

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

“Propiedades de arcillas expansibles: I. Experimental. II. Simulación Molecular”

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA
RAÚL MONSALVO VÁZQUEZ

TUTOR: Dr. LIBERTO DE PABLO GALÁN

AÑO: 2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Por ser un guía en el camino de mi formación, le agradezco a usted Dr. De Pablo su apoyo y confianza hacia mí.

Gran parte de este trabajo se debió a los consejos de muchos profesionales, entre los que recuerdo a gratamente a: Dra. Chávez, maestra Leticia Baños, maestra Mercedes Mejuiro, Dr. Valenzuela y a ti Aure.

Gracias a todos y cada uno de los miembros de mi familia, a mis hermanos y en particular a Kika Vázquez, por sus bendiciones y apoyo, a ti Lalis, que eres una persona especial en mi vida, te amo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca para estudios de doctorado y al Instituto Politécnico Nacional por el permiso para desarrollar el proyecto de posgrado.

El trabajo se realizó en las instalaciones del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

1. INTRODUCCION	1
2. ESTUDIOS PREVIOS EN MINERALES ARCILLOSOS EXPANSIBLES	
2.1 Antecedentes experimentales en montmorillonita-Ca y montmorillonita-K	3
3. OBJETIVOS	
3.1 Objetivo general	8
3.2 Objetivos específicos	8
3.3 Principales aportaciones	8
4. METODOLOGIA	
4.1 Experimental	10
4.2 Simulación	10
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	
5.1 Mineralogía	12
5.2 Morfología de la lutita	14
5.3 Interacción lutita-agua desmineralizada	16
5.4 Interacción lutita-KCl	16
5.5 Interacción lutita-CaCl ₂	17
6. SIMULACIÓN MOLECULAR EN MONTMORILLONITAS-K, -Ca	
6.1 Antecedentes	20
7. MODELO DE SIMULACION	
7.1 Mineral arcilloso usado en la simulación	25
7.2 Celda de simulación	27
7.3 Representación de agua y cationes	28
7.4 Cálculo de la energía	29
7.5 Parametrización de los sitios de interacción	32
7.6 Bases teóricas de la técnica utilizada en la simulación del sistema	34
7.7 Aplicación de la técnica al sistema y cálculo de propiedades	36
8. RESULTADOS DE SIMULACION	
8.1 Simulaciones NVT con una capa de arcilla para montmorillonitas homoiónicas	
8.1.1 Perfiles de densidad para montmorillonita-Ca	40
8.1.2. Funciones de distribución radial para montmorillonita-Ca	45
8.1.3 Perfiles de densidad para montmorillonita-K	48
8.1.4. Funciones de distribución radial para montmorillonita-K	52
8.2 Simulaciones NVT con dos capas de arcilla	
8.2.1 Perfiles de densidad para montmorillonitas de composición $Ca_{0.375}(Si_{7.75}Al_{0.25})(Al_{3.5}Mg_{0.5})$ y $K_{0.75}(Si_{7.75}Al_{0.25})(Al_{3.5}Mg_{0.5})$	54

I N D I C E

8.2.2	Perfiles de densidad para montmorillonitas de composición $\text{Ca}_{0.25} \text{K}_{0.25} (\text{Si}_{7.75} \text{Al}_{0.25}) (\text{Al}_{3.5} \text{Mg}_{0.5})$ y $\text{Ca}_{0.125} \text{K}_{0.50} (\text{Si}_{7.75} \text{Al}_{0.25}) (\text{Al}_{3.5} \text{Mg}_{0.5})$	55
8.2.3	Distribuciones iónicas en montmorillonitas	55
8.2.4	Funciones de distribución radial ($\text{gdr}_{\text{M-O}}$)	57
8.2.5	Espaciados interlaminares	59
8.2.6	Configuraciones iniciales de H_2O y cationes interlaminares	60
8.2.7	Números de coordinación de cationes interlaminares	61
9. DISCUSION DE RESULTADOS		
9.1	Experimental	61
9.2	Simulación	
9.2.1	Con una capa	63
9.2.2	Con dos capas	66
10. CONCLUSIONES		
11. BIBLIOGRAFIA		
ANEXO A		
ANEXO B		
ANEXO C		
ANEXO D		

INTRODUCCION

En la región sureste del Golfo de México se encuentran yacimientos de petróleo y gas natural que constituyen el 96% de la producción diaria promedio de México, esta zona comprende los estados de Chiapas, Tabasco y Campeche, conocida con el nombre de Cuenca del Sureste, donde se encuentra el 67% de las reservas probadas del país¹.

Al efectuar operaciones de exploración y obtención de petróleo, en esos yacimientos, es común encontrar formaciones sedimentarias estables como las calizas, relativamente estables como las arenas, e inestables como son las lutitas.

La lutita es una roca sedimentaria, compacta, formada principalmente por minerales arcillosos entre los que predominan esmectita e illita asociados a contenidos menores de minerales no arcillosos como la plagioclasa, el feldespato y el cuarzo. La composición química de los minerales arcillosos, influye en las propiedades físicas y químicas de la lutita y consecuentemente afectan los trabajos de perforación del pozo.

Los problemas más severos son provocados por una clase de minerales arcillosos clasificados como expansibles, entre los que se encuentran a la esmectita, la montmorillonita, la beidelita y sus interestratificados. Esos minerales predominan en lodolitas, como las localizadas en la Cuenca de México, y en lutitas como las asociadas a los yacimientos de petróleo de la Cuenca del Golfo. En el primer caso, los minerales arcillosos se encuentran como partículas desorientadas sometidas a baja presión y temperatura, mientras que en el segundo están en forma de partículas orientadas y compactadas, sometidas a más alta presión y temperatura.

Las esmectitas o filosilicatos 2:1, llamados así por su organización laminar, tienen gran superficie activa resultante de su estructura, y también cationes o especies químicas (**Anexo A**), que al reaccionar con fluidos de perforación base agua, causan inestabilidad (por hidratación de cationes), lo que provoca expansión en la esmectita y consecuentemente en la lutita, generando sobrepresión, expansión y contracción en las paredes del yacimiento.

En las trabajos de extracción de hidrocarburos pueden utilizarse dos clases de fluidos de perforación: los acuosos y los de base aceite. Los fluidos en fase acuosa reaccionan con la lutita desarrollando desequilibrio en el yacimiento, dificultan la operación del pozo y bajan la eficiencia de perforación, pero son ecológicamente aceptables, en cambio los fluidos hidrofóbicos mantienen estable la roca y el pozo, debido a que sus moléculas no son polares y no tienen afinidad por la lutita, lo que permite mayor eficiencia de operación, pero son de alto costo y gran efecto contaminante (**Anexo B**).

El objetivo de esta investigación es conocer y proponer mecanismos que permitan controlar e inhibir los fenómenos de expansión e inestabilidad presentados durante las operaciones de perforación en pozos de petróleo, derivados de las propiedades de hidratación que tienen las esmectitas en presencia de fluidos de perforación.

El interés por desarrollar mecanismos que estabilicen estos sistemas, es debido a que las esmectitas ocupan una área de aplicación industrial sumamente amplia, en mecánica de suelos y empleada en la tecnología de perforación de pozos.

Adicionalmente, la extracción del petróleo, es uno de los ámbitos donde es importante reducir los fenómenos de expansión e inestabilidad antes mencionados, ya que la utilización de fluidos de perforación base agua en esos yacimientos modifican el régimen

de presión y temperatura a profundidad, alteran el ambiente químico y físico de las esmectitas, llegando incluso a causar explosión.

Para lograr el objetivo del estudio se utilizaron técnicas experimentales que incluyeron caracterización por difracción de rayos x (DRX), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Con ellas se define el tipo y cantidad de esmectitas y cationes interlaminares presentes, así como la morfología y mineralogía de la lutita. Estos datos son empleados en el estudio teórico, aplicando métodos de simulación molecular, cuyo fin es caracterizar el espacio interlaminar de la arcilla a nivel atómico y molecular, asimismo identificar propiedades de hidratación de cationes interlaminares, y mecanismos de reacción, los cuales no son fácilmente reproducidos experimentalmente, de esta manera se establece la hidratación de la montmorillonita.

De los cationes interlaminares encontrados experimentalmente en la esmectita se seleccionaron dos cationes, K^+ como ion monovalente de alto radio iónico y baja energía de hidratación, y Ca^{2+} como ion de menor radio iónico y mayor energía de hidratación, entre ambos se espera tener una adecuada configuración del comportamiento de la esmectita.

El comportamiento de los sistemas de montmorillonita- Ca^{2+} -agua y montmorillonita- K^+ -agua, en condiciones de superficie, ha sido descrito en varias publicaciones²⁻¹³. Gran parte de los conocimientos adquiridos sobre montmorillonita han sido referidos a las montmorillonitas Wyoming y Otay. La primera se caracteriza por tener sustituciones en las láminas octaédrica y tetraédrica, carga alta, superficie activa y alto hinchamiento. La segunda muestra sustitución solamente en la lámina octaédrica y tiene también alta carga e hinchamiento. La esmectita de la Cuenca del Golfo tiene cierta similitud con la montmorillonita Wyoming, de manera que los estudios de simulación se hacen para una estructura tipo Wyoming.

No ha ocurrido lo mismo con la esmectita de composición y estructura variable, asociada a otros minerales arcillosos y no arcillosos, en un ambiente de elevada presión y temperatura, como lo es el correspondiente a la lutita del campo SEN del Golfo de México.

Estudios previos muestran que el comportamiento de la esmectita a 25°C y presión atmosférica es diferente a la que se desarrolla a 80°C y presión correspondiente a una profundidad de 500 bars.

Por este motivo fueron realizados en el laboratorio algunos experimentos necesarios para definir el comportamiento de la esmectita y consecuentemente de la lutita (DRX, CIC y SEM), pero otros experimentos, particularmente los de alta presión, presentan dificultades, debido a que se requieren de equipos poco accesibles.

En la fase experimental inicial, se estudiaron los minerales arcillosos activos de la lutita, específicamente las esmectitas a temperatura menor de 80°C y presión de equilibrio. Paralelamente se aplicó la programación y la simulación Monte Carlo, necesaria sobre el comportamiento de los cationes K^+ , Ca^{2+} y agua adsorbidos, aplicados a un sistema de masa, volumen y temperatura constantes (NVT).

Con la técnica Monte Carlo se simuló la adsorción de Ca^{2+} y K^+ e hidratación de esmectita a 25° C, para investigar la estructura interlaminar de montmorillonita- Ca^{2+} -agua y montmorillonita- K^+ -agua, para diferentes cantidades de agua y con los datos obtenidos se resuelve en parte y contribuye a construir un modelo sobre el comportamiento de esmectitas y lutitas, asociadas a yacimientos de petróleo.

La presente investigación forma parte de un amplio proyecto financiado por el Instituto Mexicano del Petróleo, FIES 97-04-1. El autor tuvo adicionalmente apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología en forma de beca para estudios de doctorado y la autorización del Instituto Politécnico Nacional para desarrollar el programa de posgrado.

Introduction

In the southeastern area of the Gulf of Mexico there are oil, and natural gas deposits, accounting for 96% of the average daily Mexican production. This area is composed by the following Mexican States: Chiapas, Tabasco, and Campeche; and which is better known as the Southeastern basin, where there is 67% of the recorded national reservoirs.

When exploration and oil obtaining operations are performed in there deposits, it is easy to find stable sedimentary formations such as limestone; relatively stable ones, such as sands; and unstable ones, such as shale.

Shale is a sedimentary and compact stone formed with clay minerals principally, among which smectite and illite stand out, and which are also associated to minor non-clay minerals such as plagioclase, feldesphar and quartz. The chemical composition of clay minerals affects the physical properties of shale and also affects the drilling operations.

The most serious problems are originated by a class of clay minerals labeled as expansible, among which there is smectite, montmorillonite, beidelite, and their interstratified. These minerals mainly exist in lodolite -like that found in Mexico's Basin- and in shale -such as those associated to oil deposits in the Gulf's Basin. In the first instance, clay minerals are found in the form of disoriented particles under low pressure and temperature; while in the second instance, these particles are identified in the form of oriented and compact particles under higher temperature and pressure.

Smectite, or phyllosilicates 2:1 named like this due to its laminar organization, has an active surface as a consequence of its structure, and also cations or chemical species that react with water-based drilling fluids causing instability (by cations hydration), which causes smectite, and shale consequently, to expand and generate overpressure and contractions on the deposit walls.

In the hydrocarbon extraction works, two kinds of drilling fluids can be employed: water based, and oil based. Water based fluids react with shale, causing imbalance in the deposit, also making the work in the drill difficult, and reducing the drilling efficiency, however, they are ecologically acceptable. On the other hand, hydrophobic fluids keep the stone and the drill stable since their molecules are not polar and display non-shale affinity, which allows a higher operation efficiency, yet being high cost and posing significant polluting effect.

This interest in developing mechanisms to stabilize these systems is generated by the fact that smectite owns a wide industrial application, in ground mechanics, and in the drilling technology currently used.

The objective of this research is to identify and propose mechanisms to control and inhibit the expansion and instability phenomena caused by the drilling operations in oil fields, derived of the hydration properties of smectite in presence of drilling fluids.

Additionally, oil extraction is one of the fields in which the reduction of the above mentioned expansion and instability phenomena is important, since the use of water based drilling fluids in these deposits modify the range of pressure and depth, altering the chemical and physical environment of smectite, even originating explosions.

In order to achieve the objective of the study, we employed experimental techniques that included X-ray diffraction characterization (DRX), exchange cations capacity (CIC), and scanning electronic microscopy (SEM). With them, we defined the kind and amount of present smectite and laminar cations, as well as the morphology and mineralogy of shale.

These data are employed in the theoretical study, applying molecular simulation methods, whose purpose is to characterize the interlaminar space of clay at atomic and molecular level, and also to identify hydration properties of interlaminar cations and reaction mechanisms, which are not easy to be reproduced experimentally. In this way, the hydration of montmorillonite is established.

From the interlaminar cations we experimentally found in smectite, we selected two cations, K^+ as high ionic-radius, monovalent and low hydration energy ion, and Ca^{2+} as smaller ionic-radius and higher hydration energy ion. With both of them we expect and adequate configuration of smectite behavior.

The behavior of montmorillonite- Ca^{2+} -water and montmorillonite- K^+ -water systems in surface conditions have been described in different publications²⁻¹³) A significant amount of the obtained knowledge of montmorillonite have been referred to Wyoming and Otay montmorillonite. The first one features substitutions in the octahedral and tetrahedral sheet, high charge, active surface, and high swelling. The second one features substitution only in the octahedral sheet and also has high charge and swelling. Gulf's Basin smectite bears a certain similarity to Wyoming montmorillonite, hence, simulation studies for Wyoming structure were carried out.

It has not been the same for smectite of different composition and structure associated with other clay and non-clay minerals in an environment of high pressure and temperature, such as the corresponding one for shale at SEN field in the Gulf of Mexico.

Previous studies demonstrate that the behavior of smectite at 25°C and atmospheric pressure is different to that taking place at 80°C and the pressure corresponding to 500 bars.

This was the reason why some experiment necessary to define the behavior of smectite, and shale consequently (DRX, CIC, and SEM). Yet, other experiments, particularly those of high pressure, display difficulties as they require not easy to obtain equipment.

At the initial experimental stage, clay active minerals of shale were studied, specifically smectite at temperature lower than 80°C and equilibrium pressure. Simultaneously, Monte Carlo programming and simulation were applied, which were necessary on the behavior of K^+ , Ca^{2+} and water cations adsorption, applied to constant mass, volume, and temperature (NTV).

With this Monte Carlo technique the adsorption of Ca^{2+} and K^+ was simulated, as well as the hydration of smectite at 25°C, in order to study the interlaminar structure of montmorillonite- Ca^{2+} - water; and montmorillonite- K^+ -water for different quantities of water, and with the obtained data one part is solved and they also contribute to the construction of a model to represent the behavior of smectite and shale associated to oil deposits.

ESTUDIOS PREVIOS EN MINERALES ARCILLOSOS EXPANSIBLES

2.1 Antecedentes experimentales en montmorillonita-Ca y montmorillonita-K

El comportamiento de los minerales arcillosos asociados a yacimientos de petróleo, bajo las condiciones prevalecientes en el fondo marino, no había sido muy estudiado y es objeto de intensa investigación. Los estudios experimentales previos de muestras de yacimientos de petróleo describen la mineralogía y petrología de sedimentos del Mar del Norte¹⁴, del Golfo de México norte¹⁵⁻²⁵, de la plataforma continental de Venezuela²⁶⁻²⁸ y Brasil²⁹⁻³³. Se han investigado la mineralogía y transformación entre minerales, como función de la presión y la temperatura, estableciéndose hipótesis sobre su estabilidad, efectos en la explotación y control de los yacimientos³⁴⁻³⁹.

La estabilidad de algunos minerales, particularmente de esmectita, clorita e illita en cuencas antiguas y estables ha sido discutida y se concluye que la concentración de esmectita es un factor importante en el control y la estabilidad de los yacimientos^{16, 40-50}.

Se ha encontrado que en cuencas jóvenes, el mineral predominante suele ser esmectita, asociada a contenidos menores de minerales arcillosos interestratificados, illita, plagioclasa, feldespato-K y cuarzo. Las esmectitas tienen una composición química representada por la fórmula $M_x(Al_bMg_{4-b})(Si_{8-a}Al_a)O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, en la que M corresponde a los cationes adsorbidos que equilibran la carga de la capa; *a* es la sustitución en la capa tetraédrica de Si^{4+} por Al^{3+} y *b* es la sustitución en la capa octaédrica de Al^{3+} por Mg^{2+} , los oxhidrilos ocupan posiciones octaédricas y las moléculas de H_2O ocurren adsorbidas en el espacio interlamina. Si el cation octaédrico predominante es Al, el mineral es montmorillonita⁵¹, si es Al ó Mg es beidelita⁵². Dependiendo del grado de sustitución y de las posiciones octaédricas ocupadas, el mineral es dioctaédrico⁵³ o trioctaédrico^{41, 54}.

Otro factor importante, además de la cantidad de esmectitas es la carga eléctrica predominante en ella, ya que sustituciones en ambas capas, tetraédrica y octaédrica, generan carga electrostática, y sitios activos en la superficie del cristal.

Dependiendo del grado de sustitución o lo que es lo mismo, de la carga, se desarrollan minerales de mayor o menor estabilidad. Si la carga es de $0.85e^-$, clasificada como baja, el hinchamiento queda dentro de los límites de montmorillonita, mientras que si es mayor a $0.85e^-$ pero menor de $0.9e^-$, cae en los correspondientes a beidelita o a vermiculita^{51, 52, 55-58}.

La estructura de la montmorillonita se caracteriza por dos capas tetraédricas, una a cada lado de la capa octaédrica^{51, 59-61}. Las dimensiones del cristal son $a= 5.28 \text{ \AA}$, $b= 9.14 \text{ \AA}$, $c=$ variable, ello implica una superficie ab de 48.25 \AA^2 , relativamente mayor al espesor c del cristal.

En la capa tetraédrica, la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} genera defecto de cargas positivas o exceso de negativas. En la capa octaédrica, la sustitución de Mg^{2+} , por Al^{3+} genera igualmente exceso de cargas positivas o defecto de negativas. El resultado es una superficie lateral, pequeña, paralela al eje c del cristal, con sitios positivos y negativos, favorable a la repulsión- atracción entre cristales y especies químicas y a fenómenos de doble capa.

En la superficie *ab*, interlaminar, activa, se desarrollan heterogeneidad, sitios anómalos, fuerzas débiles van der Waals, atracción-repulsión hacia iguales superficies de otros cristales y hacia especies químicas^{55,62-67}. El resultado final es el de estructuras químicas con gran actividad superficial, variable según se dé en los prismas laterales o en el plano basal interlaminar^{51,68,69}.

La expansión o contracción perpendicular al plano (001) del cristal de montmorillonita depende del grado de sustitución en las capas tetra y octaédrica^{64,70-74}. Las especies químicas que se adsorben pueden hacerlo directamente sobre la superficie, como iones simples o hidratados estableciendo competencia entre la superficie y los mismos iones, o como moléculas más complejas y de mayor tamaño^{1,75-77}. Pueden además orientarse sobre la superficie, generando espaciamientos diferentes^{2,3,71,78-83}.

El comportamiento de la montmorillonita ha sido estudiado en, (1) montmorillonita tipo Wyoming, de carga superficial menor o igual a $0.85e^-$ con sustitución en la capa tetraédrica del 15 al 50%, aceptada como prototipo de montmorillonita de alto hinchamiento⁵³ y (2) montmorillonita tipo Otay, de carga superficial mayor a $0.85e^-$, sustitución tetraédrica menor del 15 % del total de la carga^{36,47}. La diferencia entre ambas se asocia a la localización de los sitios de carga: mientras la primera los tiene predominantemente en la capa tetraédrica en la segunda ocurren en la capa octaédrica.

La localización y el valor de la carga total de las sustituciones tienen un papel importante en las propiedades del mineral. El conocimiento de la carga laminar es fundamental en la elaboración de modelos de comportamiento^{17,73}. Con frecuencia los estudios de modelado de estos minerales han sido hechos sobre las estructuras más simples de pirofilita y talco modificados por las sustituciones octa y tetraédrica^{8,41,84-89}.

Los estudios experimentales sobre adsorción e hinchamiento en arcillas incluyen técnicas de termogravimetría para establecer los mecanismos de deshidratación e influencia de la microporosidad en el intercambio catiónico, de transmisión de luz para establecer tamaño y forma de partículas en suspensión, de difracción de rayos X para caracterizar el mineral, determinar su expansión y los mecanismos de hidratación, y de microscopía electrónica para el análisis de morfología de cristales^{7,56,68,74,90-93}.

La adsorción de calcio en montmorillonita Wyoming, medida experimentalmente, desarrolla espaciados d_{001} de 15.0-15.5 Å, con formación de dos capas de agua en un amplio intervalo de presión relativa de vapor de agua; a mayor adsorción de agua la distancia interlaminar es de 19 Å. Los experimentos muestran que el agua adsorbida es viscosa relativa al agua en bulto^{1,19,55}. En el espacio interlaminar se presume que Ca^{2+} está rodeado por moléculas de agua en poliedros de coordinación con distancias Ca-H₂O de 2.42 Å^{11,94,95}.

La adsorción de calcio en montmorillonita resulta en distancias interplanares menores que las desarrolladas por otros iones. Ello está asociado al tipo de cation y a la naturaleza misma de la arcilla, pero en términos generales algunos autores han considerado que espaciamientos interlaminares superiores a los 10 Å no son comunes. A separaciones mayores ocurre colapsamiento de las capas, formación de capas difusas y de cuasicristales⁹⁵⁻¹⁰⁰.

La hidratación de Ca^{2+} es con seis o más moléculas de agua. Si el sitio activo se generó por sustitución tetraédrica aparenta ser diferente a cuando se genera en la lámina octaédrica^{65,88,101}.

La distancia interlaminar en montmorillonita-Ca parece decrecer en la medida que aumenta la carga electrostática de la capa; por lo que la hidratación del Ca^{2+} limita la expansión de la montmorillonita, posiblemente porque se reduce el número de moléculas de agua asociadas directamente a la superficie interlaminar^{78, 100, 101}. Asimismo, los cationes no hidratados, en este caso el Ca^{2+} , pueden acomodarse en las cavidades ditrigonales de la superficie interlaminar, y desarrollar bajos espaciamientos; pero al entrar en contacto con agua, el cation se hidrata aumentando el espaciamiento interlaminar.

El comportamiento anterior ha permitido sugerir que el principal mecanismo de expansión, a bajos contenidos de agua, es la solvatación del cation intercambiable, seguido por la adsorción de moléculas de agua en el espacio interlaminar⁸⁸.

La adsorción de Ca^{2+} sobre la montmorillonita Otay, en la que defectos y sustitución son en la capa octaédrica, desarrolla espaciados interlaminares para dos capas de agua, similares a los formados en la montmorillonita Wyoming. Para contenidos mayores de agua la distancia es de 18.5 Å por la formación de tres capas de agua. Aparentemente, las moléculas de agua hidratan al Ca^{2+} y no se enlazan a la superficie de arcilla, dando lugar a expansiones controladas^{83, 101}.

Cuando la adsorción de montmorillonita Wyoming es con K^+ , esta forma espaciamientos d_{001} de 12.3 Å que indican el desarrollo de una capa de agua; al aumentar la presión de vapor de agua se generan espaciados de 15-15.3 Å, sin que exista variación en la concentración de K^+ ni aumentos en la hidratación, la cual permanece en 1-2 capas de agua⁷⁸.

El K^+ suele ser el cation predominante en el espacio interlaminar de illita-smectita⁷⁰. La fijación de potasio en el espacio interlaminar de la montmorillonita depende de la baja energía de hidratación del cation y de la carga superficial de la montmorillonita, aunque es conocido que la montmorillonita puede retener irreversiblemente al potasio^{12, 73}, el mecanismo no esta claramente entendido.

Así, el K^+ se fija en la montmorillonita Wyoming, desarrollando una distancia d_{001} de 10 Å. Por otra parte, las capas de illita pueden desarrollarse desde la deshidratación por incremento gradual de la carga laminar^{5, 60, 102, 103}.

En este punto, hay discrepancia sobre la influencia que ejercen la carga de la lámina tetraédrica y la carga total de la capa, pero es importante mencionar que la electroneutralidad se conserva durante la sustitución, independientemente del incremento de la carga interlaminar por el K^+ adsorbido⁴⁵.

La montmorillonita se transforma en illita por diagénesis a temperaturas superiores a los 100°C, su transformación ha sido reproducida experimentalmente mediante tratamiento hidrotermal y ciclos sucesivos de hidratación y secado de esmectita potásica^{36, 71}.

La limitada hidratación de la montmorillonita-K ha sido asociada al tamaño del K^+ y su baja entalpía de hidratación evitando la expansión^{12, 36}. Cabe mencionar, que el radio iónico del K^+ es cercano al tamaño de la cavidad ditrigonal (2.6 Å en la superficie interlaminar) de la montmorillonita⁹³. Además, el K^+ se ha utilizado en fluidos de perforación por su efecto inhibitor en perforaciones a través de lutitas, aún cuando el mecanismo de reacción, no ha sido satisfactoriamente explicado a elevadas temperatura y presión²⁹.

El hinchamiento de la montmorillonita fue atribuido inicialmente a un balance entre interacciones coulómbicas y de van der Waals, en el espacio interlaminar, entre la

montmorillonita y los cationes y el agua adsorbidos^{100, 104}. Esta interpretación no justifica

adecuadamente la ubicación de cationes interlaminares, los mecanismos de hidratación y adsorción, ni la influencia conjunta de agua y cationes, mecanismos de expansión y de inhibición del hinchamiento, desarrollo de presiones substancialmente altas debidas a la adsorción y expansión en el espacio interlaminar.

En conclusión la interacción entre montmorillonita y Ca^{2+} es: (a), en forma de cation coordinado con moléculas de agua en poliedros situados en el espacio interlaminar, desarrollando una separación entre capas normalmente menor de 19 Å; (b), como cation no hidratado, alejado de las moléculas de agua, situado cercano a la superficie de la arcilla o acomodado en los huecos ditrigonales de la misma^{100, 105}. Claramente, las diferencias de carga y tamaño de iones favorecen, para el Ca^{2+} , hidratación a dos capas de agua y, para K^+ , hidratación a una sola capa de agua.

Los datos experimentales anteriores, contribuyen al fundamento y validación de aquéllos que se obtengan utilizando técnicas apoyadas en simulación molecular, para los sistemas montmorillonita- Ca^{2+} -agua y montmorillonita- K^+ -agua bajo las condiciones prevalecientes en la Cuenca del Golfo, con el propósito de elaborar un modelo que defina el comportamiento de los minerales arcillosos bajo las condiciones alta presión y temperatura prevalecientes in situ, no reproducidas experimentalmente, Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de algunas aportaciones experimentales en el estudio de minerales arcillosos expansibles.

<i>Estudio y aportación principal</i>	<i>Autores</i>
posición de cationes en arcillas	Helsen et al 1975
fijación de potasio en esmectitas	Horvath y Norvak 1975
reacciones de intercambio entre montmorillonitas	Eberl 1977
reacciones de intercambio entre montmorillonitas	Inoue y Minato 1979
formación de capas de agua en montmorillonitas	Keren y Shainberg 1980
adsorción de agua en arcillas	Parker et al 1980
retención de cationes en montmorillonitas	Machajdik y Cichel 1981
efectos de hidratación	Pashley 1981
posición de capas de silicatos hidratados	Slade et al 1985
hidratación de esmectitas	Cichel 1987
cambios de composición de arcillas a profundidad	Iwaski y Watanabe 1988
sustituciones iónicas en esmectitas	Slade y Quirk 1991
expansión de filosilicatos 2:1	Zhang et al 1995
hidratación de cationes monovalentes en montmorillonitas	Berend et al 1995
distribución de carga en esmectitas	Cetin 1995
hidratación de cationes divalentes en montmorillonitas	Cases et al 1997
esmectitas en lutitas	Bray et 1998
propiedades de arcillas en agua	Anderson et al 1999

OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Como se mencionó anteriormente, el objetivo general de esta investigación será: conocer y proponer mecanismos que permitan controlar e inhibir los fenómenos de expansión e inestabilidad presentados durante las operaciones de perforación en pozos de petróleo, derivados de las propiedades de hidratación que tienen las esmectitas en presencia de fluidos de perforación.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a la roca lutita, dando énfasis a los minerales arcillosos, definir su estructura y composición a través de las técnicas experimentales de difracción de rayos X, capacidad de intercambio iónico y microscopía electrónica de barrido.
- Identificar el tipo, cantidad y propiedades de minerales arcillosos expansivos presentes en la lutita.
- Identificar tipo y cantidad de cationes interlaminares presentes en la lutita
- Establecer experimentalmente, la adsorción, hinchamiento y estabilidad a temperaturas ambiente y 80°C y correspondiente presión de equilibrio de vapor de agua, en los sistemas montmorillonita-Ca²⁺-agua y montmorillonita-K⁺-agua.
- Proponer un modelo que represente las interacciones presentes en el sistema montmorillonita –agua– cationes, usando los resultados experimentales obtenidos.
- Desarrollar la programación necesaria para la simulación Monte Carlo del sistema montmorillonita-agua en un sistema de masa, volumen y temperatura constantes o conjunto NVT, de los sistemas montmorillonita-Ca²⁺-agua, montmorillonita-K⁺-agua y montmorillonita-Ca²⁺ -K⁺-agua.
- Obtener las funciones de distribución radial, los perfiles de densidad, la distribución de los cationes y del agua en el espacio interlaminar de montmorillonita-Ca, montmorillonita-K y montmorillonita –Ca-K por medio de los resultados obtenidos en corridas del programa por metodología Monte Carlo para el conjunto termodinámico de masa, volumen y temperatura constantes (NVT).
- Comparar datos experimentales de interacciones de lutita-salmueras cálcicas y lutita-salmueras potásicas obtenidos, contra los datos reportados de corridas usando la metodología Monte Carlo bajo el conjunto NVT molecular en los sistemas montmorillonita-agua-cationes.

3.3 Principales aportaciones

En el desarrollo de esta investigación se contribuye a la obtención de datos para la caracterización de lutitas ubicadas en la zona sureste de la Cuenca del Golfo, que pueden ser aprovechados en estudios de exploración, perforación y extracción de petróleo en esta región.

También es una aportación de esta investigación, el desarrollo de un modelo de comportamiento para minerales arcillosos presentes en la lutita, frente a salmueras cálcicas y potásicas usadas en fluidos hidrofílicos de perforación, que hasta el momento no había sido realizado.

METODOLOGIA

4.1 Experimental

El material investigado correspondió a una lutita procedente de la región sureste de la Cuenca del Golfo de México, localizada a una profundidad de 2 465 m, en el pozo SEN 121, en la zona de explotación petrolera.

La mineralogía de la lutita se determinó por microscopía óptica por inmersión para los componentes de mayor tamaño y por difracción de rayos X para los minerales arcillosos. Para ésta, se empleó un difractómetro Siemens D5000, radiación $\text{CuK}\alpha$, barrido de 2 a 65° 2θ a 1° $2\theta/\text{min}$ y a 0.5° $2\theta/\text{min}$ de 2 a 20° 2θ .

Las muestras para los estudios de adsorción e hidratación se prepararon desintegrando la lutita por molienda ligera, cribado a través de malla Tyler 200 y sedimentación en agua desmineralizada, sin agregar dispersantes, para separar la fracción menor de 2 μm . Posteriormente, fue secada a 60°C, se agregó a soluciones de concentración 0.0001 y 0.001M de CaCl_2 o de KCl según el caso, en relaciones de arcilla/solución de 1/10, y se colocaron en bombas Parr de teflón, estáticas, que se mantuvieron a 25° y a 80°C. La presión de vapor con valores de 0.027 y 0.482 atm respectivamente. Se examinaron las muestras en periodos de 30, 60, 120, 180 y 240 min. Bajo estas condiciones en que la presión es substancialmente inferior a la presión litostática a 2 465 m de profundidad, se desarrollan adsorción e hidratación interlaminar, sin afectar la estructura del mineral.

La información que se obtiene corresponde a los efectos de temperatura y composición, sin mayor influencia de presión. Las arcillas así tratadas se analizaron por difracción de rayos X para determinar cambios en el espacio interlaminar, mientras que las soluciones remanentes se analizaron por espectrometría de adsorción atómica para determinar sus contenidos de Na, K, Ca y Mg.

La estimación de los contenidos minerales se hizo por difracción de rayos X en la fracción $< 2 \mu\text{m}$, usando $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como estándar interno, Figuras 1 y 2.

La morfología, microtextura y composición de los minerales arcillosos se determinaron por microscopía electrónica de barrido, acoplada a espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía, Figuras 3- 6.

La capacidad de intercambio catiónico de la fracción $< 2 \mu\text{m}$ se determinó por extracción con acetato de amonio.

4.2 Simulación

La adsorción de Ca^{2+} y de K^+ e hidratación de esmectita a 25°C se simularon por la metodología Monte Carlo, en el sistema NVT a masa, volumen y temperatura constantes¹²⁵.

La simulación emplea el modelo y aproximación descritos en Skipper *et al* 1995¹³², 1995¹³³; Boek *et al* 1995⁸⁷.

Se empleó la montmorillonita tipo Wyoming con carga de 0.75 por celda unitaria, saturada con seis cationes K^+ o tres cationes Ca^{2+} , o con combinaciones estequiométrica de ambos cationes que se relacionan con montmorillonitas heteroiónicas. En la celda de montmorillonita se admiten cuatro sustituciones en la capa octaédrica y dos en capa tetraédrica. El número de celdas unitarias es de ocho, con dimensión $x = 21.12 \text{ \AA}$, $y = 18.28 \text{ \AA}$ y c variables (corresponde a espacios de 32, 64 y 96 moléculas de agua adsorbidas).

Las interacciones consideradas para el modelo son seis: montmorillonita-montmorillonita, montmorillonita-cación, agua-agua, catión-cación, agua-cación, y montmorillonita -agua.

La estructura de la montmorillonita y sus cargas parciales son tomadas de trabajos de Skipper *et al* 1995¹³². Los parámetros de interacción para el sistema agua-montmorillonita-cationes se basan en los modelos semiempíricos del agua desarrollados por Matsuoka et al., 1978¹²⁸, Jorgensen et al., 1983¹³⁰, Bounds 1985¹³⁷ y Boek et al., 1995⁸⁷.

El cálculo de las propiedades en los sistemas considerados es evaluado por contribuciones aditivas sitio-sitio para las seis interacciones mencionadas. La programación se desarrolló en Fortran 77.

Mayor información de las variables consideradas, usadas en el sistema montmorillonita-agua-cationes, son descritas en el capítulo 6.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1. Mineralogía

La lutita de la zona sureste del Golfo de México, localizada a 2 465 m de profundidad, contiene 50% de minerales arcillosos, 20% de cuarzo, 18 % de calcita, 6% de plagioclasa, 4% de feldespatos-K y otros, Tabla 2.

Las fases predominantes corresponden a una zona de minerales arcillosos (esmectitas M, illita I, caolinita K), y otros minerales (cuarzo Q, calcita C, halita H y albita A), Figura 1.

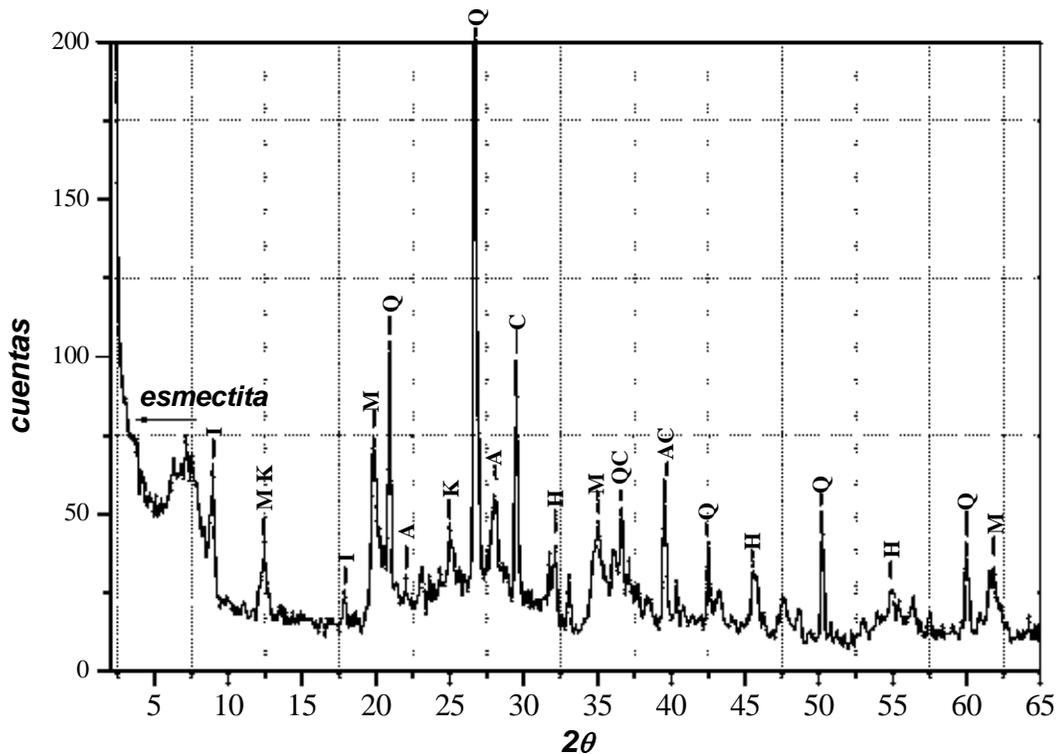


Figura 1. Análisis de difracción de rayos x para lutita.

Un análisis más detallado de difracción de rayos X en el intervalo de 2-15°, 2θ, muestra reflexiones relacionadas con los minerales arcillosos encontrados en la roca lutita, Figura 2.

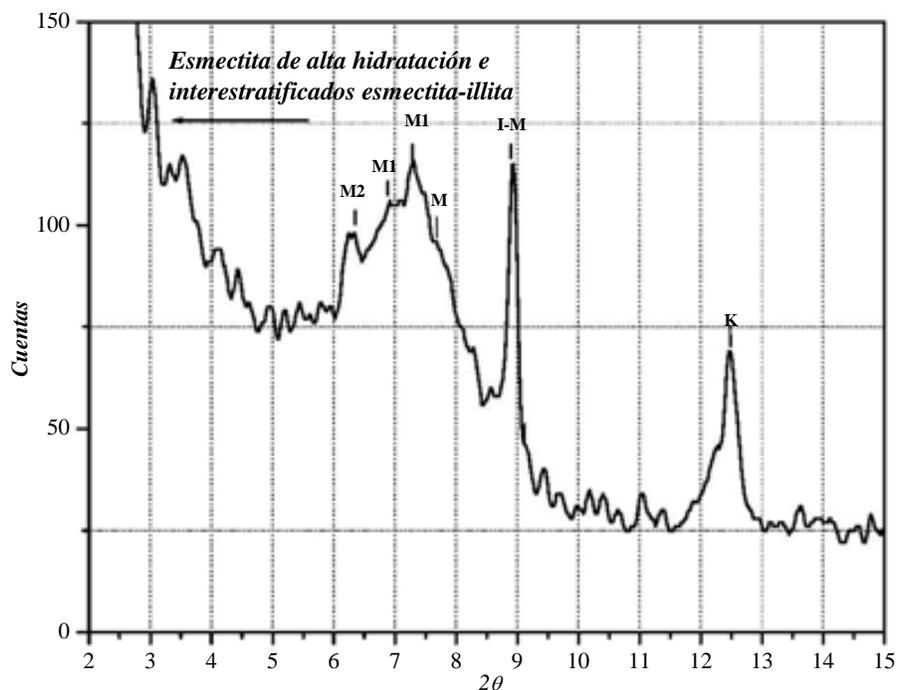


Figura 2. Difracción de rayos x de la lutita mostrando los minerales arcillosos.

Adicionalmente, se cuantificaron los cationes interlaminares monovalentes Na, K y divalentes Ca y Mg (Tabla 2).

Tabla 2. Mineralogía y capacidad de intercambio catiónico de la lutita del Golfo de México.

<i>Mineralogía</i>	%
cuarzo	20
calcita	18
dolomita	1
plagioclasa	6
K-feldespato	4
halita	1
minerales arcillosos (1H ₂ O*-esmectita y 2H ₂ O*-esmectita dioctaédricas, illita, interestratificados esmectita/illita)	50
<i>Capacidad de intercambio catiónico (meq/100g)</i>	66.36
Na ⁺	26.03
K ⁺	0.85
Ca ²⁺	31.54
Mg ²⁺	7.94

1H₂O-esmectita y 2H₂O-esmectita, indica la presencia de una y dos capas de agua, respectivamente.

5.2. Morfología de la lutita

La morfología laminar propia de los filossilicatos 2:1, muestra láminas delgadas que asemejan conjuntos nubosos, característicos de la montmorillonita, de composición química dependiente de la cantidad de agua y de las impurezas.

Las laminillas no constituyen cristales individuales, sino conjuntos de láminas individuales dispuestas en series paralelas, como un paquete de hojas, los cuales forman masas arcillosas tanto compactas como sueltas, que se extienden perpendicularmente en el eje vertical. La morfología laminar es explicada por las débiles fuerzas de unión entre capas, que es el atributo principal de los minerales arcillosos 2:1 (Figura 3).

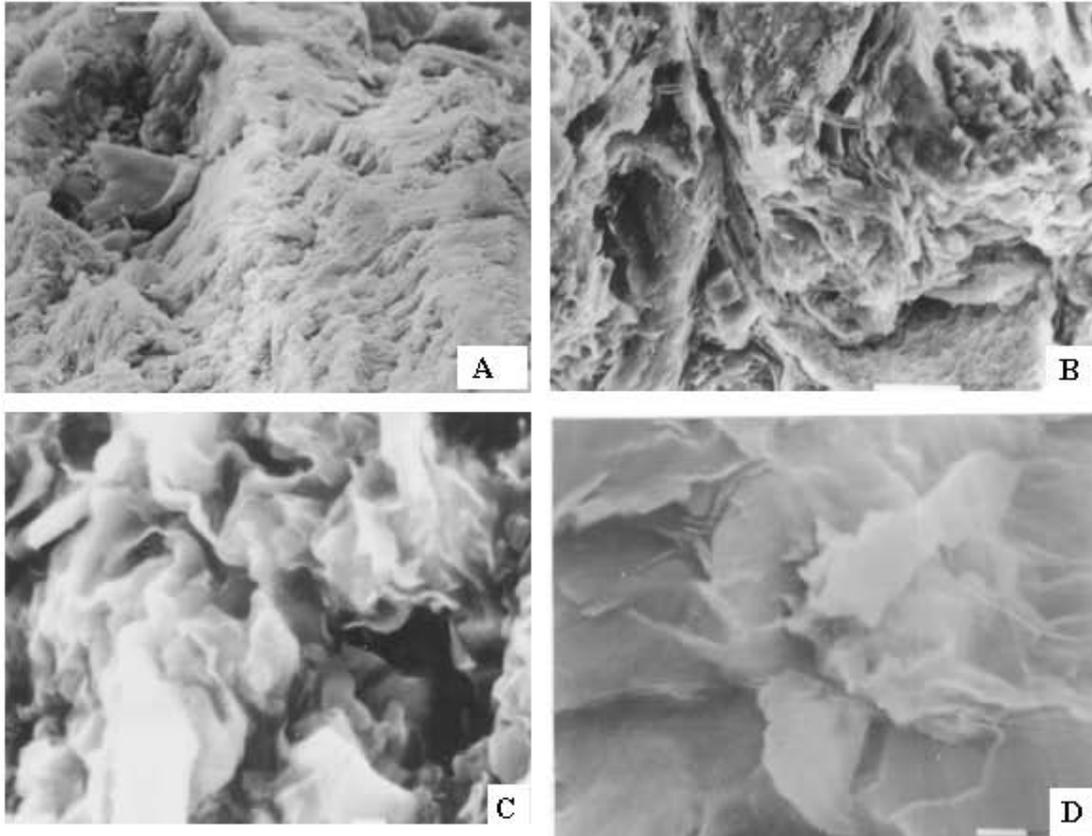


Figura 3. Micrografías que muestran las características de los minerales arcillosos en la lutita. Los cristales de arcilla compactados A) y B). Se observan escasas cavidades que genera baja permeabilidad A) y D). En todas las micrografías se observa la morfología, tipo hojuelas, característica de las montmorillonitas.

El crecimiento de cristales de illita, caracterizados por la terminación en puntas rizadas, formados desde materiales de esmectita (hojuelas laminares), hacen evidente el proceso de diagénesis en estos sedimentos, situación corroborada en difracción de rayos x (Figura 4 A).

Los cristales de calcita están identificados por su morfología romboédrica, con cristales parcialmente modificados, son caracterizados en difracción de rayos x por una débil reflexión a 3.01 Å mostrando su presencia en cantidades trazas.

Los minerales arcillosos 2:1 rodean cristales de calcita, mostrando mayor compactación debido a la formación de montmorillonita-Ca que tienden a formar una cerrada morfología laminar, Figura 4B.

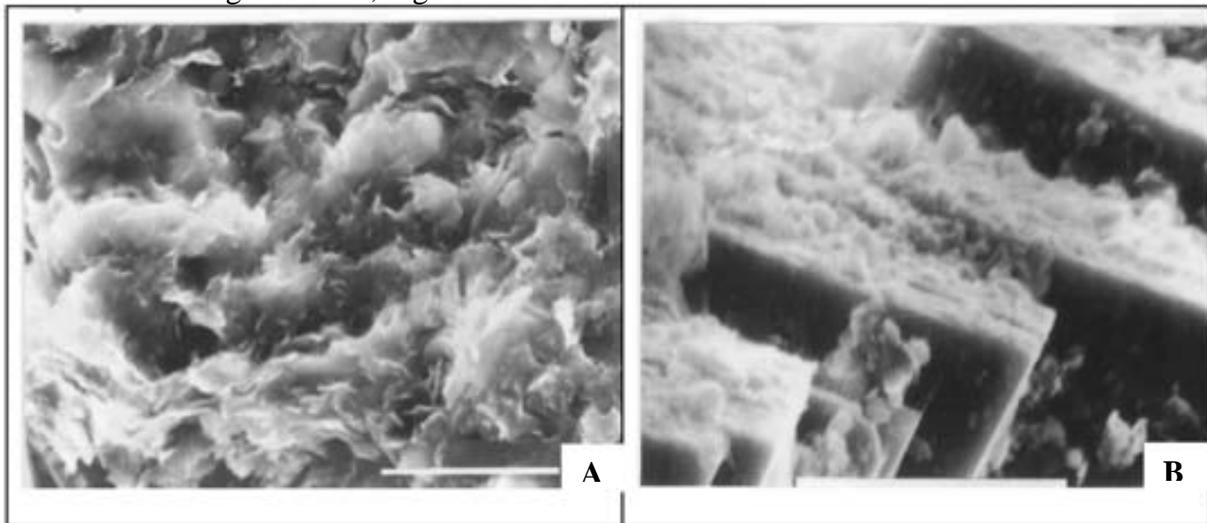


Figura 4. A) Cristales de illita-esmectita, B) calcita embebida en esmectita.

Los cristales de dolomita exfoliables, compactos, de morfología de caras cóncavas y romboédricas, localizados en cavidades de esmectita, Figura 5A.

La pirita se presenta en las rocas sedimentarias en agrupaciones nodulares con formas octaédricas, Figura 5B.

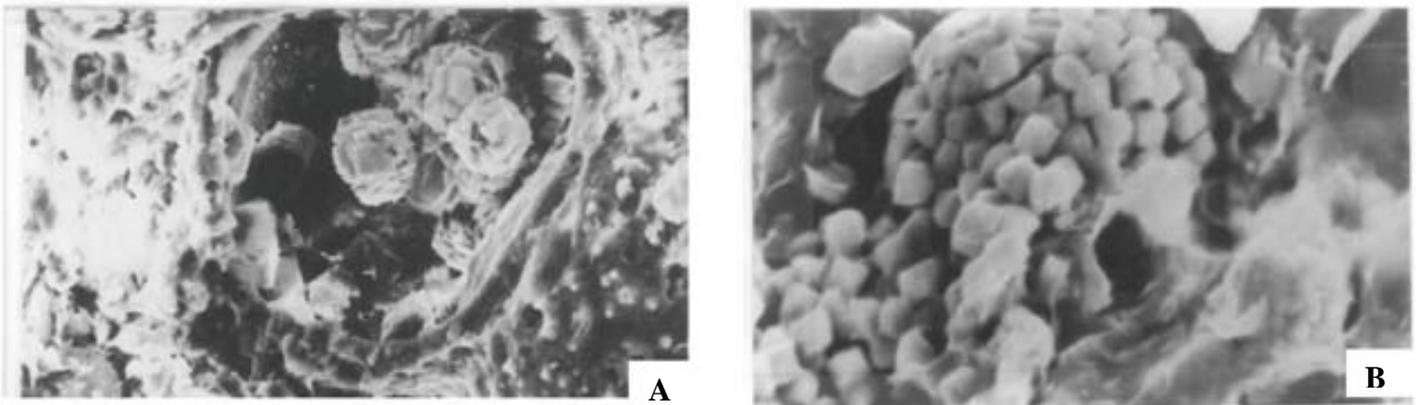


Figura 5. A) Minerales de dolomita y B) Cristales cúbicos y octaedros de pirita.

El mineral halita de hábito cúbico con los cristales bien formados, esta ubicado en posiciones superficiales y cavidades arcillosas. La halita forma cubos suaves que aparecen en la línea de un poro, Figura 6A.

El feldespato encontrado en la lutita es de tipo potásico en capas, muestra alteraciones y se distingue por exfoliaciones normales entre si y la carencia de ellas en la superficie, Figura 6B.

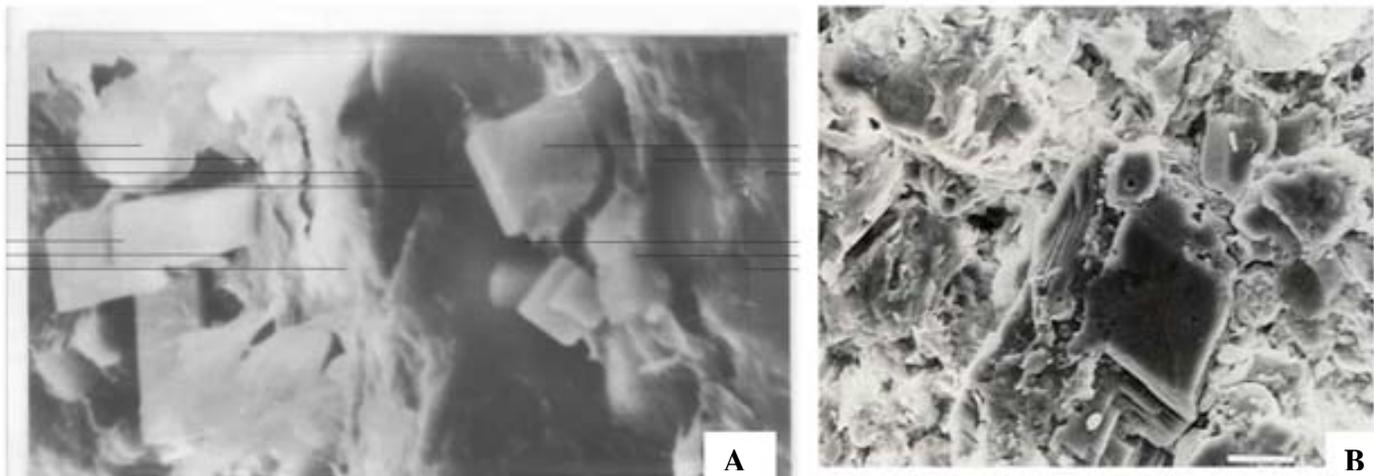


Figura 6. A) Minerales de halita y B) cristales de feldespato.

5.3. Interacciones lutita- agua desmineralizada

La interacción entre lutita y agua, a condiciones ambientales de 25°C y 1 atmósfera, se desarrolla 1H₂O-montmorillonita, con escasa formación de 2H₂O-montmorillonita e illita. A 80°C la hidratación es a 1H₂O-esmectita, con escasa illita.

La hidratación favorece la formación de 1H₂O-montmorillonita, a expensas de la 2H₂O-montmorillonita reconocida en la lutita inicial, sugiriendo que la formación de montmorillonita con diferentes grados de hidratación pueda estar asociada a las características de los cationes adsorbidos y de la montmorillonita, más que a las condiciones de hidratación.

5.4. Interacción lutita- soluciones de KCl

La lutita, en contacto con solución 0.0001 M de KCl a 25°C y 1 atm, adsorbe K, intercambiándolo por Na y Mg que pasan a la solución, mientras Ca permanece en la montmorillonita. En cambio a 80°C se mantienen las mismas tendencias para K⁺ y Ca²⁺, continuando el intercambio de Mg y Na.

Cuando la concentración de K⁺ se aumenta a 0.001 M de KCl, a 25° C se intercambian Na⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺, pero a 80°C, Na⁺ y Mg²⁺ son removidos, Ca²⁺ casi no es intercambiado y K⁺ es retenido.

La fase arcillosa predominante en la lutita reaccionada con solución 0.0001M de KCl a 25°C es 2H₂O-montmorillonita, asociada a menor 1H₂O-montmorillonita y escasa illita. A 80° C se forma 1H₂O-montmorillonita ($d_{001} = 13.3 \text{ \AA}$) y aumenta la intensidad de la reflexión característica de illita.

Sin embargo, la reacción con solución 0.001M de KCl, a 25°C, produce 2H₂O-montmorillonita y escasa illita. A 80°C se forma 1H₂O-montmorillonita ($d_{001} = 12.82 \text{ y } 13.71 \text{ \AA}$) y queda más definida la illita, Figura 7.

En estos casos, los datos indican que a mayor temperatura, independiente de la abundancia de K⁺, se favorece la cristalización de 1H₂O-montmorillonita mientras que a baja temperatura predomina la formación de 2H₂O-montmorillonita.

La reacción de la lutita con K⁺ a 25°C remueve de la esmectita Na⁺ y Mg²⁺, fija Ca²⁺ y K⁺ y adsorbe H₂O para formar 2H₂O- montmorillonita. A 80°C, se adsorben Ca²⁺,

Mg²⁺ y K⁺, intercambia Na⁺, perdiéndose agua para quedar en 1H₂O-montmorillonita y aumentar ligeramente la concentración de illita. Por lo tanto, la adsorción de K⁺ por la esmectita está asociada al intercambio de Na⁺ y Mg²⁺, con permanencia de K⁺ y Ca²⁺.

En conclusión, el K⁺ tiende a fijarse en la montmorillonita por intercambio con Na⁺, Mg²⁺ y escaso Ca²⁺.

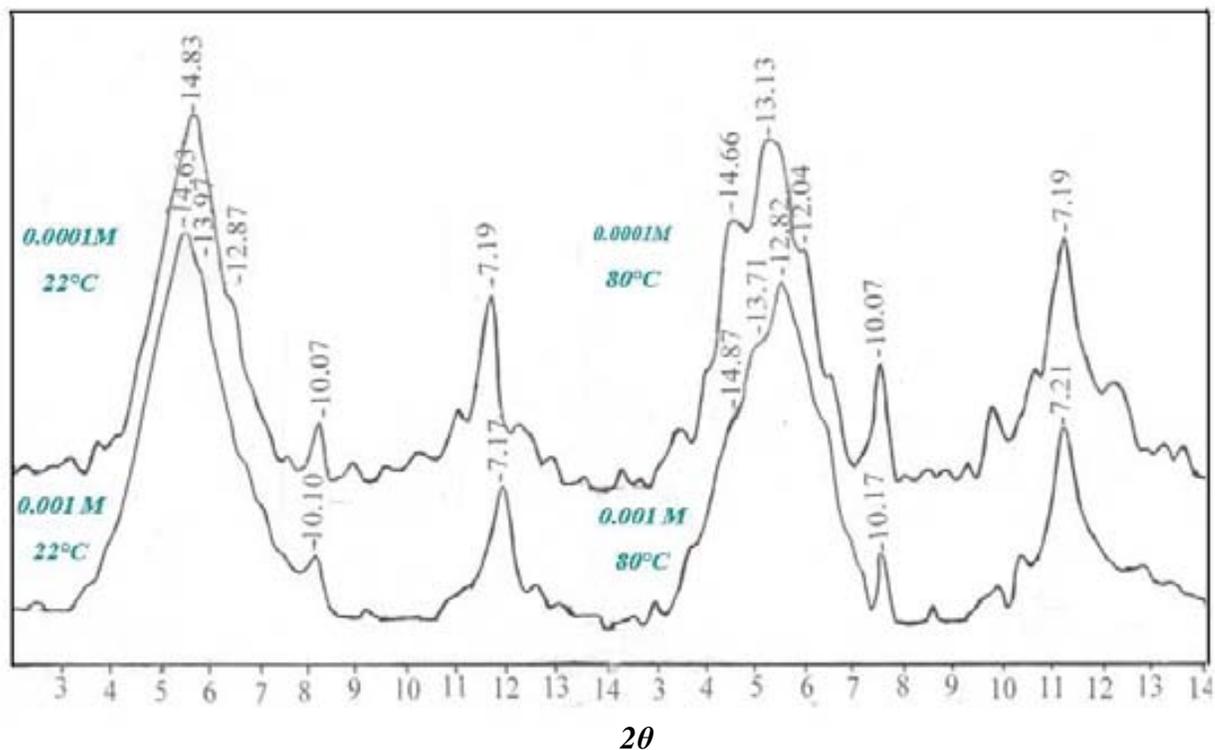


Figura 7. Reflexiones obtenidas de interacciones lutita- soluciones de KCl.

5.5. Interacción lutita-soluciones de CaCl₂

La lutita reacciona con solución de concentración 0.0001M de CaCl₂ a 25°C y 1 atm intercambiando Ca²⁺ por Na⁺ y Mg²⁺, y reteniendo K⁺ y Ca²⁺ iniciales. A 80°C el comportamiento es similar, integrándose a la solución Na⁺ y escaso Mg²⁺. Con solución 0.001M de CaCl₂, a 25°C se pierden Na⁺ y Mg²⁺ y se retienen K⁺ y Ca²⁺. Mientras que para la reacción de concentración 0.0001 M de CaCl₂, a 25°C, desarrolla 2H₂O-montmorillonita y también menores cantidades de 1H₂O-montmorillonita e illita. A 80°C ocurren 1H₂O-montmorillonita (d₀₀₁= 13.78, 12.78 Å), 2H₂O-montmorillonita (d₀₀₁= 14.48, 15.72 Å) e illita (10.08 Å), Figura 8.

La reacción con solución 0.001 de M CaCl₂ a 25°C forma 2H₂O-montmorillonita, 1H₂O-montmorillonita e illita.

El Ca²⁺ a 25°C, se intercambia con Na⁺ y Mg²⁺, permanece K⁺, formándose 1H₂O- y 2H₂O- montmorillonita con escasa illita. A 80°C, la formación de 1H₂O-montmorillonita parece ser ligeramente mayor.

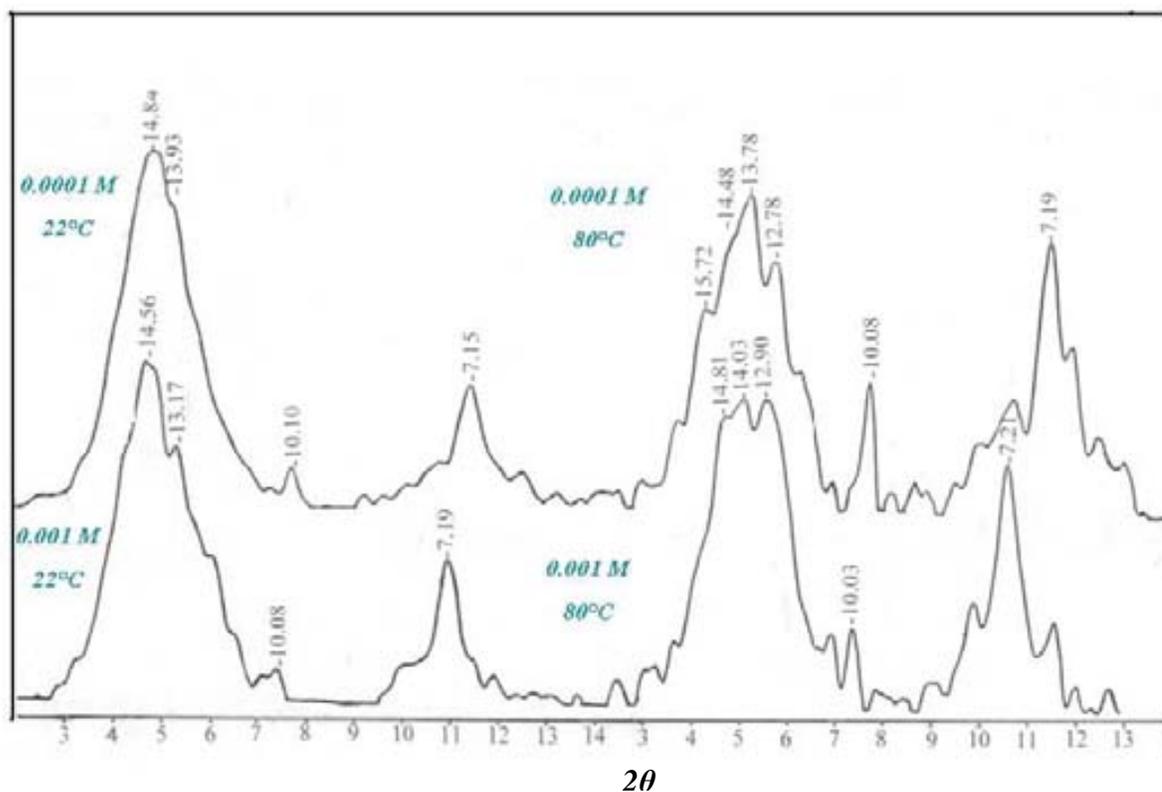


Figura 8. Reflexiones obtenidas de interacciones lutita- soluciones de CaCl₂.

El efecto de las distintas interacciones efectuadas, agua-solución de electrolito-agua sobre la lutita, a 25 y 80°C, son resumidas en la Tabla 3. Los cambios en la mineralogía se indican en la Tabla 4.

Tabla 3. Interacción lutita-agua-K⁺-Ca²⁺ a temperaturas de 22 y 80°C.

Electrolito	Efecto		Consecuencia
	25°C	80°C	
agua	Na ⁺ decrece de 43.54 a 26.70 meq/100 g Ca ²⁺ de 31.54 a 30.91 meq/100 g Mg ²⁺ de 7.94 a 7.73 meq/100 g K ⁺ sin cambio se transforma a una capa de agua	Na ⁺ decrece de 43.54 a 24.11 meq/100 g Ca ²⁺ de 31.54 a 30.91 meq/100 g Mg ²⁺ de 7.94 a 7.73 meq/100 g K ⁺ sin cambio se transforma a una y dos capas de agua	<i>cambios en la composición* pierde cationes hacia el fluido</i>
K⁺	salida de cationes Na y Mg retención de cationes K y Ca	Na ⁺ separado K ⁺ adsorbido del fluido	<i>cambio de composición*</i>
Ca²⁺	formación de un capa de agua K ⁺ sin cambio, Ca ²⁺ adsorbido del fluido	se obtiene una y dos capas de agua Na ⁺ separado	<i>cambio de composición*</i>
agua	formación de dos capas de agua salen Na y Mg en pequeñas cantidades	Ca ²⁺ adsorbido del fluido remueve Na ⁺	<i>cambio de composición*</i>

* se refieren a la cantidad de cationes que permanecen en la lutita y que originan las hidrataciones obtenidas.

Tabla 4. Efecto en la mineralogía de la interacción lutita-agua- K^+ - Ca^{2+} .

Electrolito	Temperatura (°C)	Productos de reacción	Efecto
H_2O	22, 80	esmectita anhidra esmectita 1H ₂ O capa	hinchamiento osmótico
K^+ (0.0001M)	80	esmectita anhidra esmectita 1H ₂ O capa	hinchamiento osmótico
K^+ (0.001M)	80	esmectita anhidra esmectita 1H ₂ O capa esmectita 2H ₂ O capa	hinchamiento osmótico
Ca^{2+} (0.0001M)	80	esmectita anhidra esmectita 1H ₂ O capa	hinchamiento osmótico
Ca^{2+} (0.001M)	80	esmectita anhidra esmectita 1H ₂ O capa esmectita 2H ₂ O capa	hinchamiento osmótico

Las salmueras cálcicas tienden a estabilizar la lutita, por el intercambio de cationes interlaminares e hidratación a 2H₂O-montmorillonita, mientras que las soluciones potásicas inducen hidratación a 1H₂O-montmorillonita.

Los datos experimentales muestran que:

- El mineral arcilloso predominante en la lutita es montmorillonita
- La capacidad de intercambio catiónico es de 66.36 meq/100g) que corresponde a la fórmula $M_{0.75} (Si_{7.75} Al_{0.25}) (Al_{3.5} Mg_{0.5}) O_{20} (OH)_4 n H_2 O$
- La fórmula anterior indica que 1 de cada 8 aluminios, es sustituido por magnesio en la capa octaédrica y 1 de cada 32 silicios es sustituido por aluminio en la capa tetraédrica, M representa la densidad de carga laminar igual a 0.75 por celda unitaria $Al_4 Si_8 O_{20} (OH)_4$
- El K^+ y Ca^{2+} tienden a fijarse en la montmorillonita
- Los cationes interlaminares, corresponden a tener seis iones potasio, con la fórmula del mineral arcilloso igual a $M_6 (Si_{62} Al_2) (Al_{28} Mg_4) O_{160} (OH)_{32} n H_2 O$, y para iones divalentes calcio, M es tres
- Los valores de reflexiones obtenidos de la reacciones de la arcilla con las soluciones acuosas de cationes potasio y calcio, sirven para establecer los espaciados de la celda de simulación
- La hidratación de lutita favorece la formación de esmectita hidratada

SIMULACIÓN MOLECULAR DE LA MONTMORILLONITA-K, -Ca.

6.1 Antecedentes

Las propiedades de expansión y contracción de las esmectitas son conocidas a través del uso de métodos experimentales, pero sólo recientemente se ha intentado entender la estructura molecular y las interacciones microscópicas en la interfase acuosa y en la arcilla, mediante el uso de técnicas de simulación computacional ^{60,61, 73, 85, 107, 110}.

La adsorción de agua y la distribución de cationes interlaminares sobre superficies arcillosas, la expansión de arcillas, especialmente montmorillonitas, ya han sido estudiados ^{3,54,59,62,67,87,111-114}. Se ha encontrado que las propiedades de la superficie de los filosilicatos expansibles 2:1, son responsables de la hidratación y la organización del fluido adsorbido. Ello depende principalmente de la carga eléctrica y composición del mineral.

Sin embargo, la distribución e hidratación de los cationes adsorbidos en la interfase arcilla-agua son todavía controvertidas. Sposito y Proust ⁷² muestran en sus trabajos que la solvatación de cationes juega un papel importante en la expansión arcillosa, en cambio otros autores atribuyen la expansión a la hidratación de la superficie arcillosa ⁵¹.

En los estudios de hidratación, el comportamiento de agua y cationes en el espacio interlaminar de minerales arcillosos expansivos, han sido utilizadas técnicas experimentales como difracción de neutrones, espectroscopias de absorción XANES (X-ray absorption near-edge structure) – EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), Mossbauer, ESR (electron spin resonance), difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear, entre otras.

Aplicando estas técnicas, se ha logrado predecir el efecto que la carga superficial y de los cationes intercambiables; expansión, organización y abundancia de moléculas de agua alrededor del catión y sobre la superficie, tienen en el hinchamiento de arcillas.

No obstante, estas no han aportado una solución completa del detalle atómico interlaminar, por lo tanto, para comprender el mecanismo de expansión de las esmectitas se han utilizado métodos estadísticos, en donde las interacciones moleculares sirven para establecer los posibles mecanismos responsables del hinchamiento en minerales arcillosos, mediante el uso de diferentes modelos potenciales y de conjuntos termodinámicos, Tabla 5.

De manera que, parte importante en el estudio de sistemas interfaciales por medio de simulación computacional, demanda una detallada representación molecular de las fases adsorbidas que ayuden a comprender la compleja conducta expansiva, como consecuencia de los cambios de volumen de filosilicatos 2:1, en medios acuosos ^{109,115}.

Dentro de los trabajos que faltan por hacer se encuentran: establecer las características de minerales arcillosos en presencia de mezcla de cationes, incorporando la presión y la temperatura in situ; añadir en el modelo de simulación mezclas de minerales arcillosos expansivos, mezclas de otros minerales arcillosos como función de la profundidad del yacimiento, así como establecer los mecanismos de reacción para los cationes usualmente encontrados en minerales arcillosos expansivos naturales.

En las esmectitas naturales son encontrados comúnmente tanto cationes interlaminares monovalentes (sodio y potasio), como divalentes (calcio y magnesio), su diferente comportamiento depende de las características inherentes a cada uno de ellos.

Por esto, es fundamental diferenciar sus propiedades ^{2,3,102,103,116}.

Tabla 5. Algunos trabajos de simulación efectuados en minerales arcillosos.

Metodología utilizada	Investigación	Autores
química cuántica	modelado de esmectitas	Aronowitz et al 1982
DM*	capas de silicatos con agua	Mulla 1984
química cuántica	sustituciones iónicas en filosilicatos	Bleam y Hoffman 1988
química cuántica	modelado de interfase agua-arcilla	Delville 1991
minimización de la energía	propiedades de micas	Collins y Catlow 1992
DM, gran canónico	modelo agua-arcilla	Delville 1993
DM, minimización de energía	hidrocarburos en esmectitas	Keldsen et al 1994
MC**, isobárico-isotérmico	hidratación en montmorillonitas	Boek et al 1995
minimización de energía	expansión de filosilicatos 2:1	Laird 1996
DM, MC, isobárico isotérmico	estudio de la doble capa	Chang et al 1998
MC, isobárico-isotérmico	hidratación en montmorillonitas	Park y Sposito 2000
DM, MC, gran canónico e isotérmico isobárico	isotermas de adsorción	Hensen et al 2001
MC, isobárico-isotérmico	hidratación en montmorillonitas	Chávez-Páez et al 2001
química cuántica	estructura interlamina de esmectitas	Tarasevich et al 2001
minimización de la energía	modelado de filosilicatos 2:1	Sainz-Díaz et al 2001
MC, gran canónico	hidratación en montmorillonitas	Greathouse y Storm 2002
MD y MC, gran canónico	estudio de montmorillonitas bi-iónicas	Marry y Turq 2003
MC, gran canónico	expansión de arcillas bi-iónicas	Tambach et al 2004

* dinámica molecular, ** Monte Carlo

La revisión documental acerca de la conducta expansiva de dos de los cationes encontrados en montmorillonitas naturales, potasio y calcio, muestran que el comportamiento expansivo ha sido el objetivo de estudios experimentales, pero sólo algunas publicaciones han reportado el uso de técnicas de simulación molecular que emplean las técnicas de Monte Carlo y de dinámica molecular en montmorillonitas-K, Tabla 6. En dichos trabajos se ha localizado el catión, según el tipo de sustituciones presentes en el mineral, se ha establecido el mecanismo de hidratación y se ha observado la formación de capas de hidratación característicos (una y dos capas de agua), su organización y la coordinación de moléculas de agua que producen los cationes potasio en el espacio interlamina, y se ha llegado a concluir el comportamiento del potasio como inhibidor en la expansión de arcillas ^{34,112,120,121}.

Tabla 6. Reportes acerca de simulaciones moleculares con montmorillonita-K.

Estudios aplicando simulación molecular	Autores
modelo molecular de interfases agua-montmorillonita-K	Delville 1993
mecanismo microscópico de hidratación en montmorillonitas-Li,-Na,-K	Boek et al 1995
estructura de doble capa en montmorillonita-K en agua	Chang et al 1998
funciones de distribución radial de agua en montmorillonitas-Na,- K	Sposito et al 1999
funciones de distribución radial de agua en montmorillonitas-Li,-Na,- K	Park y Sposito 2000
isotermas de adsorción de agua en montmorillonitas-Li,-Na,-K	Hensen et al 2001

Los resultados, muestran que la hidratación en la montmorillonita-K es función del incremento del agua adsorbida. Así, cuando se modifica la cantidad de agua en la interfase de la montmorillonita, el comportamiento difiere del encontrado para cationes litio, sodio y cesio que tienen la misma carga que K^+ , Figura 9. La tendencia general es la de formar soluciones iónicas con el agua contenida en el espacio interlaminar¹⁸.

El comportamiento reportado para los iones potasio, es el de enlazarse a la superficie y preferentemente ubicarse dentro de los huecos de la cavidad hexagonal de la arcilla, pero al aumentar la concentración de agua tienden a ubicarlos fuera de la superficie interna de la montmorillonita ocasionando dos formas de enlace en el espacio interlaminar (de esferas interna y externa). Por lo tanto, los estudios sobre montmorillonita-K exhiben que los estados de hidratación encontrados de una y dos capas de agua y la colocación de cationes K^+ que dan origen a la formación de complejos de esfera interna y externa, son principalmente función de moléculas de agua presentes en la interfase arcillosa.

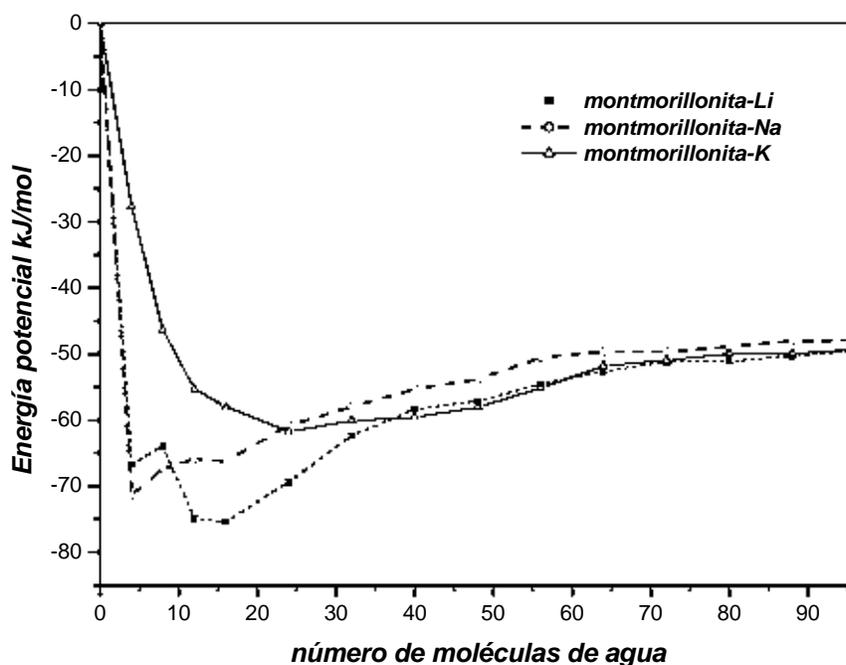


Figura 9. Comportamiento de la energía potencial de cationes monovalentes Li, Na y K en montmorillonitas, con diferentes cantidades de agua⁸⁷.

Otros trabajos en montmorillonita-K reportan datos sobre la estructura de doble capa en hidratos de K^+ , examinan la formación de geometrías preferenciales de moléculas de agua interlaminar en montmorillonita-K, considerando distancias K-O y evaluando los efectos de la solvatación del catión por medio de las funciones radiales de distribución, cuya técnica se basa en contabilizar los átomos de una especie establecida contenidos en una capa de radio r , rodeada por otros átomos de especies diferentes^{27,88,116}.

Actualmente hay estudios para explicar el comportamiento de especies orgánicas y su interacción con montmorillonita-K a condiciones in situ¹²².

Con respecto a las simulaciones en montmorillonita donde el ion adsorbido es Ca²⁺, se ha establecido la similitud entre el espacio interlaminar reportado en trabajos experimentales y los encontrados a través de la técnica Monte Carlo. En dichos trabajos se observa que el incremento a lo largo del eje *c* es función de la concentración de agua adsorbida^{2,7,123-125}.

Para predecir tanto el tamaño del espacio interlaminar como la estabilidad de cationes calcio, se han desarrollado diferentes modelos, donde la variación en el contenido de agua es un factor importante en el arreglo inducido de las diferentes especies moleculares, Tabla 7. Los estudios de estos mecanismos y el estado de hidratación, tratan de establecer el comportamiento que presenta Ca²⁺ en el espacio interlaminar de montmorillonita, concluyendo el importante papel que el agua tiene en el proceso de distribución de las especies interlaminares. Dichos cálculos sirven como base para realizar el modelado de iones divalentes y su localización en la estructura interlaminar de la montmorillonita^{118,125}.

Otras propiedades de interés estudiadas son los mecanismos de enlace agua-Ca²⁺-montmorillonita, energías de enlace, coordinación e hidratación, en soluciones acuosas o en minerales arcillosos, de tal manera que el uso conjunto de técnicas experimentales y de simulación molecular, muestran la irregularidad en la geometría de la coordinación de Ca²⁺^{118,126,127}.

Tabla 7. Reportes acerca de simulaciones con montmorillonita-Ca.

<i>Estudios aplicando simulación molecular</i>	<i>Autores</i>
interacción de doble capa eléctrica entre montmorillonita-soluciones acuosas	Kjellander et al 1988
interacciones fluido-arcilla en condiciones de yacimientos	Skipper et al 1997
hidratación de montmorillonita-Ca	Chávez-Paez et al 2001
hidratación de Ca en superficies arcillosas	Greathouse y Storm 2002

Para representar a las moléculas de agua, que es otro de los componentes que intervienen en la expansión de las arcillas, han sido utilizados los modelos MCY y TIP4P^{62,84,128,129,130,131,112,132,133}. La mayoría de las simulaciones usando estos modelos han sido efectuadas en los siguientes conjuntos termodinámicos microcanónico (NVE), canónico (NVT), isotérmico-isobárico (NPT), gran canónico (μ VT), y combinaciones de ellos; principalmente en sistemas donde se consideran montmorillonitas homoiónicas, los resultados todavía no han arrojado datos concluyentes del arreglo en el espacio interlaminar de los minerales arcillosos expansibles^{34,8487,109,112,134}, Tabla 5.

Los métodos mencionados requieren típicamente de un proceso de ajuste, hasta que una parte del sistema exhibe las propiedades requeridas, por ejemplo, la densidad en bulto de agua bajo condiciones ambientales, corridas iniciales donde se provoca la coordinación de cationes con agua o el encontrar valores donde no existan variaciones de energía y presión.

En simulaciones de minerales arcillosos hay diversas reglas como el orden en que se mueven las especies interlaminares, función potencial, técnicas para el cálculo de interacciones, tamaño de la caja de simulación y número y tipo de interacciones consideradas^{86,112,118,122,132,135,136}.

En cambio, coincidencias incluidas en los modelos empleados para simulaciones de montmorillonitas-cationes interlaminares son, condiciones periódicas, número de moléculas de agua, movimiento de la estructura arcillosa, y coordenadas de la estructura arcillosa empleada (pirofilita que es un filosilicato 2:1 sin sustituciones iónicas).

Entonces, son mayoría los trabajos realizados en sistemas de montmorillonitas homoiónicas y sus resultados reproducen adecuadamente algunos datos prácticos, sin embargo, los estudios donde son aplicadas técnicas de simulación en montmorillonitas heteroiónicas, son escasos y sus resultados difíciles de validar experimentalmente^{117,119}.

Por consiguiente, es importante el estudio de sistemas interfaciales con una fase acuosa, tanto experimental como utilizando técnicas de simulación molecular, que ayuden a comprender la compleja conducta expansiva de filosilicatos 2:1.

MODELO DE SIMULACIÓN

7.1. Mineral arcilloso usado en la simulación

La simulación Monte Carlo de la hidratación de montmorillonita-Ca y de montmorillonita-K fue hecha empleando la montmorillonita tipo Wyoming. La montmorillonita es de estructura monocónica, grupo espacial $C_{2/m}$ y las constantes cristalográficas son $a = 5.28 \text{ \AA}$, $b = 9.14 \text{ \AA}$, $c = \text{variable}$ y $\beta = 100^\circ$, la dimensión del eje c es de 9.6 \AA , cuando no existen moléculas absorbidas de agua, y puede aumentar según el contenido de H_2O en el espacio interlamina⁵⁸, Figura 10.

La simulación de la montmorillonita Wyoming se basó en la celda de la pirofilita, un filosilicato igualmente de estructura 2:1, electrostáticamente neutro, sin actividad superficial. La actividad se generó por sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} en la capa tetraédrica y de Mg^{2+} por Al^{3+} en la capa octaédrica (Tabla 8). La unidad asimétrica de la pirofilita, contiene 20 átomos $[Si_4Al_2O_{10}(OH)_2]$ (Figura 11).

Para simular la hidratación de montmorillonita, son utilizadas una y dos capas de arcilla, para establecer comparaciones con trabajos que incluyen ese número de capas de arcilla⁸⁴, (Anexo C).

Las composiciones de las montmorillonitas, corresponden a las fórmulas

- $Ca_{0.375}[(Si_{3.75}Al_{0.25})(Al_{1.5}Mg_{0.5})O_{10}(OH)_2]$
- $K_{0.75}[(Si_{3.75}Al_{0.25})(Al_{1.5}Mg_{0.5})O_{10}(OH)_2]$
- $Ca_{0.25}K_{0.25}[(Si_{3.75}Al_{0.25})(Al_{1.5}Mg_{0.5})O_{10}(OH)_2]$
- $Ca_{0.125}K_{0.5}[(Si_{3.75}Al_{0.25})(Al_{1.5}Mg_{0.5})O_{10}(OH)_2]$

La carga de $0.75e^-$ es considerada como de valor intermedio y representa las sustituciones iónicas en capas tetraédrica y octaédrica.

La carga resultante en la capa octaédrica y tetraédrica, es obtenida al sustituir 1 de cada 8 Al^{3+} por cationes Mg^{2+} y 1 de cada 32 Si^{4+} por Al^{3+} , respectivamente.

La caja de simulación fue construida de tal forma que la celda de simulación contiene ocho celdas unitarias, para la fórmula empleada:

- $8(Ca_{0.375} (Si_{3.75} Al_{0.25}) (Al_{1.5} Mg_{0.5}) O_{10} (OH)_2)$ para montmorillonita-Ca
- $8(K_{0.75} (Si_{3.75} Al_{0.25}) (Al_{1.5} Mg_{0.5}) O_{10} (OH)_2)$ para montmorillonita-K
- $8(Ca_{0.25} K_{0.25} (Si_{3.75} Al_{0.25}) (Al_{1.5} Mg_{0.5}) O_{10} (OH)_2)$ y $8(Ca_{0.125} K_{0.5} (Si_{3.75} Al_{0.25}) (Al_{1.5} Mg_{0.5}) O_{10} (OH)_2)$ para montmorillonita-Ca, -K

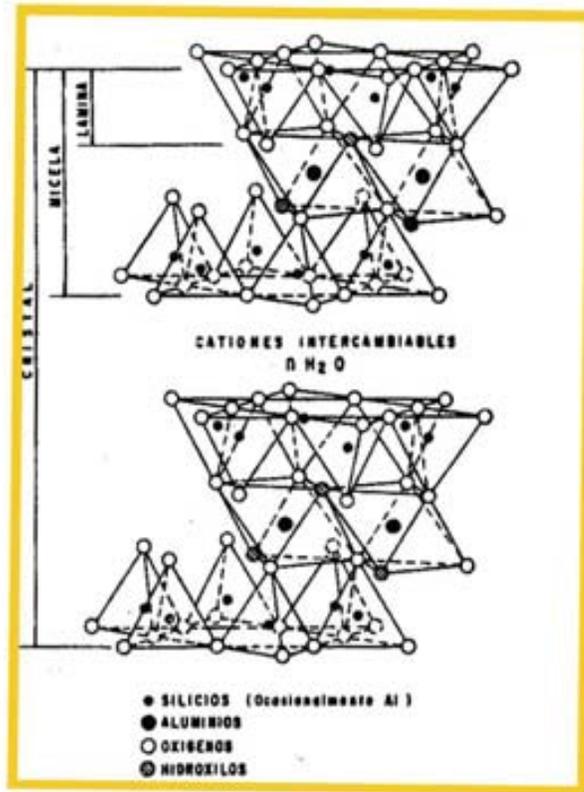


Figura 10. Estructura de la montmorillonita, especie dioctaédrica del grupo de las esmectitas.

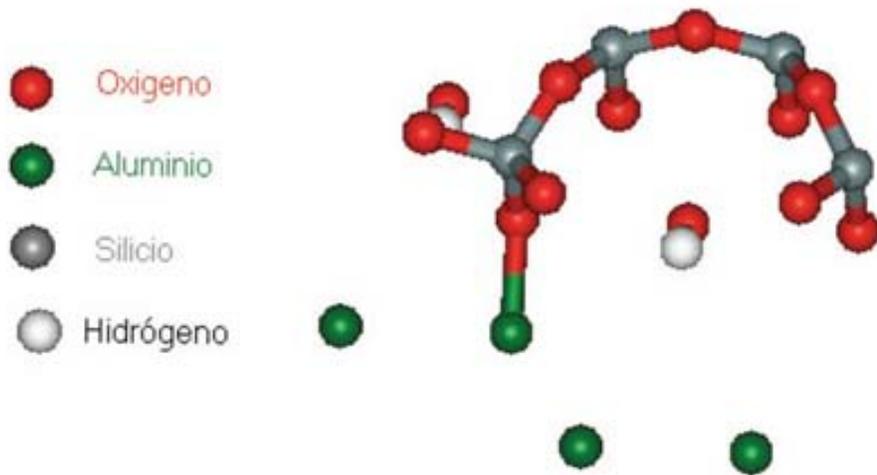


Figura 11. Celda asimétrica de la pirofilita.

Tabla 8. Coordenadas atómicas de la celda unitaria de pirofilita.

Número	Atomo	Coordenadas			Carga
		x	y	z	q
1	Al	4.4	1.52	0	3.0+
2	Al	4.4	-1.52	0	3.0+
3	Si	2.64	1.52	2.73	1.2+
4	Si	0	3.05	2.73	1.2+
5	Si	0	6.09	2.73	1.2+
6	Si	2.64	7.62	2.73	1.2+
7	Oa	2.64	1.52	1.06	-1
8	Oa	0	3.05	1.06	-1
9	Ob	2.64	0	3.28	-0.8
10	Ob	1.32	2.28	3.28	-0.8
11	Ob	3.96	2.28	3.28	-0.8
12	Oa	0	0	1.06	-1.7175
13	Ob	0	4.57	3.28	-0.8
14	Ob	3.96	6.85	3.28	-0.8
15	Ob	1.32	6.85	3.28	-0.8
16	Oa	2.64	4.57	1.06	1.7175
17	Oa	0	6.09	1.06	-1
18	Oa	2.64	7.62	1.06	-1
19	H	0.8815	0	1.434	0.7175
20	H	3.5215	4.57	1.434	0.7175

O_a oxígenos apicales, O_b oxígenos basales.

7.2. Celda de simulación

La celda de simulación se construye por réplicas de las coordenadas atómicas de la celda unitaria de la pirofilita, a través del siguiente procedimiento; una primera repetición se efectúa en la dirección x desplazando los átomos por una distancia de 5.28 Å (que es la dimensión de la celda unitaria en el eje x). La estructura resultante es duplicada por desplazamiento de una distancia $2x$; posterior réplica de la celda en la dirección y se lleva a cabo con incrementos de 9.14 Å (dimensión del eje y en la celda unitaria), la estructura resultante se repite en el eje $-z$, obteniéndose una celda final con 320 átomos, de dimensiones $a = 21.12$ Å, $b = 18.28$ Å, c incrementándose según la relación $9.6 + 2.5 n$ donde n tiene valores de 1, 2 y 3 correspondientes al número de capas de agua, Figura 12, (Anexo D).

La incorporación de la carga resultante se logra al seleccionar átomos de aluminio sustituidos por magnesio en la capa octaédrica con posiciones (-0.8800 Å, 1.5200 Å, 4.5300 Å), (9.6800 Å, 7.6200 Å, 4.5300 Å), (1.7700 Å, -6.0900 Å, -4.5300 Å), (-8.7900 Å, 3.0500 Å, -4.530 Å) y átomos de silicio sustituidos por aluminio en capa tetraédrica de coordenadas (7.9200 Å, 1.5200 Å, 1.8000 Å) y (-2.6400 Å, -7.6200 Å, -1.8000 Å). Este procedimiento se realiza de tal manera, que las sustituciones elegidas estén distribuidas uniformemente en la celda de simulación.

La capa octaédrica tiene iones Al³⁺ que son parcialmente sustituidos por Mg²⁺ reduciendo la carga; a una distancia de 1.43 Å se encuentran oxígenos apicales (-1e⁻) e iones oxhidrilo (-1.7175 e⁻). En la capa tetraédrica el silicio, con carga de +1.2e⁻ (carga obtenida de la electroneutralidad en la capa) puede ser sustituido por aluminio

($+0.2e^-$). Las sustituciones iónicas, seis en total, crean cuatro sitios de carga negativa en capa octaédrica y dos sitios en capa tetraédrica, que son balanceados por seis iones monovalentes potasio (composición $K_{0.75}$) ó tres cationes divalentes calcio (para la relación estequiométrica $Ca_{0.375}$), para cuando son clasificadas como montmorillonitas homoiónicas. Los oxígenos basales tienen una carga de $-0.8e^-$. El oxígeno ($0.0 e^-$) del agua interlaminar, enlaza a dos átomos de hidrógeno ($0.7175e^-$) y el dipolo de $-1.435e^-$ esta localizado en un sitio a una distancia de 0.2677 \AA del oxígeno (**Anexo D**).

Cuando la relación catiónica es de 1:1 (composición $Ca_{0.25} K_{0.25}$), son requeridos cuatro cationes (dos K^+ y dos Ca^{2+}). El aumento en el contenido de cationes K^+ , en la composición de la montmorillonita, da la relación $Ca_{0.125}K_{0.50}$, con lo cual son necesarios cuatro cationes potasio y un catión calcio, Tabla 9.

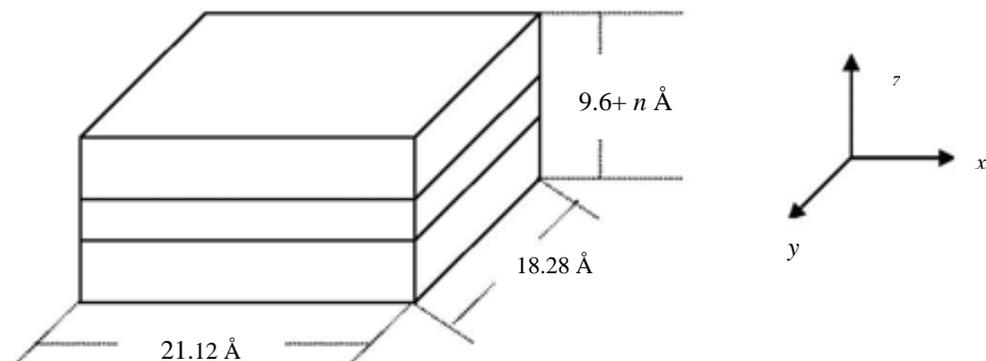


Figura 12. Dimensiones de la caja de simulación.

Tabla 9. Número de especies consideradas en la caja de simulación.

Especies consideradas	para montmorillonita según fórmula	celdas utilizadas	especies en la caja	Especies totales en la caja de simulación ^{&}			
				$Ca_{0.375}$	$Ca_{0.25}K_{0.25}$	$Ca_{0.125}K_{0.5}$	$K_{0.75}$
Cationes ⁺	-	-	-	3	4	5	6
Silicio	3.75	8	30	60	60	60	60
Aluminio (tetraédrico) [*]	0.25	8	2	4	4	4	4
Aluminio (octaédrico)	1.5	8	12	24	24	24	24
Magnesio (octaédrico) [*]	0.5	8	4	8	8	8	8
Oxígeno (estructura arcillosa)	10	8	80	160	160	160	160
Oxígeno (oxhidrilos)	2	8	16	32	32	32	32
Hidrógeno (oxhidrilos)	2	8	16	32	32	32	32
Total				323	324	325	326

[&]considerando una capa de arcilla, ^{*} corresponden al número de sustituciones encontradas en la montmorillonita, ⁺ depende de la relación estequiométrica utilizada.

7.3. Representación de agua y cationes

La molécula de agua se consideró según el modelo de Matsuoka, Clementi y Yoshimine conocido como modelo MCY¹²⁸.

El modelo fue validado con cálculos químicos cuánticos de la energía potencial de varias configuraciones de los dímeros de agua, con dos términos: el primero representa las contribuciones de las interacciones coulombicas, mientras que el segundo representan atracciones van der Waals. Las coordenadas y valores de carga de los sitios de interacción de la molécula de agua se dan en la Tabla 10.

Tabla 10. Cargas y coordenadas de sitios de interacción para el modelo del agua.

<i>Especie</i>	<i>Carga (e⁻)</i>	<i>x (Å)</i>	<i>y (Å)</i>	<i>z (Å)</i>
<i>O</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>H</i>	<i>0.717 484</i>	<i>0.757</i>	<i>0</i>	<i>-0.5859</i>
<i>H</i>	<i>0.717 484</i>	<i>-0.757</i>	<i>0</i>	<i>-0.5859</i>
<i>sitio de carga</i>	<i>-1.434 968</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>-0.2677</i>

El número de moléculas de agua contenidas en la caja de simulación, se calcula de la relación utilizada por Newman⁵¹

$$\text{número de moléculas de } H_2O = \frac{(mg_{H_2O})(PM_{arcilla} / caja)}{(PM_{H_2O})(1000)}$$

donde mg_{H_2O} es la masa de agua adsorbida por la arcilla cuyos valores estequiométricos experimentales son iguales a 100, 200 y 300 mg de agua/g de arcilla y corresponden a la formación de hidratos de una, dos y tres capas de agua⁵¹ (32,64 y 96 moléculas de agua, respectivamente), $PM_{arcilla}$ es el peso molecular de la arcilla (cálculos estequiométricos, considerando los átomos contenidos en la caja de simulación) y PM_{H_2O} es el peso molecular del agua. Así, el número de moléculas de agua adsorbidas en el espacio interlaminar corresponde a diferentes estados de hidratación, Tabla 11.

Los espaciados interlaminares usados en la simulaciones del sistema fueron de 2.5, 5 y 7.5 Å, equivalentes a espacios d_{001} de 11.86, 14.36 y 16.86 Å, conocidos de datos experimentales^{10,51,70,91}.

Tabla 11. Moléculas de agua correspondientes al número de capas formadas en montmorillonita.

Relación estequiométrica	Número de capas de agua (<i>n</i>)		
	1	2	3
$Ca_{0.375}$	32	64	96
$K_{0.75}$	32	64	96
	Número de moléculas de agua		

Adicionalmente, se utilizó para todas las relaciones estequiométricas adsorciones de 48 moléculas de agua, y de 88 moléculas de agua para solo la montmorillonita-Ca con el propósito de comparar resultados obtenidos en el trabajo de Chávez et al. 2000¹²⁵, esas cantidades de agua están relacionadas con la formación de una y dos capas de agua.

Los cationes adsorbidos, K^+ para montmorillonita-K y Ca^{2+} para montmorillonita-Ca se colocaron aleatoriamente en el plano intermedio del espacio interlamilar. Su configuración inicial muestra solvatación nula, valor de carga y tamaño de acuerdo al catión considerado. El número de cationes colocados en el espacio interlamilar corresponde a la fórmula de montmorillonita empleada en la simulación (Tabla 9).

Las capas de arcilla se mantienen rígidas mientras que las moléculas de agua y cationes se mueven durante la simulación.

7.4. Cálculo de la energía

Estudios previos de interacciones arcilla-agua emplean el modelo de agua MCY^{125,132}. Adicionalmente, se ha utilizado el modelo TIP4P^{87,130}, para establecer la hidratación de cationes con un modelo de interacción que emplea cálculos mecánico cuánticos para calcular la energía entre moléculas de agua y cationes Ca ó K. En este último, modelo el agua es considerada como una molécula rígida, con una distancia OH de 0.9572 Å, y un ángulo $\angle OHO$ de 104.52°, los átomos de hidrógeno con carga 0.52 e^- y una carga adicional de -1.04 e^- a una distancia de 0.15 Å del oxígeno^{130,137}. Usando la función potencial MCY es evaluada la energía de interacción entre todos los posibles pares de moléculas, empleando seis interacciones: agua-agua, agua-arcilla, agua-catión, arcilla-catión, arcilla-arcilla y catión-catión¹³².

Considerando un modelo microscópico de interacciones arcilla-agua y combinando estas funciones potenciales, Chávez-Paéz et al¹²⁵ expresan la energía potencial de interacciones entre cualquier par de especies *i* y *j* para sitios *a* y *b* según la siguiente ecuación:

$$\Delta U(r_{ab}) = \sum_{a=1}^i \sum_{b=1}^j \left[\frac{q_{ia} q_{jb}}{r_{ia\ jb}} - A_{ia\ jb} \exp(-B_{ia\ jb} r_{ia\ jb}) + C_{ia\ jb} \exp(-D_{ia\ jb} r_{ia\ jb}) + \frac{E_{ia\ jb}}{(r_{ia\ jb})^{12}} - \frac{F_{ia\ jb}}{(r_{ia\ jb})^6} - \frac{G_{iajb}}{(r_{iajb})^4} \right]$$

donde ΔU es conocido como una aproximación de pares aditivos, que establece el comportamiento de la energía como función de la distancia entre un par de partículas.

La función considera fuerzas atractivas y repulsivas, así como interacciones electrostáticas entre sitios cargados q_{ia} . Los parámetros A , B , C , D , E , F y G ajustan el potencial total de interacción entre sitios a y b (pertenecientes a diferentes especies). Sus valores dependen del modelo molecular particular del agua empleado en los cálculos y del catión.

Los parámetros de interacciones agua-arcilla y arcilla-potasio, usadas en este trabajo son tomados de Boek et al⁸⁷. Las interacciones $\text{Ca}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{K}^+\text{-H}_2\text{O}$ son obtenidas del ajuste de los parámetros encontrados para la función potencial TIP4P por Bounds¹³⁷, Tabla 12

La parametrización de esos sitios de interacción se realizó ajustándola a la función MCY, a través de una técnica de mínimos cuadrados. Los parámetros para estas interacciones se muestran en la Tabla 13.

Los potenciales utilizados combinan funciones electrostáticas o contribuciones de largo alcance y de Lennard-Jones, donde la primera presenta un serio problema debido a la distancia a que deben de ser consideradas, en cambio para la segunda un corte a la mitad del tamaño de la caja de simulación es suficiente en su evaluación.

Las interacciones de van der Waals son cortadas con el criterio de imagen mínima con un radio de corte de la mitad de la dimensión más pequeña de la caja de simulación, este corte no puede ser aplicado a interacciones de tipo coulombico sin causar graves dificultades en la simulación en las distribuciones iónicas. Entonces las interacciones coulombicas de largo alcance son calculadas usando la suma de Ewald, en combinación con condiciones periódicas límite, en esta forma, interacciones de largo alcance son correctamente tratadas^{62,87,111,132}.

Tabla 12. Parámetros potenciales de Bounds¹³⁷ en Kcal mol^{-1} (A , C y ϵ), y en \AA (B , D , r_0)

<i>Parámetro</i>	<i>K-O</i>	<i>Ca-O</i>
A	53 884	37 146
B	3.339	2.9902
C	438	1 578.6
D	638	2 185.3
ϵ	-2.3495	-12.515
r_0	3.2	2.71
σ	2.75	2.255

Tabla 13. Valores de parámetros A, B, C y D para el potencial MCY.

Sitios	A (Kcal/mol)	B (Å ⁻¹)	C (Kcal/mol)	D (Å ⁻¹)
Agua-agua				
H-H	0.0	0.0	666.33	2.760
H-O	273.59	2.233	1455.4	2.961
O-O	0.0	0.0	1088213.	5.1520
Agua-arcilla				
O-Si	1345.8	2.2671	13061.	3.2037
O-Al	1345.8	2.2671	13061.	3.2037
H-Si	2.137	1.22	577.23	2.15646
H-Al	2.137	1.22	577.23	2.15646
Agua-cation				
O-Ca	185.12	0.87083	63617.6	3.47094
O-K	67.17882	1.09606	63696.33	3.485559
H-Ca	8212.0	3.7234	0.0	0.0
H-K	48.61	1.6336	28291.80	3.60219
Cation-arcilla				
Si-Ca	186446	4.827	6938.73	2.009
Al-Ca	186446.	4.827	6938.73	2.009
Si-K	0.0	0.0	1633.519124	1.96877
Al-K	0.0	0.0	1633.519124	1.96877

Debido al tamaño del sistema, es necesario incluir la interacción con imágenes de partículas fuera de la caja de simulación, se emplea la suma de Ewald para estimar las interacciones de largo alcance. En ella se introduce una función convergente y la separación de la suma en dos componentes.

La energía coulóbica total es dada por la ecuación

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \sum_n \frac{z_i z_j}{r_{i,j_n}}$$

donde $r_{i,j_n} = |r_{j_n} - r_i|$ es la distancia entre una partícula i desde la celda original. Series que convergen lentamente pueden ser reemplazadas por dos series que convergen rápidamente, una en el espacio real y otra en el espacio recíproco para tener tres contribuciones a la energía coulóbica, $U(r) = U^r + U^q + U^c$.

Con el espacio real $U^r = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \sum_n q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{i,j_n})}{r_{i,j_n}}$; con el término del espacio

recíproco $U^q = \frac{2\pi}{L^3} \sum_{i,j}^N q_i q_j \sum_q A(q) \cos(q \cdot r_{ij})$; y un término constante $U^c = -\frac{\alpha}{\pi} \sum_{i=1}^N q_i^2$.

El factor $A(q) = -\frac{1}{q^2} \exp\left(\frac{q^2}{4\alpha^2}\right)$, α es el parámetro de convergencia de Ewald con

valor típico de $\alpha = 5/L$, q es el vector espacial recíproco, $\text{erfc}(x) = \left(\frac{2}{\pi^{1/2}}\right) \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ es

la función de error complementaria.

La técnica de Ewald elimina así la discontinuidad presentada por el corte de fuerzas de largo alcance y entonces el cálculo de las interacciones electrostáticas comprende una suma en el espacio real, una suma de auto-término y una suma en el espacio recíproco.

7.5. Parametrización de los sitios de interacción

La parametrización de interacciones agua-arcilla y arcilla-potasio usadas son tomados de Boek et al⁸⁷. Para las interacciones $\text{Ca}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}^{2+}\text{-arcilla}$ son obtenidas de los parámetros encontrados por Bounds¹³⁷, Tabla 13.

La interacción agua-cación estudiada por Bounds¹³⁷, para K^+ y Ca^{2+} , reporta valores de parámetros que han sido usados en la simulación de sistemas arcillosos^{187,125}.

Partiendo de que el modelo elegido para simular el sistema esmectita-agua-cationes es la función potencial MCY y dado que se tienen valores teóricos calculados para parámetros con la función TIP4P, se recalculan los parámetros para los sitios de interacción obtenidos por Bounds¹³⁷, para interacciones agua- K^+ y agua- Ca^{2+} , para la forma de los potenciales MCY, siguiendo la metodología propuesta por Skipper et al¹³². El comportamiento de la energía para los modelos TIP4P y MCY utilizando los parámetros ajustados, a través de una técnica de mínimos cuadrados, muestran similitud en el comportamiento de las interacciones Ca^{2+} - y K^+ -oxígeno del agua, Figura 13a y b.

Las cargas efectivas (q) para los átomos sobre los sitios en la estructura arcillosa y moléculas de agua, y los parámetros (A , B , C , y D) describen interacciones de corto alcance entre átomos en el sistema agua-arcilla-cation.

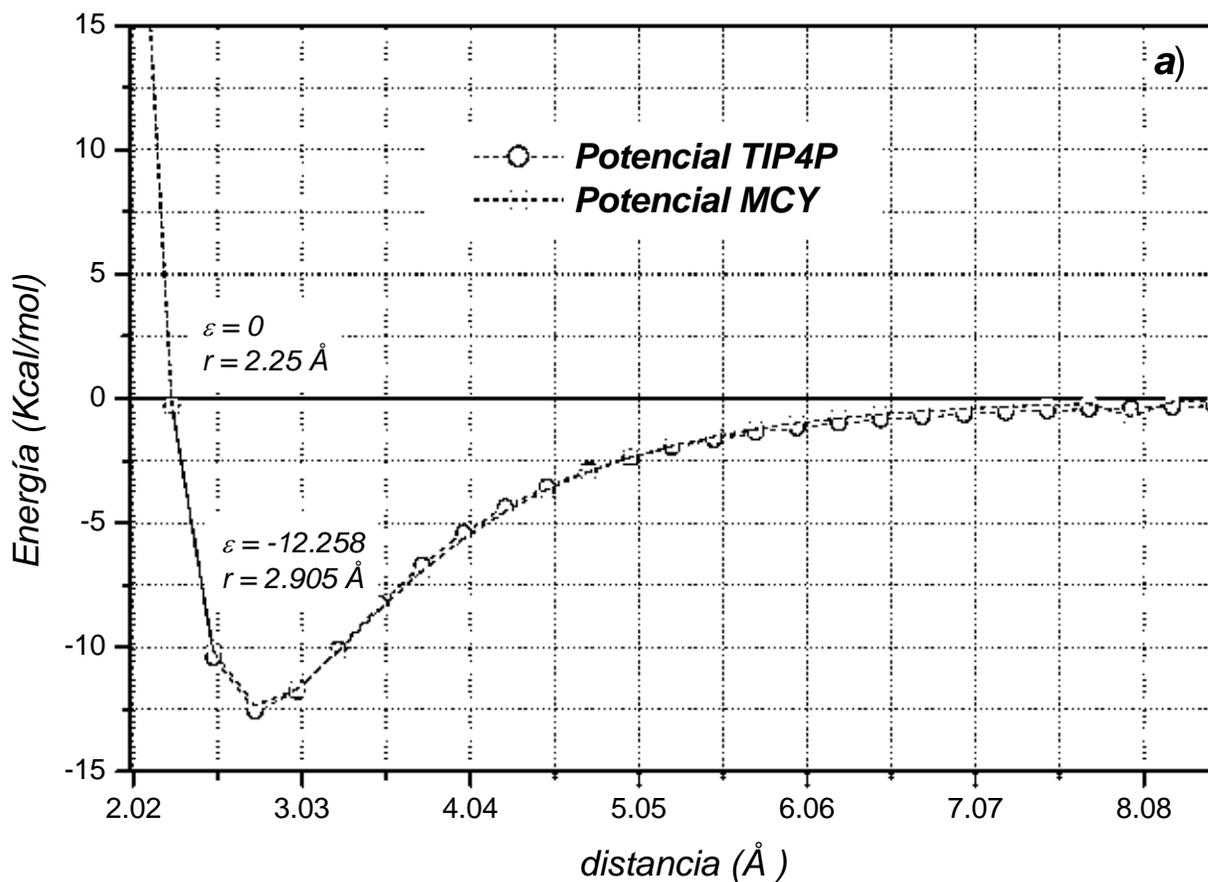
Las Figuras 13 *a* y *b* muestran que con los valores obtenidos para los sitios de interacción Ca- y $\text{K-H}_2\text{O}$ con el modelo TIP4P y ajustados desde el modelo MCY generan fuerzas atractivas para cationes mono y divalentes. La curva potencial obtenida para la interacción M-O ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$) muestra contribuciones atractivas de largo alcance debidas al término r^{-4} que esta relacionada con la interacción carga-dipolo y repulsivas de corto alcance atribuidas al término r^{-6} .

Desde estas curvas, es evidente que para montmorillonita- Ca , la energía cae monótonamente con el incremento de la distancia hasta aproximarse a cero cuando la distancia es igual 2.25 Å de otra manera para la montmorillonita- K , la energía cae rápidamente a un mínimo del lado negativo ascendiendo otra vez a cero.

De las curvas de energía potencial en función de la distancia cation-oxígeno, se observa 2.255 Å para Ca-O y para K-O 2.75 Å. Estos espacios se relacionan con la proximidad de la primera esfera de hidratación de los cationes, y corresponde al

comportamiento que datos experimentales indican ser más grande la distancia de interacción en el cation monovalente K^+ que la del ion divalente Ca^{2+} .

La energía mínima se presenta en el calcio a una distancia de 2.775 Å. Ya que el calcio tiene mayor capacidad de hidratación que el potasio, rodeándose de moléculas de agua en una esfera de radio menor, con lo cual se puede esperar mayor fuerza para mantener y atraer esas moléculas.



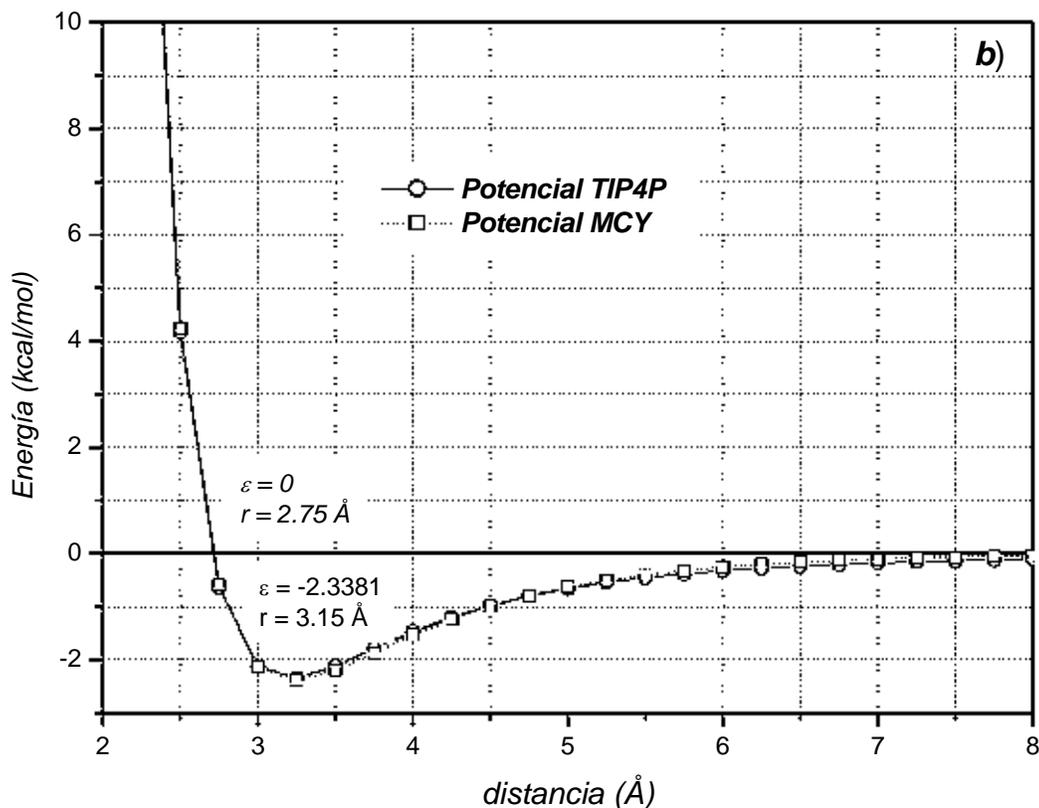


Figura 13. Comportamiento de energías, utilizando ajuste de parámetros con potenciales MCY y TIP4P para a) Ca^{2+} -oxígeno del agua, b) K^{+} -oxígeno del agua.

7.6. Bases teóricas de la técnica utilizada en la simulación del sistema

La simulación Monte Carlo (*MC*) se desarrolló en un conjunto con temperatura, número de partículas y volumen que permanecen constantes (NVT), o ensamble canónico. La simulación *MC* de sistemas macroscópicos genera configuraciones representativas promedio de sistemas atómicos y moleculares, a través de movimientos al azar. Con esa técnica se calcularon los promedios de la energía potencial y la presión de equilibrio, perfiles de densidad interlaminar y funciones de distribución radial para el sistema montmorillonita-K-agua, montmorillonita-Ca-agua y montmorillonita-K,-Ca,-agua.

En la metodología *MC* se hace uso de la probabilidad estadística para encontrar todas las posibles configuraciones del sistema y la transición entre diferentes estados que son alcanzados al generar aleatoriamente un arreglo molecular y evaluando bajo un criterio de aceptación el cambio de energía y otras propiedades de configuraciones dadas. La comparación se hace contra un número aleatorio y entonces se acepta o rechaza el intento de configuración. El conjunto promedio de la propiedad estimada A es entonces determinada integrando sobre todas las posibles configuraciones del sistema, con un número τ de intentos

$$A \cdot \approx \frac{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} A(\tau) \exp(\beta U(\tau))}{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \exp(\beta U(\tau))}$$

donde $\beta = \frac{i}{k_B T}$, k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura y U la energía del sistema.

Las configuraciones se obtienen por desplazamiento, se involucra la probabilidad de transición de acuerdo al valor de la energía asociada al arreglo, y se compara con la energía del estado anterior.

$$\Delta U = \left(\sum_{j=1}^N MCY(r_{ij}^n) - \sum_{j=1}^N MCY(r_{ij}^m) \right)$$

donde $MCY(r_{ij}^n)$ y $MCY(r_{ij}^m)$ son las energías par de interacción de especies desde el estado m al n , evaluadas con la función potencial de Matsuoka (Matsuoka et al., 1976¹²⁸). Si el cambio intentado es rechazado, entonces el estado anterior es registrado como un nuevo estado. No todos los estados tienen una contribución significativa a las propiedades configuracionales del sistema, por ello es determinante muestrear con exactitud aquellos estados que tienen las contribuciones más representativas, de aquí se deriva la principal característica de la técnica *MC*: la secuencia de configuraciones generadas sólo depende de su inmediato predecesor, atributo conocido como cadenas de Markov (Allen y Tieldesley, 1987¹¹¹). De tal manera que, sólo los movimientos que producen energías mínimas son almacenados mediante las coordenadas que les dan origen y movimientos subsecuentes son comparados para admitir o desistirse del evento producido (Sadus, 1999¹⁴⁶). Así, la energía producida del movimiento de especies, son aceptados o rechazados bajo el criterio de mínima energía obtenida y con una probabilidad de aceptación utilizando el principio de Boltzman¹¹¹.

Si $\Delta U_{nm} \leq 0$ la configuración es aceptada, pero si $\Delta U_{nm} > 0$, entonces el movimiento es aceptado con una probabilidad $\frac{P_n}{P_m} = \exp(-\beta \Delta U_{nm})$, para admitir esta probabilidad se genera un número aleatorio entre (0, 1). El número aleatorio es comparado con $\exp(-\beta \Delta U_{nm})$, si es menor que $\exp(-\beta \Delta U_{nm})$ el movimiento es aceptado y si se rechaza, la configuración anterior es contabilizada como un nuevo estado en la cadena.

Este muestreo de experimentos, involucra la generación de números aleatorios, seguido por un número limitado de operaciones aritméticas y lógicas, que son a menudo las mismas a cada paso.

El objetivo del MC es generar una trayectoria en la fase espacial de prueba del conjunto estadístico escogido, Figura 14.

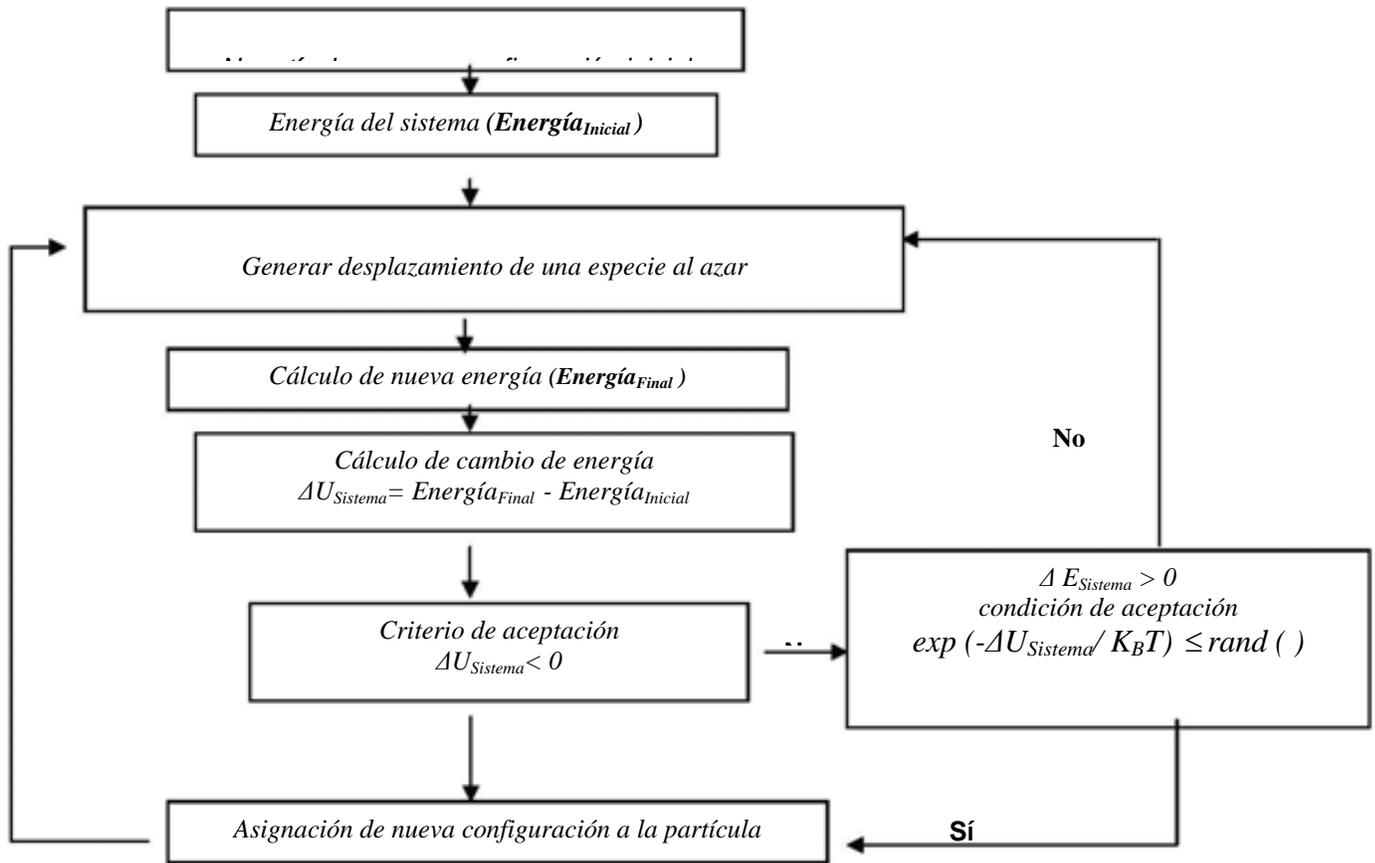


Figura 14. Diagrama esquemático de la aceptación/rechazo de una partícula.

7.7 Aplicación de la técnica al sistema y cálculo de propiedades

La técnica usada es Monte Carlo Metrópolis, aplicada al conjunto canónico NVT. El cálculo del promedio de las variables, sobre las configuraciones del sistema es efectuado por métodos estadísticos para obtener los promedios de las variables como presión, energía y número de partículas. Sólo los movimientos que producen energías mínimas son almacenados, mediante las coordenadas que le dan origen, y movimientos subsecuentes son comparados para admitir o rechazar el evento producido. La convergencia o equilibrio de la simulación es monitoreada examinando la estabilidad de las propiedades calculadas, por ejemplo, la energía entre las especies consideradas, así como la presión ejercida en el espacio interlaminar.

Las simulaciones se efectuaron a 25°C y 1 bar, para 320 partículas, correspondientes a la montmorillonita, seis cationes monovalentes K^+ o tres cationes divalentes Ca^{2+} , formando el sistema montmorillonita-agua-cation. Para el cálculo de propiedades son consideradas seis pares de interacciones: montmorillonita-agua, agua-agua, cation-agua, cation-cation, montmorillonita-cation, montmorillonita-montmorillonita.

Se usaron tres valores para el espaciado interlaminar que corresponden a datos experimentales (32, 64 y 96 molécula de agua), así como también las obtenidas desde simulaciones teóricas (48 y 88).

Se realizó un máximo de 200 000 ciclos de simulación, donde cada ciclo consistió de dos tipos de movimiento, uno de desplazamiento de moléculas de agua y cationes, y otro de sólo rotación de moléculas de agua. La distancia para el desplazamiento de moléculas de agua y de cationes, así como la rotación, fueron escogidos de tal manera que se produjera un 50% de aceptación en cada uno de ellos. Los espacios interlaminares d_{001} , se tomaron de simulaciones hechas en trabajos previos y son análogos a los reportados experimentalmente^{91,125,118}, Tabla 14.

La energía inicial es evaluada con la posiciones de los átomos de montmorillonita, moléculas de agua y cationes, mediante el potencial *MCY*, para interacciones pares, utilizando un radio de corte (r_c) correspondiente a la mitad de la dimensión más pequeña de la caja de simulación. En estos cálculos se incluye las correcciones de largo alcance (LRC) por medio de la expresión

$$U(r)_{LRC} = 2\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 \left\{ -A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) + C_{ij} \exp(-D_{ij} r_{ij}) \right\} dr$$

donde 2π corresponde al corte esférico efectuado, N al número de moléculas y ρ la densidad del sistema. La expresión entre corchetes es la parte de las fuerzas atractivas y repulsivas de la función *MCY*.

Tabla 14. Espacios interlaminares usados durante las simulaciones efectuadas.

<i>moléculas de H₂O</i>	<i>espaciados d_{001} (Å)</i>	
	<i>Este trabajo</i>	<i>experimentales</i>
32	11.86	12.1
48	12.32	-
64	14.36	14.6
88	14.7	-
96	16.86	17.1

La presión dentro del espacio interlaminar de la montmorillonita es valorada con la relación

$$P = \rho K_b T + \frac{1}{3} \frac{W}{V}$$

Aquí ρ representa la densidad del espacio interlaminar, K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura, V el volumen y W el virial.

Para un potencial radial la función virial es calculada por medio de la ecuación

$$W(r) = r \frac{dU(r)}{dr}$$

done $dU(r)$ es la función potencial para el cálculo de la energía, r_{ij} es la distancia entre los centros de masa de los sitios de interacción estimados.

El cálculo del virial, considerando la función potencial *MCY* es

$$W = \frac{1}{3} \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) + r_{ij} (B_{ij} A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - D_{ij} C_{ij} \exp(-D_{ij} r_{ij}))$$

Durante el desarrollo de la corrida del programa se evalúan las distancias entre especies para calcular la función de distribución radial (*gdr*), esencialmente, es una función de correlación por pares de partículas que constituye una medida de la probabilidad de encontrar una partícula en la posición \bar{r}_1 dado que otra partícula se encuentra en \bar{r} . Así, para una partícula dada, a distancias a las cuales la probabilidad de encontrar otras partículas es grande, la *gdr* presenta máximos que corresponden a arreglos relativos de átomos o moléculas¹³⁸.

Para calcular la *gdr*, se considera el número de partículas de la especie *i* que se encuentran alrededor de una partícula de especie *j*, en un cascarón esférico comprendido entre *r* y *r+dr*, por medio de la siguiente la expresión:

$$gdr_{ij} = \left(\frac{1}{4\pi\rho_j r^2} \right) dn_j dr$$

En el código del programa se definen el número y espesor radial de los intervalos y en una rutina se acumula la función de distribución radial. Calculando la *gdr*, se obtiene una curva cuyos máximos corresponden a las diferentes capas de átomos que rodean a un tipo dado de partícula. Entonces se obtienen las funciones de distribución radial entre átomos de oxígeno pertenecientes a moléculas de agua y cationes interlaminares, específicamente $g_{OO}(r)$, y $g_{MO}(r)$, donde *M*, corresponde a la especie catiónica considerada, lo que proporciona información sobre la estructura local en el sistema molecular.

Los perfiles de densidad proporcionan la información necesaria para definir el número de capas de agua existentes en el espacio interlaminar, así como la localización de los cationes y las moléculas de agua. La distribución de especies a lo largo del eje *c* fueron calculados con los perfiles de densidad de las especies interlaminares, empleando la siguiente ecuación:

$$\rho_i = \frac{boxlz \, dn_i}{N_x \, dz}$$

aquí dn_i , es el número de átomos de una especie dada entre los planos z y $z+dz$, $boxlz$ es el tamaño del espacio interlamilar y N_x es el número de especies por celda de simulación.

Bajo condiciones periódicas, la energía electrostática puede ser calculada usando la suma de Ewald, que toma en cuenta eficientemente el carácter de las interacciones Coulómbicas.

La contribución total puede ser escrita como $U_{Coulb} = U_{Dir} + U_{Rec} + U_{Self}$ donde

$$U_{Rec} = \sum_{k \neq 0} A(k) S(K) S(-K) + \frac{2\pi}{2\varepsilon + 1} \left(\frac{M^2}{V} \right) \quad U_{Dir} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{a,b} q_{ia} q_{jb} \frac{erfc(\alpha r_{ia,jb})}{r_{ia,jb}}$$

$$U_{Self} = - \sum_{i,a} \left(\frac{\alpha}{\pi} (q_{ia})^2 \right)$$

$$A(k) = \left(\frac{2\pi}{V} \right) \frac{\exp[-k^2 / (4\alpha^2)]}{k^2}$$

$$S(k) = \sum_{ia} q_{ia} \exp[ik \cdot r_{ij}]$$

El factor es $A(q) = - \frac{1}{q^2} \exp\left(\frac{q^2}{4\alpha^2}\right)$, α es el parámetro de convergencia de Ewald

con valor típico de $\alpha = 5/L$, q_{ij} es el vector espacial recíproco, $erfc(x) = \left(\frac{2}{\pi^{1/2}} \right) \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$

es la función de error complementaria^{111,125}. El vector M es el momento bipolar del sistema y ε es la constante dieléctrica del medio, si el sistema se supone que está inmerso en un conductor, entonces $\varepsilon = \infty$ y la contribución desde M no se toma en cuenta. La lenta convergencia puede ser calculada por dos series con una convergencia rápida, uno en un espacio real y el otro en el espacio recíproco, tomando tres de contribuciones en la expresión de Coulomb de potencialidad, $U(r)$, como ya se explicó anteriormente.

RESULTADOS DE SIMULACIÓN

Los pasos seguidos en el algoritmo *Monte Carlo* codificado en el lenguaje *FORTRAN* para el conjunto *NVT*, fueron como sigue:

1. Generar las posiciones atómicas para la estructura de la montmorillonita.
2. Crear las posiciones, de manera aleatoria, de moléculas de H_2O , cationes K^+ , Ca^{2+} , y sus combinaciones estequiométricas en el espacio interlaminar de montmorillonita.
3. Calcular la energía del sistema.
4. Elegir aleatoriamente el movimiento para cationes o agua del sistema.
5. Calcular la energía del sistema en la nueva configuración.
6. Decidir si se acepta la nueva configuración. El procedimiento de aceptación esta basado en la comparación de las energías anterior y actual, bajo el criterio de Boltzman.
7. Almacenar la nueva configuración o mantener los átomos en sus posiciones previas.
8. Repetir los pasos 4 al 6 hasta que el sistema alcance el equilibrio en energía y presión.
9. La repetición es continúa y se almacenan datos para el cálculo de propiedades, el valor esperado de las propiedades calculadas es su valor promedio (suma dividida por el número total de ciclos).

Las simulaciones son efectuadas para montmorillonita-Ca y montmorillonita-K, con 32, 64 y 96 moléculas de agua con una capa de arcilla y con 48 H_2O para montmorillonita-2Ca-2K, y montmorillonita-Ca-4K usando dos capas de arcilla.

El propósito de las simulaciones Monte Carlo en el conjunto canónico es describir el comportamiento de cationes calcio o potasio dentro de las dos superficies sólidas, las capas de agua formadas y presión ejercida, así como la energía, según el número de agua adicionada con base a las interacciones de cationes-agua-montmorillonita.

Los resultados mostrados, se comparan con datos experimentales y resultados generados en otros trabajos que utilizan condiciones similares a los de este proyecto.

La principal aportación de estos resultados, se enfoca en establecer los mecanismos que cationes potasio y calcio presentan en montmorillonitas homioiónicas y heteroiónicas, para así contribuir en la elaboración de un modelo teórico-experimental del control de pozos de perforación ubicados en la Cuenca del Sureste de México.

8.1. Simulaciones *NVT*, utilizando una capa de montmorillonita

8.1.1. Perfiles de densidad para montmorillonita-Ca

La imagen del sistema al inicio de la simulación, muestra la distribución aleatoria de cationes Ca^{2+} y agua dentro de una capa de la estructura rígida de la arcilla. El agua esta distribuida en todo el volumen del espacio interlaminar y no sigue un orden aparente, las sustituciones consideradas en capas tetraédrica y octaédrica están ubicadas en la estructura del mineral arcilloso (Figura 15).

Los resultados al final de la simulación muestran que el agua exhibe una estructura diferente de la distribución inicialmente presentada, lo cual se atribuye a la influencia de las capas de silicato y cationes. En todas las configuraciones de equilibrio obtenidas en simulaciones *NVT*, los cationes Ca^{2+} son rodeados por moléculas de agua.

Para 32 moléculas de H_2O , se encuentra una distribución homogénea de moléculas de agua localizadas a lo largo del plano medio del eje c , Figura 16. Los cationes Ca^{2+} , ubicados en la parte media del espacio interlamilar están rodeados por H_2O . El perfil de densidad indica una distribución con un solo máximo, relacionado a la formación de una capa de agua, y con algunas moléculas de agua cercanas a la superficie, Figuras 16 y 17.

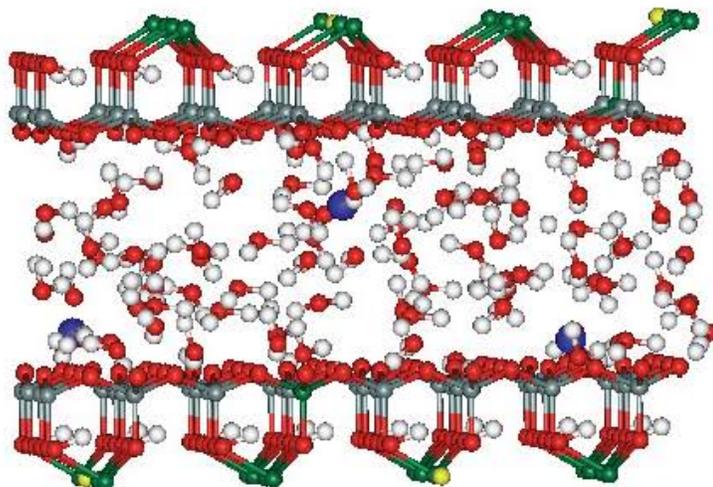


Figura 15. Configuración inicial del sistema esmectita-agua-calcio en el conjunto NVT. Los oxígenos del agua, oxígenos apicales y oxígenos basales en color rojo, el silicio en color gris en capa tetraédrica, el aluminio de color verde en capa octaédrica y capa tetraédrica (sustituciones Si^{4+} por Al^{3+}), el color blanco representa átomos de hidrógeno, las sustituciones iónicas en capa octaédrica de color amarillo (sustituciones de Al^{3+} por Mg^{2+}). Los cationes interlaminares Ca^{2+} , en color azul.

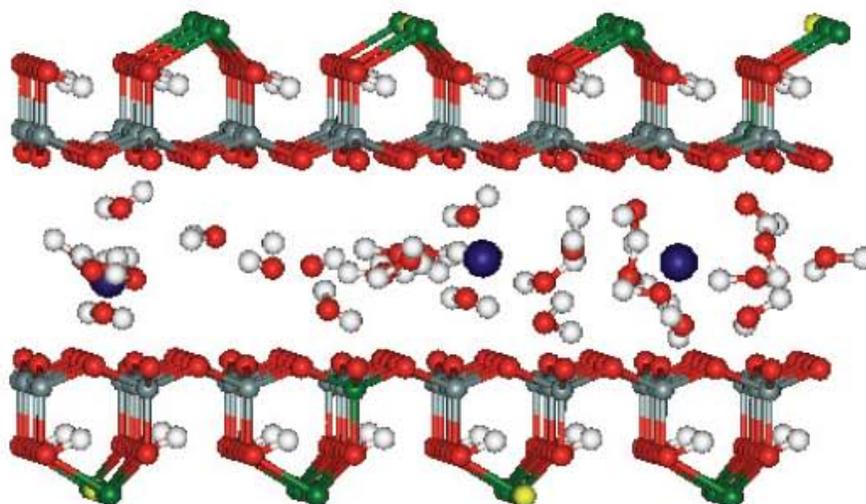


Figura 16. Configuración de equilibrio para el sistema montmorillonita- Ca^{2+} , con 32 moléculas de agua.

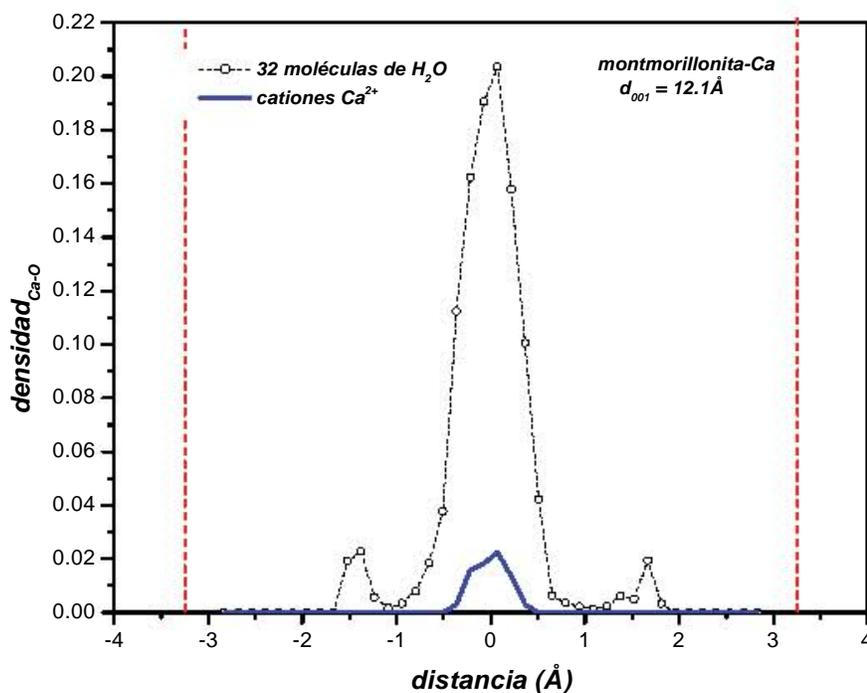


Figura 17. Perfil de densidad mostrando cationes Ca^{2+} en el plano central con formación de una capa de agua. Las líneas punteadas rojas corresponden a la superficie de la montmorillonita,

Aumentos a 64 moléculas de H_2O , en el espacio interlamina, revelan acomodos más o menos equivalentes, arriba y abajo de la mitad del plano c , con permanencia de Ca^{2+} entre las distribuciones de H_2O con la formación de dos capas de agua, Figuras 18 y 19.

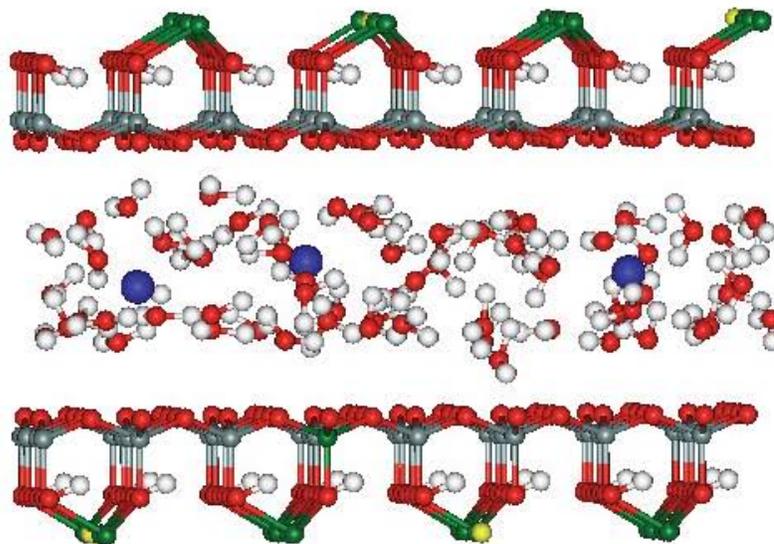


Figura 18. Configuraciones de equilibrio para el sistema montmorillonita- Ca^{2+} -64 H_2O .

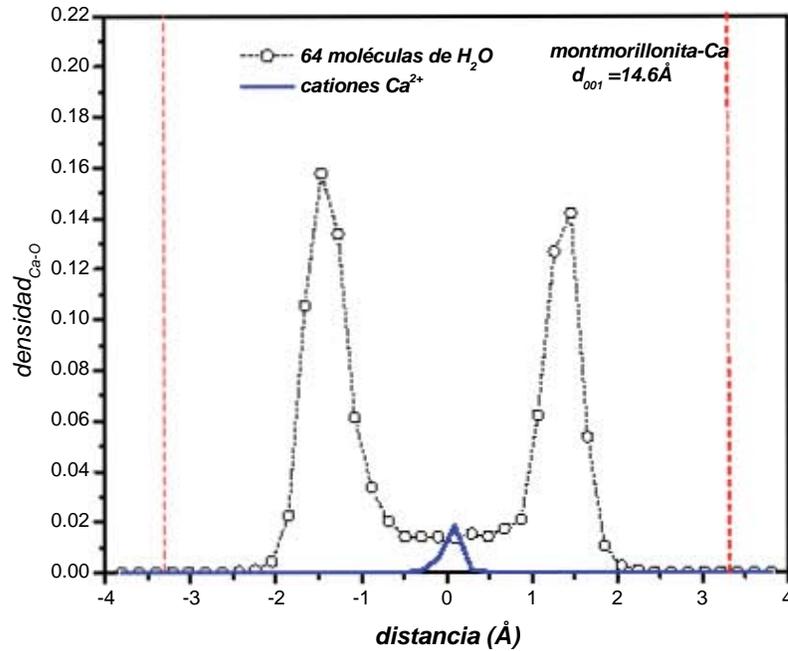


Figura 19. Perfil de densidad mostrando la formación de dos capas de agua y cationes interlaminares Ca^{2+} en la parte central del espacio interlaminar de montmorillonita.

Cuando el contenido de agua se incrementa a 96 H_2O , las moléculas de agua son acomodadas en tres planos diferentes, uno superior, en medio y otro inferior en referencia a la colocación de cationes Ca^{2+} que se encuentran rodeados por agua y en el plano medio del espacio interlaminar. La formación de tres capas de hidratación presenta un plano, donde moléculas de agua existen libremente agrupadas y cercanas al plano medio entre las dos capas de arcilla, Figuras 20 y 21.

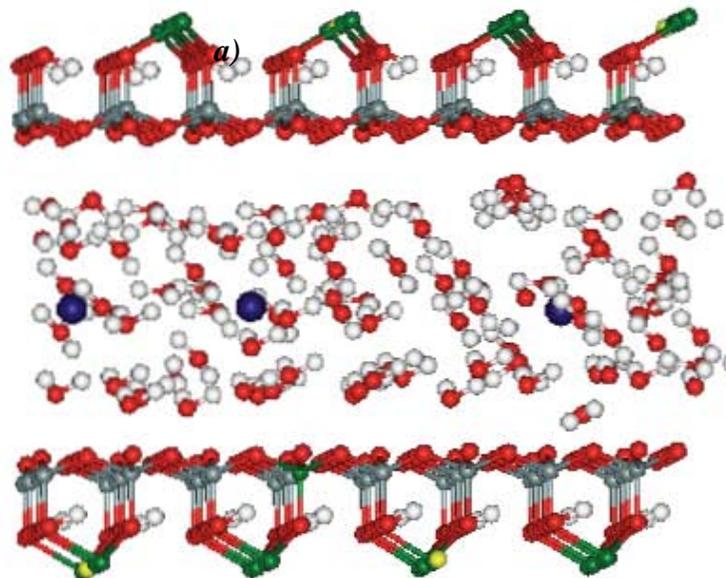


Figura 20. Configuraciones de equilibrio para el sistema montmorillonita- Ca^{2+} -96 H_2O .

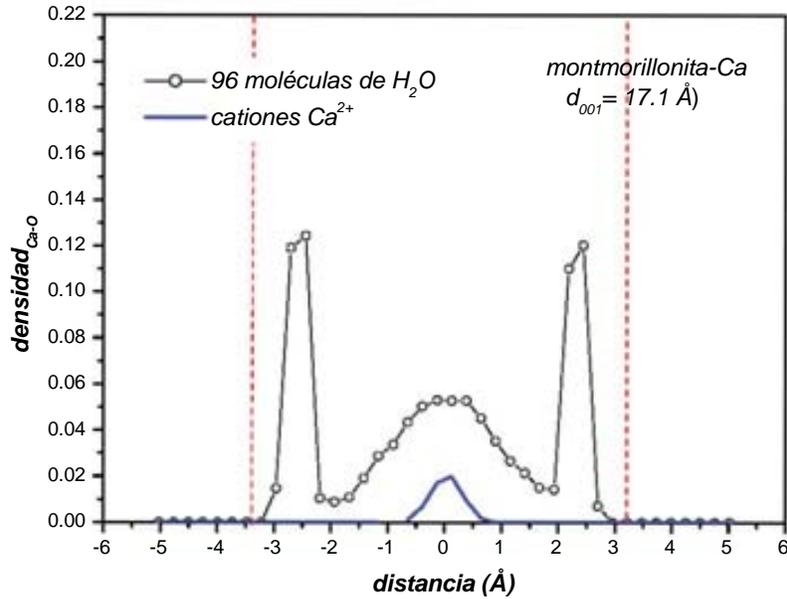


Figura 21. Perfil de densidad mostrando la formación de tres capas de agua.

Esta conducta indica la formación de estados con 1, 2 y 3 capas de hidratación, como puede observarse en las Figuras 17, 19 y 21, respectivamente, y que se relacionan a reflexiones obtenidas experimentalmente por difracción de rayos X.

La mayoría de cationes calcio están rodeados por agua, algunos de los oxígenos del H₂O están a una distancia de 1.5 Å cerca de las capas del mineral arcilloso, resultados similares son reportados en trabajos de Chávez et al., (Chávez et al., 2000) para cuando son utilizadas 44 y 88 moléculas de agua, Figura 22.

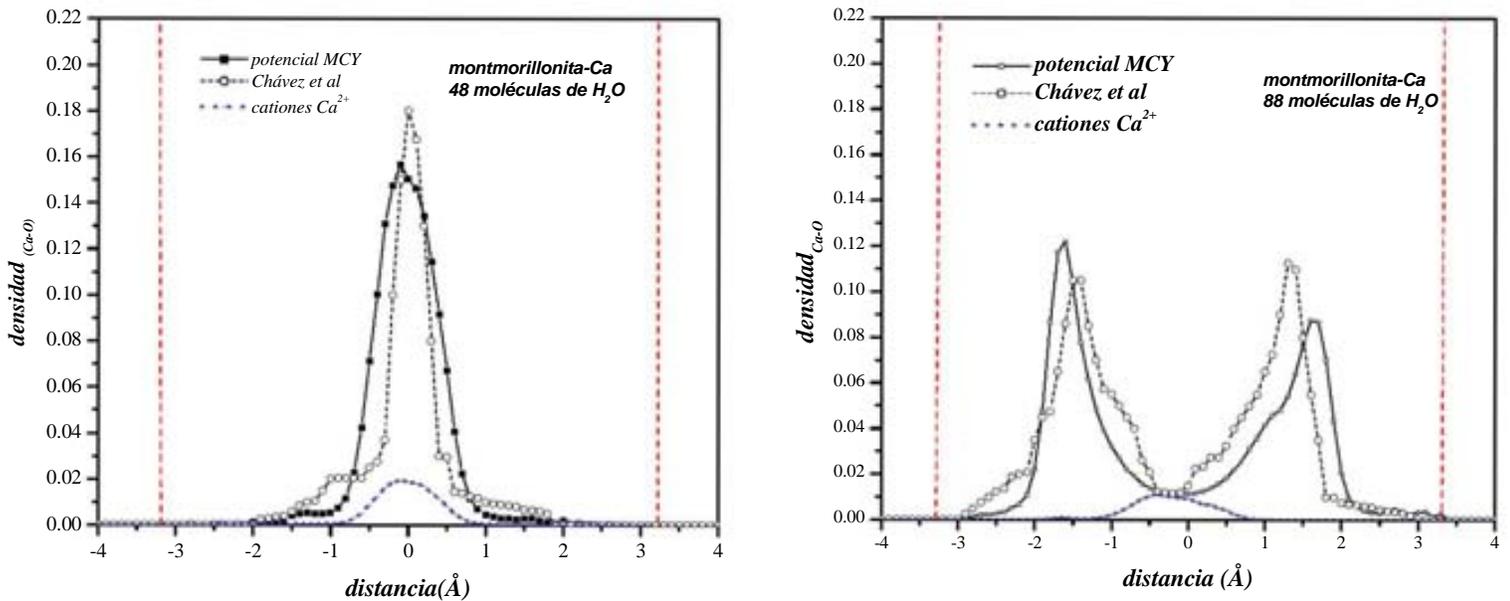


Figura 22. Comparaciones de perfiles de densidad Ca-oxígeno del agua del sistema montmorillonite-Ca²⁺ con 44 y 88 moléculas de agua, con el potencia MCY.

Los hidrógenos de moléculas de agua apuntan hacia átomos de oxígenos superficiales pertenecientes a la estructura de la montmorillonita, Figura 23.

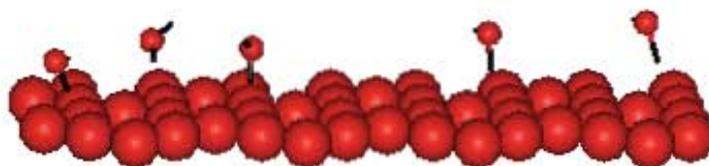


Figura 23. Moléculas de agua con hidrógeno apuntando hacia la superficie arcillosa.

Los resultados de simulaciones al equilibrio indican que la densidad de carga superficial en montmorillonita influencia el lugar donde son encontrados cationes calcio, los cuales son ubicados cerca del dominio en el que están sustituciones iónicas tetra y octaédricas de montmorillonita, Figura 24.

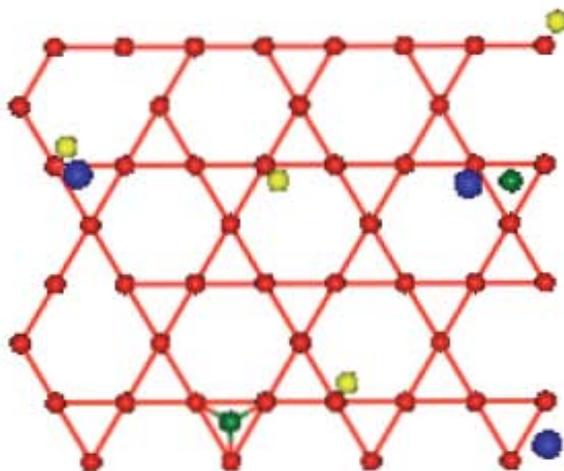


Figura 24. Posición de cationes Ca^{2+} en el espacio interlamina del mineral de montmorillonita-Ca.

8.1.2. Funciones de distribución radial para montmorillonita-Ca

La función de distribución radial entre los átomos de oxígeno de las moléculas de agua y los cationes Ca^{2+} , $g_{\text{OO}}(r)$, y $g_{\text{CaO}}(r)$, proporcionan información sobre la estructura local (Figura 25). Son tres el número de crestas obtenidas en funciones de distribución radial para la interacción O-O, en agua en bulto¹³⁹, contrastando con la presencia de solo dos picos encontrados en la función de distribución para montmorillonitas-Ca-H₂O, implicando diferente acomodo del agua de una estructura tipo tetraédrica que domina al agua en bulto, a una estructura diferente al conseguido entre capas del mineral arcilloso, además se presenta un mayor arreglo con el aumento de moléculas de agua, dado que la segunda cresta se logra definir al aumentar el número de moléculas de agua (Figura 25).

La principal diferencia encontrada para los máximos obtenidos, sugieren que la presencia de cationes calcio influyen en el arreglo de agua interlamina (Figura 25).

Las distancias principales para funciones de distribución radial Ca-O, presentan valores de igual magnitud (2.55 Å), cuando la cantidad de agua es de 32, 64 y 96 moléculas de agua, Figura 26. La segunda cresta encontrada en el intervalo 4.5-5.2 Å, para todos los contenidos de agua, indica diferencias con los valores reportados en experimentos de difracción de neutrones sobre soluciones acuosas con cationes Ca^{2+} donde las distancias reportadas en un primer y segundo picos sonde 2.4 y 4.40 Å, respectivamente (Figura 26).

Los datos de distancias Ca-oxígeno del agua obtenidos para contenidos de agua de 32 y 96 H_2O , fueron comparados con los obtenidos por Greathuouse y Storm¹¹⁸ que utilizan igual número de moléculas de agua (Figura 27). El máximo de Ca-O correspondiente a la primera capa de hidratación, obtiene un valor con el potencial MCY para 32 y 96 moléculas de agua de 2.55 y 2.64 Å respectivamente.

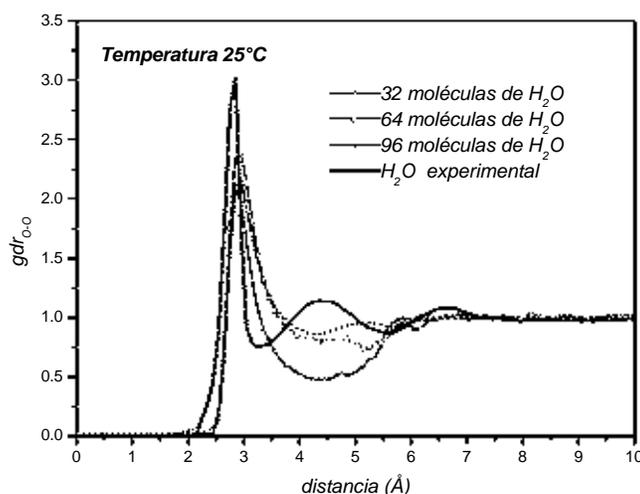


Figura 25. Distancias oxígeno-oxígeno de moléculas de agua para agua en bulto y las encontradas entre capas de montmorillonita-Ca.

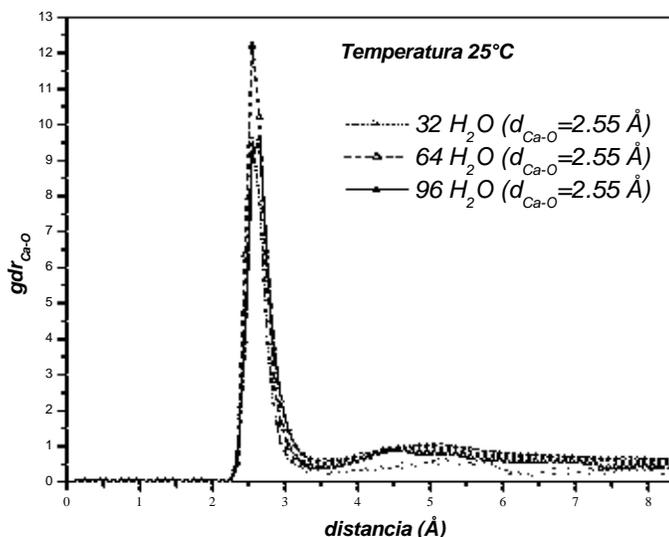


Figura 26. Funciones de distribución radial Ca-O en montmorillonita- Ca^{2+} para diferentes contenidos de agua.

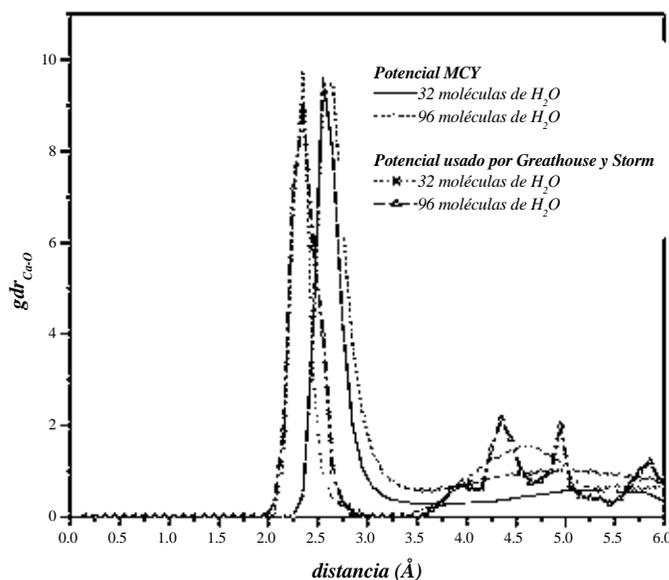


Figura 27. Comparaciones de gdr_{Ca-O} entre simulaciones obtenidas en este trabajo y las reportadas por Greathouse y Storm (Greathouse y Storm, 2002)

Los cálculos de los cambios de energía del sistema y de la presión interlamina desde promedio de corridas del sistema arcilloso hidratado así como densidad y energía totales son mostrados en la Tabla 15. La densidad del espacio interlamina muestra que los valores aumentan en correspondencia al espaciado basal utilizado en la simulación. La energía potencial total aumenta con el incremento del número de moléculas consideradas. De los tres valores de diferencia de energía se encuentra que el menor valor y por lo tanto mayor estabilidad, corresponde a la configuración obtenida para 32 moléculas de agua ó formación de $1H_2O$ -montmorillonita, encontrado con esta diferencia que mayores valores energéticos son localizado para tres capas de agua.

Tabla 15. Resultados de simulación de montmorillonita-calcio-agua para los contenidos de agua usados en la simulación.

<i>Temperatura (K)</i>	298	298	298
<i>Moléculas de agua</i>	32	64	96
<i>ΔEnergía (kcal/mol)</i>	-152.08	-146.5	-123.31
<i>Presión (Bar)</i>	0.8855	0.857	0.8023
<i>Distancia catión-oxígeno del H_2O (Å)</i>	2.55	2.55	2.55
<i>Densidad del espacio interlamina (g/cm^3)</i>	0.951	0.963	0.967
<i>Espaciados interlaminares (Å)</i>	11.86	14.36	16.86
<i>Capas de H_2O obtenidas</i>	1	2	3

8.1.3. Perfiles de densidad para montmorillonita-K

Siguiendo la metodología usada para simulaciones de montmorillonita- Ca^{2+} , se muestra la imagen del sistema al inicio de la simulación para montmorillonita-K. En este caso, seis cationes K^+ son utilizados para representar la celda del mineral arcilloso. Tanto los cationes como las moléculas de agua, son colocados en el espacio interlaminar, con las prescripciones ya mencionadas, Figura 28.

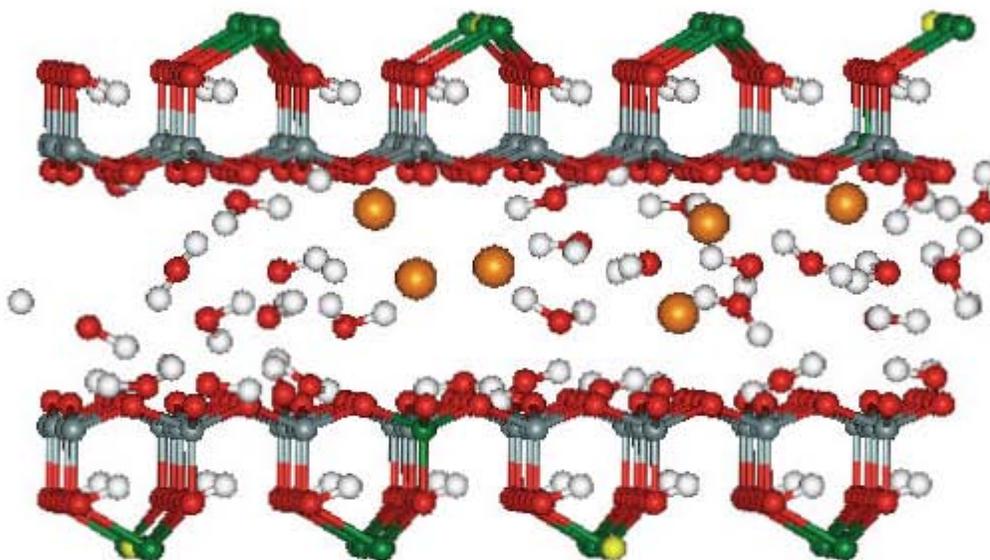


Figura 28. Configuración inicial del sistema esmectita-32 moléculas de agua-potasio en el conjunto NVT. Los oxígenos del agua, los oxígenos apicales y los oxígenos basales en color rojo, el silicio en color gris en capa tetraédrica, el aluminio de color verde en capa octaédrica y capa tetraédrica (sustituciones Si^{4+} por Al^{3+}), el color blanco representa átomos de hidrógeno, las sustituciones iónicas en capa octaédrica de color amarillo (sustituciones de Al^{3+} por Mg^{2+}). Los cationes interlaminares K^+ en color anaranjado.

Los resultados de configuraciones obtenidas en el equilibrio con 32 moléculas de agua indican que cationes potasio son colocados preferencialmente a la mitad del espacio interlaminar del mineral arcilloso, donde arreglos de moléculas de agua rodean a K^+ con la formación de una capa de agua, Figuras 29 y 30.

La configuración al equilibrio para el sistema montmorillonita-K- $64\text{H}_2\text{O}$, muestra un arreglo en dos planos por parte de la 64 moléculas de agua, donde cationes K^+ están colocados en medio de ellas creando hidrataciones de dos capas de agua, Figuras 31 y 32.

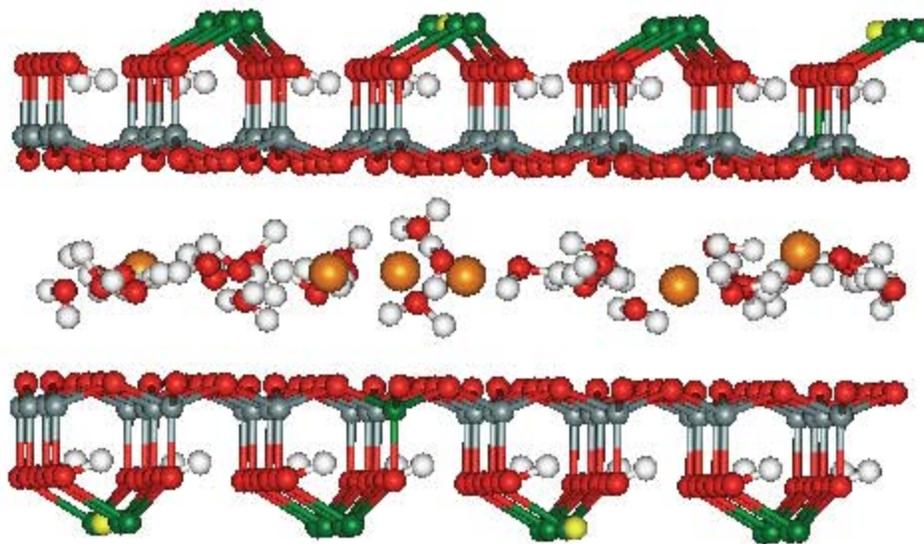


Figura 29. Configuraciones de equilibrio para el sistema montmorillonita-K-32H₂O.

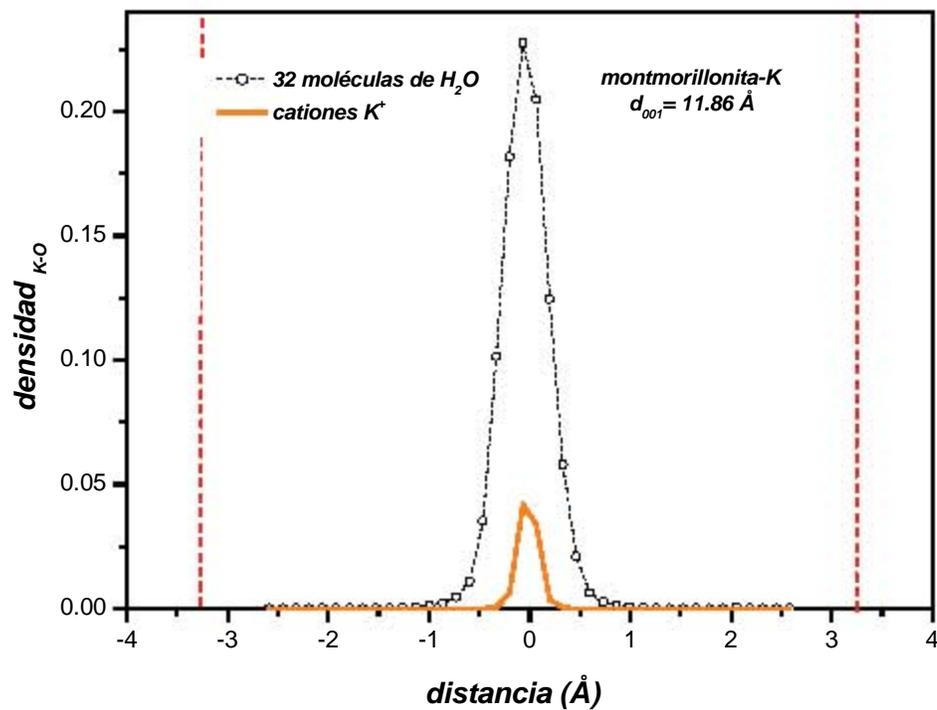


Figura 30. Perfil de densidad de cationes potasio rodeados de agua con una capa de agua.

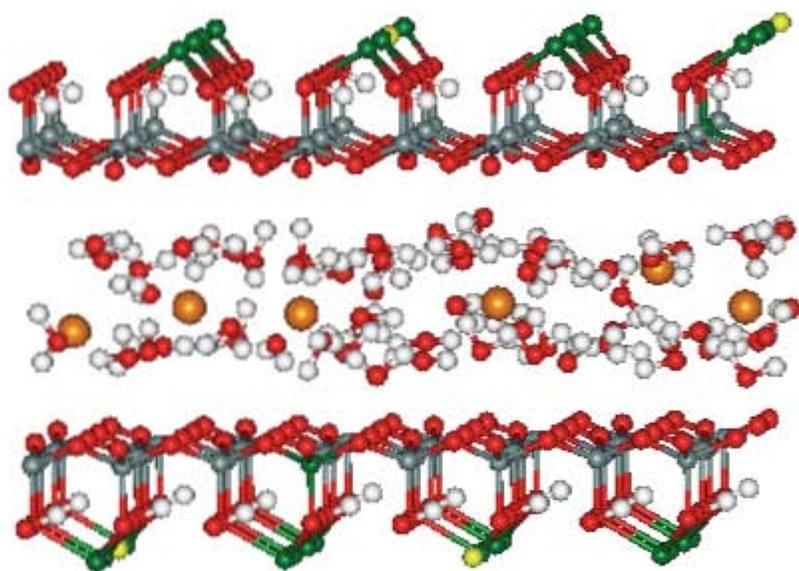


Figura 31. Configuraciones de equilibrio para el sistema montmorillonita-K-64H₂O.

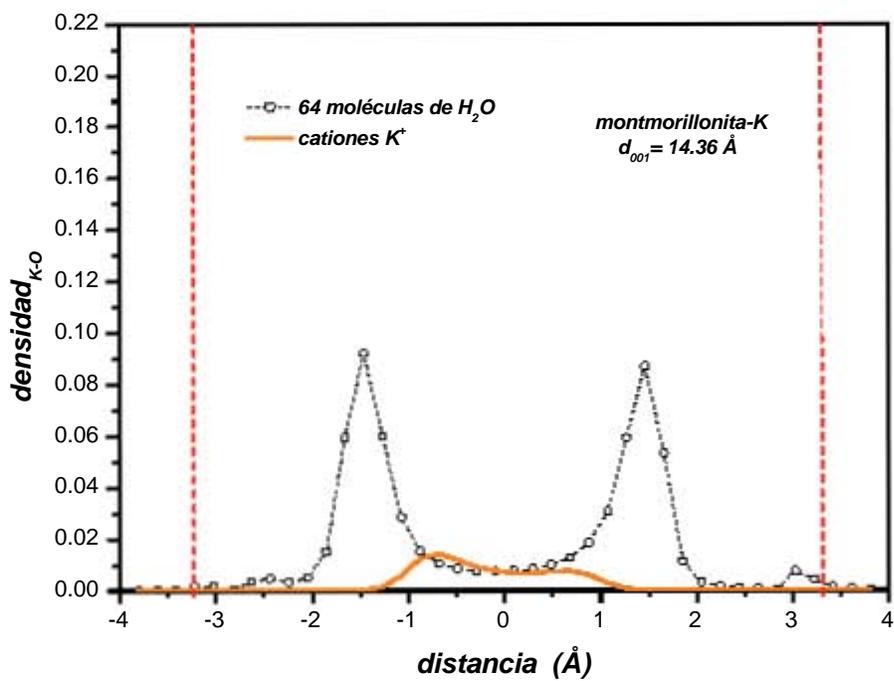


Figura 32. Perfil de densidad mostrando cationes potasio con dos capas de agua.

El incremento a 96 moléculas de agua en el sistema induce la creación de tres planos definidos de agua, donde en el plano medio son ubicados cationes potasio, los otros dos planos son encontrados por arriba y debajo del K^+ , Figura 33.

Esta distribución promueve la creación de tres capas de agua, que aunque hidratación hipotética, es obtenida en esta simulación, Figura 34.

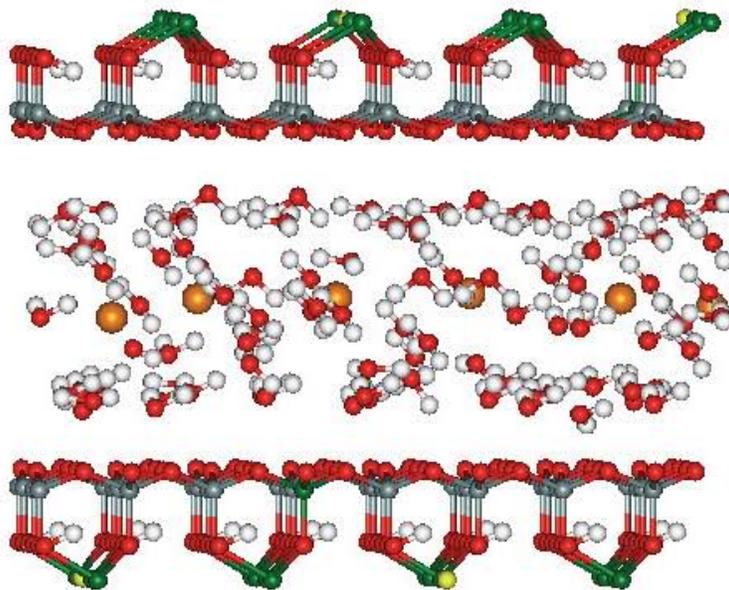


Figura 33. Configuraciones de equilibrio para el sistema montmorillonita-K-96 H_2O .

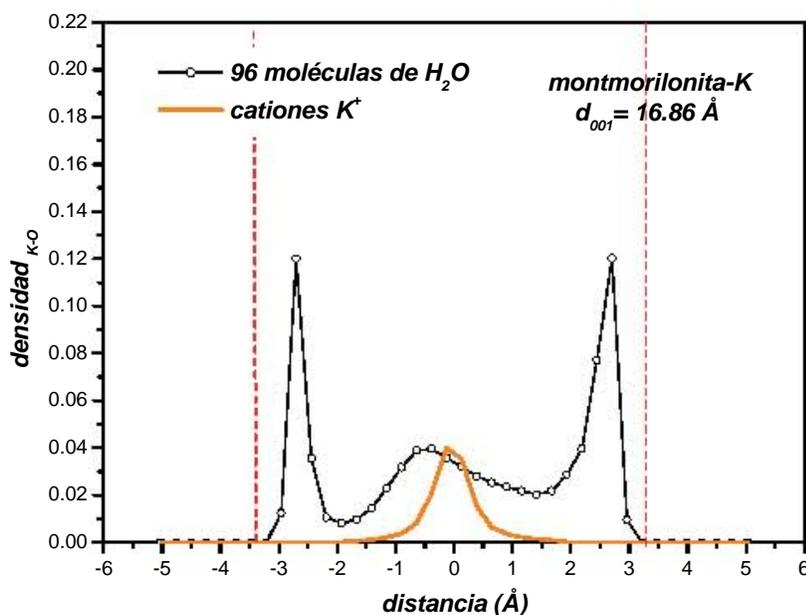


Figura 34. Perfil de densidad mostrando cationes K^+ con tres capas de agua.

Los cationes potasio se localizan cerca de la influencia que ejercen las sustituciones iónicas aunque el efecto de sustituciones en la capa tetraédrica es menor que el presentado por sustituciones en capa octaédrica, Figura 35.

Las configuraciones de equilibrio de montmorillonita-K⁺, ubican al potasio a la mitad del espacio interlaminar y cercanos a cavidades hexagonales de la superficie arcillosa, Figura 30,32 y 34.

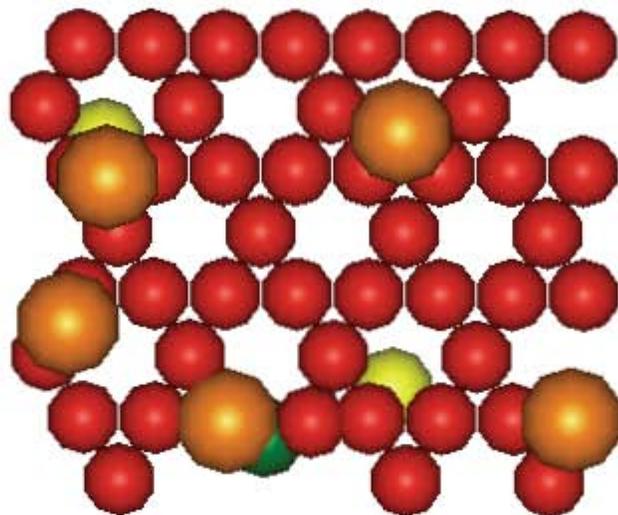


Figura 35. Efecto de las sustituciones iónicas en los cationes potasio para la configuración del sistema esmectita-agua (64 moléculas)-potasio en el conjunto NVT. Vista desde el plano (001). Los átomos de oxígenos basales en rojo, los cationes potasio en anaranjado, las sustituciones tetraédrica y octaédrica en verde y amarillo, respectivamente.

8.1.4. Funciones de distribución radial para montmorillonita-K

El máximo obtenido al graficar $g_{dr_{K-O}}$ correspondiente a la primera capa de hidratación, bajo el potencial MCY para 32, 64 y 96 moléculas de agua es ubicado en 2.93 Å, para todos los casos, Figura 36

Los valores de la energía potencial total, aumentan en correspondencia al incremento del número de agua utilizada en la simulación.

De los tres valores de diferencia de energía se encuentra que el menor valor y por lo tanto mayor estabilidad, corresponde a la configuración obtenida para 32 moléculas de agua ó formación de 1H₂O-montmorillonita, encontrado con esta diferencia que mayores valores energéticos son localizado para tres capas de agua.

Los resultados de energía del sistema, presión, distancia agua-cación, así como número de capas de agua obtenidas, desde promedios de corridas del sistema montmorillonita-agua- K, son mostrados en la Tabla 16.

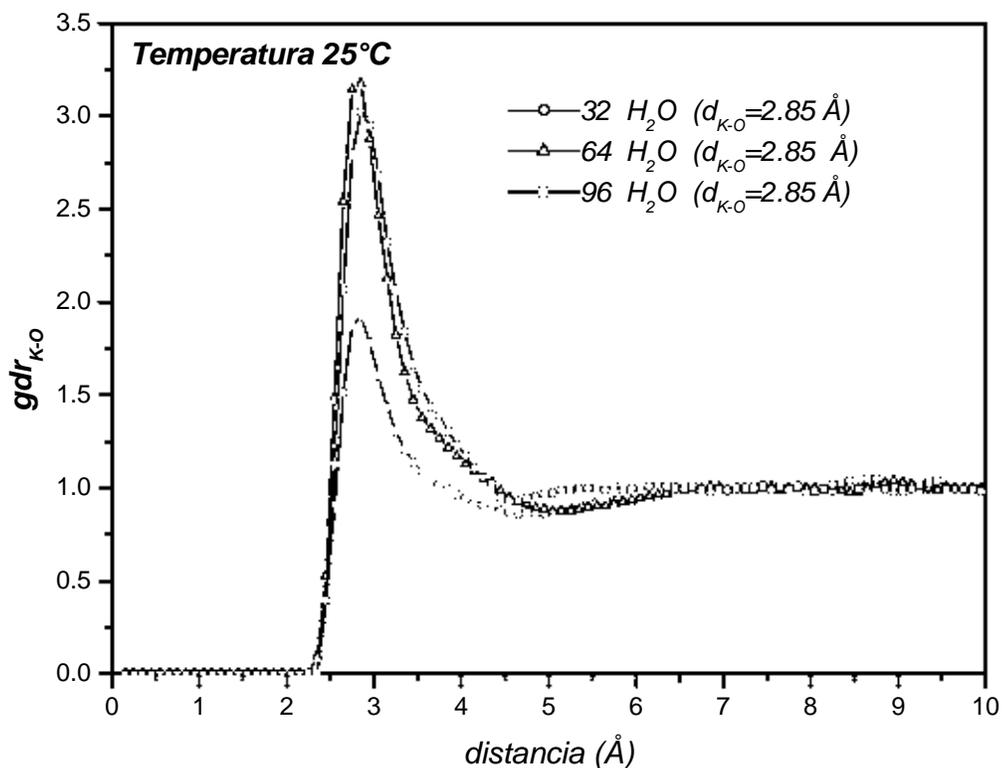


Figura 36. Funciones de distribución radial K-O para la montmorillonita-K⁺ para diferentes concentraciones de agua.

Tabla 16. Comparación de resultados para cationes interlaminares K⁺ para 25°C, para contenidos de agua de 32, 64 y 96 moléculas de agua.

<i>Temperatura (K)</i>	298	298	298
<i>Moléculas de agua</i>	32	64	96
<i>ΔEnergía (kcal/mol)</i>	-154.83	-143.68	-120.62
<i>Presión (Bar)</i>	0.8858	0.8526	0.8057
<i>Distancia catión-oxígeno del H₂O (Å)</i>	2.93	2.93	2.93
<i>Densidad del espacio interlaminar (g/cm³)</i>	0.962	0.973	0.971
<i>Espaciados interlaminares (Å)</i>	11.86	14.36	16.86
<i>Capas de H₂O obtenidas</i>	1	2	3

8.2. Simulaciones NVT, con dos capas de montmorillonita

8.2.1. Perfiles de densidad para montmorillonitas de composición $Ca_{0.375} (Si_{7.75} Al_{0.25}) (Al_{3.5} Mg_{0.5})$ y $K_{0.75} (Si_{7.75} Al_{0.25}) (Al_{3.5} Mg_{0.5})$

Adicionalmente se efectuaron simulaciones considerando dos capas del mineral arcilloso, con iguales condiciones a las indicadas para cuando se usa una sola capa de montmorillonita, Figura 37.

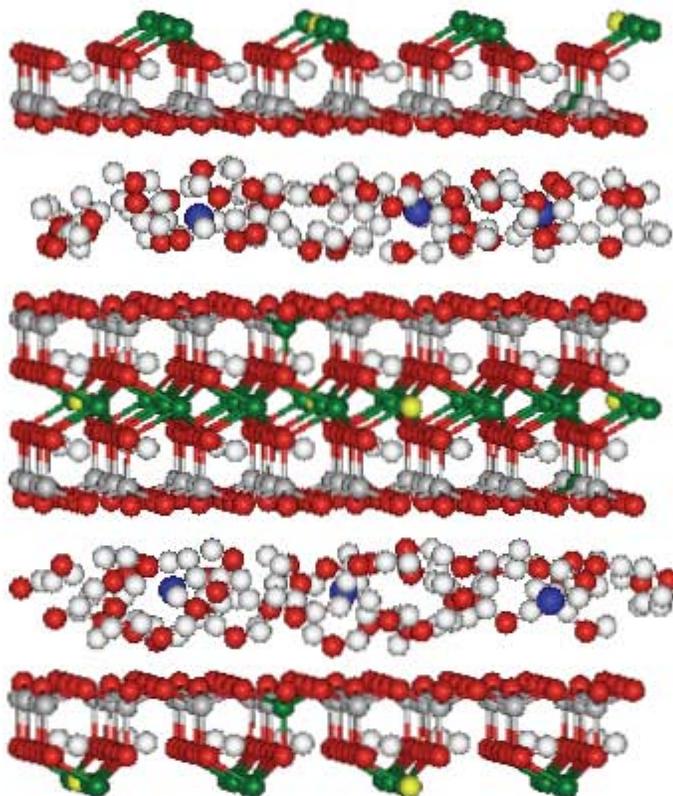


Figura 37. Ilustración de los átomos en la estructura de montmorillonita-Ca mostrando dos capas de arcilla. Los oxígenos del agua, los oxígenos apicales y los oxígenos basales se indican en color rojo, silicio en gris para la capa tetraédrica, el aluminio en verde para la capa octaédrica y capa tetraédrica (sustituciones Si^{4+} por Al^{3+}), color blanco representan átomos de hidrógeno, sustituciones iónicas en capa octaédrica de color amarillo (sustituciones de Al^{3+} por Mg^{2+}). Los Cationes interlaminares, se indican en color azul.

En la Figura 38, se muestran los resultados de los perfiles de densidad para oxígenos de moléculas de agua, obtenidos de la simulación molecular de acuerdo con las distribuciones en la dimensión vertical de hidratos estables de montmorillonitas-K y -Ca, a 25°C. Los espaciados son calculados con la presión de equilibrio ejercida.

Cuando en las simulaciones moleculares fue utilizada la composición $K_{0.75}$, la cual corresponde a tener seis cationes interlaminares K^+ , forma una capa de agua, para todas las condiciones empleadas, en el intervalo d_{001} comprendido entre 12.10 a 13.10 Å, Figura 38a.

En cambio los cationes Ca^{2+} presentan hidrataciones que correspondientes a la formación de una y dos capas de agua, Figura 38b.

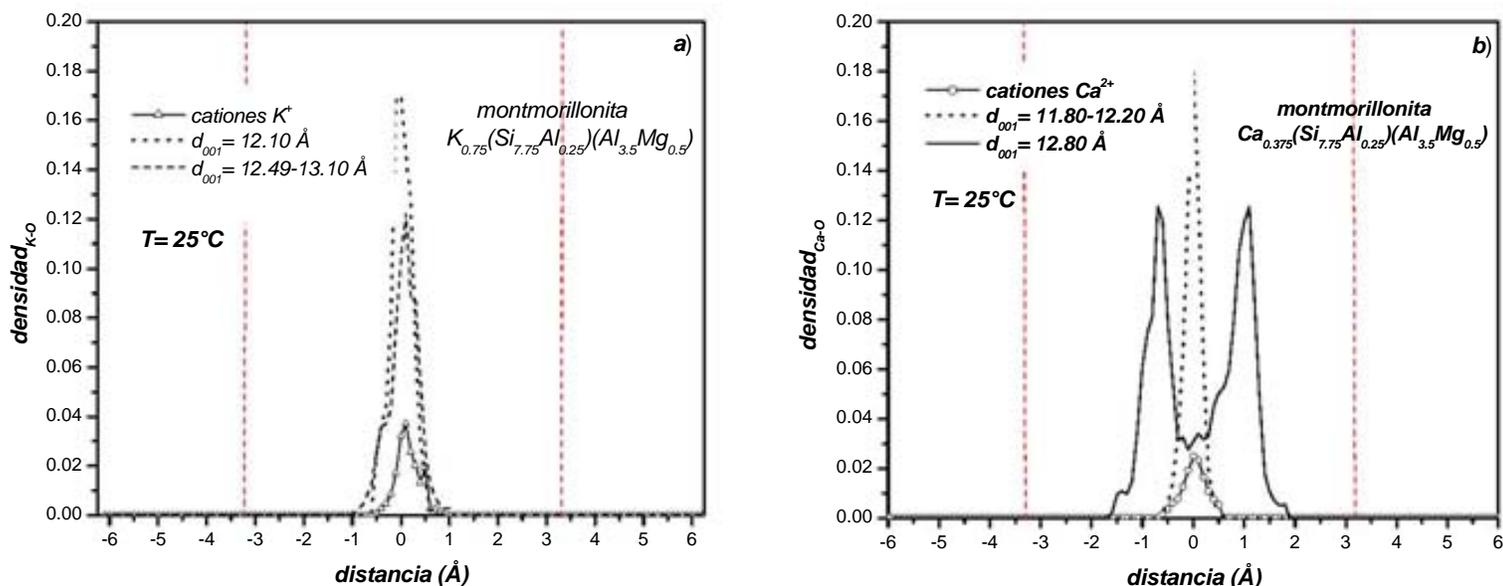


Figura 38. Distribuciones normalizadas de oxígeno de moléculas de agua como una función de sus posiciones verticales en el eje z , para montmorillonitas de composición, a) $\text{K}_{0.75}$. y b) $\text{Ca}_{0.375}$.

8.2.2 Perfiles de densidad para montmorillonitas de composición $\text{Ca}_{0.25} \text{K}_{0.25} (\text{Si}_{7.75} \text{Al}_{0.25}) (\text{Al}_{3.5} \text{Mg}_{0.5})$ y $\text{Ca}_{0.125} \text{K}_{0.50} (\text{Si}_{7.75} \text{Al}_{0.25}) (\text{Al}_{3.5} \text{Mg}_{0.5})$

Cuando la relación cationica es de 1:1 (composición $\text{Ca}_{0.25} \text{K}_{0.25}$) aparecen hidrataciones de una (11.92-12.3 Å) y dos capas de agua (12.9 Å), que corresponden a valores de estados de hidratación presentadas en ambos cationes, aunque en general los espaciados d_{001} son más pequeños que los obtenidos para cuando sólo se tienen cationes K^+ , pero ligeramente mayores para los obtenidos para montmorillonita-Ca, Figura 39a.

El aumento en el contenido de cationes K^+ en la composición $\text{Ca}_{0.125} \text{K}_{0.50}$ presenta un solo estado de hidratación asociado con la formación de una capa de agua, que es característica de la presencia de los iones potasio.

El intervalo $d_{001} = 12.08\text{-}12.90 \text{ \AA}$, indica valores más pequeños que los obtenidos para montmorillonita-K, Figura 39b.

Tales datos indican que cuando la estequiometría de cationes compensantes se mantiene en la proporción 1 a 1 de montmorillonitas-(Ca, K), se producen hidrataciones relacionadas a la presencia de cationes Ca^{2+} , lo cual ocasiona, por su mayor poder de hidratación, la aparición de dos capas de agua como las que distinguen a montmorillonitas-Ca.

8.2.3 Distribución iónica en montmorillonitas

La distribución cationica de montmorillonita-K y -Ca es mostrada en la Figura 40, para temperatura de 25°C y estados de hidratación ya comentados anteriormente.

Los cationes Ca^{2+} son distribuidos mayoritariamente en la parte central del espacio interlaminar donde son rodeados por moléculas de agua, para todas las condiciones empleadas. El comportamiento para mezclas estequiométricas de ambos cationes indican similitud en los máximos obtenidos para simulaciones de montmorillonitas-Ca y -K, para la composición $\text{Ca}_{0.25}\text{K}_{0.25}$, Figura 33. En cambio cuando aumentan la cantidad de cationes potasio para la siguiente composición $\text{Ca}_{0.125}\text{K}_{0.5}$, se observa una distribución más heterogénea para los cationes K^+ , que para los cationes Ca^{2+} , donde estos últimos permanecen en el plano central del espacio interlaminar, Figura 41.

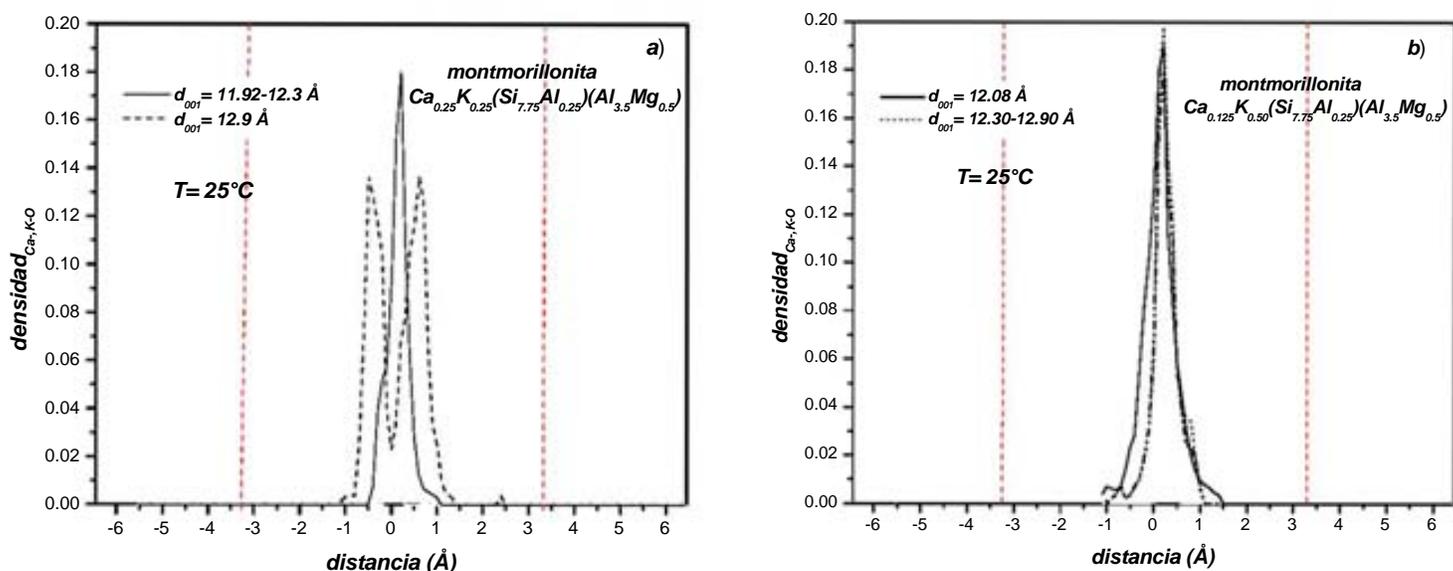


Figura 39. Perfiles de densidad de oxígeno en el espacio interlaminar de montmorillonitas. Los espaciados estables de *a*) una (11.92-12.3 Å) y dos capas de agua (12.9 Å) para $\text{Ca}_{0.25}\text{K}_{0.25}$, y *b*) una capa de agua (12.08- 12.90) para la composición $\text{Ca}_{0.125}\text{K}_{0.50}$.

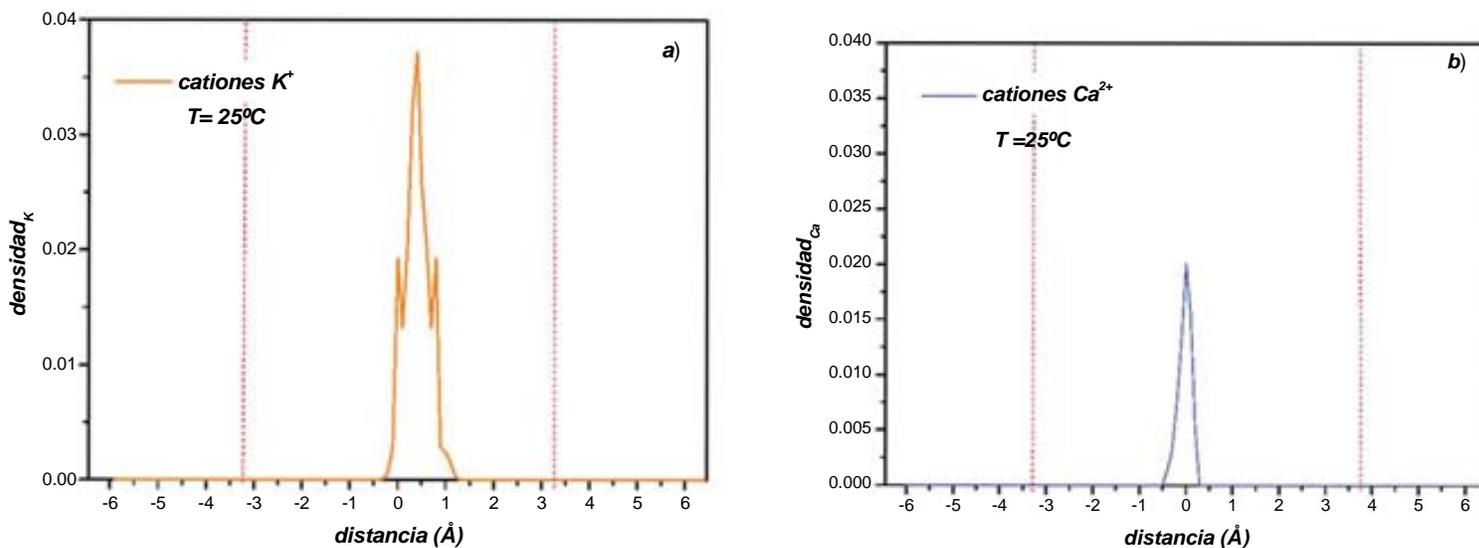


Figura 40. Distribuciones normalizadas de cationes como una función de sus posiciones verticales en el eje *z*, para montmorillonitas de composición, *a*) $\text{K}_{0.75}$.y *b*) $\text{Ca}_{0.375}$

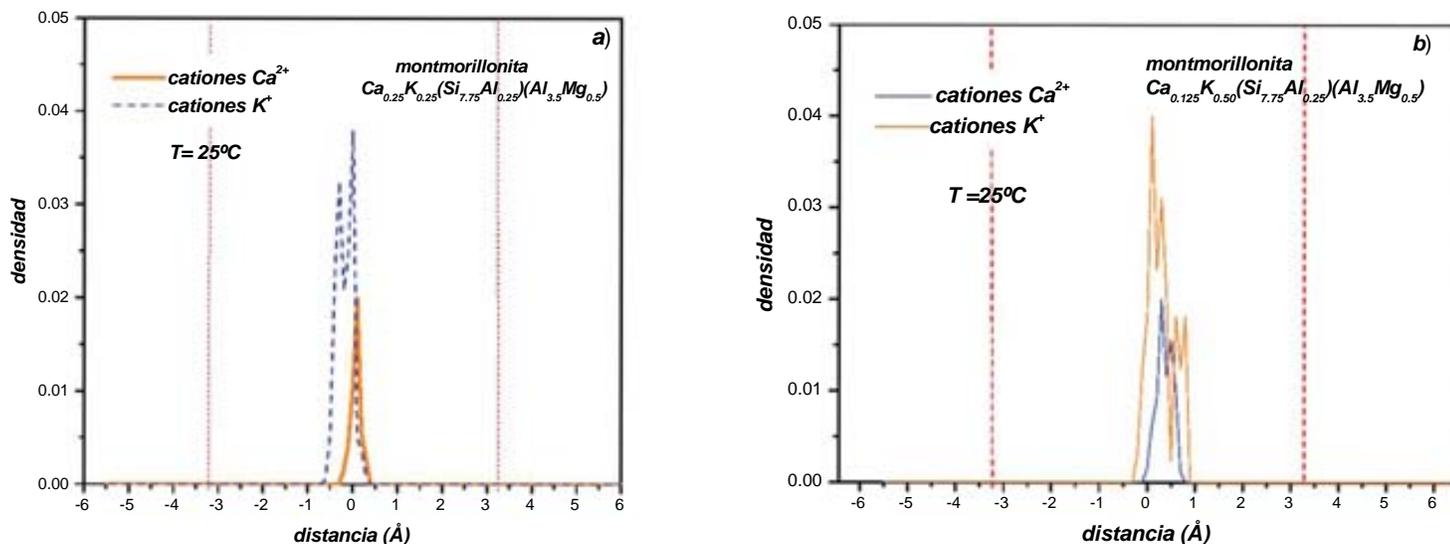


Figura 41. Distribución normalizada de cationes interlaminares como función de la distancia vertical z . Posición de cationes en el espacio interlaminares para montmorillonita, a) $\text{Ca}_{0.25}\text{K}_{0.25}$ y b) $\text{Ca}_{0.125}\text{K}_{0.5}$

8.2.4 Funciones de distribución radial ($\text{gdr}_{\text{M-O}}$)

Los datos para las funciones de distribución radial del sistema homoiónico (K^+ o Ca^{2+}) para montmorillonita es mostrado en la Figura 42. La distancia d_{MO} para montmorillonita-K (2.85 Å) es mayor que la localizada para montmorillonita-Ca (2.55 Å), entonces se puede mencionar que las posiciones de los máximos están correlacionados con el valor del radio iónico del contraión considerado.

Los mínimos encontrados en la función de distribución radial para la interacción Ca-O, muestran que estas configuraciones forman agregados con cationes calcio y átomos de oxígeno, pertenecientes a moléculas de agua en el espacio interlaminares. Para los cationes K^+ , no es encontrado un mínimo que decaiga hasta el valor de cero como el hallado en cationes Ca^{2+} . Este último mínimo, indica la formación de solvatación Ca- H_2O mayormente definido, en comparación al de los cationes potasio. Esto es reafirmado por valores de mayor valor que los máximos encontrados en las $\text{gdr}_{\text{M-O}}$.

Los valores de $\text{gdr}_{\text{M-O}}$ encontradas para montmorillonitas bi-iónicas, siguen mostrando las tendencias expuestas en montmorillonitas homoiónicas, con ligeros aumentos en los máximos para Ca-O y disminución para K-O. Ello puede atribuirse al poder de hidratación que iones Ca^{2+} tiene en comparación a cationes K^+ , lo cual induce que haya mayor probabilidad de que moléculas de agua estén cerca de Ca^{2+} que de K^+ , Figura 43.

Los resultados de las simulaciones y condiciones generales para cuando son usadas dos capas del mineral arcilloso para montmorillonitas homo y bi-iónicas, son mostrados en la Tabla 17.

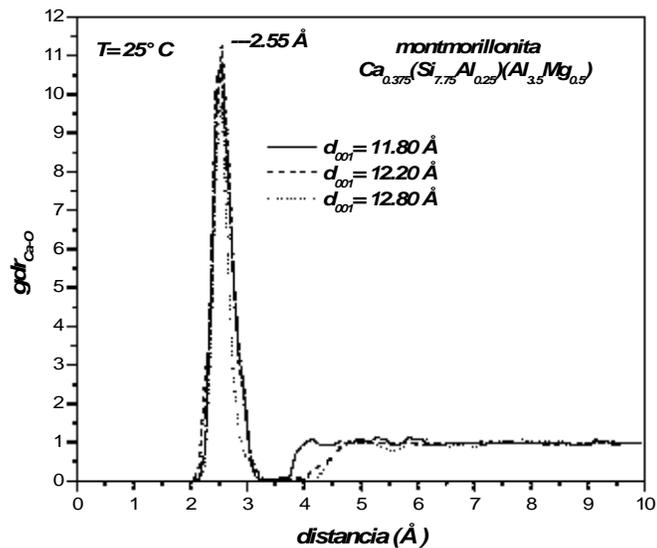
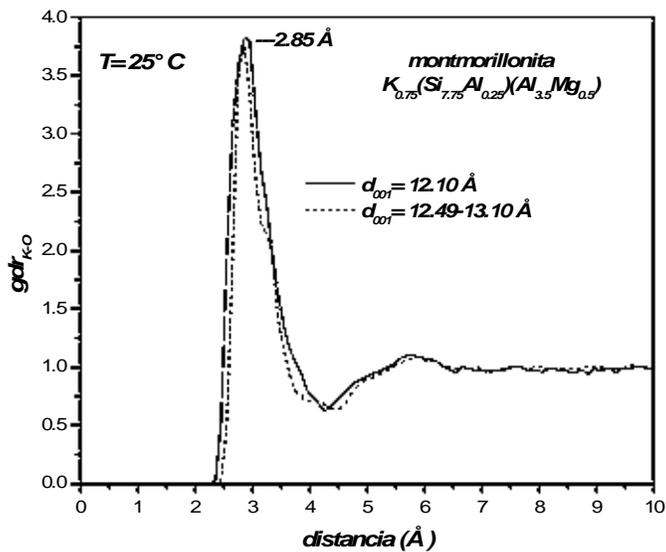


Figura 42. Funciones de distribución radial $M-O$, a 25°C , para montmorillonita-K y -Ca.

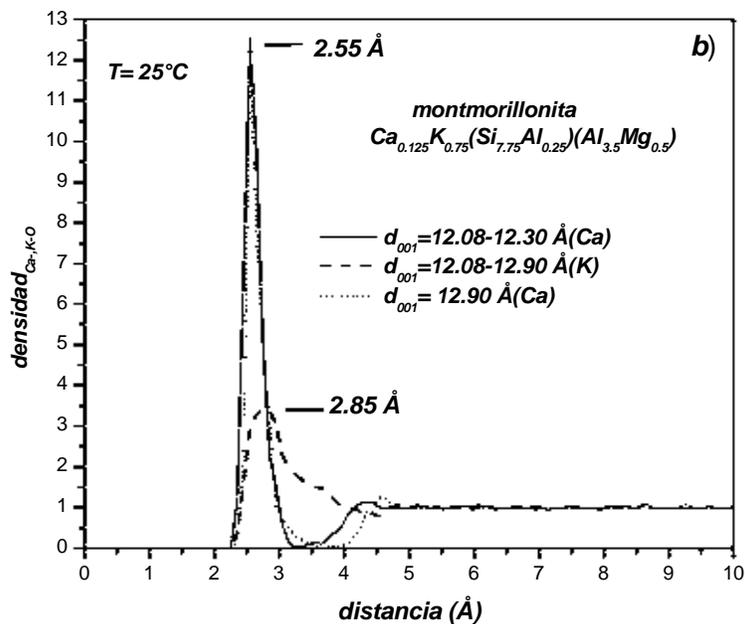
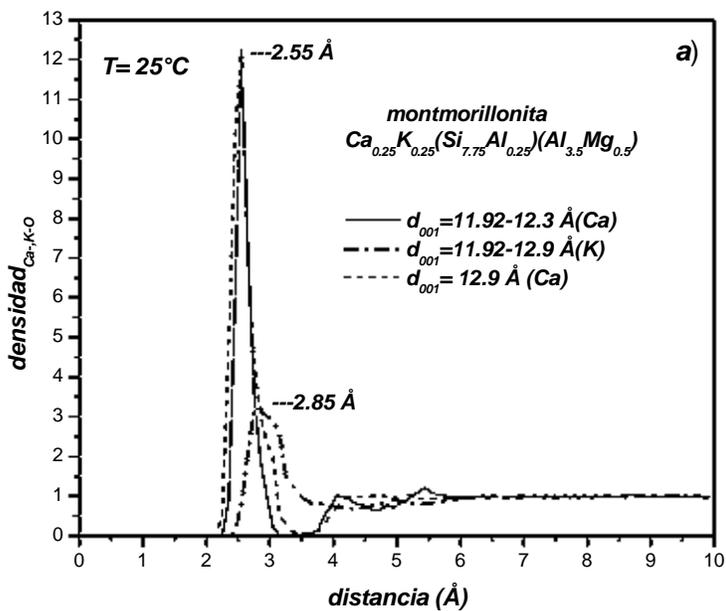


Figura 43. Máximo de la función de distribución radial gdr_{M-O} , para montmorillonitas- K, -Ca.

Tabla 17 Resultados generales para simulaciones de montmorillonitas con dos capas de arcilla.

Propiedades	$Ca_{0.375}$			$Ca_{0.25}K_{0.25}$			$Ca_{0.125}K_{0.5}$			$K_{0.75}$		
Moléculas de H ₂ O	48			48			48			48		
Temperatura (K)	298			298			298			298		
d_{001} (Å) experimental	12.2	14.7		**			**			12.28-13.6		
d_{001} (Å) simulación	11.8	12.2	12.8	11.92	12.3	12.9	12.08	12.3	12.9	12.1	12.49	13.1
Capas formadas	1		2	1		2	1		1			
d_{MO} (Å) experimental	2.49			-			-			2.86		
d_{MO} (Å) simulación	2.55			-			-			2.85		
Presión (Bar)	0.888	0.859	0.804	0.888	0.850	0-807	0.881	0.855	0.807	0.888	0.852	0.804
NC* (experimental)	10			**			**			6-8		
	9			**			**			7		
Cationes interlaminares	3Ca			2Ca/2K			Ca/4K			6K		

*NC = número de coordinación ** no son reportados

8.2.5 Espaciados interlaminares

Los resultados obtenidos de presiones interlaminares como una función de los espaciados basales, para diferente composición química de la montmorillonita utilizada, son mostrados en la Figura 44. Los menores espaciados se encuentran cuando el valor de la presión es de 0.88 bar, exhibiendo valores d_{001} entre 11.92-12.1 Å excepto para la composición correspondientes a montmorillonita- $Ca_{0.375}$, para $d_{001} = 12.8$ Å.

Los datos revelan aumentos monotónicos de valores d_{001} con decrementos en la presión obtenida. Los mayores espaciados son localizados en el intervalo 12.9-13.1 Å, para valores de 0.80 bar y corresponden a las composiciones donde el cation K^+ es predominante o forma parte de la composición de la montmorillonita, el menor espaciado es logrado para $d_{001} = 1.8$ Å, que es para la composición donde sólo existen cationes calcio.

Los menores espaciados, se encuentran cuando la presión aumenta a 0.88 bar con valores de 11.92-12.1 excepto para el valor encontrado para montmorillonita-Ca la cual exhibe un valor de 12.8 Å.

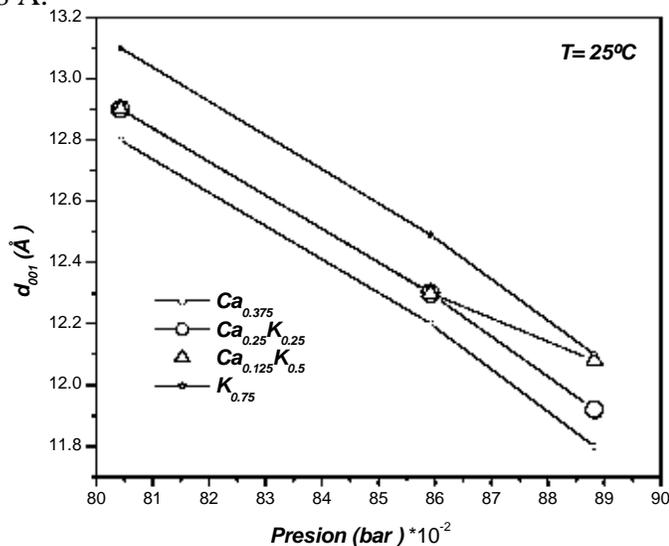


Figura 44 Presiones interlaminares obtenidas como función del espacio interlaminares.

8.2.6 Configuraciones iniciales de moléculas de H₂O y cationes interlaminares

Como se mencionó y mostró en la Figura 15, las distribuciones iniciales de moléculas de agua y cationes contenidas en el espacio interlaminar, se llevó a cabo aleatoriamente.

Las Figura 45 y 46 muestran la representación gráfica de configuraciones iniciales de especies interlaminares de montmorillonita-K, montmorillonita-Ca, montmorillonita-(Ca_{0.25} K_{0.25}) y montmorillonita-(Ca_{0.125} K_{0.50}), utilizadas en este trabajo.

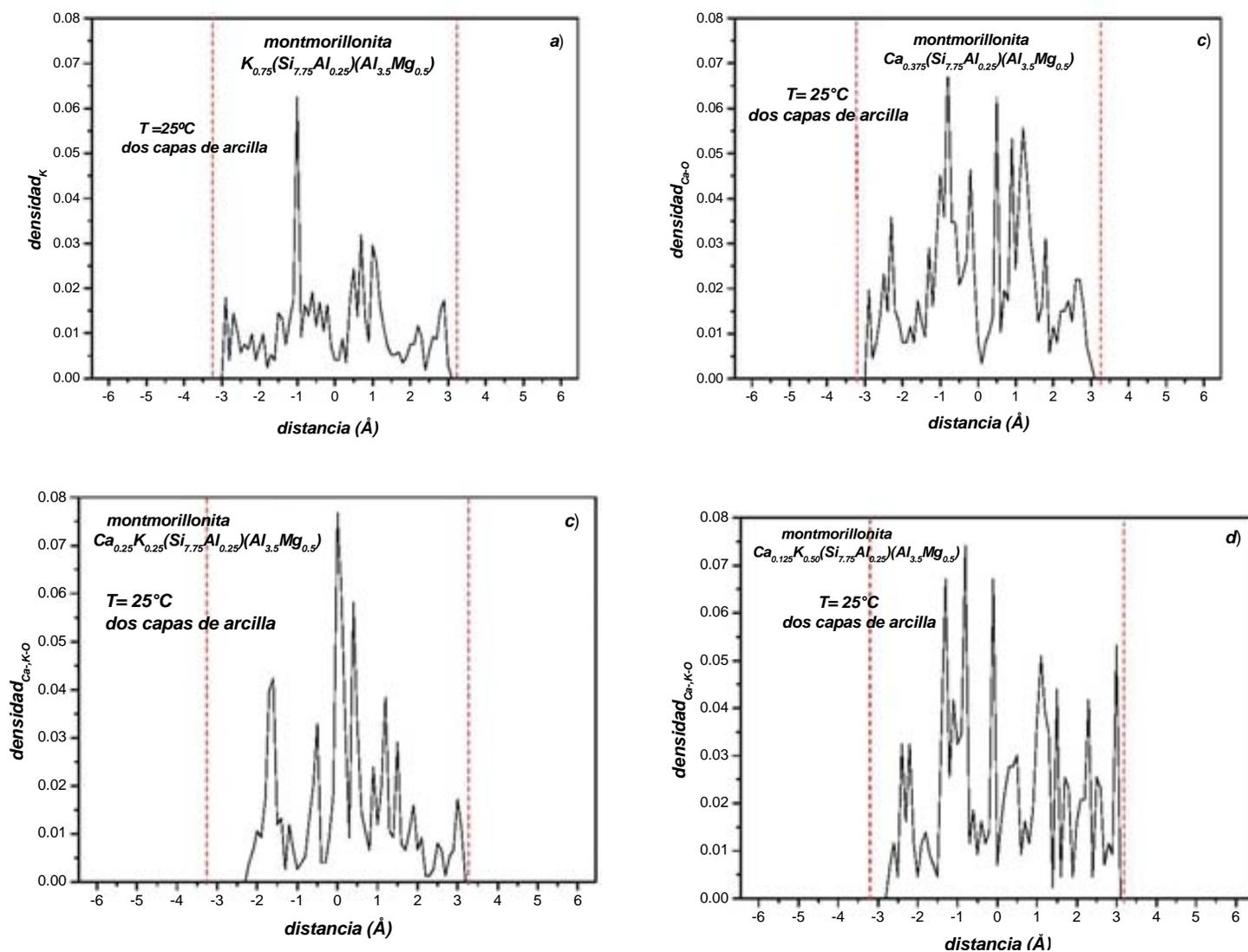


Figura 45. Distribuciones iniciales de oxígeno de moléculas de agua en el espacio interlaminar de montmorillonitas: a) -K, b)-Ca, c) Ca_{0.25} K_{0.25} y d) Ca_{0.125} K_{0.50}. Las líneas punteadas corresponden a la superficie de la montmorillonita. Los máximos encontrados indican una distribución que corresponde a una colocación aleatoria sin un orden entre las capas de arcilla.

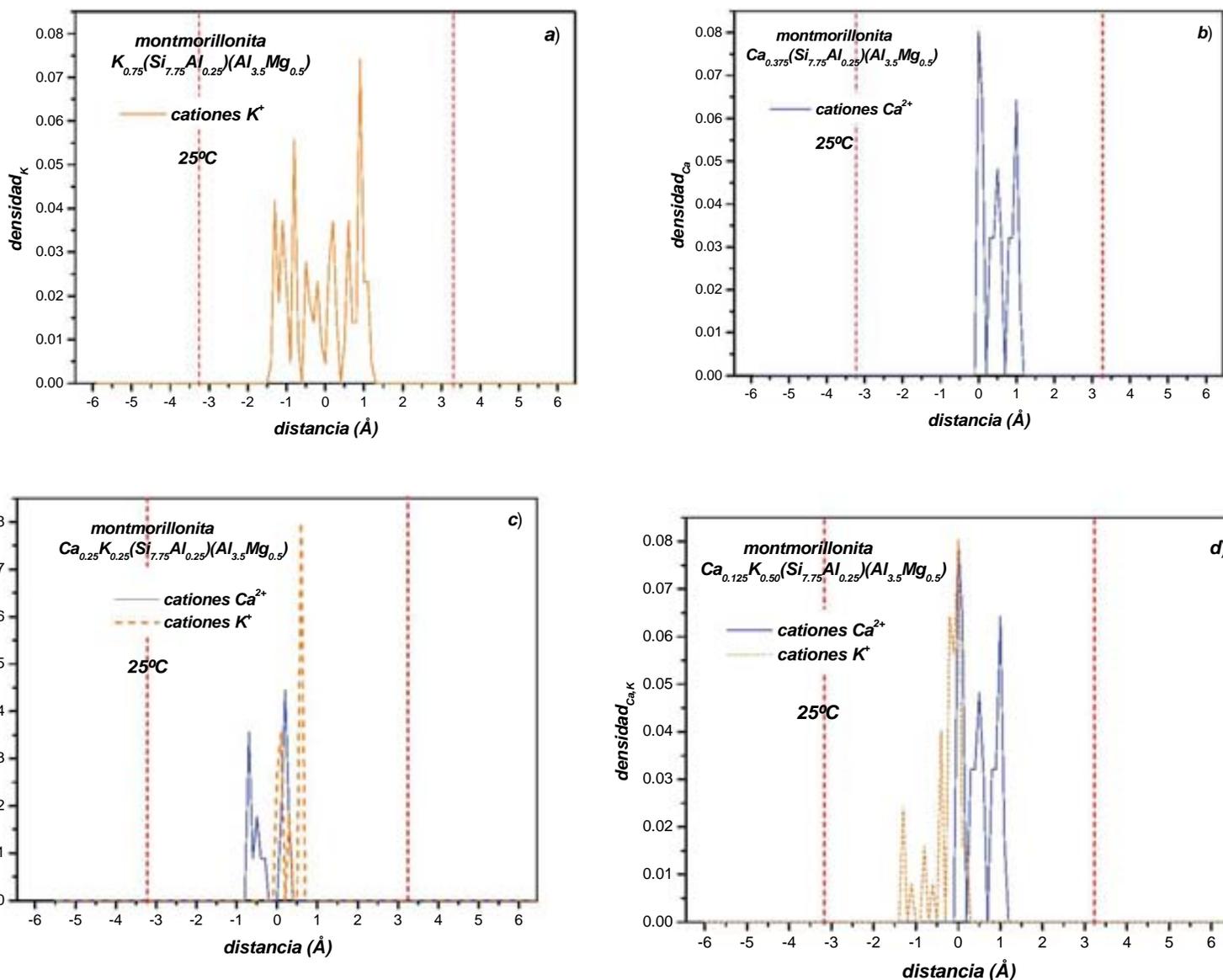


Figura 46. Distribuciones iniciales de cationes en el espacio interlamina de montmorillonitas: a) –K, b) –Ca, c) $\text{Ca}_{0.25} \text{K}_{0.25}$ y d) $\text{Ca}_{0.125} \text{K}_{0.50}$. Las líneas punteadas corresponden a la superficie de la montmorillonita.

8.2.7 Número de coordinación de cationes interlaminares

El cálculo del número de coordinación para los cationes de calcio fue de 9.2. Este valor es comparable al reportado en otros trabajos de simulación molecular con soluciones que contienen Ca^{2+} ¹³⁷ y menor al obtenido experimentalmente que es igual a 10¹⁴⁰.

Para el caso del número de coordinación para los cationes K^+ y debido a que se no se encontró un mínimo bien definido en la función de distribución radial, se reporta una coordinación aproximada de 7.1, valor cercano al intervalo reportado por Ohtaki y Radnai de 6-8¹⁴¹.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

9.1. Experimental

El presente trabajo caracterizó experimentalmente a una lutita activa sin considerar el efecto de la presión litostática ejercida por una columna de 2 465 m de profundidad en que suelen ocurrir los yacimientos de petróleo. Esta presión, estimada en 460 bar y calculada del gradiente litostático, no considera efectos adicionales a profundidad (movimientos tectónicos, cámaras de presión, acumulación de fluidos, etc.). No es fácilmente reproducible en el laboratorio y si debe seguramente modificar la densidad y viscosidad de los fluidos, la cinética de las reacciones, el intercambio y la adsorción de especies químicas en la esmectita, la diagénesis y transformaciones entre minerales.

Las lutitas ubicadas en la zona de diagénesis temprana o en los límites con la zona de diagénesis intensa, a temperatura in situ del orden de los 80°C, muestran cambios que pueden asociarse a las propiedades de superficie. En esta zona de diagénesis temprana, la hidratación, la adsorción e intercambio catiónico son fenómenos dominantes. La presencia de transformaciones entre minerales se observó con microscopía electrónica de barrido, la cual identifica los principales minerales arcillosos en la lutita, **Anexo A**.

La lutita caracterizada por capacidad de intercambio catiónico, muestra que los cationes contenidos en esmectita corresponden a K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , la cuantificación de estos cationes se efectuó por Flamometría (K^+ y Na^+) y absorción atómica (Ca^{2+} y Mg^{2+}).

Las reacciones efectuadas en la lutita con agua indican que los cationes K^+ y Ca^{2+} tienden a fijarse en la esmectita removiendo al Na^+ y Mg^{2+} de la esmectita.

A temperatura de 25° C la adsorción tiende a favorecer la formación de 2H₂O-esmectita, mientras que a 80°C se forman 1H₂O - y 2H₂O-esmectita.

A 25°C, las soluciones 0.0001 y 0.001 M de K^+ o de Ca^{2+} favorecen la formación de 2H₂O-esmectita, causando por consiguiente expansión de la esmectita e hinchamiento de la lutita. A 80°C, la fase principal es 1H₂O-esmectita, lo que implicaría que a profundidad hay menor adsorción de agua y mayor compactación de la lutita.

La adsorción e intercambio de cationes aparenta ser mínimo cuando los electrolitos son débiles.

Las soluciones de cationes de potasio y calcio muestran efectos similares para remover Na^+ con adsorción de cationes K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} sobre esmectita. En la medida que aumenta la concentración del electrolito y temperatura de reacción se incrementa la adsorción de K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} .

La difracción de rayos X demuestran que reacciones efectuadas a 25°C forman fases principales de 2H₂O-esmectita con escasa presencia de illita, mientras que a 80°C se tienen 1H₂O-, 2H₂O-esmectita, mostrando fase mayormente definida de illita, Figuras 7 y 8.

La adsorción, demuestra que la permanencia de cationes K^+ y Ca^{2+} se fija mayormente como 1H₂O-, 2H₂O-esmectita.

La estabilidad de las fases formadas depende de la temperatura de reacción, así a temperatura de 25°C y soluciones de concentración 0.0001 y 0.001 M de KCl ó CaCl₂ adsorben agua, transforma a esmectita con reflexión principal en dos capas de agua, provocando hidratación de esmectita y consecuente expansión de la lutita.

El incremento en la temperatura a 80°C causa fases principales de 1H₂O-esmectita, originando deshidratación de esmectitas y por lo tanto contracción de lutita.

Se establece que a la temperatura de 25°C, ambos electrolitos ejercen acciones de expansión a 2H₂O-esmectita con poca cantidad de ilita y a 80°C contracción con 1H₂O-esmectita con ilita más abundante.

El comportamiento del electrolito conteniendo 0.0001M de cationes K⁺ a temperatura de 80°C, remueve cationes interlaminares desde la superficie arcillosa para provocar $d_{001} = 10.07 \text{ \AA}$ y esmectita ordenada con complejos de diferente orientación con 1H₂O capa, $d_{001} = 13.13 \text{ \AA}$.

El electrolito de K⁺ 0.001 M, misma temperatura, forma esmectita con 1H₂O capa, de dos posibles orientaciones de los cationes hidratados $d_{001} = 13.13 \text{ \AA}$.

La esmectita en contacto con los electrolitos de CaCl₂ 0.0001M, temperatura de 80°C, forma al comienzo, 1H₂O capa, complejos desordenados más o menos en $d_{001} = 13.78 \text{ \AA}$. Las reacciones adicionales e hidratación reducen los cationes adsorbidos a aquellos en cavidades ditrigonales $d_{001} = 10.08 \text{ \AA}$. Con electrolito 0.001M de CaCl₂, misma temperatura, la reacción forma 1H₂O y principalmente 2H₂O capas de esmectita-Ca parcialmente ordenada.

Así, salmueras cálcicas estabilizan la lutita por, inicial remoción de cationes interlaminares y agua, y en segundo lugar, estabilizando a complejos con 2H₂O capas.

El potencial superficial de la arcilla, presión osmótica y presión de fluido de poro cambian durante el proceso.

La adsorción de K⁺ a través de soluciones potásicas, favorece el desarrollo de 1H₂O-esmectita e incrementa ligeramente el contenido de ilita.

La estabilidad de la esmectita depende de la temperatura de reacción.

Entonces cationes divalentes, Ca²⁺ de alta energía de hidratación desarrollan esmectitas con dos capas de agua, mientras que cationes monovalentes, K⁺ de menor energía de hidratación forman esmectitas con una capa de agua.

9.2. Simulación

9.2.1. Simulaciones con una capa de montmorillonita

Las simulaciones NVT para cationes monovalentes potasio, utilizando 32, 64 y 96 moléculas de agua, demuestran la formación de 1-, 2- y 3-capas de agua, respectivamente. Las primeras dos hidrataciones son observadas experimentalmente, y están de acuerdo con valores de datos experimentales de difracción de neutrones realizados con montmorillonita-K¹²³, Figuras 30 y 32. Pero no así la tercera que en este caso, es obtenida para establecer un criterio teórico, acerca del comportamiento que K⁺ presentaría en presencia de altos contenidos de agua⁵⁸.

El enlace potasio-superficie arcillosa, provoca la formación de una estructura de coordinación asociada a complejos de esfera interna, atribuida por la fijación de potasio a oxígenos basales pertenecientes a tetraedros sustituidos por Al³⁺ en lugar de Si⁴⁺.

La posición encontrada para todas las cantidades de agua empleadas en las simulaciones, muestra a los cationes potasio en medio del espacio interlaminar y rodeados de moléculas de agua, en complejos de esfera externa. Así, las simulaciones efectuadas con cationes potasio muestran la diferencia en la influencia de sitios iónicos sustituidos, donde la carga octaédrica puede asociarse a la obtención de complejos superficiales de esfera externa, mientras que sitios con sustituciones tetraédricas, inducen complejos de esfera interna, este mecanismo es similar al encontrado por el grupo de trabajo de Sposito⁵⁸. Entonces, el mecanismo encontrado para potasio a bajos contenidos de agua, utilizados en

la simulación, es el enlace sobre las sustituciones tetraédricas y explicaría la escasa intercambiabilidad de potasio, debido a su fijación irreversible con oxígenos donde existen reemplazos iónicos.

Cuando son utilizadas 32 moléculas de agua, éstas residen en un solo plano a la mitad del espacio interlamina, ocasionando la formación de 1-H₂O montmorillonita, mientras que con 64 moléculas de H₂O se ordenan en dos planos, uno arriba y otro abajo del plano intermedio interlamina. La distribución con 96 moléculas de agua, muestra tres planos diferentes, ocasionando que la totalidad de los cationes interlaminares formen complejos de esfera externa, constituyendo el hipotético hidrato potásico con 3-H₂O capas⁸⁷.

Así, las simulaciones de montmorillonita-K indican la existencia de complejos estables de esfera interna con la superficie siloxana debido a su menor energía de hidratación, como también complejos de esfera externa ubicados en el plano medio con incrementos en la cantidad de agua, esos mecanismos son similares a los hallados por Chang et al³⁴.

La tendencia de las moléculas de agua son el de distribuirse cerca de los cationes interlaminares potasio que permanecen en el plano intermedio del espacio interlamina, aumentando el número de moléculas de agua que los rodean en función de incremento del agua utilizada en la caja de simulación, Figuras 30, 34 y 34.

Los menores valores de energía y presión para K⁺ se obtienen para 1-H₂O capa confirmando resultados experimentales, donde salmueras potásicas producen hidratos monolaminares.

La montmorillonita-Ca²⁺ presenta adsorción de 32, 64 y 96 moléculas de agua, con formación de 1, 2 y 3 capas de agua. La distribución obtenida por medio de los perfiles de densidad de montmorillonita-Ca muestran posiciones predominantes a la mitad del espacio interlamina, los cationes Ca²⁺ son completamente rodeados por moléculas de agua, en todos los casos estudiados en este trabajo, lo cual es confirmado por imágenes obtenidas de corridas de simulación al equilibrio y correspondería al comportamiento de complejos de esfera externa. Entonces, existe una tendencia de cationes calcio a colocarse fuera de posiciones cercanas a la superficie arcillosa y dependería en parte, de las energías de hidratación como es confirmado experimentalmente por McBride y Mortland¹⁴². Este comportamiento es similar a los trabajos de simulación, publicados por Chávez et al¹²⁵, con similares condiciones y reportados por Sposito y Proust⁷².

Los perfiles de densidad en los trabajos de Chávez-Paéz et al¹²⁵ utilizan 48 y 88 moléculas de agua bajo el conjunto con masa, presión y temperatura constantes, *NPT*, y son reproducidos aquí, para su comparación. Los resultados obtenidos reproducen los máximos encontrados en esos trabajos, con igual cantidad de agua. Las principales diferencias encontradas, son la amplitud y el tamaño de la cresta de los perfiles de densidad, lo cual indica un mayor intervalo en la distribución de moléculas de agua, que provocan la hidratación de cationes e interacción con oxígenos pertenecientes a la estructura arcillosa. Adicionalmente, se encuentran la formación de enlaces entre oxígeno de la superficie siloxana e hidrógenos correspondientes a moléculas de agua, Figura 23.

Las distancias Ca-O encontradas en este trabajo, para la primera esfera de coordinación, muestran diferencias con las simulaciones efectuadas para interacciones con 32 y 96 moléculas de agua reportadas por Greathouse y Storm¹¹⁸. Los valores de gdr_{Ca-O} hallados son 2.5 y 2.64 Å, para 32 y 96 moléculas de agua, y son similares a los obtenidos

en simulaciones de soluciones acuosa con cationes calcio^{137,147}, en tanto que los máximos reportados para Greathouse y Storm usando el potencial Lennard-Jones son de 2.30 y 2.40 Å.

La discrepancia en estos resultados, se puede atribuir a las consideraciones efectuadas para evaluar las contribuciones pares de la energía potencial del sistema. Comparando la energía potencial encontrada con la función MCY y la utilizada por Greathouse y Storm¹¹⁸, se encuentran valores de energía potencial diferentes, debido a la forma de evaluar la contribución de van der Waals, la interacción calcio-oxígeno y calcio-hidrógeno son incluidas en este trabajo pero no en aquella investigación, Figura 47.

De otra manera, cuando el valor de la energía es evaluado incluyendo las contribuciones electrostáticas, el comportamiento de la curva obtenida es similar que cuando no son incluidas interacciones de tipo van der Waals (Figura 47).

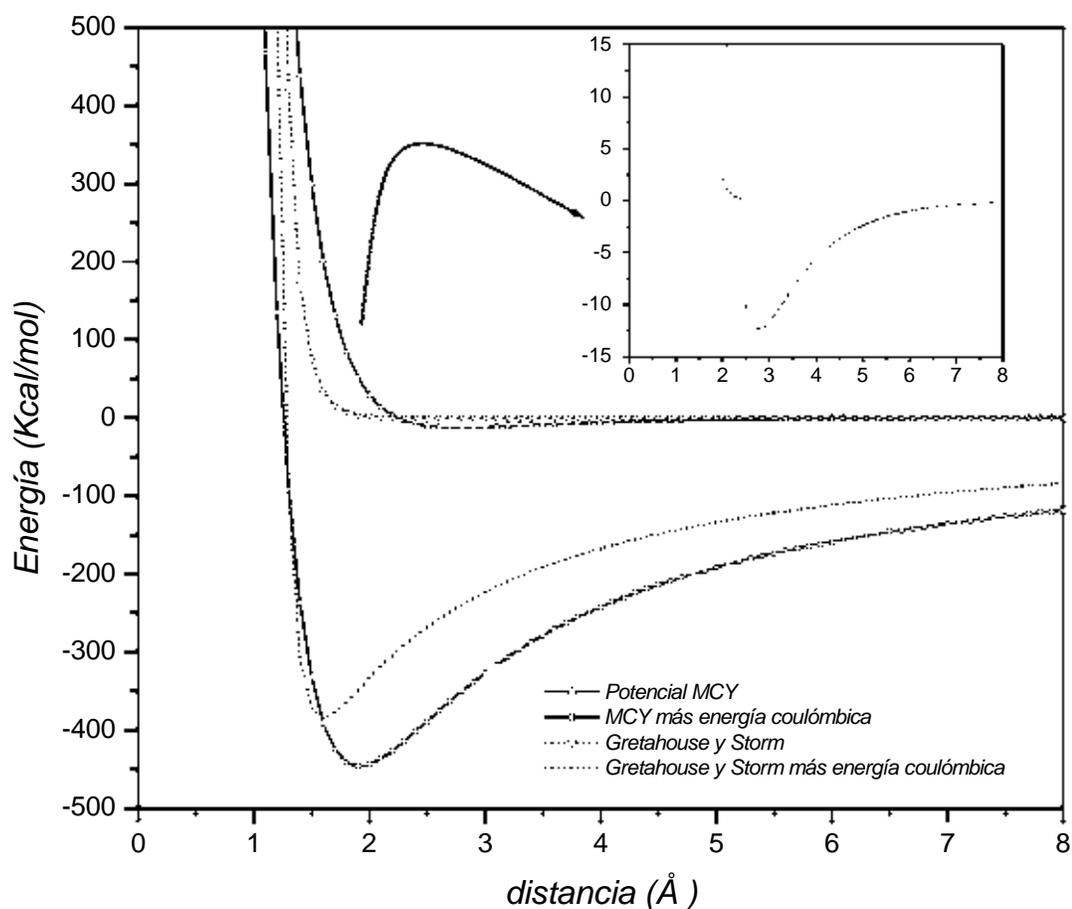


Figura 47. Gráfica del comportamiento de la energía para el potencial MCY y el usado por Greathouse y Storm¹¹⁸.

Los sitios sustituidos tienen una influencia en la colocación de cationes calcio, siendo mayor el predominio de zonas con sustitución octaédrica como se muestran en los datos obtenidos en este trabajo.

Los enlaces de moléculas de agua son preferentes a la formación de complejos de esfera externa y puente de hidrógeno con la superficie, situación similar a la presentada con potasio con altos contenidos de agua.

Menores valores de energía y presión para Ca^{2+} se obtienen para 1 y 2 capas de agua.

9.2.3. Simulaciones con dos capas de montmorillonita

El valor del intervalo reportado para la formación de una capa de agua para cationes K^+ coincide con los valores encontrados experimentalmente por Berend et al⁴, y Dios Cancela et al¹⁴⁴ y con los logrados en trabajos de simulación por Boek et al⁸⁷. De tal manera, se puede mencionar que la hidratación preferencial a una capa de agua, es distintiva para montmorillonitas-K, Figura 30.

La posición de cationes interlaminares K^+ y su interacción con moléculas de agua, dentro del espacio interlaminar, originan la aparición de distribuciones como las encontradas por Boek et al⁸⁷, y relacionadas a la formación de complejos de esferas interna y externa⁸². Adicionalmente, la posición de cationes en el plano central también son encontradas durante estas simulaciones.

Cuando el catión utilizado es calcio, el valor d_{001} (una capa de agua) es análogo al encontrado a través de simulaciones moleculares para el conjunto *NPT* por Chávez-Paez et al¹²⁵, sin embargo para la formación de estados de hidratación de dos capas de agua, difiere de su valor reportado de 14.7 Å.

Estos resultados están de acuerdo con la idea común de que montmorillonitas homioiónicas, dependiendo del catión y cantidad de agua presente, pueden estar agrupadas en valores representativos de 12-13 Å, que muestran la formación de una capa de agua y que valores intermedios de espaciados interlaminares pueden ser asignados a diferentes arreglos entre cationes y agua interlaminares, como sucede con el valor encontrado para montmorillonita-Ca. Así, la aparición de espaciados d_{001} intermedios entre la formación de una y dos capas debe asignarse a estados metaestables de equilibrio o de transición entre espaciados que ocurren en solo una fase de expansión, Figura 38 b.

Los mínimos encontrados en la función de distribución radial para la interacción Ca-O, muestran que estas configuraciones forman conjuntos de cationes calcio y átomos de oxígeno, pertenecientes a moléculas de agua en el espacio interlaminar. Tal conclusión es sustentada con los trabajos Bounds¹³⁷, que encuentra un mínimo bien definido para la interacción correspondiente entre cationes Ca^{2+} y moléculas de agua.

Intuitivamente, se esperaría que la forma de los gráficos para los perfiles de densidad fuera completamente simétrica, sin embargo esto no sucede. Una explicación a tal hecho, es que la colocación de sitios sustituidos influencia la distribución de agua y que la ubicación de zonas cargadas no homogéneamente, afectarían la posición de moléculas de agua y cationes.

La densidad de carga superficial es un parámetro importante que controla la colocación de cationes interlaminares e influencia el comportamiento de expansión de la interfase montmorillonita-agua provocando separaciones en función del catión compensante⁴.

De esta situación se puede deducir la conducta, que diferente contenido de agua tiene, frente a interacciones conjuntas con cationes interlaminares y de capas tetra y octaédricas pertenecientes al mineral arcilloso.

Este tipo de comportamiento fue estudiado a través de simulación molecular por Delville y Sokolowski¹⁴⁴, estableciendo que el sistema agua-arcilla cargada es totalmente diferente, y dominado por atracción y repulsión electrostáticas, de aquel presentado con solo interacciones entre moléculas de agua.

Los resultados indican que cantidades de agua alrededor de cationes calcio fueron distintas e influenciadas por el contenido de H₂O usada en la simulación. Este comportamiento concuerda con los trabajos experimentales con respecto a la coordinación adoptada por iones Ca²⁺ y K⁺ de donde se establece la fuerte dependencia entre el medio ambiente acuoso del catión divalente y la coordinación presentada¹⁴⁵.

La aparición de un solo estado de hidratación perteneciente a la formación de una capa de agua, es presentada, cuando en el espacio interlaminar de la montmorillonita se tienen solo cationes K⁺ o cuando su cantidad es mayor o igual a cuatro. Asimismo, el intervalo de valores de espaciados d_{001} encontrados para ese estado de hidratación corresponde a 12.08-13.01 Å. En cambio la aparición de distribuciones donde existe la transición desde el estado de hidratación de una (11.8 a 12.3 Å) a dos (12.8-12.9 Å) capas de agua, corresponde a la presencia, en el espacio interlaminar, de iones Ca²⁺ o relación estequiométrica 1:1.

Estas condiciones revelan la poca fuerza de hidratación de K⁺ en comparación a la del ion Ca²⁺. Tales resultados concuerdan con los reportes experimentales que indican que cationes monovalentes y de gran tamaño, como es el caso de cationes potasio, estabilizan a una capa de agua en cambio cationes como Ca²⁺ permiten estados de hidratación de dos capas de agua^{3,4}.

CONCLUSIONES

La formación de estados de hidratación en montmorillonitas-Ca o K y sus combinaciones estequiométricas, dependen del cation intercambiable y de la adsorción del agua en el espacio interlaminar. Se encuentra experimentalmente, que salmueras con cationes monovalentes potasio, estabilizan a 1-capa de agua. En cambio cationes divalentes calcio, estabilizan a 2-capas de agua en iguales condiciones de contenidos de agua y temperatura. E aumento en la temperatura a 80°C produce la formación de capa ilítica para las salmueras utilizadas.

La obtención de esmectitas con diferentes fases de hidratación en presencia de soluciones acuosas de KCl y CaCl₂, descritas en el apartado experimental, están influenciada por la estabilidad producida entre las interacciones montmorillonita-agua-cationes.

Los diferentes estados de hidratación para 1-, 2- y 3-H₂O capas presentados bajo condiciones experimentales, esmectita-agua-salmueras potásicas y cálcicas, son reproducidos por medio de modelos de simulación molecular de sistemas montmorillonita-agua-cationes, proporcionando las fases representativas de cada sistema.

Fueron observados complejos de K⁺ y Ca²⁺ de esfera externa, siempre cerca de sustituciones de carga en sitios con sustituciones iónicas en las capas de montmorillonita.

Las simulaciones obtenidas bajo el potencial MCY, demuestran que cationes Ca²⁺ y K⁺ desarrollan diferentes arreglos en el equilibrio para iguales condiciones consideradas, e indican que las posiciones de esos iones intercambiables en esmectitas, depende en parte de las energías de hidratación de los cationes y condiciones de hidratación.

Las imágenes encontrada en el equilibrio y sus respectivos perfiles de densidad para simulaciones de montmorillonita-Ca muestran que las moléculas de agua pueden enlazarse a los cationes calcio, este proceso implicaría la formación de enlaces de agua con superficies arcillosas encontrándose en medio a cationes calcio, lo cual implicaría complejos estables provocando bajo intercambio de cationes calcio como el encontrado experimentalmente.

Las distancias catión-oxígeno del agua para la montmorillonita-Ca es menor que la encontrada para K⁺, lo que indicaría mayores fuerza de atracción en la primera esfera de coordinación del catión divalente.

Los resultados de simulaciones indican que la formación de dos capas de agua para montmorillonita-Ca²⁺, produce sistemas estables, que la respectiva formación de una capa obtenida para montmorillonita-K⁺.

El comportamiento en hidratación de cationes interlaminares, a medida que aumenta el contenido de agua es similar al encontrado en cationes en solución acuosa.

Las fuertes interacciones agua-arcilla, además de las encontradas entre cationes compensantes, inducen arreglos de moléculas de agua confinadas entre capas de arcilla cargadas, apareciendo más ordenados que aquellas observadas en bulto.

Los datos experimentales indican la formación de una y dos capas de agua para reacciones con salmueras potásicas y cálcicas, este comportamiento es el encontrado en simulaciones con montmorillonitas-K ó -Ca y en sus combinaciones estequiométricas. Sin embargo, las simulaciones realizadas indican cambios en valores de espacios d_{001} , diferencias en la ubicación de cationes en el espacio interlaminar, así como distintos valores de las presiones obtenidas, entre otras variables del sistema.

Las mínimas obtenidas en los valores de gdr_{Ca-O} , indican la presencia de moléculas de agua más fuertemente enlazadas que las encontradas en cationes potasio, ello sugiere un valor de solvatación mayor en montmorillonita-Ca que la encontrada para montmorillonita-K.

La presencia del catión divalente provoca hidrataciones controladas a dos capas de agua bien definidas, con lo cual se obtienen expansiones conocidas en la esmectita y consecuentemente en la lutita.

Con esta información se establecen algunas conclusiones que sirven para modelar el comportamiento de esmectitas en lutitas del Golfo de México.

Así, se deduce que en la pared del pozo de perforación la lutita está sometida a la acción, por un lado, del lodo de perforación y por otro a la acción de los fluidos de poro, Figura 48.

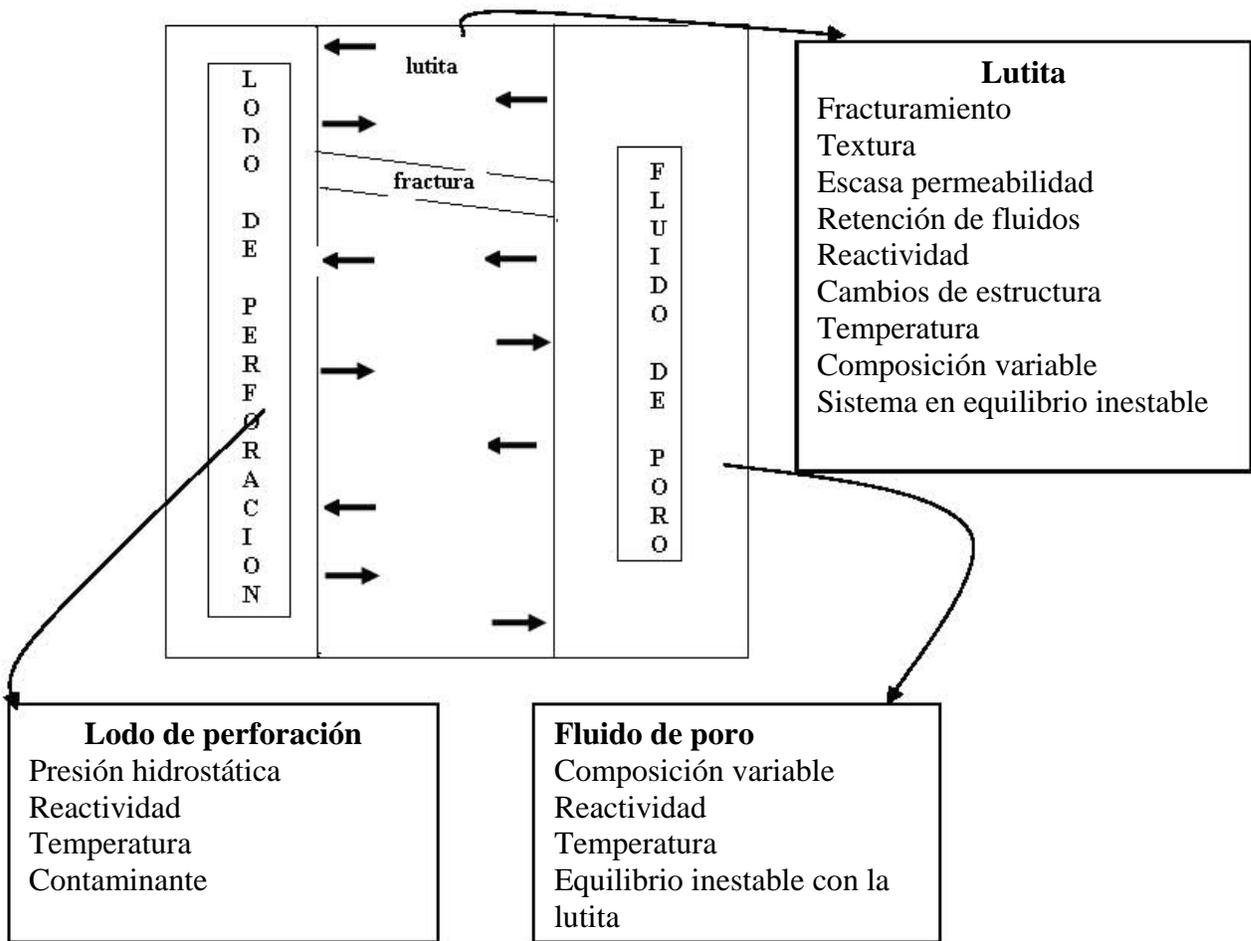


Figura 48. Modelo de la estabilidad de esmectita en lutita de pozos de perforación.

Los fenómenos de hinchamiento y sobrepresión en lutitas asociadas a yacimientos de petróleo se relacionan, entre otros, en cambios en la lutita por reacción de transformación de los minerales arcillosos, reacciones de fluidos de poro y salmueras, a flujos dependientes de gradientes de presión, con los lodos de perforación.

Las lutitas muestran cambios que pueden relacionarse a las propiedades de superficie de la esmectita.

La hidratación, adsorción e intercambio catiónico son fenómenos dominantes en la esmectita y consecuentemente en la lutita. Asimismo, la expansión de esmectitas se correlacionan con su carga superficial, cationes adsorbidos e hidratación con los cambios en los valores d_{001} .

Las simulaciones reproducen los estados de hidratación de cationes calcio y potasio, encontrados experimentalmente, su conocimiento puede ser aplicado al modelado de lodos de perforación que pudieran mantener una condición de óptima estabilidad de la lutita, mínima contracción-expansión entre la esmectita y los fluidos de perforación.

BIBLIOGRAFIA

1. González, G. R. y Holguin, Q.N. (1992). Las rocas generadoras de México. *American Association of Petroleum Geologist*. Vol. 42, No. 1, pp 9-23.
2. Anderson, P. (1985). *Inorganic Geochemistry*. Pergamon Press. London. pp. 99-104.
3. Cases, J.M., Bérend I., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L.J. y Thomas, F. (1997). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*. 45.1. 8-22.
4. Bérend I., Cases J.M., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L., Masion, A. y Thomas, F. (1995) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ -exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*. 43. 324-336.
5. Denis, J.H. (1991). Compaction and swelling of Ca-smectite in water and in $CaCl_2$ solutions: water activity measurements and matrix resistance to compaction. *Clays and Clay Minerals*. 39.1.35-42.
6. Denis, J.H., Keal, M.J., Hall, P.L. y Meeten, G.H. (1991). Influence of potassium concentration on the swelling and compaction of mixed (Na,K) ion exchanged montmorillonite. *Clay Minerals*. 26.255-268.
7. Slade, P.G. y Quirk, J.P. (1991). The limited crystalline swelling of smectites in $CaCl_2$, $MgCl_2$, and $LaCl_3$ solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*.144. 1. 18-26.
8. Kjellander, R., Marcelja, S., Pashley, R.M., y Quirk, J.P. (1990). A theoretical and experimental study of forces between charged mica surfaces in aqueous $CaCl_2$ solutions *Journal Physical Chemistry*. 92. 7. 4399-4407.
9. Schilling M.R. (1990). Effects of sample size and packing in the thermogravimetric analysis of calcium montmorillonite STx-1. *Clays and Clay Minerals*. 38.5. 556-558.
10. Zhang, Z.Z. y Low, P.F. (1989). Relation between the heat of immersion and the initial water content of Li-, Na-, and K-montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 133.2. 461-490.

11. Iwasaki, T. y Watanabe, T. (1988). Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectites. *Clays and Clay Minerals*. 36. 73-82.
12. Eberl, D.D., Srodon, J. y Northrop, H.R. (1986). Potassium fixation in smectite by wetting and drying. In Davis J.A. K.F., editors. *Geochemical Process at Mineral Surfaces*. Am. Chem. Soc. 296-326.
13. Inoue, A. y Minato, H. (1979). Ca-K exchange reaction and interstratification in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. 27. 6. 393-401.
14. Horváth, I. y Novák, I. (1975). Potassium fixation and the charge of the montmorillonite layer. *Proceedings of the International Clay Conference*. 185-189.
15. Lindgreen, H. Jacobsen, H. y Jakobsen, H.J. (1991). Diagenetic structural transformation in North Sea Jurassic illite-smectite. *Clays and Clay Minerals*. 39.1. 54-69.
16. Ryan, P.C., Conrad, M.E., Brown, K., Chamberlain, C.P. y Reynolds, R.C. (1998). Oxygen isotope compositions of mixed-layer serpentine-chlorite and illite-smectite in the Tuscaloosa formation (U.S. Gulf Coast): implications for pore fluids and mineralogical reactions. *Clays and Clay Minerals*. 46. 4. 357-368.
17. De Caritat, P., Bloch, J. y Longstaffe, F.J. (1997) Comparison of the mineralogical and chemical composition of 2 shale from western Canada sedimentary basins and the United States Gulf Coast. *Clays and Clay Minerals*. 45.3. 327-332.
18. Rask, J.H., Bryndzia, T., Braunsdorf, N.R. y Murray, T.E. (1997). Smectite illitization in Pliocen-Age Gulf of Mexico mudrocks. *Clays and Clay Minerals*. 45. 99-109.
19. Clauer, N., O'Neil, J.R., Bonnot, C.C. y Hotzapffel, T. (1990). Morphological, chemical, and isotopic evidence for an early diagenetic evolution of detrital smectite in marine sediments. *Clays and Clay Minerals*. 38.1.33-46.
20. Donoghue, J.F. (1993). Late Winsconsinan and Holocene depositional history, northeastern Gulf of Mexico. *Marine Geology*. 112. 185-205.
21. Freed, R.L. y Pecor, D.R. (1992) Diagenesis and the formation of illite-rich crystals in Gulf Coast shales: TEM study of clay separates. *Journal Sediment Petrology*. 62.220-234.

- 22 Ahn, J.H. y Pecor, D.R. (1989). Illite-smectite from Gulf Coast Shales: A reappraisal of transmission electron microscope images. *Clays and Clay Minerals*.37.542-546.
- 23 Pye, K., Krinsley, D.H. y Burton, J.H. (1986). Diagenesis of US Gulf Coast shales. *Nature*. 324. 557-559.
- 24 Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M. y Perry, E.A. (1976). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment. 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geological. Society of American Bulletin*. 87.725-737.
- 25 Huang W.H., Doyle L. and Chiou W.A. (1975). Clay mineral studies of surface sediments from the shelf of the northeastern and eastern Gulf of Mexico. Proc. of the International Clay Conf.55-70.
- 26 Perry, E. y Hower, J. (1970). Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays and Clay Minerals*. 18.165-177.
- 27 Clayton, T., Pearce, R. B. y Peterson, L.C. (1999). Indirect climate control of the clay mineral composition of Quaternary sediments from the Cariaco Basi, northern Venezuela. *Marine Geology*.
- 28 Ahlborn, R. (1997). Hydrocarbon potential of the Cocuiza basin, Falcón & Zulua, Venezuela. *Mem. VII Congreso Geológico Venezolano*. 1.28-35.
- 29 Abud, J., Oviedo, P., Hernández, J. y García, E. (1990). Geological geophysical evaluation of the Naricual formation, Musipan-El Caritoarea, eastern Venezuela Basin. *APPG Bulletin*. 74. 5. 595
- 30 De Barros Penteadó, H. L., De Oliveira, D. C., Magnier, C. y Bender, A. A. (2001). Oil migration and biodegradation in the Potiguar basin, northeastern Brazil: insights from 2D basin modelling, *20th International Meeting on Organic Geochemistry, Nancy, France*. 10-14 September 2001 (abstracts), v. 1, p. 475-476.
- 31 Guimaraes, P.D.T.M., Rangel, H.D., Barroso, A.S., Mihaguti, M.K., Stank, C.V., Castro, D.D., Santos, M.B., Alves, R.R.P., y Lemos, W.P. (2001). The Barracuda and Roncador giant fields, deep water Campos Basin, Brazil: 2001 Annual Meeting AAPG Abstracts.
- 32 Curaile, J.A., Wilk, Z., Sperry, S., y Schiefelbein, C.F.(1998) .Non-exact Oil-Source Correlation - Molecular and Isotopic Variability within the Lacustrine Source Rock Section of the Camamu Basin, Offshore Brazil. *6th Congreso Latino Americano de Geoquímica Organica, Isla de Margarita, Venezuela*,
- 33 Ildefonse, P., Manceau, A. y Prost. (1986). Hydroxy-Cu-Vermiculite Formed by the Weathering of Fe-Biotites at Salobo, Carajas, Brazil. *Clays and Clay Minerals*. 34 .338-345.

- 34 Chang, F.C., Skipper, N.T. y Sposito, G. (1998). Monte Carlo and molecular dynamics simulations of electrical double-layer structure in potassium-montmorillonite hydrates. *Langmuir*. 14.1201-1207.
- 35 Nadeau, P.H. (1998). An experimental study of the effects of diagenetic clay minerals on reservoir sands. *Clays and Clay Minerals*. 48. 1. 18-26.
- 36 Sato, T., Murakami, T. y Watanabe, T. (1996). Change in layer charge of smectites and smectite layers in illite-smectite during diagenetic alteration. *Clays and Clay Minerals*. 44.4. 460-469.
- 37 Schroeder, P. (1995). A chemical, XRD, and ^{27}Al MAS NMR investigation of Miocene Gulf Coast shales with application to understanding illite-smectite crystal-chemistry. *Clays and Clay Minerals*. 41. 668-679.
- 38 Yamada, H., Nakazawa, H. y Hashizume, H. (1994). Formation of smectite crystals at high pressures and temperatures. *Clays and Clay minerals*. 42.6.674-678.
- 39 Koster van Groos, A.F. Guggenheim, S. (1987). Dehydration of a Ca and a Mg exchanged montmorillonite (SWy-1) at elevated pressures. *American Mineralogist*. 72. 292-298.
- 40 Bruce, C.H. (1984). Smectite dehydration: Its relation to structural development and hydrocarbon accumulation in northern Gulf of México. *AAPG.Bull.* 68.673-683.
- 41 Velde, B. (1985). Clay minerals, a physico-chemical explanation of their occurrence, *Developments in Sedimentology*, v.40. Elsevier Publishing Co. pp 218.
- 42 Vali, H., Martin, R.F., Amarantidis, G. y Morteani, G. (1993). Smectite-group minerals in deep-sea sediments: Monomineralic solid-solutions or multiphase mixtures? *American Mineralogist*. 78. 1217-1229.
- 43 Whitney, G. y Velde, B. (1993). Changes in particle morphology during illitization an experimental study. *Clays and Clay Minerals*. 41.2. 209-218.
- 44 Veblen, D.R., Guthrie, G.D., Livi, K.J.T., y Reynolds, R.C. (1990). High-resolution transmission electron microscopy and electron diffraction of mixed-layer illite-smectite: experimental results. *Clays and Clay Minerals*. 38.1-13.
- 45 Velde, B. (1995). *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer-Verlag. NY. pp 190-193.

- 46 Liebling, R. y Scherp, H. (1976). Chlorite and mica as indicators of depositional environment and provenance. *Geological Society of American Bulletin*. 87. 513-514.
- 47 Lynch, L.F. (1997). Frio Shale mineralogy and the stoichiometry of the smectite-to-illite reaction: the most important reaction in clastic sedimentary diagenesis. *Clays and Clay Minerals*. 45. 4.618-631.
- 48 Wang, C. y Xie, X. (1998). Hydrofracturing and episodic fluid flow in shale-rich basins-a numerical study. *American Association of Petroleum Geologists*. 82.10. 1857-1869.
- 49 Stoessell, R.K. y Ferrel, R.E. (1986). Clays in the petroleum industry. *Clay and Clay Minerals*. 34.113-114.
- 50 Perry, E. (1974). Diagenesis and the K-Ar dating of shales and clay minerals. *Geological Society of American Bulletin*. 85. 827-830.
- 51 Newman, A.C.D. (1987). Chemistry of clays and clay minerals. Mineralogical Society. Monograph 6. J. Wiley and Sons. N.Y. pp 13-17.
- 52 Güven, N. (1991). On the definition of illite-smectite mixed-layer. *Clays and Clay Minerals*. 39. 661-661.
- 53 Grim, R. (1968). Clay Mineralogy. 2^{ed} N.Y. Mac Graw Hill.
- 54 Brindley, G. W. y Brown G. (1980). Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. Mineralogical Society London. pp. 189-194.
- 55 Volzone C. (1992). Improvements in the method to differentiate montmorillonite from other smectites. *Journal of Materials Science Letters*. 11. 921-923.
- 56 Bailey, S.W. (1991). Practical notes concerning the indexing of X-ray powder diffraction patterns of clay minerals. *Clays and Clay Minerals*. 39. 184-190.
- 57 Nemezc, E. (1981). Clay Minerals. Akadémiai Kiadó. Budapest. pp 19-65.
- 58 Sposito, G., Skipper, N., Suttton R., Park, S., Soper, A. y Greathouse, A. (1999). Surface geochemistry of the clay minerals. *Proc. Nac. Acad. Sci. USA*. 96. 3358-3364.
- 59 Laird, D.A. (1996). Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*. 44. 553-559.
- 60 Weaver, C.E. y Pollard, L.D. (1973). The chemistry of clay minerals. Elsevier. N.Y. pp. 200-205.

- 61 Fitch, A., Song, J. y Stein, J. (1996). Molecular structure effects on diffusion of cations in clays. *Clays and Clay Minerals*. 44.3. 370-380.
- 62 Bleam, W.F. (1993). Atomic theories of phyllosilicates: Quantum chemistry, statistical mechanics, electrostatic theory and crystal chemistry. *Reviews of Geophysics*. 31. 51-73.
- 63 Bleam, W.F. y Hoffman, R. (1988). Isomorphous substitution in phyllosilicates as an electronegativity perturbations: its effect on bonding and charge distribution. *Inorganic Chemistry*. 27. 3180-3186.
- 64 Talibuden, O. y Goulding, K.W. (1983). Charge heterogeneity in smectites. *Clays and Clay Minerals*. 31. 37-42.
- 65 Giese, R.F. (1978). The electrostatic interlayer forces of layer structure minerals. *Clays and Clay Minerals*. 26. 1. 51-57.
- 66 Odom, J.W. y Low, P. (1978). Relation between swelling, surface area and *b* dimension of Na-montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*. 28.5. 345-351.
- 67 Bleam, W.F. (1990). Electrostatic potential at the basal (001) surface of talc and pyrophyllite as related to tetrahedral sheet distortions. *Clays and Clay Minerals*. 38. 522-526.
- 68 Lagaly, G. y Weiss, A. (1975). The layer charge of smectitic layer silicates. *Proceedings of the Clay Conference*. 157-172.
- 69 Zhang F., Low, P.F. y Roth, C.B. (1995). Effects of monovalent, exchangeable cations and electrolytes on the relation between swelling pressure and interlayer distance in montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 173. 34-41.
- 70 Sato T., Watanabe, T. y Otsuka, R. (1992). Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays and Clay minerals*. 40.1. 103-113.
- 71 Bleam, W.F. (1990). The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*. 38. 527-536.
- 72 Sposito, G. y Prost R. (1982). Structure of water adsorbed on smectite. *Chemical Reviews*. 86.6. 553-571.
- 73 Cetin, K. y Huff, W.D. (1995). Layer charge of the expandable component of illite-smectite in K-bentonite as determined by alkylammonium ion exchange. *Clays and Clay Minerals*. 43.2. 150-158.

- 74 Wu, J., Low, P.F. Roth, C.B. (1994). Effect of 1,4-dioxane on the expansion of montmorillonite layers in montmorillonite-water systems. *Clays and Clay Minerals*. 42.2. 109-113.
- 75 Olejnik, S., Posner, A.M. y Quirk J.P. (1974). Swelling of montmorillonite in polar organic liquids. *Clays and Clay Minerals*. 22. 361-365.
- 76 Tateyama, H., Noma, H., Nishimura, S., Adachi, Y., Ooi, M. y Urabe, K. (1998). Interstratification in expandable produced by cation-exchange treatment. *Clays and Clay Minerals*. 46. 245-255.
- 77 Pons, C.H., De la Calle, C. y de Martín de Vidales, J.L. (1995) Quantification curves XRD analysis of mixed-layer 14Å/10Å clay minerals. *Clays and Clay Minerals*. 43.2. 246-254.
- 78 Bloch, J. y Hutcheon, I.E. (1992). Shale diagenesis: a case study from the Albian Hamon Menmer (Peace River formation), western Canada. *Clays and Clay Minerals*. 40. 682-699.
- 79 Hall, P.L. y Astill, D.M. (1989). Adsorption of water by homoionic exchange forms of Wyoming montmorillonite (SWy-1). *Clays and Clay Minerals*. 37. 4. 355-363.
- 80 Del Pennino, U. Mazzega, E., Valeri S., Alietti, A., Brigatti, M.F. y Poppi, L. (1981). Interlayer water and swelling properties of monoionic montmorillonites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 84. 301-309.
- 81 Swarten-Allen, S.L. y Matijevic, E. (1974). Surface and colloid chemistry of clays. *Chemical Reviews*. 74.3. 385-400.
- 82 Sposito, G. (1984). The surface chemistry of soils. Oxford University Press. NY. pp. 145-156.
- 83 Sposito, G., Prost, R. y Gaultier, J.P. (1983). Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li-montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*. 31. 9-16.
- 84 Chávez-Paéz, M., van Workum, K., de Pablo, L., de Pablo, J.J. (2001). Monte Carlo simulations of Wyoming sodium montmorillonites hydrates. *Journal of Chemical Physics*. 114. 1405.
- 85 Delville, A. (1991). Modeling the clay-water interface. *Langmuir*. 7. 547-555.
- 86 Bridgeman, C.H. y Skipper N.T. (1997). A Monte Carlo study of water at an uncharged clay surface. *Journal Physics Condensed Matter*. 9. 4081.

- 87 Boek, E.S., Coveney, P.V., y Skipper, N.T. (1995). Monte Carlo modeling studies of hydrated Li-, Na-, and K-smectites: understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. *Journal American. Chemistry. Society.* 117. 12608-12617.
- 88 Mulla D.J., Low, P.F., Cushman, J.H. y Diestler (1984a). A molecular dynamics study of water near silicates surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science.* 100. 576-580.
- 89 Aronowitz, S., Coyne, L., Lawless, J. y Rishpon, J. (1982). Quantum-chemical modeling of smectite clays. *Inorganic Chemistry.* 21. 3589-3593.
- 90 Powell, D.H., Tongkhao, K., Kennedy, S.J. y Slade, P.G. (1997). A neutron diffraction study of interlayer water in sodium Wyoming montmorillonite using water a novel difference method. *Clays and Clay Minerals.* 45. 2. 290-294.
- 91 Rutherford, D.W., Chiou, C.T., y Eberl, D. (1997). Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite. *Clays and Clay minerals.* 45. 534-543.
- 92 Reynolds, R.C. (1992). X-ray difracction studies of illite/smectite from rocks, <1 μm randomly oriented, and <1 μm oriented powder aggregates: the absence of laboratory-induced artifacts. *Clays and Clay minerals.* 40. 4. 387-396.
- 93 O'Brien, P. y Williamson, C. J. (1990). A novel differential thermal analysis method for quantifying the sorption capacity of smectite clay. *Clays and Clay Minerals.* 38.3. 322-326.
- 94 Hewish, N.A., Neilson, G.W. y Enderby, J.E. (1982). Environment of Ca^{2+} ions in aqueous solvent. *Nature.* 297.138-139.
- 95 Keren, R. y Shainberg, I. (1979). Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonte systems-II: Mixed systems. *Clays and Clay Minerals.* 27. 145-151.
- 96 Mc Bridge. M.B. (1997). A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. *Clays and Clay Minerals.* 45. 598-608.
- 97 Ducker W.A., Senden, T.J. y Pashley, M. (1991). Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. *Nature.* 353. 239-241.
- 98 Kjellander, R., Marcelja, S. Pashley, R.M. y Quirk, J.P. (1988). Double layer ion correlation forces restrict calcium clay swelling. *Journal Physical Chemistry.* 92. 6489-6492.
- 99 Kjellander, R., Marcelja, S. y Quirk, J.P. (1988). Attractive double-layer interaction between calcium clay particles. *Journal of Colloid and Interface Science.* 126.194-211.

- 100 Parker, J.C., Zelanzny, L.W. y Amos, D.F. (1980). Swelling components of compacted Ca-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. 28. 2. 135-141.
- 101 Prost, R., Koutit, T., Benchara, A. y Huard, E. (1998). State and location of water adsorbed on clay minerals: consequences of the hydration and swelling-shrinkage phenomena. *Clays and Clay minerals*. 46.2. 1-131.
- 102 Cicel, B. y Machajdik., L. (1981). Potassium and ammonium treated montmorillonites. I. Interstratified structures with ethylene glycol and water. *Clays and Clay Minerals*. 29.1. 40-46.
- 103 Mamy, J. y Gaultier, J.P. (1975). Etude de l'évolution de l'ordre cristallin dans la montmorillonite en relation avec la diminution d'échangeabilité du potassium. Proceeding of the International Clay Conference. 149-155.
- 104 Van Olphen, H.. (1991). Clay colloid chemistry. Malabar, Florida, USA.
- 105 Lambert, J.F. y Proust, R. (1992). ^{39}K solid-state NMR of potassium tecto- and phyllosilicates: the in situ detection of hydratable K^+ in smectites. *Clays and Clay Minerals*. 40. 253-261.
- 106 Lanson, B. y Velde, B. (1992). Decomposition of X-ray diffraction patterns: a convenient way to describe complex I/S diagenetic evolution. *Clays and Clay Minerals*. 40. 629-643.
- 107 Mooney, R.W., Keenan, A.G. y Wood, L.A. (1952). Adsorption of water vapor by montmorillonite. I. Heat of desorption and application of BET theory. *Journal American Chemistry Society*. 74. 1367-1370.
- 108 Aagaard, P. y Helgeson, H.C. (1983). Activity-composition relations among silicates and aqueous solutions: II. Chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atoms on homological sites in montmorillonites, illites and mixed-layer clays. *Clays and Clay Minerals*. 31. 207-217.
- 109 Karaboni, S., Smit, B. y Urai, J. (1996). The swelling of clays simulation of the hydration of montmorillonite. *Science*. 271. 1102-1104.
- 110 Breu, J., Raj, N. y Catlow, A. (1999). Atomistic computer modeling of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ intercalated into low charged smectites. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 835-845.
- 111 Allen, M.P. y Tildesley, D.J. (1987). Computer Simulation of Liquids. Clarendon, Oxford. pp. 120-131.
- 112 Delville, A. (1993). Structure and properties of confined liquids: A molecular model of clay wetting. *Journal of Chemical Physics*. 97. 9703-9712.

- 113Marry, V., Turq P., Cartailier, T. y Levesque ,D. (2002). Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite. *Journal of Chemical Physics*. 117.7. 3454-3463.
- 114Tambach, T.J., Hensen, E.J. y Smit, B. (2004). Molecular Simulations of swelling clay minerals. *Journal Physical Chemistry B*. 108.7586-7596.
- 115Teppen, B.J., Rasmussen, J., Bertsch, P.M., Miller, D.M. y Schafer L. (1997). Molecular Dynamics Modeling of Clay Minerals. 1. Gibbsite, kaolinite, pyrophyllite, and beidellite. *Journal Physics Chemical.B*. 101. 1579-1587.
- 116Collins ,D.R. and Catlow, C.R. (1992). Computer simulation of structures and cohesive properties of micas. *American Mineralogist*. 77.1172-1181.
- 117Tarasevich, Y.I. y Aksenenko, E. (2001). Quantum chemical modelling of ion exchange for álcali earth cations localised in interlayer structural gaps of layer silicate montmorillonite. *Colloids and Surfaces A*. 180. 33-39.
- 118Greathouse, J. y Storm, E. (2002). Calcium hydration on montmorillonite clay surface studied by Monte Carlo simulation. *Molecular simulation*.28. 633-647
- 119.Marry, V. y Turf, P. (2003). Microscopic simulations of interlayer structure and dynamics in bihydrated heteroionic montmorillonites. *Journal of Chemical Physics B*. 107. 1832-1839.
- 120Hensen, E.J., Tambach, T.J., Blik A. y Smit, B. (2001). Adsorption isotherms of water in Li-, Na-, and K-montmorillonite. *Journal of Chemical Physics*. 115. 3322-3329.
- 121Boulet, P., Coveney, S.J. y Stackhouse, S. (2004). Simulation of hydrated Li⁺, Na⁺ and K⁺-montmorillonite/polymer nanocomposites usin large-scale molecular dynamics. *Chem. Phys. Lett*. 389. 261-267.
- 122Titiloye, O., J. y Skipper, N., T. (2005). Monte Carlo and molecular dynamics simulation of methane in potassium montmorillonite clay hydrates at elevated pressures and temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*. 422-427.
- 123Posner, A.M. y Quirk, J.P. (1964). Changes in basal spacing of montmorillonites in electrolyte solutions. *Journal of Colloid Science*. 19. 798-812.
- 124Keren, R. y Shainberg, I. (1980). Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems-III: Thermodynamics. *Clays and Clay Minerals*. 28. 204-210.
- 125Chávez-Paéz, M., de Pablo, L., de Pablo, J.J. (2001). Monte Carlo simulations of Ca-montmorillonites hydrates. *Journal of Chemical Physics*. 114. 10948.

- 126 Jalilehvard, F., Spangberg, D., Lindqvist-Reis, P., Hermansson, K., Persoon, I., y Sanstrom, M. (2001). Hydration of the calcium ion. An EXAFS, large-angle x-ray scattering, and Molecular Dynamics simulation study. *Journal American Chemical Society*. 123. 431-441.
- 127 Anderson, M.A., Trouw, F. y Tam, C.N. (1999). Properties of water in calcium and hexadecylmethylammonium-exchanged bentonite. *Clays and Clay Minerals*. 47.28-35.
- 128 Matsuoka, O., Clementi, E. y Yoshimine, Y. (1976). CI study of the water dimer potential surface. *Journal Chemical Physics*. 64. 1351-1361.
- 129 Jorgensen, W.L. (1979). Minimal basis set description of the structure and properties of liquid water. *Journal American Chemical Society*. 101. 8. 2016-2021.
- 130 Jorgensen, W.L., Chandrasekhar, J.D., Madura, R.W., Impey, R.W. y Klein, M.L. (1983). Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *Journal Chemical Physics*. 79.926-935.
- 131 Sauer J., Morgeneyer, C. y Schroder, K.P. (1984). Transferable analytical potential based on nonempirical quantum chemical calculations (QPEN) for water-silica interactions. *Journal Physical Chemistry*. 88.25. 6375-6383.
- 132 Skipper, N.T., Chang, F.C, y Sposito, G. (1995). Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 1. Methodology. *Clays y Clay Minerals*. 43. 285-293.
- 133 Skipper, N.T., Sposito, G. y Chang, F.C. (1995). Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 2. Monolayer hydrates. *Clays and Clay Minerals*. 43. 294-303.
- 134 Greathouse J. and Sposito G. (1998). Monte Carlo and Molecular Dynamics studies of interlayer structure in Li(H₂O)₃-smectites. *Journal Physical Chemistry B*. 102. 2406-2414.
- 135 Skipper N.T., Refson, K. y Mc Donell, J.D.C. (1991). Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. *Journal Chemical Physics*. 94. 11. 7434-7445.
- 136 Skipper, N.T., Boek, E.S. y Coveney, P.V. (1993). Adsorption of vapor at a solid interface: A molecular model of clay wetting. *Journal Chemical Physics*. 97. 6261-6271.
- 137 Bounds, D.G. (1985). A molecular dynamics study of the structure of water around the ions Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ni²⁺ and Cl⁻. *Molecular Physics*. 54. 1335-1355.

- 138Chandler, D. (1987). Introduction to modern statistical mechanics. Oxford University Press. NY. pp. 45-58.
- 139Narten, A.H. (1972). Liquid water: atom pair correlation functions from neutron and x-ray diffraction. *Journal Chemical Physics*.56. 5681-5687.
- 140Bernal –Uruchurtu M.I. y Ortega-Blake I. (1995). A refined Monte Carlo study of Mg⁺² and Ca²⁺ hydration. *Journal Chemical Physics*. 103. 4. 1588-1598.
- 141Ohtaki, H. y Radnai, T. (1993). Structure and dynamics of hydrated ions. *Chemical Reviews*. 93. 1157-1264.
- 142Mc Bridge, M.B. y Mortland, M.M. (1974). Exchange ion positions in smectite: effects on electron spin resonance of structural iron. *Clays and Clay Minerals*. 23.162-164.
- 143Cancela, D.G., Huertas, F.J., Romero, T.E., Sánchez-Rasero, F. y Hernández L.A. (1997). Adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites. Heats of adsorption and desorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 185. 343-354
- 144Delville, A. and Sokolowski S. (1993). Adsorption of vapor at a solid interface: A molecular model of clay wetting. *Journal Physical Chemistry*. 97. 6261-6271.
- 145Enderby J.E. and Neilson G.W. (1981). The structure of electrolyte solutions. *Reports on Progress in Physics*. 44. 594-653.
- 146Sadus R.J. (199). *Molecular Simulation Fluids*.Elsevier. Amsterdam.
- 147Monsalvo, R., de Pablo, L. y Chávez, M.L. (2006). Hydration of Ca-montmorillonite at basin conditions: A Monte Carlo molecular simulation. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 1-12.

FILOSILICATOS: ESTRUCTURA DE LAS ESMECTITAS

Los filosilicatos, son compuestos químicos de morfología laminar que se encuentran abundantemente en todas las rocas sedimentarias y en la mayoría de los suelos. Los filosilicatos tienen una estructura organizada de arreglos de hojas de sílice (SiO_4) y de octaedros de alúmina (AlO_6) o $Al(OH)_6$.

Entre los filosilicatos se encuentran las esmectitas, cuyo nombre designa un grupo de compuestos químicos, entre los que se encuentran a la montmorillonita y beidelita, clasificados como aluminosilicatos laminares del tipo 2.1, denominados así por que son combinaciones de dos capas de tetraedros de sílice y una capa de octaedros de aluminio Figura 49.

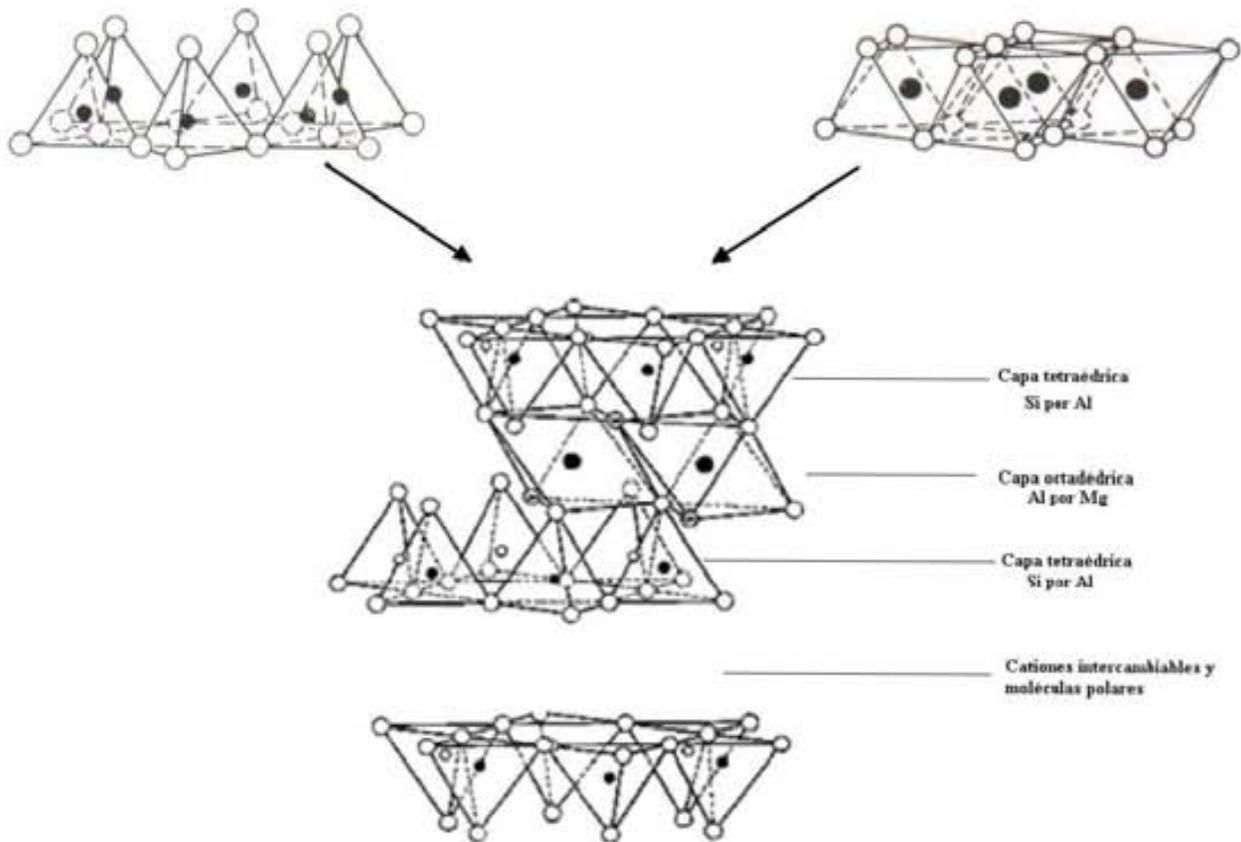


Figura 49. Representación esquemática de la estructura de la montmorillonita.

Las láminas octaédrica y tetraédrica están combinadas para que las puntas de los tetraedros de cada lámina de silicio y una de hidroxilo de los octaedros formen una capa común.

En el empaquetamiento de las unidades sílice-alúmina-sílice, los oxígenos de cada unidad son adyacentes a oxígenos de las unidades vecinas, con la consecuencia de que hay enlaces débiles y formación de espacios entre ellas.

En las esmectitas existen dos tipos de sustituciones catiónicas por iones de menor carga

- en la capa tetraédrica de Si^{4+} por Al^{3+} , y
- en la capa octaédrica de Al^{3+} por Mg^{2+}

Estas proporcionan a las esmectitas, cargas que son compensadas por la presencia, natural, de cationes, así, moléculas polares y cationes, pueden entrar entre las capas unitarias causando la expansión de la red en la dirección c .

TIPOS Y COMPOSICION DE FUIDOS DE PERFORACION DE ACUERDO A SUS CONSTITUYENTES

Son varios los requisitos que debe de poseer un líquido utilizado en perforaciones de rocas, el primer propósito del fluido utilizado en la perforación es el de servir como vehículo para el retiro de cortes en el yacimiento, sin embargo, actualmente los usos para los fluidos de perforación tienen funciones específicas.

Durante los trabajos de perforación, la principal función realizada por los fluidos de perforación consisten en:

- a) llevar los pedazos cortados a la superficie
- b) limpiar y enfriar el yacimiento
- c) reducir la fricción entre el medio penetrante y las paredes del yacimiento
- d) prevenir la afluencia de fluidos (aceite, gas o agua) de las rocas permeables penetradas

Los fluidos de perforación son clasificados de acuerdo al solvente utilizado en:

- a) lodos base aceite, las partículas sólidas son suspendidas en aceite.
- b) lodos base agua, las partículas sólidas son suspendidas en agua o salmueras.
- c) gas, los cortes de la perforación son removidos con corrientes de aire o gas natural a alta velocidad.

En lodos base agua, los sólidos consisten de coloides orgánicos o arcillosos agregados para proporcionar la viscosidad necesaria y propiedades de filtración (la barita es adicionada para aumentar la densidad).

gas	agua	aceite
<p><i>gas seco:</i> aire, gas natural, gases de combustión</p> <p><i>rocío:</i> gotas de agua o lodos proyectados en chorros de aire</p> <p><i>espumas:</i> burbujas de aire rodeadas de una capa de agua</p> <p><i>espumas estables:</i> espuma conteniendo capas de materiales reforzadores, tales como polímeros orgánicos y bentonita</p>	<p><i>agua desmineralizada</i></p> <p><i>soluciones:</i> verdaderas y coloidales por ejemplo: sólidos que no se separan del agua con duración prolongada. Los sólidos en solución con agua, incluyen: Sales, por ejemplo cloruro de sodio y cloruro de calcio. Surfactantes por ejemplo, detergentes, floculantes. Coloides orgánicos, por ejemplo polímeros celulósicos y acrílicos</p> <p><i>Emulsiones:</i> un aceite líquido mantenido en pequeñas gotas en agua y agentes emulsificantes, aceite diesel</p> <p><i>Lodos:</i> suspensión de sólidos, por ejemplo, arcillas, baritay cualquiera de los fluidos mencionados arriba, con aditivos químicos</p>	<p><i>aceites:</i> disel o petróleo</p> <p><i>lodos:</i> fluido estable de perforación base aceite, conteniendo: Agua-agentes emulsificantes Agentes suspendidos Agentes de control de filtración</p> <p>Muchos contienen barita para aumentar la densidad</p>

CONSTRUCCION DE LA CELDA DE SIMULACION

La celda de simulación es construida a través de repeticiones sucesivas de la celda unitaria sobre los ejes x e y . Una primera repetición se efectúa en la dirección x , desplazando los átomos por una distancia de 5.28 \AA , la estructura resultante es duplicada por un desplazamiento de una distancia $2x$, posterior réplica de la celda en la dirección y y se lleva a cabo con incrementos de 9.14 \AA , finalmente la supercelda resultante se repite en el eje $-z$, obteniéndose así una estructura final con un número total de 320 átomos, Figura 50.

Las sustituciones iónicas, seis en total, crean cuatro sitios de carga negativa en capa octaédrica (Mg^{+2} por Al^{3+}) y dos sitios en capa tetraédrica (Al^{3+} por Si^{4+}) que son balanceados por 6 iones monovalentes o 3 divalentes.

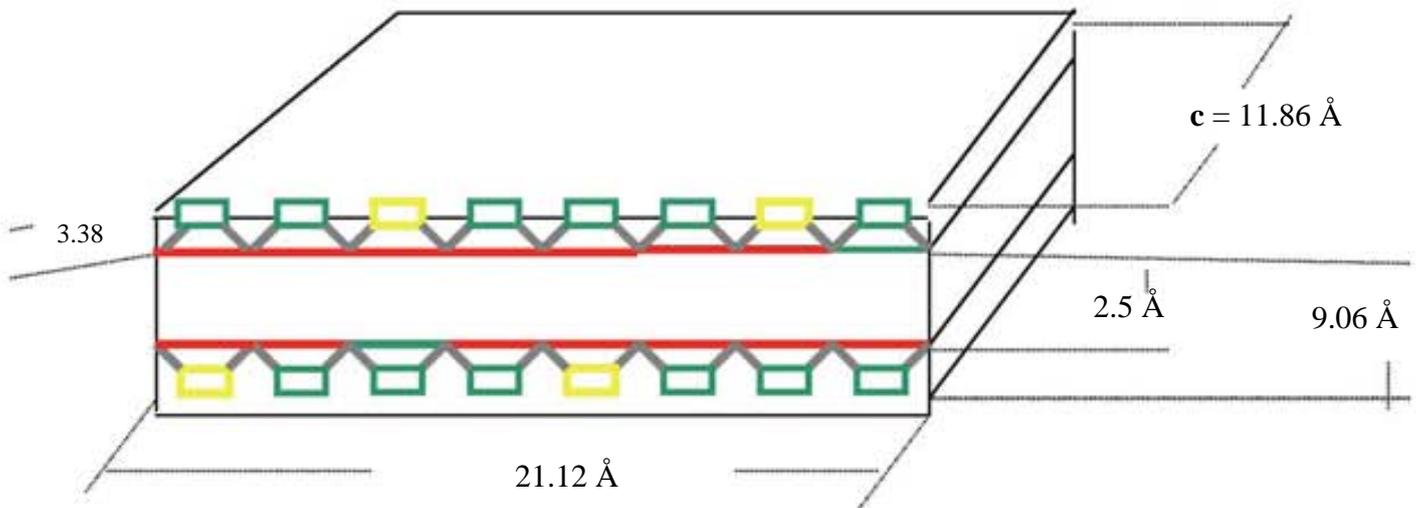


Figura 50. La longitud del eje c se obtiene de las dimensiones en las capas octaédrica y tetraédrica, más el radio iónico del oxígeno y el grosor de una capa de agua. Sustituciones tetraédricas (dos) en color verde, y octaédricas (cuatro) en color amarillo, el oxígeno en color rojo y silicio en color gris.

Las posiciones de las sustituciones iónicas x , y , z en capa octaédrica son $(-0.8800, 1.5200, 4.5300)$, $(9.6800, 7.6200, 4.5300)$, $(1.7700, -6.0900, -4.5300) \text{ \AA}$, $(-8.7900, 3.0500, -4.5300) \text{ \AA}$ y coordenadas en capa tetraédrica $(7.9200, 1.5200, 1.8000) \text{ \AA}$ y $(-2.6400, -7.6200, -1.8000) \text{ \AA}$, la carga resultante en capa tetraédrica es producto de seleccionar átomos de silicio sustituidos por aluminios y para capa octaédrica son seleccionados aluminios sustituidos por magnesio.

Este procedimiento se realiza de tal manera que las sustituciones elegidas estén distribuidas uniformemente en la celda de simulación, las sustituciones iónicas en capas tetraédrica y octaédrica representan porcentajes de sustitución de 33 y 67% respectivamente, Figura 49.

La visualización de la celda de simulación mostrando las sustituciones iónicas del mineral arcilloso introducidas de acuerdo a los criterios considerados anteriormente esta exhibida en la Figura 50.

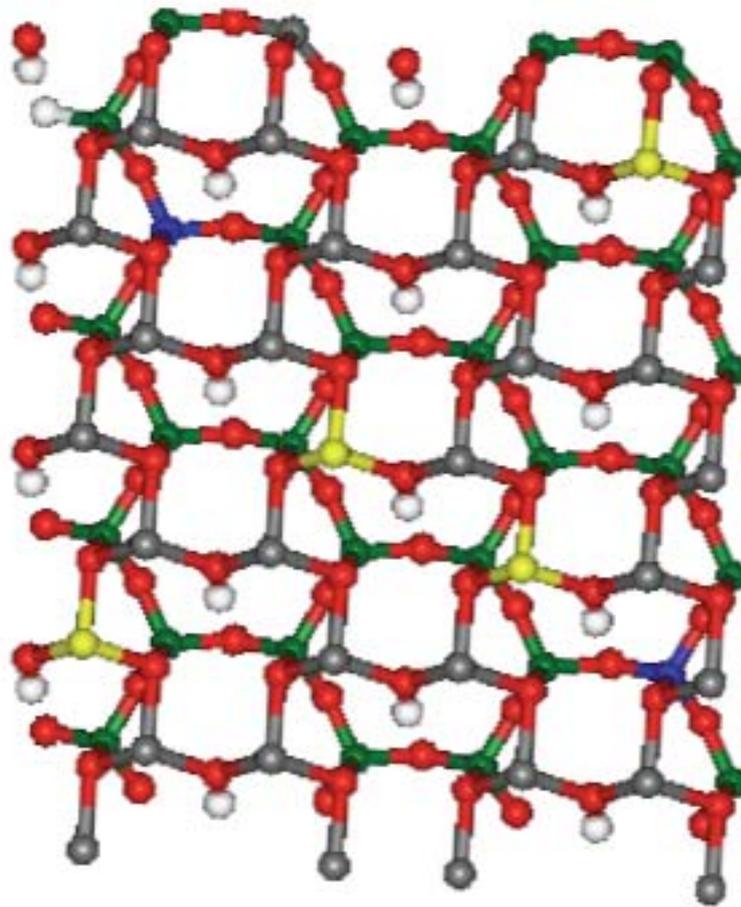


Figura 50. Celda de simulación de esmectita mostrando sustituciones iónicas en capas tetra y octaédrica. Átomos: los colores utilizados para representar a los átomos son, oxígeno (rojo), hidrógeno (blanco), silicio (gris), azul (sustitución tetraédrica, Al), amarillo (sustitución octaédrica, Mg), aluminio (verde).