutita e incremento de capa íltica.

Incremento en la concentración (Figura 32 B), con misma condición que la anterior interacción, muestra hidrataciones de una y dos monocapas de agua con aumento de tiempo de reacción, pero después de transcurridos 120 min el espaciado interlaminar tiende a decrecer ligeramente permaneciendo en  $\approx 13.5$  Å, aún después de la lixiviación final.

### 6.1.3. Interacción lutita - magnesio

La interacción lutita-magnesio queda resumida en las Tablas 9 y 10, en ellas se observan las condiciones de operación y los espaciados interlaminares de las reflexiones registradas en el intervalo  $2\theta$ , 2 a  $15^\circ$  e intensidades correspondientes. Se cita:

1. La reflexión de segundo orden (002) con variación del espacio interlaminar entre 7.06 y 7.25 Å e intensidades entre 8.40 y 44.20 cts/seg, y su relación a la correspondiente reflexión de primer orden.
2. La reflexión que corresponde a al espaciado interlaminar a aproximadamente 10 Å como características de illita discreta o capa ílítica, de intensidad variable entre un mínimo de 4.93 y un máximo de 41.57 cts/seg.
3. Reflexiones relacionadas con espaciados interlaminares entre los límites de 11 a 12 Å, representativas de esmectitas hidratadas con una monocapa de agua interlaminar. Este intervalo se atribuye a pequeños corrimientos de la distancia interplanar de los cationes adsorbidos y/o su forma de hidratación.
4. Reflexiones que igualmente correspondientes a una monocapa de agua interlaminar y diferente catión absorbido o diferente forma de acomodo de las moléculas de agua (12.94 a 13.97 Å), con intensidades entre 6.10 y 158.24 cuentas por segundo.
5. Reflexiones relacionadas a espacio interlaminar entre los límites de 14.05 a 14.87 Å, con intensidades entre 1.12 y 139.53 cuentas por segundo, atribuibles a esmectita con dos monocapas de agua.
6. Reflexiones con espaciamiento interlaminar entre los límites 15 Å, que corresponden a dos monocapas de agua y distinto arreglo del catión interlaminar.
7. Reflexiones que corresponden a de espaciamiento superior a los 16 Å, asignadas a esmectitas con tres monocapas de agua interlaminar, son poco abundantes. Reflexiones de mayor orden, entre los límites de 19 y 42 Å se consideran como politipos illita/esmectita de diferente grado de hidratación.

Tabla 9. Principales reflexiones  $d_{001}$  de la fracción arcillosa de la lutita reaccionada con  $MgCl_2$  (0.0001M)\*.

muestra	a	M	V	T	t	$d_{001}$	$I$	$d_{001}$	$I$	$d_{001}$	$I$	$d_{001}$	$I$	$d_{001}$	$I$	$d_{002}$	$I$	$d_{002}$	$I$	$d_{001}/d_{002}$	
T02																					
ZAMO1	1	0	10	22	30	16.16	4.1	15.33	154.7	14.46	13.8	13.29	18.3	12.09	17.1	11.47	9.0	10.00	9.4	7.18	24.1
M211	0.9918	0.0001	10	22	30			14.87				13.18	158.1	12.43	179.0	11.44	80.0			7.13	44.2
M221	0.9918	0.0001	10	22	60	16.92	34.9	15.60	61.6	14.21	88.4	13.10	83.7			11.53	38.4	10.13	11.6	7.20	40.7
M231	0.9918	0.0001	30	22	90	16.54	62.8			14.47	123.8	13.10	92.4	12.13	59.3			10.06	14.0	7.17	38.4
M241	1	0	10	22	30			14.59	84.9	13.06	51.2	12.00	29.1			10.06	8.1	7.15	32.5	26.1	
ZAMO2	1	0	10	80	30	16.90	2.6	15.39	6.3			13.81	12.2	12.47	7.3			10.00	4.9	7.22	19.5
M212	0.9906	0.0001	10	80	30	16.84	3.6	15.38	8.3	14.10	19.3	13.12	26.9	12.69	24.0	11.94	16.1	10.06	17.0	7.18	29.8
M222	0.9906	0.0001	20	80	60	16.64	4.1	15.23	8.7	14.38	12.2	13.32	18.0	12.24	16.9			10.07	37.8	7.19	36.6
M232	0.9906	0.0001	30	80	90	16.00	2.9			14.58	6.7	13.74	7.9	12.81	8.7	11.94	5.2	10.05	41.6	7.18	29.6
M242	1	0	10	80	30	16.47	5.2	15.42	11.2	14.40	10.8	13.15	6.1	12.33	2.8	11.44	1.7	10.03	25.6	7.17	21.8
ZAMO3	1	0	10	80	60	16.18	2.3			14.75	9.4	13.87	8.7	12.42	14.2	11.65	7.0	10.12	9.0	7.18	24.4
M213	0.9906	0.0001	10	80	60	16.61	4.7	15.28	9.7			13.97	18.8	12.85	36.4	11.39	21.0	10.07	7.1	7.18	27.5
M223	0.9906	0.0001	20	80	120	16.79	9.8	15.86	18.5	14.54	19.6	13.40	19.0	12.68	23.2	11.63	21.6	9.98	11.0	7.14	25.0
M233	0.9906	0.0001	30	80	180			15.23	4.7	14.12	6.6	12.94	10.8	12.48	9.3	11.26	5.1	9.99	17.2	7.17	20.0
M243	1	0	10	80	60			15.55	3.5	14.28	11.5	13.29	9.1	12.59	9.4	11.31	5.6	9.83	18.8	7.05	26.2

\*T02 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 interlaminaar, Å; I intensidad de la reflexión, ctas/seg;  $d_{001}/d_{002}$ , relación de intensidad de reflexiones de primer y segundo orden.

Tabla 10. Principales reflexiones  $d_{001}$  de la fracción arcillosa de la lutita reaccionada con  $MgCl_2$  (0.001M)\*.

muestra	a	M	V	T	t	$d_{001}$	I	$d_{001}$	I	$d_{001}$	I	$d_{001}$	I	$d_{001}$	I	$d_{002}$	I	$d_{002}$	I	$I_{001}/I_{002}$		
T02																						
3AMO1	1	0	10	22	30	16.16	4.1	15.68	2.5	14.29	3.2	13.07	7.0	12.26	7.9	11.41	7.0	9.96	4.8	7.14	12.1	0.26
M311	0.9754	0.001	10	22	30	16.05	39.5	15.33	154.7	14.46	13.8	13.29	18.3	12.09	17.1	11.47	9.0	10.06	9.4	7.20	28.5	0.48
M321	0.9754	0.001	20	22	60	16.35	78.9	14.51	134.3	14.34	79.0	13.67	132.6	12.59	108.8	11.47	56.9	10.14	18.3	7.21	37.6	2.10
M331	0.9754	0.001	30	22	90			14.58	139.5	14.58	139.5	13.67	117.2	12.30	61.4	11.53	32.0	10.24	15.8	7.19	41.9	3.33
M341	1	0	10	22	30			14.48	138.7	14.48	138.7			12.34	49.8	11.46	23.7	10.13	8.3	7.17	37.9	
3AMO2	1	0	10	80	30	16.90	2.6	15.39	6.3			13.81	12.2	12.47	7.3			10.00	4.9	7.23	19.5	
M312	0.9725	0.001	10	80	30	16.87	13.3	15.55	25.3			13.55	59.3	12.82	76.7	11.62	43.3	10.29	12.0	7.25	37.3	
3AMO3	1	0	10	80	60	16.18	2.3			14.75	9.4	13.87	8.7	12.42	14.2	11.65	7.0	10.12	9.0	7.22	21.5	0.44
M313	0.9725	0.001	10	80	60	16.60	32.7	15.20	56.8			13.71	85.7	12.83	110.7	11.65	61.6	10.26	17.3	7.24	36.6	
M323	0.9725	0.001	20	80	120	16.95	5.6	15.38	16.7	14.48	97.0	13.67	113.0	12.98	188.0	11.36	20.0	10.17	30.0	7.23	34.0	2.85

\*T02 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.

### 6.1.3.1. Interacción lutita-cloruro de magnesio a 22°C

Lutita en contacto con solución 0.0001 M  $MgCl_2$  a 22°C y 30 min expande a esmectita con una monocapa de agua (12.43 Å, Figura 33 A), existe orden estructural, la capa ilítica desaparece, con altos valores de intensidades relativas en las reflexiones registradas.

Cuando el tratamiento se prolonga a 90 min, la solvatación de esmectita es de dos monocapas de agua (14.47 Å, Figura 33 B). La abundancia de magnesio y espaciados desarrollados sugieren que el magnesio se hidrata y orienta en el espacio interlaminar con una y dos monocapas de agua, desplazando a otros iones, modificando la intensidad de la reflexión correspondiente a la capa ilítica hasta casi desaparecer.

Lixiviación final con agua no modifica las reflexiones observadas (12.00 y 14.56 Å), permanece orden estructural, capa ilítica poco abundante (Figura 33 C).

Cuando la concentración de magnesio es incrementada a 0.001 M de  $MgCl_2$ , 22°C a 30 min la esmectita toma una (12.59 Å) y dos (14.34 Å) monocapas de agua, se ordena y la capa ilítica se presenta pero poco abundante (Figura 34 A).

Con tiempo de reacción de 90 min la hidratación de la esmectita es a dos monocapas de agua (14.56 Å) con fases menores de una (12.30 y 13.67 Å) y tres (17.52 Å) monocapas de agua, la capa ilítica permanece constante (Figura 34 B, Tabla 10). Lixiviación final a estas condiciones no alteran las reflexiones registradas (12.34 y 14.48 Å) ni el orden estructural presente, Figura 34 C.

Los datos de la lutita frente a soluciones de magnesio a las diferentes concentraciones a 22°C se asocian a esmectitas hidratadas con una y dos monocapas de agua, capa ilítica poco abundante y orden estructural durante las interacciones.

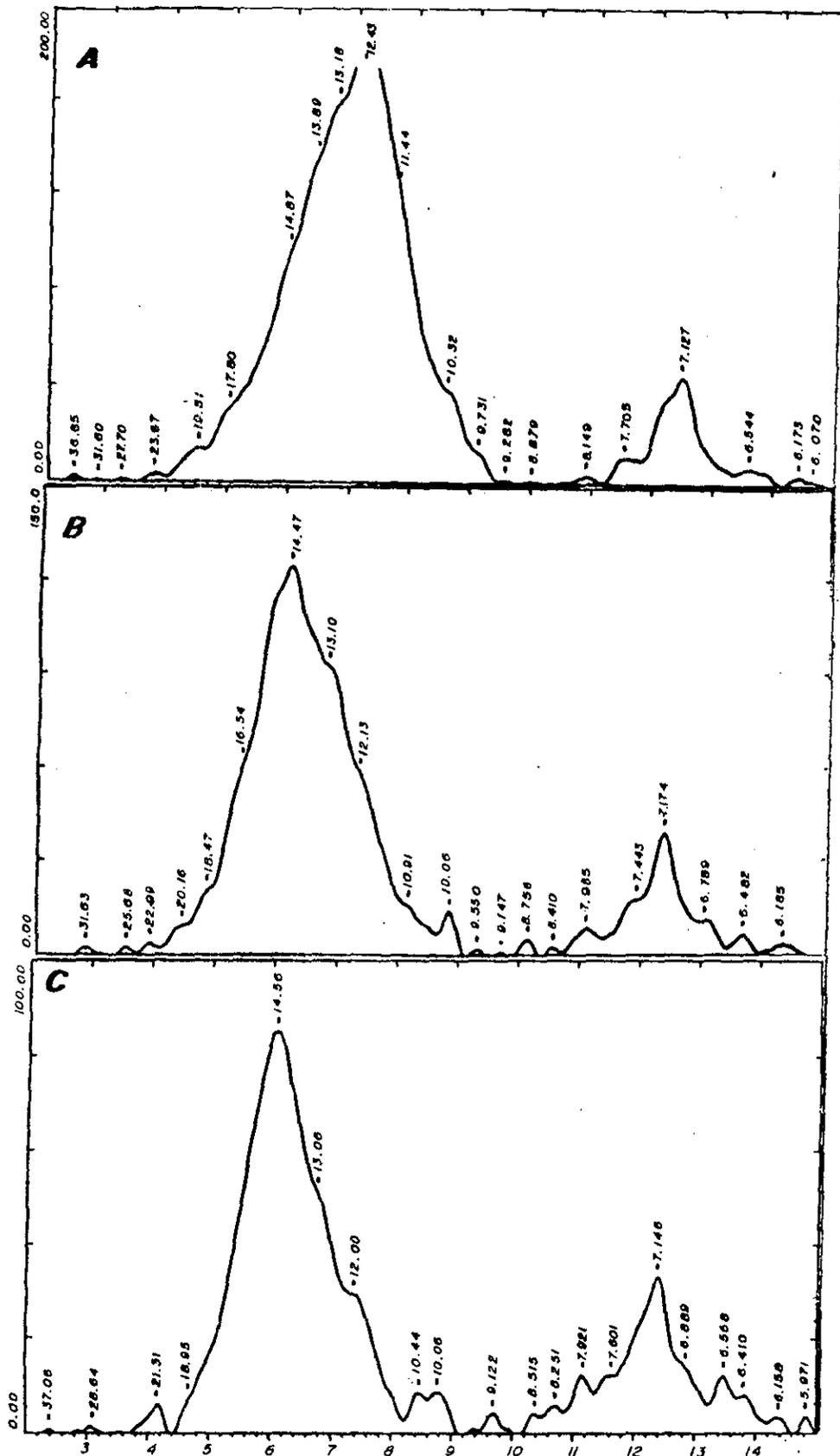


Figura 33. Registros de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M MgCl<sub>2</sub> a 22°C. A) a 30 min, B) a 90 min y C) lixiviación final con agua (Tabla 9).

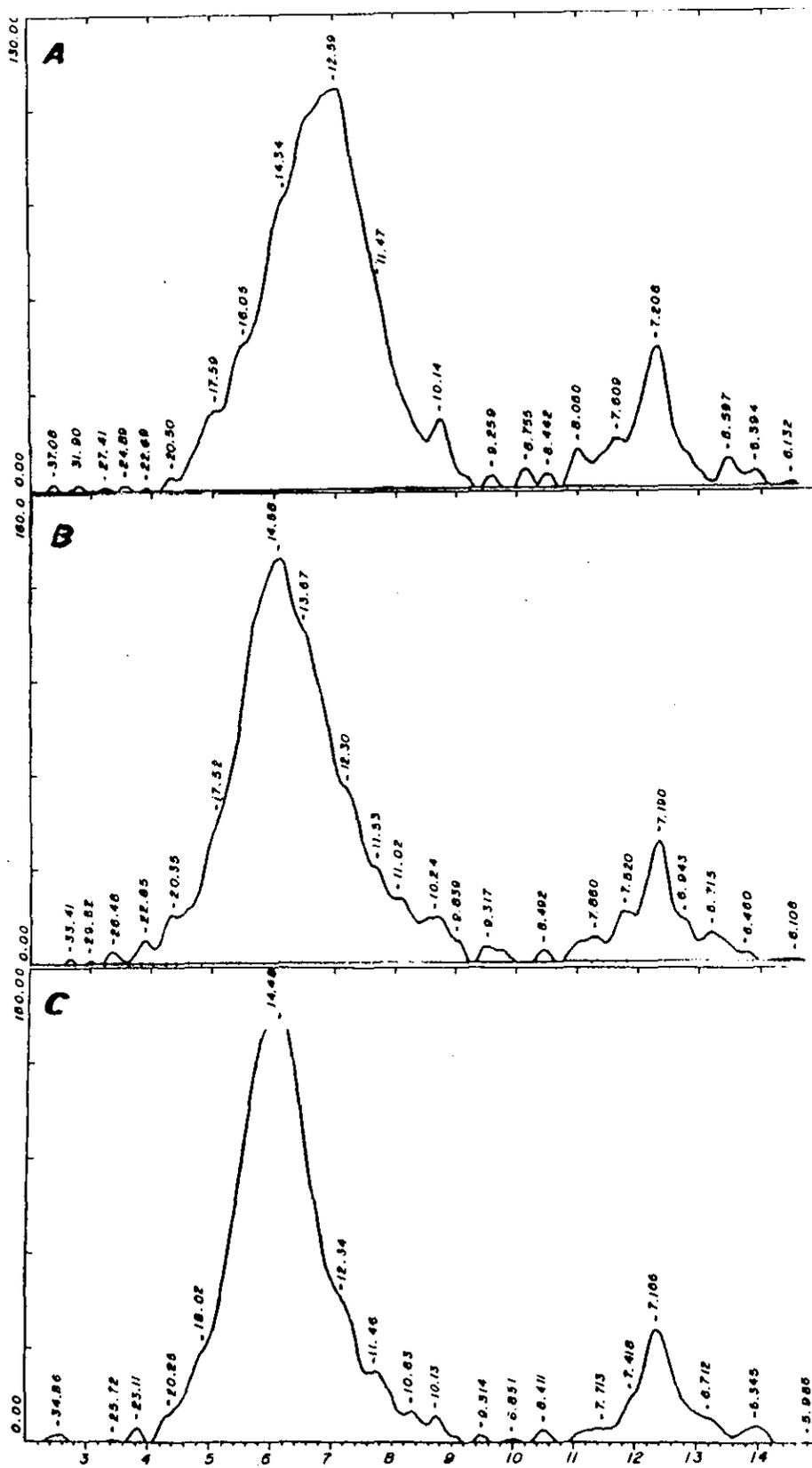


Figura 34. Registros de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.001M MgCl<sub>2</sub> a 22°C. A) a 30 min, B) a 90 min y C) lixiviación final con agua (Tabla 10).

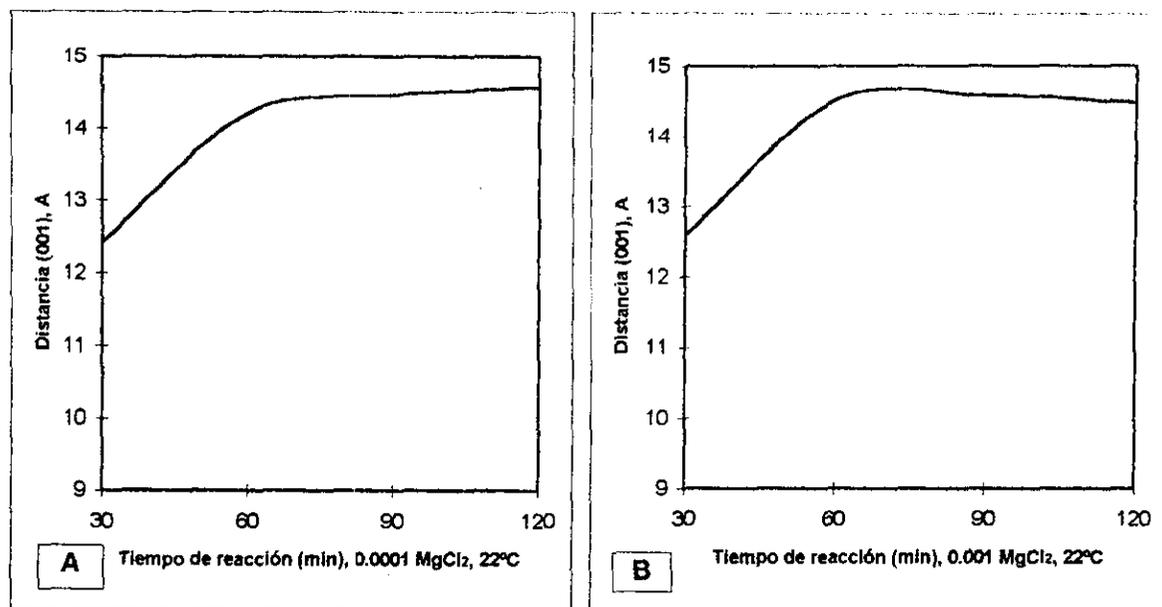


Figura 35. Gráficas en las que se muestra la variación del espaciado (001) en Å, contra el tiempo de reacción a 22°C, los últimos 30 minutos corresponden a lixiviación. A) a una concentración 0.0001M MgCl<sub>2</sub> y B) a una concentración 0.001M MgCl<sub>2</sub>.

La gráfica de la Figura 35 A, de 30 a 60 min muestra una tendencia de crecimiento del espaciado interlaminar correspondiente al cambio de una a dos monocapas de agua. Tiempos mayores a 60 min ocasionan espaciado laminar constante a dos monocapas de agua (aproximadamente 14.5 Å), indicando presencia de magnesio. Se tiene constancia en el espaciado interlaminar ocasionado por la permanencia de cationes y agua interlaminar.

Incrementos en tiempos de reacción para concentración 0.001 M MgCl<sub>2</sub> presentan aumentos sucesivos en el espaciado interlaminar similares a los mostrados por concentraciones menores.

Los datos muestran que lutitas frente a soluciones de MgCl<sub>2</sub> y 22°C se hidratan de una a dos monocapas de agua interlaminar sin asociación de ilita discreta y orden estructural.

### 6.1.3.2. Interacción lutita-cloruro de magnesio a 80°C

Lutita en contacto con solución 0.0001 M de  $MgCl_2$  y 30 min, la esmectita se expande a una monocapa de agua en el espacio interlaminar (13.12 Å) con diferente acomodo de catión interlaminar, reflexiones menores de fase de una (12.69 Å), dos (14.10 y 15.38 Å) y tres (16.84 Å) monocapas de agua se hacen presentes. Iilita discreta se presenta con una distancia interlaminar 10.06 Å permaneciendo el desorden estructural en la arcilla (Figura 36 A).

Continuando el tratamiento a 90 min (Figura 36 B) la fase ílítica predomina (10.05 Å) sobre todas las demás, fases menores de una (12.81 Å) y dos (14.58 Å) monocapas de agua están presentes así como desorden estructural acentuado ( $I_{001} < I_{002}$ , Tabla 10).

Lixiviación final con agua y 30 min permanece desorden estructural en la arcilla, presencia de gran cantidad de ilita discreta (10.03 Å) y aumento relativo de esmectita con dos monocapas de agua (14.40 y 15.42 Å) y la disminución de esmectita con una monocapa de agua (Figura 36 C).

La formación de ilita discreta parece ocurrir en los primeros contactos entre el fluido y la esmectita pasando a ser más abundante en la medida que avanza la reacción u ocurre la hidratación final, Figura 36.

La prolongación en tiempos de reacción no tiene mayor influencia en el comportamiento detectado en la lutita a tiempos menores, presentando reflexiones similares.

A 80°C dada como la temperatura in situ de la lutita, débiles concentraciones de magnesio favorecen el desorden estructural de la esmectita, la formación de ilita discreta o esmectita anhidra y disminución de abundancia de las formas solvatadas de esmectita.

Cuando la reacción se efectúa a 80°C y 0.001 M  $MgCl_2$  con 30 min la fase predominante es la esmectita con una monocapa de agua (12.82 Å, Figura 37 A), con orden estructural y presencia de capa ílítica.

Con 60 min sigue manteniendo la hidratación preferencial a una monocapa de agua e igual reflexión (12.83 Å, Figura 37 B). Tiempos de reacción de 120 min muestran esmectita con una monocapa de agua, situación que se mantiene durante todo el proceso.

A 80°C para concentraciones bajas con tiempos de reacción prolongados se favorece la formación de ilita discreta y tendencia hacia deshidratación de lutita, en cambio a mayores concentraciones se forman hidrataciones de una monocapa de agua y orden estructural. Situación similar a la presentada en los primeros tiempos de reacción a 22°C.

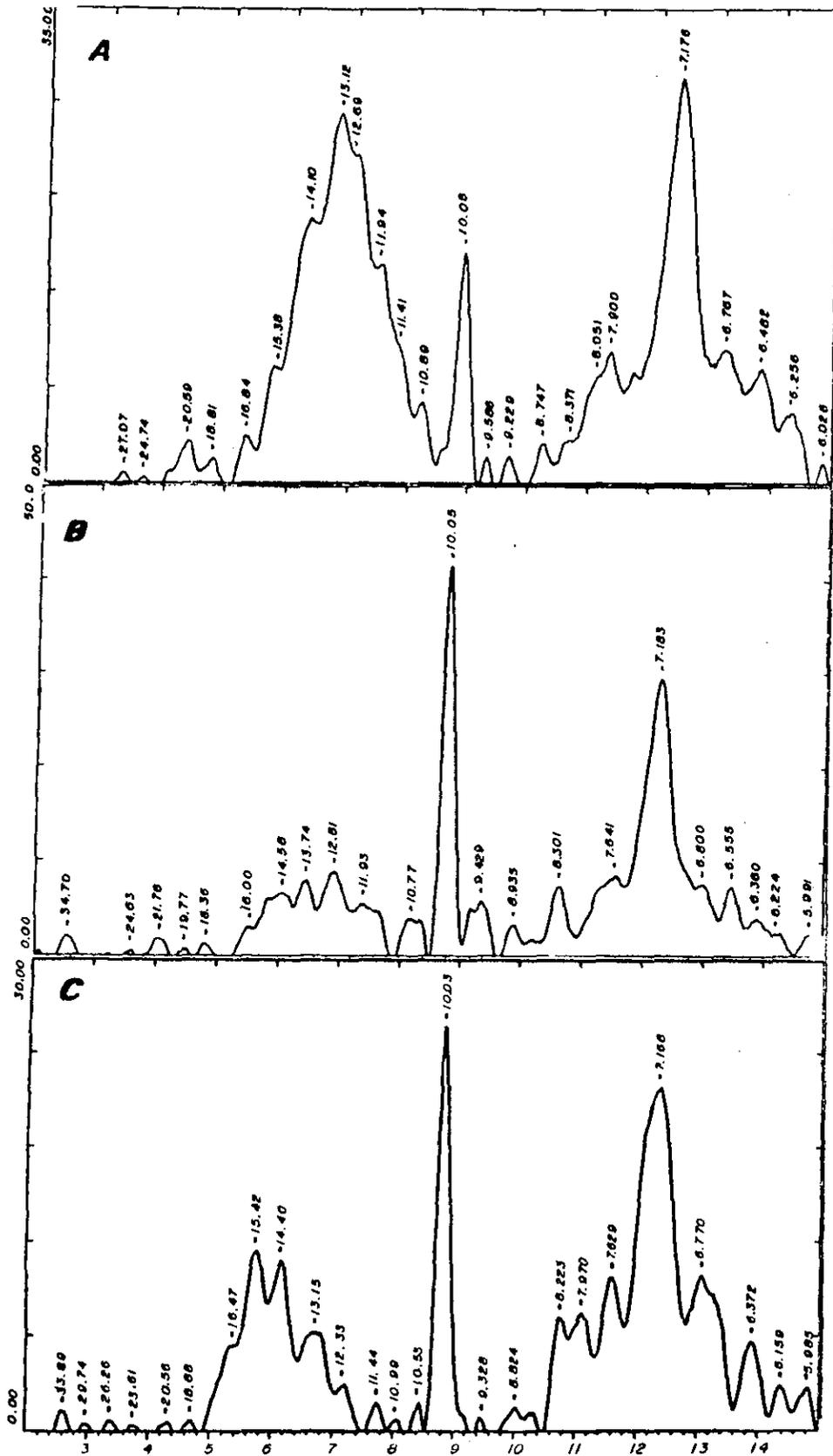


Figura 36. Registros de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.0001M MgCl<sub>2</sub> a 80°C. A) a 30 min, B) a 90 min y C) lixiviación final con agua (Tabla 9).

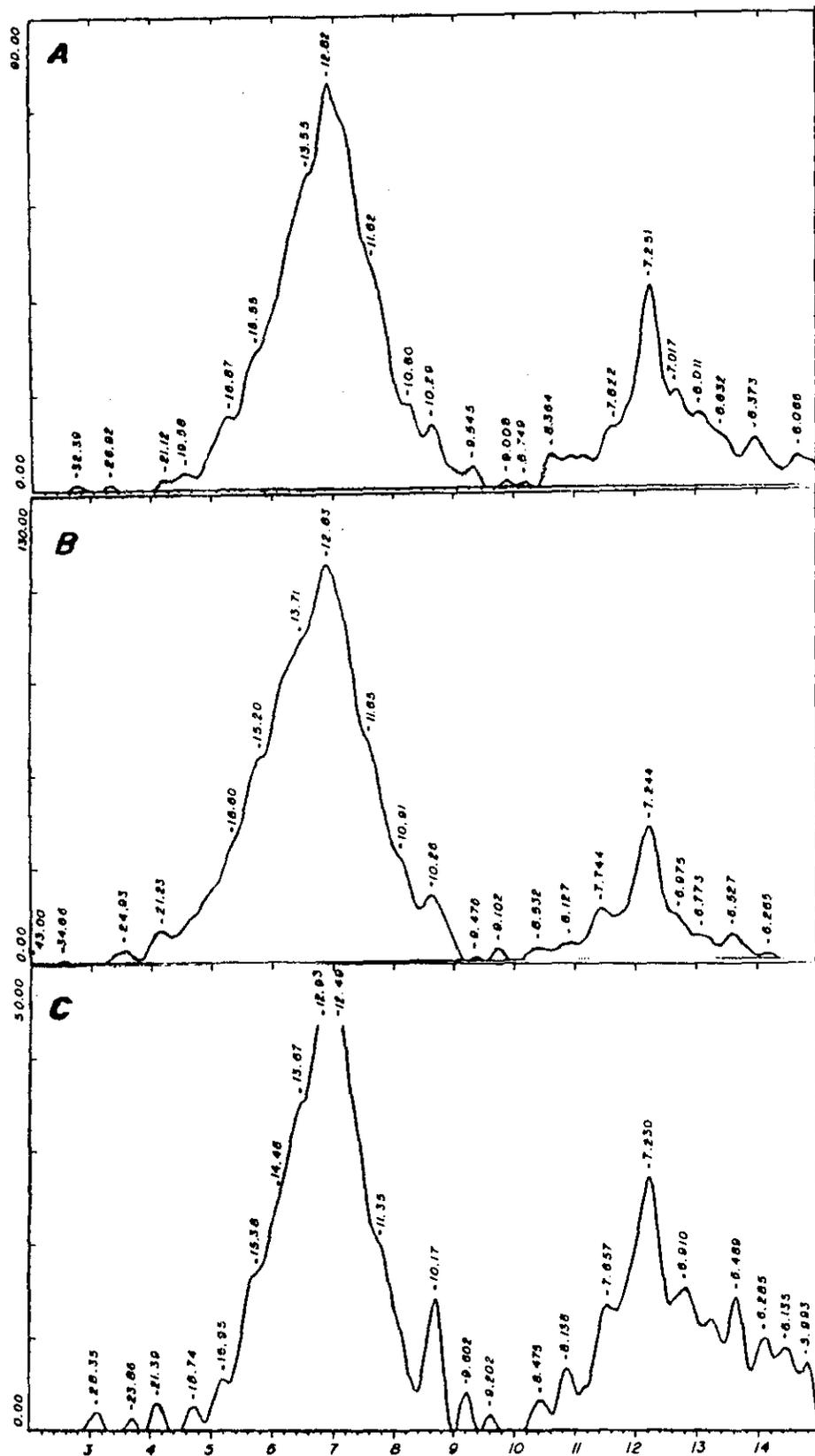


Figura 37. Registros de difracción de rayos X de lutita reaccionada con 0.001M MgCl<sub>2</sub> a 22°C. A) a 30 min, B) a 60 min y C) 120 min (Tabla 10).

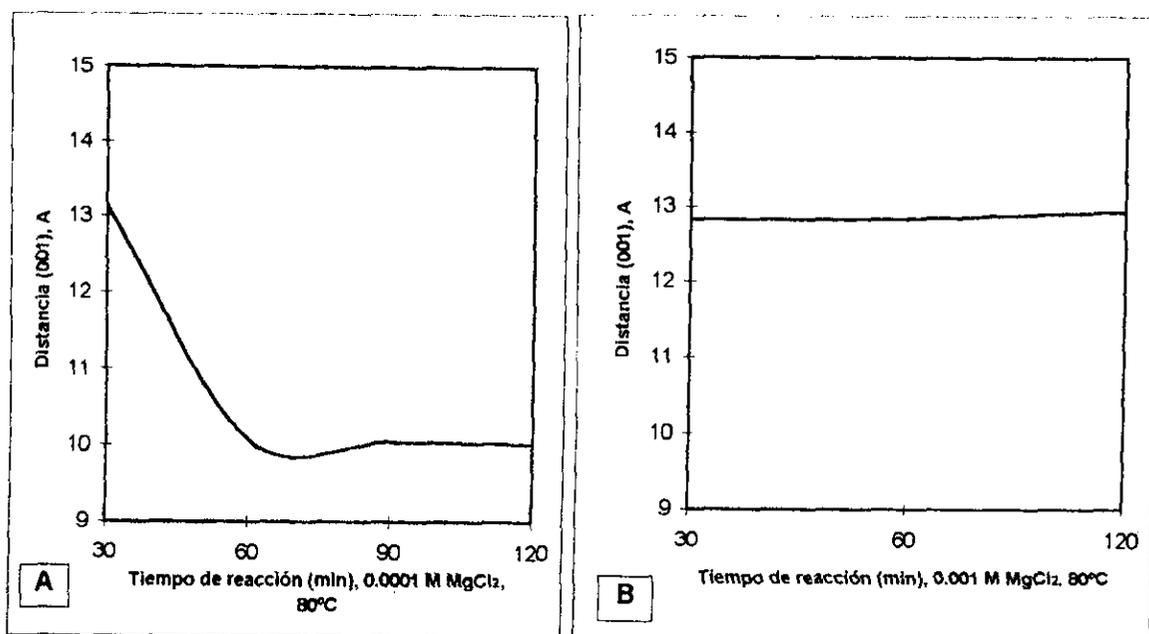


Figura 38. Gráficas en las que se muestra la variación del espaciado (001) en Å, contra el tiempo de reacción 80°C, los últimos 30 minutos corresponden a lixiviación. A) a una concentración 0.0001M MgCl<sub>2</sub> y B) a una concentración 0.001M MgCl<sub>2</sub>.

La gráfica de la Figura 38 A muestra la hidratación inicial a una monocapa de agua para los primeros 30 minutos de interacción, aumentos sucesivos en los tiempos de reacción decrece sustancialmente en el espaciamiento registrado llegando aproximadamente a 10 Å correspondiente a esmectita anhidra o cationes acomodados en huecos ditrigonales, permaneciendo este comportamiento después de lixiviación final con agua.

Bajas concentraciones y temperatura de 80°C son caracterizadas por reacciones de formación de capa ilitica abundante a expensas de la deshidratación de esmectitas solvatadas.

Aumentos en la concentración de la salmuera magnésica presentan desde los primeros contactos con esmectita espaciamientos constantes que indican solvataciones a una monocapa de agua, permaneciendo durante el desarrollo de todas las interacciones presentes.

Una y dos monocapas de agua se asocian a la presencia de magnesio en el espacio interlaminar. Comparando los efectos de baja y alta concentración a 22°C se diría que ambas tienen efectos similares con la tendencia de solvatación mencionada.

En cambio a 80°C comparando los efectos de baja y mayor concentración se diría que la primera tiene una tendencia relativa para la deshidratación presente por la aparición de la capa ilitica como fase dominante mientras que altas concentraciones se presenta la tendencia a solvatación de una y dos monocapa de agua.

#### 6.1.4. Discusiones

Debido a que en los difractogramas se presentan las distancias interlaminares entre el margen de 7.01-7.20 Å pudieran corresponder a caolinita, clorita desordenada o inclusive a reflexión  $d_{002}$  de montmorillonita de 14 Å, pero esta reflexión tienen diferente simetría, altura y ancho medio, cambiando muy escasos los desplazamientos del valor la distancia interlaminar  $\approx 7.1$  Å cuando se llevan las reacciones de adsorción de electrolitos.

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

Reflexiones con una distancia interlaminar de  $\approx 10$  Å corresponden a illita. Sin embargo los difractogramas muestran que la reflexión puede aparecer o 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 ( $\approx 7.14$  Å) era más intensa que la de primer orden (14 Å). Reflexiones de aproximadamente 10 Å se relacionan con material illítico.

Reflexiones con altos valores en  $d_{001}$  se atribuyen a la presencia de materiales interestratificados de illita-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 de estos materiales son poco abundantes.

## 6.2. Adsorción e intercambio de cationes para soluciones de $\text{CaCl}_2$ y $\text{MgCl}_2$

Los datos de adsorción e intercambio de cationes en la lutita se indican en las Tablas 11 a 14. Las Figuras (39-48) 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 7.98 meq Mg/100 g. Cuando la lutita es tratada con agua a 22°C, 30 min. en autoclave, sus contenidos catiónicos se reducen a aproximadamente 25 meq Na/100 g, pero calcio y magnesio casi no sufren variación alguna (Tabla 11 y 12, Figuras 39 y 41).

El tratamiento inicial 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 esmectita con dos monocapas de agua interlamina.

Con solución 0.0001M  $\text{CaCl}_2$ , relación lutita/electrolito de 1/10, a 22°C y 30 min., los cationes adsorbidos  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se reducen ligeramente, pero  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  no sufren variaciones (Figura 39).

Sucesivos tratamientos, que aumentan la concentración del electrolito y el tiempo de contacto, a 22°C ocasionan disminución de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  retenido, el calcio y el potasio siguen sin variación alguna (Tabla 11, Figuras 39 y 40).

Cuando se agregó  $\text{Ca}^{2+}$  por medio de la solución del electrolito, los datos experimentales indican que la lutita retuvo el calcio agregado, la diferencia del calcio retenido y el que salió puede adjudicarse al proceso de lixiviación inicial (Tabla 11).

Reacción de la lutita a concentraciones más altas 0.001 M  $\text{CaCl}_2$  provoca la salida energética de sodio cuyo contenido es reducido en un aproximadamente 70% (Figuras 41 y 42 ). Otros cationes como  $\text{Mg}^{2+}$  son adsorbidos ligeramente en comparación a concentraciones más bajas, mientras que el  $\text{K}^+$  permanece constante a lo largo del proceso.

A 80°C, 30 min. y concentración 0.0001M de  $\text{CaCl}_2$  (Tabla 11) se provoca la salida del  $\text{Na}^+$  en aproximadamente 50%, el  $\text{K}^+$  permanece y el  $\text{Ca}^{2+}$  igual que a 22°C es adsorbido (Figura 39 y 40). Solo lixiviación inicial remueve este catión,  $\text{Mg}^{2+}$  sufre remoción pequeña. Incrementos en los tiempos de reacción disminuyen la remoción de sodio (54% Figura 43). Otros cationes como  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  no sufren variaciones con el aumento de concentración.

Cuando la concentración aumenta (Tabla 12, Figuras 41 y 42) a 0.001M de cloruro de calcio y 22°C, la remoción de sodio alcanza el 75%, cuando los tiempos de reacción son incrementados. El  $\text{K}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  no sufren variaciones con el aumento de concentración.

A 80°C la esmectita retiene al  $\text{Ca}^{2+}$  hasta un nivel de aproximadamente 36.62 meq/100 g de lutita, reteniendo entonces el 97% de calcio agregado (Tabla 12). Cabe mencionar que el calcio no adsorbido es debido a las lixiviaciones inicial y final en la lutita, de manera análoga incrementos en los tiempos de reacción a 80°C se obtienen datos similares a los antes comentados.

Aumentos en tiempos de reacción para ambas concentraciones muestran salida de sodio de aproximadamente 43% debido a la lixiviación inicial. Interacción inicial con solución a 60 minutos y diferentes contracciones remueve pequeñas cantidades de sodio, pero a 120 minutos existe diferencias en el intercambio de sodio para las concentraciones utilizada, tratamiento final con agua sigue manteniendo el sodio retenido (Figura 43, Tabla 11 y 12).

Aumentos de concentración disminuye la cantidad de sodio retenido (37.3%), mientras que los cationes de potasio y magnesio no sufren modificación, con el tratamiento para ambas concentraciones y el calcio se retiene.

La lutita tratada a 22 y 80°C, para ambas concentraciones (Tablas 11 y 12) retiene iguales valores de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , intercambiables confirmando el desplazamiento de concentraciones importantes de sodio cuando la concentración es mayor, sin afectar prácticamente a los otros cationes.

Tabla 11. Adsorción de cationes para solución de CaCl<sub>2</sub> (0.0001M)\*

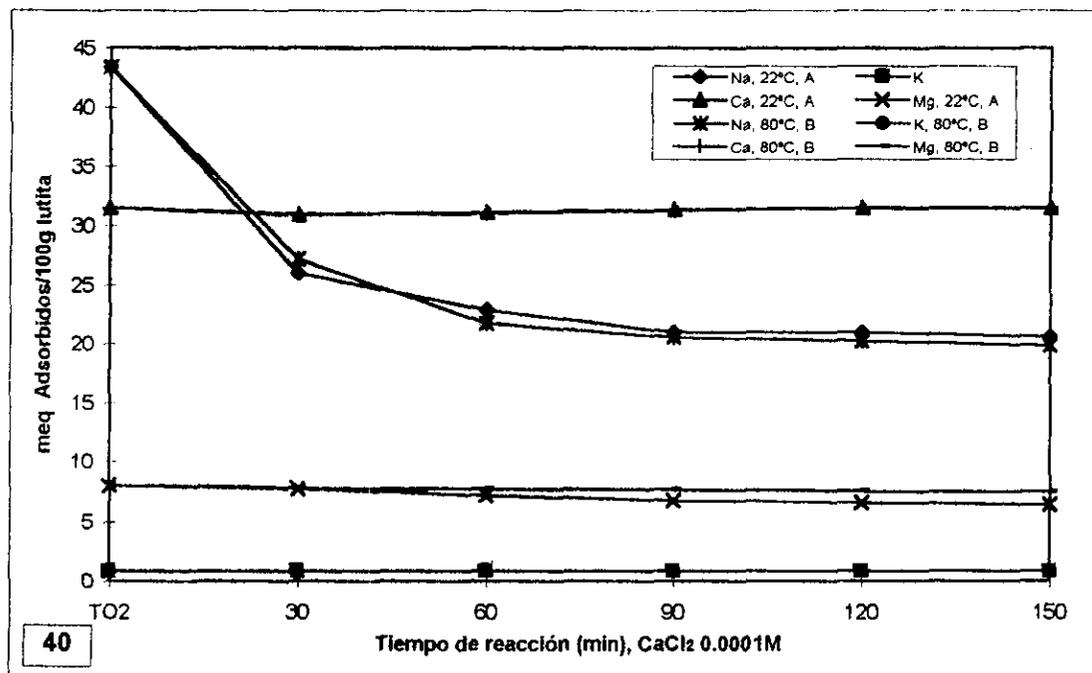
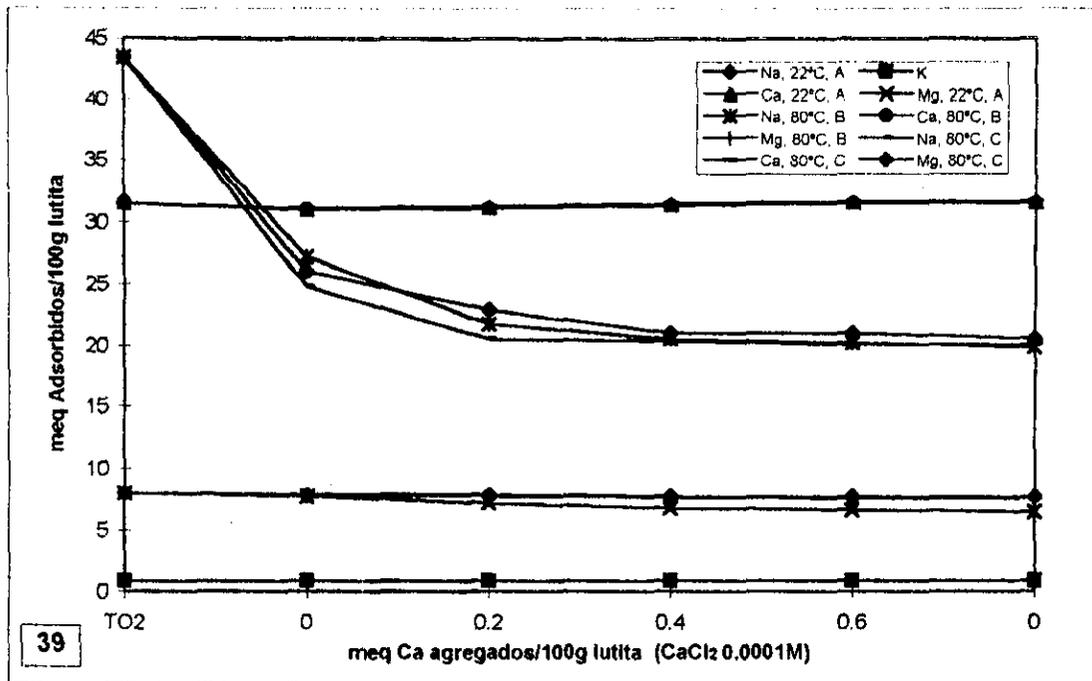
Serie	Muestra	a	M	T	t	Ca agreg	Na ads	K ads	Ca ads	Mg ads
	TO2						43.45	0.85	31.54	7.98
<b>A</b>	2ACO1	1	0	22	30	0	26.03	0.85	30.96	7.74
	C211	0.9918	0.0001	22	30	0.2	22.87	0.85	31.16	7.21
	C221	0.9918	0.0001	22	60	0.2	21.00	0.85	31.36	6.76
	C231	0.9918	0.0001	22	90	0.2	20.98	0.85	31.55	6.61
	C241	1	0	22	30	0	20.59	0.85	31.54	6.45
<b>B</b>	2ACO2	1	0	80	30	0	27.22	0.85	31.01	7.79
	C212	0.9906	0.0001	80	30	0.2	21.72	0.85	31.11	7.75
	C222	0.9906	0.0001	80	60	0.2	20.54	0.85	31.31	7.66
	C232	0.9906	0.0001	80	90	0.2	20.24	0.85	31.51	7.58
	C242	1	0	80	30	0	19.85	0.85	31.49	7.54
<b>C</b>	2CO3	1	0	80	60	0	24.79	0.85	31.15	7.84
	C213	0.9906	0.0001	80	60	0.2	20.56	0.85	31.28	7.81
	C223	0.9906	0.0001	80	120	0.2	20.35	0.85	31.48	7.74
	C233	0.9906	0.0001	80	180	0.2	20.05	0.85	31.66	7.69
	C243	1	0	80	60	0	20.05	0.85	31.65	7.66

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

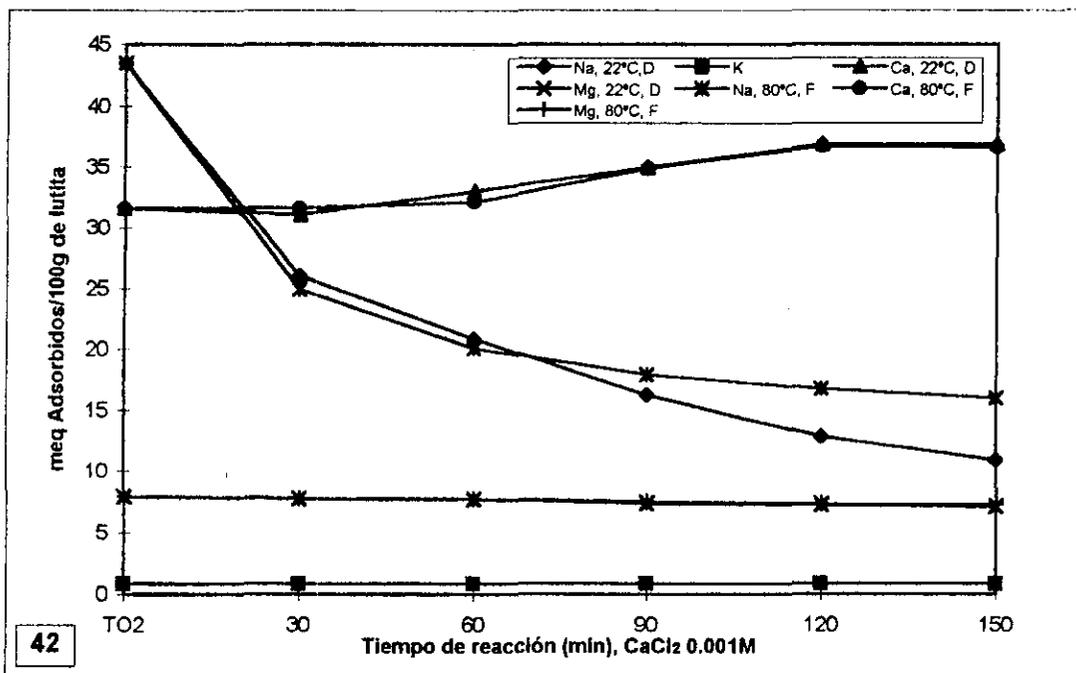
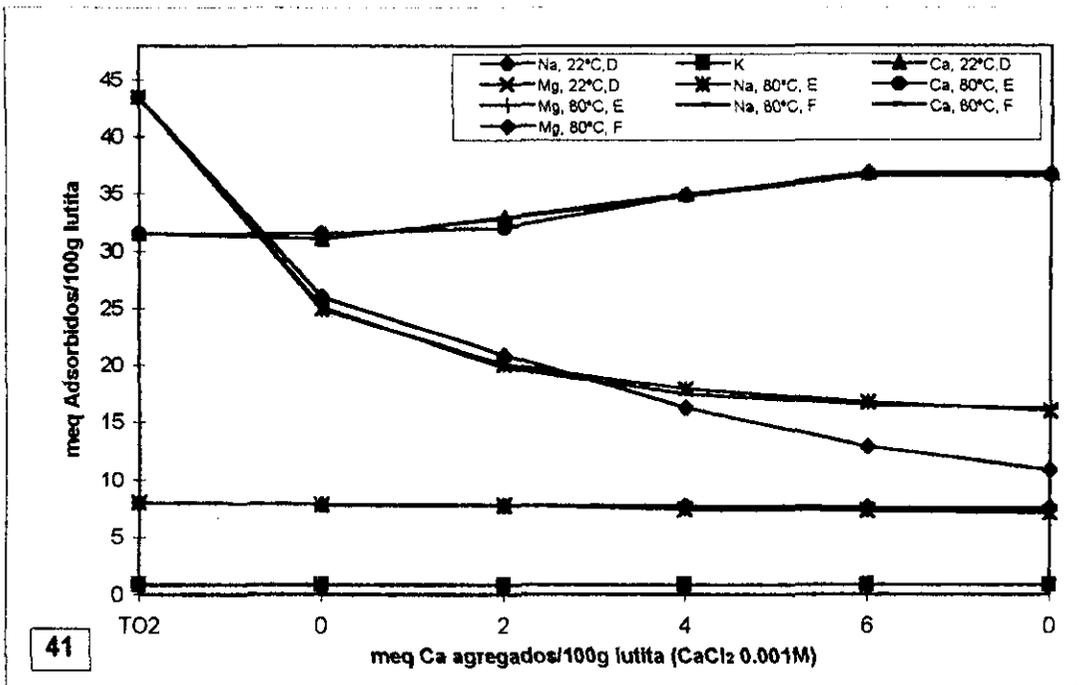
Tabla 12. Adsorción de cationes para solución de CaCl<sub>2</sub> (0.001M)\*

Serie	Muestra	a	M	T	t	Ca agreg	Na ads	K ads	Ca ads	Mg ads
	TO2						43.45	0.85	31.54	7.98
E	3ACO1	0	0	22	30	0	26.03	0.85	31.05	7.82
	C311	0.9754	0.001	22	30	2	20.89	0.85	32.99	7.74
	C321	0.9754	0.001	22	60	2	16.24	0.85	34.95	7.43
	C331	0.9754	0.001	22	90	2	12.88	0.85	36.86	7.31
	C341	1	0	22	30	0	10.89	0.85	36.86	7.16
D	3ACO2	1	0	80	30	0	24.91	0.85	31.54	7.82
	C312	0.9725	0.001	80	30	2	20.07	0.85	32.09	7.76
	C322	0.9725	0.001	80	60	2	17.93	0.85	34.84	7.54
	C332	0.9725	0.001	80	90	2	16.74	0.85	36.75	7.39
	C342	1	0	80	30	0	15.98	0.85	36.64	7.33
F	3ACO3	1	0	80	60	0	25.12	0.85	31.09	7.82
	C313	0.9725	0.001	80	60	2	19.77	0.85	32.87	7.75
	C323	0.9725	0.001	80	120	2	17.45	0.85	34.75	7.69
	C333	0.9725	0.001	80	180	2	16.49	0.85	36.62	7.59
	C343	1	0	80	60	0	16.21	0.85	36.51	7.55

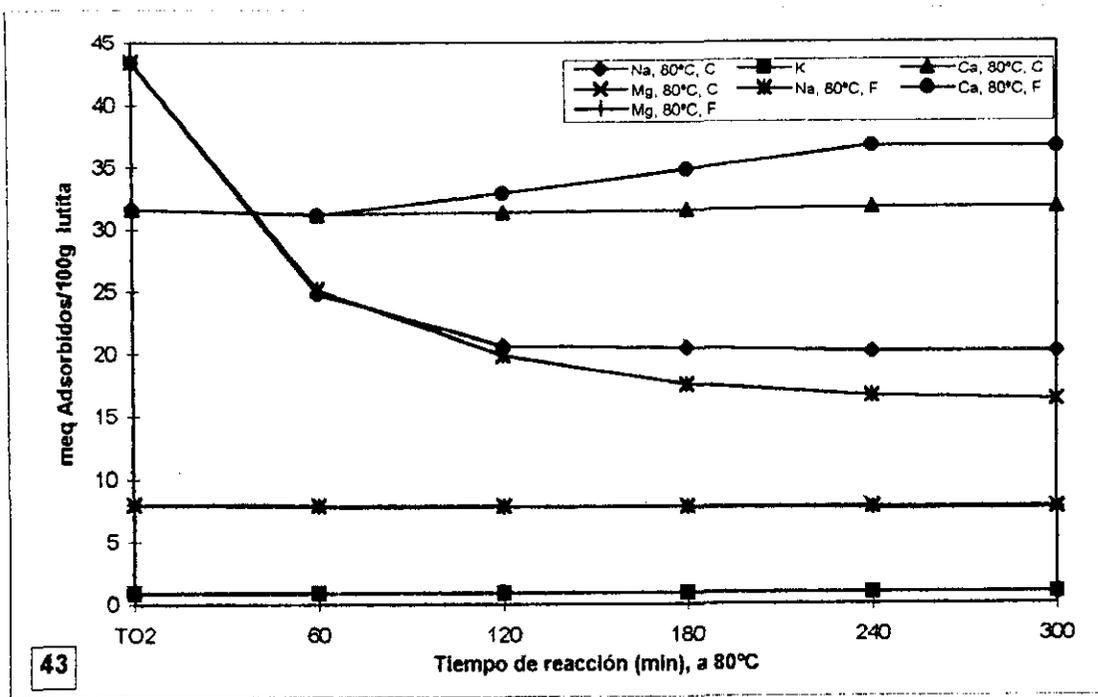
\*a, actividad de la solución; T, temperatura, °C; t, tiempo, min; M, molaridad, mol/l; cationes adsorbidos meq /100g lutita.



Figuras 39-40. Representación gráfica de adsorción de cationes para soluciones de CaCl<sub>2</sub> con la lutita (0.0001M). En las gráficas se indican las condiciones empleadas en la interacción, T02 lutita sin tratamiento, los primero y los últimos 30 minutos corresponden a la lixiviación, Figura 40.



Figuras 41-42. Representación gráfica de adsorción de cationes para soluciones de CaCl<sub>2</sub> con la lutita (0.001M). En las gráficas se indican las condiciones empleadas en la interacción, T02 lutita sin tratamiento, los primero y los últimos 30 minutos corresponden a la lixiviación, Figura 42.



Figuras 43. Representación gráfica de adsorción de cationes para soluciones de  $\text{CaCl}_2$  con la lutita en la que se observa la influencia del tiempo y la concentra. T02 lutita sin tratamiento, los primero y los últimos 60 minutos corresponden a la lixiviación.

La lutita (Tabla 13, Figura 44 y 45) tratada a 22°C, 30 min con solución de MgCl<sub>2</sub> (0.0001M) retiene aproximadamente el 41% de Na<sup>+</sup>, tratamientos sucesivos baja la retención. A concentraciones mayores (0.001 M, Tabla 14, Figura 46) ocasiona remoción similares de Na<sup>+</sup> en la lutita, que a baja concentración.

El magnesio que se agregó con la solución 0.0001 M de MgCl<sub>2</sub> 22°C los datos experimentales (Figura 44 ) indican que la lutita no retuvo casi nada del magnesio agregado sino más bien perdió el 14% del que inicialmente se tenía ( Tabla 13). Otros cationes K<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> (Figura 44) no sufren variación considerable en el intercambio.

Caso contrario se observa a 22°C y concentración 0.001 M MgCl<sub>2</sub> (Figura 46) donde la lutita retiene el 95% de la cantidad agregada de Mg<sup>2+</sup>, más lo que inicialmente se tenía. Para el potasio y calcio el comportamiento es similar al presentado a concentraciones bajas (Figura 46, Tabla 14).

Cuando la temperatura se incrementa a 80°C y la concentración del electrolito es 0.0001M la remoción es semejante a la ocurrida a 22°C e igual concentración (Figura 44). Otros cationes potasio y magnesio son igualmente retenidos como cuando ocurre a temperatura menor (Figura 44, Tabla 13).

Así el incremento de temperatura es un factor que determina la retención de cationes iniciales y la adsorción de la cantidad agregada de magnesio (≈ 48%, Figura 44 y 46).

A una concentración 0.001 M y 80°C aumenta el Na<sup>+</sup> retenido en la lutita, los cationes potasio y calcio no sufren variación en tanto que el Mg<sup>2+</sup> representa el 93% del agregado, solo en la lixiviación final se detecta remoción de dicho catión (Figura 47, Tabla 14).

El incremento del tiempo no es un factor determinante en la adsorción de los Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> como lo muestran los gráficas (Figura 44, 46 y 48), al reaccionar la lutita con cloruro de magnesio para ambas concentraciones.

La interacción de iones divalentes con la lutita en términos del intercambio que se realiza se caracteriza por la salida de iones sodio principalmente y la retención de los iones divalentes.

Tabla 13. Adsorción de cationes para solución de MgCl<sub>2</sub> (0.0001M)\*

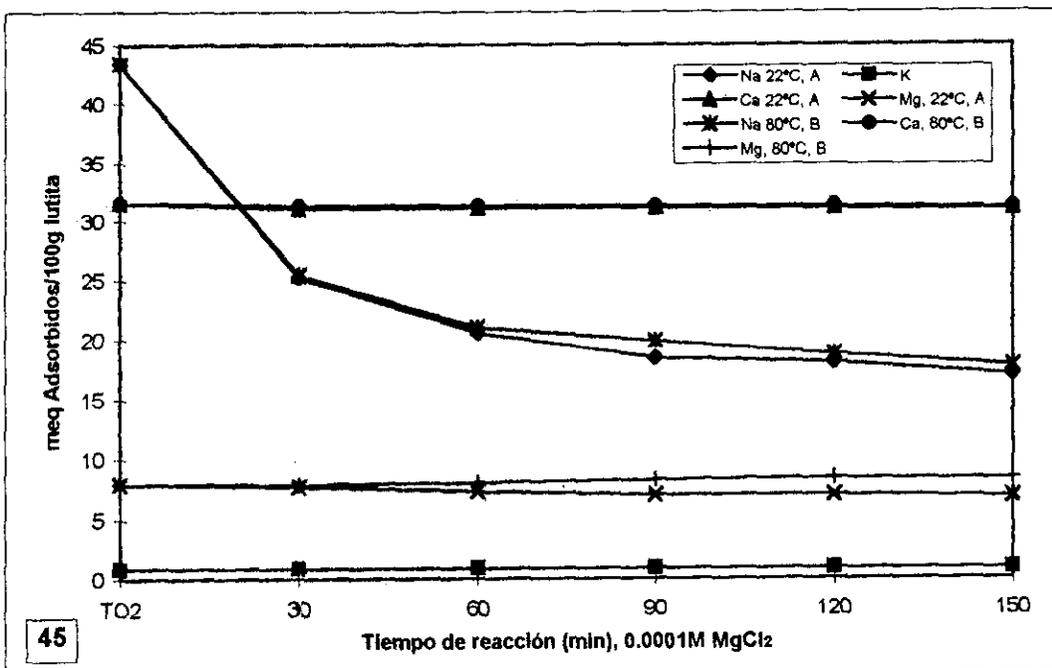
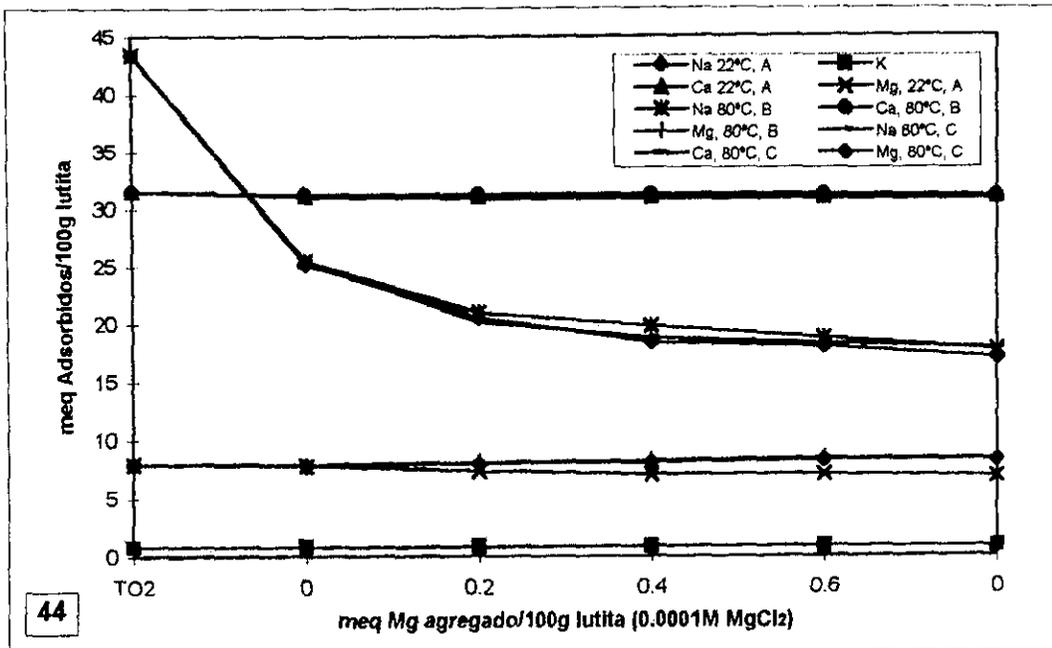
Serie	Muestra	a	M	T	t	Mg agre	Na ads	K ads	Ca ads	Mg ads
	TO2						43.45	0.85	31.54	7.98
A	2AMO1	1	0	22	30	0	25.21	0.85	31.02	7.77
	M211	0.9918	0.0001	22	30	0.2	20.52	0.85	31.02	7.32
	M221	0.9918	0.0001	22	60	0.2	18.39	0.85	31.02	7.01
	M231	0.9918	0.0001	22	90	0.2	18.05	0.85	31.01	6.99
	M241	1	0	22	30	0	17.03	0.85	30.99	6.84
B	2AMO2	1	0	80	30	0	25.45	0.85	31.24	7.87
	M212	0.9906	0.0001	80	30	0.2	20.95	0.85	31.24	8.04
	M222	0.9906	0.0001	80	60	0.2	19.82	0.85	31.24	8.22
	M232	0.9906	0.0001	80	90	0.2	18.72	0.85	31.24	8.42
	M242	1	0	80	30	0	17.77	0.85	31.09	8.34
C	2AMO3	1	0	80	60	0	25.45	0.85	31.03	7.82
	M213	0.9906	0.0001	80	60	0.2	20.15	0.85	30.92	7.96
	M223	0.9906	0.0001	80	120	0.2	18.78	0.85	30.85	8.05
	M233	0.9906	0.0001	80	180	0.2	18.31	0.85	30.82	8.23
	M243	1	0	80	60	0	17.91	0.85	30.77	8.21

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

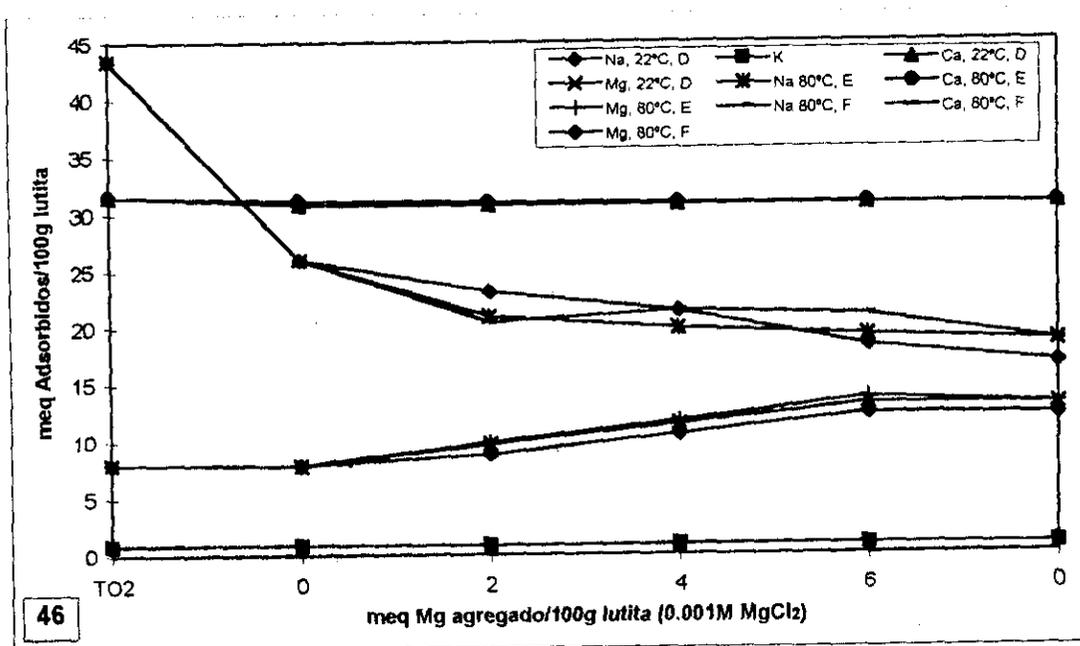
Tabla 14. Adsorción de cationes para solución de MgCl<sub>2</sub> (0.001M)\*

Serie	Muestra	a	M	T	t	Mg agre	Na ads	K ads	Ca ads	Mg ads
	TO2						43.45	0.85	31.54	7.98
D	3AMO1	1	0	22	30	0	26.03	0.85	30.84	7.79
	M311	0.9754	0.001	22	30	2	23.16	0.85	30.79	9.69
	M321	0.9754	0.001	22	60	2	21.38	0.85	30.79	11.43
	M331	0.9754	0.001	22	90	2	18.32	0.85	30.79	13.19
	M341	1	0	22	30	0	18.74	0.85	30.79	13.03
E	3AMO2	1	0	80	30	0	26.03	0.85	31.15	7.87
	M312	0.9725	0.001	80	30	2	20.94	0.85	30.99	9.84
	M322	0.9725	0.001	80	60	2	19.9	0.85	30.93	11.72
	M332	0.9725	0.001	80	90	2	19.23	0.85	30.85	13.66
	M342	1	0	80	30	0	18.65	0.85	30.79	13.1
F	3AMO3	1	0	80	60	0	26.03	0.85	31.15	7.87
	M313	0.9725	0.001	80	60	2	20.47	0.85	31.05	8.79
	M323	0.9725	0.001	80	120	2	21.45	0.85	30.96	10.56
	M333	0.9725	0.001	80	180	2	21.01	0.85	30.81	12.32
	M343	1	0	80	60	0	18.66	0.85	30.71	12.18

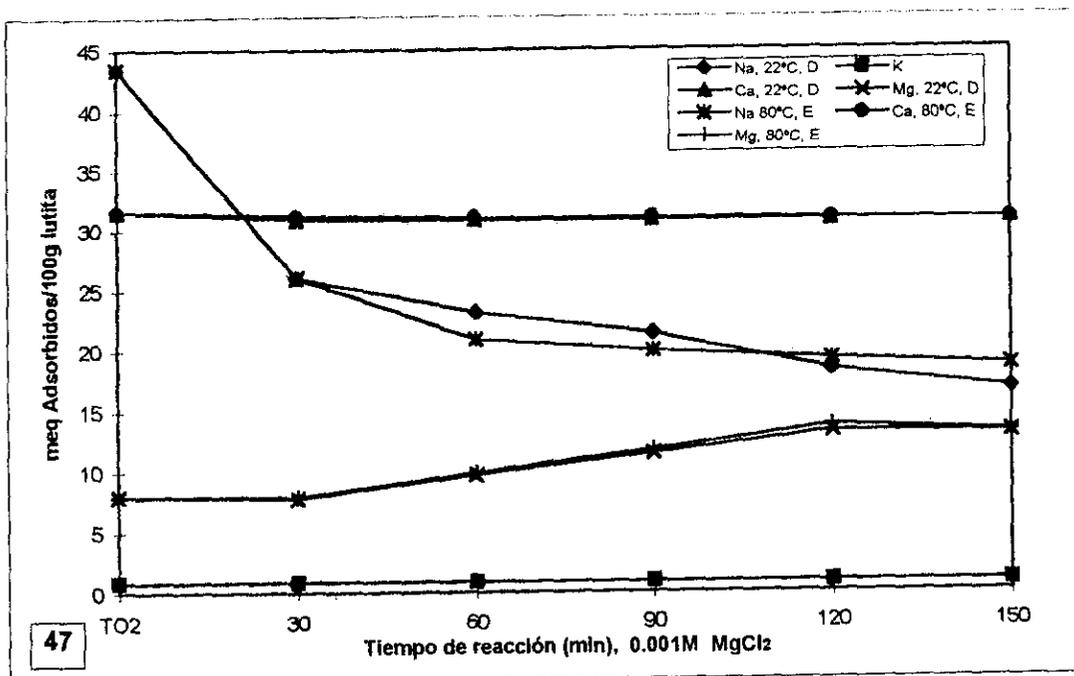
\*a, actividad de la solución; T, temperatura, °C; t, tiempo, min; M, molaridad, mol/l; cationes adsorbidos meq/100g lutita.



Figuras 44-45. Representación gráfica de adsorción de cationes para soluciones de MgCl<sub>2</sub> con la lutita (0.0001M). En las gráficas se indican las condiciones empleadas en la interacción, T02 lutita sin tratamiento, los primero y los últimos 30 minutos corresponden a la lixiviación, Figura 45.

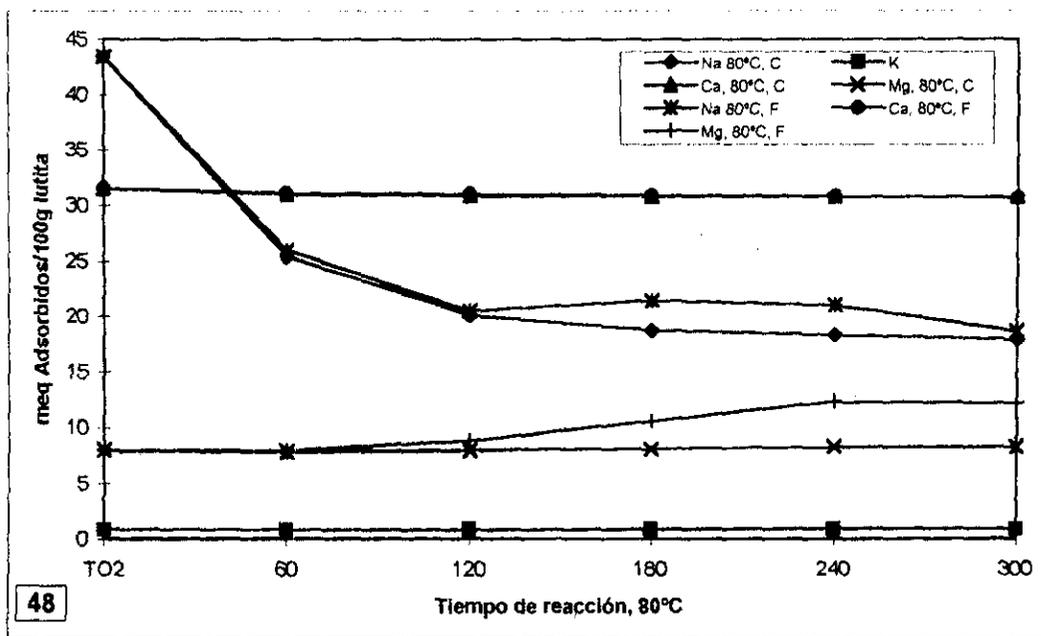


46



47

Figuras 46-47. Representación gráfica de adsorción de cationes para soluciones de MgCl<sub>2</sub> con la lutita (0.001M). En las gráficas se indican las condiciones empleadas en la interacción, T02 lutita sin tratamiento, los primeros y los últimos 30 minutos corresponden a la lixiviación, Figura 47.



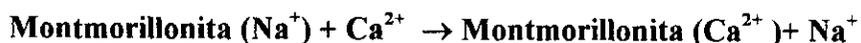
Figuras 48. Representación gráfica de adsorción de cationes para soluciones de  $MgCl_2$  con la lutita en la que se observa la influencia del tiempo y la concentra. T02 lutita sin tratamiento, los primero y los últimos 60 minutos corresponden a la lixiviación.

## VII. CONCLUSIONES

Las soluciones utilizadas de cloruro de calcio (0.0001 y 0.001 M), muestran que el  $\text{Ca}^{2+}$  tiende a solvatarse preferentemente en el espacio interlaminares con una (12.5 Å) y dos monocapas de agua (14.3 Å), tanto a bajas como altas concentraciones manteniendo orden estructural y baja presencia de la capa ilítica a temperatura ambiente.

La lutita adsorbe la totalidad de  $\text{Ca}^{2+}$  añadido y solo varía su cantidad en pequeñas proporciones durante las lixiviaciones inicial y final.

La relación de intercambio catiónico queda definida como:



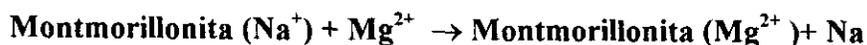
ello concuerda con los datos reportados experimentales,<sup>44</sup> para este modelo según la serie de adsorción catiónica donde el  $\text{Ca}^{2+}$  tiene mayor capacidad para ser adsorbido que el sodio.

A 80°C, que representa la temperatura in situ de la lutita, y a 22°C, la reacción de intercambio y solvatación de  $\text{Ca}^{2+}$  es similar aunque el calcio se intercambia con sodio en menores cantidades a esta última temperatura. A concentraciones bajas y temperatura de 80°C, el intercambio catiónico de  $\text{Na}^+$  es menor, generando espaciamientos de  $\approx 12.5$  Å, permanece el 59% del sodio inicial, desorden estructural y capa ilítica (10.07 Å) como reflexión principal, similar al observado en la lutita sin tratamiento (Figura 20), pero siendo más abundante. Esto indica salida del agua de la lutita y en consecuencia variación en las propiedades reológicas de solución y lutita al haber expulsión de agua el material tiende a contraerse en 18%, por lo que la estabilización de la lutita no se logra.

Aumentos en la concentración  $\text{CaCl}_2$  proporciona un desorden estructural en la interacción final lutita-solución-agua, la reflexión principal en 13.93 Å y la capa ilítica (10.17 Å) caracterizan esta interacción. Aumentos sucesivos de calcio provocan que la reacción de intercambio sea más enérgica para el ion  $\text{Na}^+$  que iguales condiciones pero menor concentración.

Como en el caso anterior no se logra la estabilización en la lutita. La compensación de salida de agua debido a la formación de la capa ilítica está relacionada con el aumento en la hidratación de la esmectita con distancia interlaminares de 13.92 Å. En cuanto a las propiedades reológicas estas se ven afectadas por la salida de mayor cantidad de iones de la lutita hacia la solución.

Cuando la lutita interacciona con soluciones de  $\text{MgCl}_2$  la hidratación de esmectita presenta reflexiones preferenciales de una monocapa de agua. En todas las condiciones el  $\text{Mg}^{2+}$  ocasiona salida de sodio lo cual puede representarse con el siguiente modelo:



Se observa que a 22° y tiempos prolongados aparece la reflexión que indica dos monocapas de agua. A esta misma temperatura pero diferente concentración se provocan cambios en el intercambio catiónico, así a concentraciones altas de  $\text{Mg}^{2+}$  el intercambio es más acentuado para el  $\text{Na}^+$  llegando hacer el 98% removido.

La lixiviación final muestra a 22°C con ambas concentraciones, reflexiones principales de dos monocapas de agua, esto concuerda con la alta cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en la lutita, se observa que estos cationes provocan hidrataciones a dos monocapas de agua.

En el caso de la concentración más baja, donde el sodio está en mayor concentración se puede observar además reflexiones de una monocapa de agua característica de este catión.

A concentraciones bajas y 22°C el ordenamiento de la lutita es predominante en comparación al desorden presentado a 80°C, por lo cual incrementos de temperatura provocan la aparición de reflexión de capa ilítica, con altas intensidades debido a altas cantidades de cationes presentes en el intercambio en la lutita, ocasionando expulsión de agua (reflexiones a una monocapa de agua).

El intercambio observado indica que el sodio siempre es intercambiado en ambas concentraciones a expensas de incorporación de  $\text{Mg}^{2+}$  a baja temperatura con tiempos de reacción prolongados.

A concentración baja y 22°C el intercambio de  $\text{Na}^+$  es menor al observado en concentraciones altas e igual temperatura.

Aumentos de concentración y temperatura provocan hidratación en una monocapa de agua y desaparición de capa ilítica.

Con soluciones de  $\text{Mg}^{2+}$  no se logra la estabilización de la lutita, ya que utilizando bajas concentraciones hay expulsión de agua (deshidratación) de la lutita y formación de capa ilítica, consecuentemente desorden estructural, por esto se contrae la lutita, y se afectan las propiedades reológicas de la solución al aumentar la cantidad de iones presentes.

Aumentos de concentración tienden a efectuar el proceso diferente al haber reflexiones que se ubican en una monocapa de agua con mecanismos de expansión y contracción, debido a entrada y salida de agua y cationes. Por lo cual no se estabiliza la lutita.

La reflexión que corresponde a la una distancia de  $\approx 7 \text{ \AA}$  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 se muestran variación de dicha señal.

En el caso de las reflexiones de altos valores distancia interlaminar en el plano (001) no se consideraron en las interacciones ya que son poco abundantes, pero se relacionan con materiales de illita-esmectita con hidrataciones variables o posibles geles de esmectita.

De las reflexiones registradas en el plano (001) algunas no corresponden a valores reportados de especies de esmectitas hidratadas o cationes solvatados, por lo que se cuantificaron (Tabla 15), otras interacciones que pueden corresponder a diferentes acomodos de los iones y monocapas de agua utilizando la distancia basal y los radios iónicos de iones divalentes.

Tabla 15. Desplazamiento a lo largo del eje c.

montmorillonita + cation + agua	Distancia inteplanar en Å
Montmorillonita + Mg	10.38
montmorillonita + Ca	10.66
montmorillonita + H <sub>2</sub> O	12.25
montmorillonita + H <sub>2</sub> O +Mg	13.03
montmorillonita + H <sub>2</sub> O +Ca	13.31
montmorillonita + 2H <sub>2</sub> O	14.9
montmorillonita + 2H <sub>2</sub> O + Mg	15.68
montmorillonita + 2H <sub>2</sub> O + Ca	15.96
montmorillonita + 3H <sub>2</sub> O	17.55
montmorillonita + 3H <sub>2</sub> O + Ca	18.61
montmorillonita + 3H <sub>2</sub> O + Mg	18.33
montmorillonita + Ca hidratado	19.2
montmorillonita + Mg hidratado	20.4

## VIII. BIBLIOGRAFÍA

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. Pettijhon F.J. Sedimentary rocks. Harper internatinal Edition. 1975.
3. Schroeder P.A. A chemical, XRD, and Al MAS NMR investigation of Miocene Gulf Coast shales with application to understanding illite/smectite crystal-chemistry. Clays and Clay Minerals. Vol. 41. pag. 668-679 1993.
4. Varajao A. and Meunier A. Particle morphological evolution during the conversion of I/S to illite in lower Cretaceous shales from Sergipe-Alagoas basin, Brazil. Clays and Clay Minerals. Vol. 43. pp 14-28, 1995.
5. De Caritat P., Bloch J. and Longstaffe F. Comparison of the mineralogical and chemical composition of 2 shales from the western Canada sedimentary basin and the United States Gulf Coast. Clays and Clay Minerals. Vol. 45. pp. 327-332, 1997.
6. Prost R. Interactions between adsorbed water molecules and the structure of clay minerals: Hydration mechanism of smectites. Memorias International Clay Conference. pp 351-359, 1975
7. Cases J. M. and Bérend I. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , and  $Sr^{2+}$  -exchanged forms. Clays and Clay Minerals. Vol. 45, pp 8-22, 1997.
8. Hsieh Y.P. Effects of relative humidity on the basal expansion of Mg-smectite equilibrated with ethylene glycol at low vapor pressure. Clays and Clay Minerals. Vol. 37. pp 459-463, 1989.
9. Van Olphen H. Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. Journal of Colloid Science. 20. pp 822-837. 1965.
10. Maes A., Peigneur P. and Cremers A. Thermodynamics of transition metal ion exchange in montmorillonite. Memorias de International Clay Conference. pp 319-329. 1975.
11. Sposito G. and Prost R. Structure of water adsorbed on smectites. Chemical Reviews. Vol. 82, No. 6. pp 554-573, 1982.
12. Fripiat J. J., Jelli A. and André J. Thermodynamic properties of adsorbed water molecules and electrical conduction in montmorillonites and silicates. The Journal of Physical Chemistry. Vol. 69, No. 7. pp 2185-2197, 1965.
13. Lagaly G. and Weiss A. The layer charge of smectitic layer silicates. Memorias de International Clay Conference. pp 157-172, 1975.
14. Fu M., Zhang Z. and Low P. Changes in the properties of a montmorillonite-water system during the adsorption and desorption of water: hysteresis. Clays and Clay Minerals. Vol. 38, No.5, pp 485-492, 1990.
15. Bounds G. D. A molecular dynamics study of the structure of water around the ions  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Ni^{++}$  and  $Cl^-$ . Molecular Physics. Vol. 54, No. 6, pp 1335-1355, 1985.
16. Sato T., Watanabe T. and Otsuka R. Effects of layer charge, charge location, and energy charge on expansion properties of dioctahedral smectites. Clays and Clay Minerals. Vol. 40, No. 1, pp 103-113, 1992.

17. Smith D. And Haymet D. A. Structure and dynamics of water and aqueous solutions: The role of flexibility. *J. Chem. Phys.* Vol. 96, No. 11, pp 8450-8459, 1992.
18. Laird A. D. and Shang C. Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals.* Vol. 45, No. 5, pp 681-689, 1997.
19. Mooney R. W. and Keenan A. G. Adsorption of water vapor by montmorillonite. I. Heat of desorption and application of BET theory. *Journal of the American Chemical Society.* Vol. 74, pp 1367-1374, 1952.
20. Burst J. F. Post-digenetic Clay mineral environmental relationships in the Gulf Coast Eocena. *Clays and Clay Minerals,* 6, pp. 325-348, 1959.
21. Chou C. F., Skipper N.T. and Sposito G. Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates. *Langmuir* Vol. 11, pp 2734-2741, 1995.
22. Schoroeder P. A. A chemical, XRD, and ALMAS NMR investigation of Miocene Gulf de Coast shale with application to understanding illite/smectite crystal-chemistry. *Clays and Clay Minerals.* Vol. 41, pp 668-679, 1993.
23. Skipper T. N., Sposito G. and Chang C. Monte carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling cly minerals. 2. Monolayer hydrates. *Clays and Clay Minerals.* Vol. 43, No. 3, pp 294-303, 1995.
24. Skipper T. N., Sposito G. and Chang C. Monte carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling cly minerals. 1. Methodology. *Clays and Clay Minerals.* Vol. 43, No. 3, pp 285-293, 1995.
25. Delville A. and Pellenq R. A monte Carlo (N,V;T) study of the stability of charged interfaces. *J. Chem. Phys.* Vol. 106, No. 17, pp 7275-7285, 1997.
26. Font- Altaba, M. Atlas de Mineralogía. Dalmau y Jover. Madrid. España. 1963.
27. Bailey S.W. Hydrous phyllosilicates. *Mineralogical Society of America.* vol. 19. Madison, Winsconsin. 1968.
28. Freed RI, Pearcor DR. Diagenesis and the formación of authigenic illite-rich I/S crystals in Gulf Coast Shales: TEM study of cly separates. *J. Sed. Petrol.* 62, pp 220-234, 1992.
29. De Siqueira A., Skipper T. N. and Coveney V. P. Computer simulation evidence for enthalpy driven dehydration of smectite clays at elevated pressures and temperatures. *Molecular Physics.* Vol. 92, No. 1, pp 1-6, 1997.
30. Caillere and Henin M.S. *Mineralogie des argiles.* Paris. Masson. 1963.
31. Grim R.E. *Clay mineralogy,* 2d. Edition. Illinois, Chicago. Mc. Graw Hill. 1968.
32. Brindley G.W. and Brow G. *Crystal structures of clay minerals and their X ray identification.* Mineralogical Society. London. 1980.
33. Grim R., Gray R.M. y Bradley W.F. The mica in argillaceous sediments. *American Mineralogist.* 22, 813-829, 1970.
34. Bailey S.W. Review of cation ordering in micas. *Clays and Clay Minerals.* 35, 81-92, 1984.
35. Hoffman U. and Endell K. Rontgenographische und kolloidchemische untersucungen uber ton. *Angewndte Chemic.* 4, 539-547, 1934.
36. Besoain E. *Mineralogía de arcillas de suelos.* Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Costa Rica. 1985.
37. Mering J. L. Smectites in soil components, Vol. 2. *Inorganic Components.* Berlin, Springer. pp. 97-119, 1975.

38. Ross C. S. y Hendricks S. B. Minerals of montmorillonite group. U.S: Geological Survey. pp. 23-47, 1945.
39. Loewenstein W. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*. 39. pp 73-80, 1973.
40. Sato M. and Oiuma K. Interstratified mineral of illite and montmorillonite. *Nature*. pp 179-180, 1965.
41. Blahoslav C. and Machajdik D. Potassium and ammonium treated montmorillonite. I.- Interstratified structures with ethylene glycolan and water. *Clays and Clay Minerals*. Vol. 29. pp 40-46, 1981.
42. Association of Official Chemist. *Official Methods of Analysis of the AOF*. Washington, DC. 1955.
43. Millar C. E. *Fundamentos de la Ciencia del Suelo*. CECSA. México. 1978.
44. Hendrichs S.B. and Nelson R.A: Hydratation mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *American Mineralogist*. Vol. 62, pp 1457-1464, 1940.
45. Jiménez A. *Electrodos modificados con arcillas mexicanas*. Tesis Facultad de Química. México. 1988.
46. Van Olphen H. *An introduction clay colloid chemistry*. John Wiley and Sons. Inc. 1963.
47. Norrish K. Manner of swelling of montmorillonite. *Nature*. Vol. 173. pp 256-257, 1954.
48. Moore D. M. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press. 1989.
49. Nadeau P. H. and Wilson M. J. Interstratified x-ray diffraction characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. *Clays and Clay Minerals* 19. pp 67-76, 1984
50. 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.
51. Welton J. *SEM Petrology Atlas*. The American Association of Petroleum Geologist. Tulsa. USA. 1984.
52. 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.
53. Smart P. and Tovey N. K. *Electron microscopy of soils and sediments: Technique*. Clarendon Press. Oxford. 1982.