

COMPORTAMIENTO GEOQUIMICO DE BARRERAS ARCILLOSAS: TRANSFORMACIONES HIDROTERMALES EN ESMECTITAS ALUMINICAS

J. Linares *, F. Huertas * y F. J. Cuadros *

RESUMEN

El uso de bentonitas como barrera en almacenamientos de residuos radiactivos viene condicionado por su posible transformación en illita debido a la influencia de la temperatura y de las soluciones cercanas al contenedor. Esta reacción se conoce en zonas de diagénesis de enterramiento y en áreas hidrotermales, pero su mecanismo no está todavía bien establecido. En un estudio preliminar realizado sobre bentonitas españolas se ha encontrado que existen variaciones importantes en el quimismo de las soluciones en contacto con bentonitas en ambiente hidrotermal.

Palabras clave: *Bentonitas, esmectitas hidrotermales, transformación esmectitailita, barreras para residuos radioactivos.*

ABSTRACT

The use of bentonite barriers in radioactive waste repositories is conditioned by its transformation into illite, due to the influence of temperature and solutions in the canister vicinity. This reaction is known in burial diagenesis and hydrothermal alterations, but its mechanism is not yet well established. A preliminary study on spanish bentonites shows that important variations exist in the chemical solutions in contact with bentonites in a hydrothermal environment.

Key words: *Bentonites, hydrothermal smectites, smectite-to-illite transformation, barriers for radioactive wastes.*

Introducción

En el concepto de multibarrera, desarrollado para garantizar el aislamiento de residuos radiactivos, la bentonita juega un papel importante. En los diferentes modelos propuestos, la bentonita rodea el contenedor de residuos y hace contacto con la pared del pozo del almacenamiento.

De acuerdo con Klingsberg y Duguid (1980) una barrera arcillosa debe cumplir con las siguientes características: a) Absorber las pequeñas cantidades de agua presentes en un almacenamiento anhidro (p. ej., inclusiones fluidas en sales); b) Impedir cualquier flujo de agua hacia el contenedor; c) Adsorber los radioisótopos en solución provenientes del contenedor en caso de su rotura; d) Modificar el quimismo de las aguas subterráneas para minimizar el ataque del contenedor; e) Servir de medio de transmisión del calor; f) Suministrar plasticidad suficiente para sellar huecos y fisuras y proteger al contenedor en caso de movimientos tectónicos.

Las bentonitas deben, por tanto, reunir características muy especiales, en su pureza mineralógica, sus conductividades térmica e hidráulica y en sus propiedades coloidales (Push, 1979; Güven, 1990, etc.).

El ambiente geoquímico en las cercanías del contenedor viene caracterizado por las altas temperaturas de la pared del contenedor, originadas por la gradual desintegración del material radiactivo, y por el quimismo de las soluciones que pueden percolar hasta esas profundidades. En los conceptos actuales se tiende a utilizar diseños de contenedores con temperaturas externas no más altas de 100° C. Las soluciones graníticas profundas (para el caso de almacenamientos en este tipo de materiales) suelen ser ligeramente alcalinas, con contenidos catiónicos dominados preferentemente por Na y Ca, y con un potencial de óxido-reducción próximo a cero (Brookins, 1984).

Sin embargo, a pesar de que estas condiciones pueden considerarse no muy agresivas, la larga duración

* Estación Experimental del Zaidín, CSIC, Prof. Albareda, 1, 18008 Granada.

que se estima para los almacenamientos radiactivos hace pensar que puedan presentarse problemas en la estabilidad de las esmectitas contenidas en la bentonita. Concretamente, es posible que las esmectitas, en presencia de pequeñas cantidades de potasio y a temperaturas del orden de cien grados o más, puedan transformarse en illita o en otros filosilicatos, tal como ocurre en la naturaleza, y que ya no cumplan con todos los requisitos enumerados anteriormente para una barrera (Brookins, 1984; Chapman y McKinley, 1989; Krauskopf, 1991).

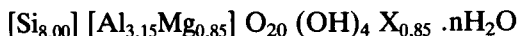
En ambientes naturales, la transformación esmectita/illita es una reacción bien conocida y representa, probablemente, la reacción volumétricamente más importante en las rocas sedimentarias (Pytte y Reynolds, 1989). Sin embargo, el mecanismo de tal transformación es todavía una cuestión abierta. La importancia del conocimiento del mecanismo es doble. Por un lado, al conocer el mecanismo será posible actuar sobre el proceso, y llegar, incluso, a retardarlo, con la consiguiente ganancia en la seguridad del almacenamiento. Por otra parte, puede incidir directamente sobre el diseño del propio almacenamiento. Si el proceso de litización viene acompañado por extensa solubilización de la esmectita y recristalización de illita, traerá consigo una disminución importante del volumen respecto al material original, con el consiguiente derrumbamiento de la barrera original. Por el contrario, si el mecanismo se limita a transformaciones lámina a lámina o a reacciones en estado sólido, el cambio de volumen puede no ser tan importante (Inoue *et al.*, 1992).

En el presente trabajo se expone una breve revisión sobre la transformación esmectita/illita y, finalmente, se muestran algunos de los resultados obtenidos sobre la estabilidad hidrotermal de bentonitas aluminicas españolas.

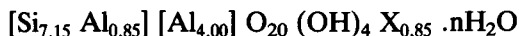
La transformación esmectita/illita

Consideraciones cristalquímicas

Las esmectitas dioctaédricas aluminicas pertenecen a la serie isomorfa montmorillonita-beidellita. En la montmorillonita, cuya fórmula estructural ideal es:



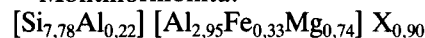
la carga se origina por la presencia de cationes divalentes, normalmente Mg, en posiciones octaédricas. En la beidellita, de fórmula ideal:



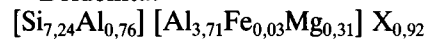
la carga negativa se crea por la existencia de iones Al^{3+} en posición tetraédrica. En ambos casos «X» corresponde a un catión monovalente interlamina y compensa la carga total negativa de la lámina de silicato. Los minerales concretos poseen una composición intermedia entre ambos miembros ideales finales. Se suelen describir como montmorillonitas aquellos minerales en los que más de la mitad de su carga se origina en la capa octaédrica, y como beidellitas aquellos en los que predomina la carga tetraédrica.

En la revisión efectuada por Newman (1987) se recogen una serie de análisis fiables de filosilicatos naturales de la arcilla; algunos de cuyos valores medios se exponen a continuación, para $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$:

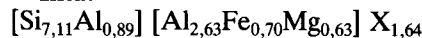
Montmorillonita:



Beidellita:

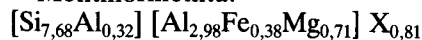


Illita:

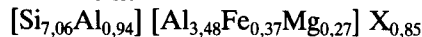


Sin embargo, Weaver y Pollard (1973) en un estudio recapitulativo anterior citan las siguientes fórmulas estructurales medias:

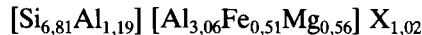
Montmorillonita:



Beidellita:



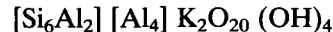
Illita:



En ambas series se observa la diversidad de composiciones que existen en la naturaleza y la dificultad para asignar una composición fija a cada uno de los minerales. Por tanto, conviene más hablar de «familias» de minerales de composición variable.

La illita es un mineral de mayor carga tetraédrica y, normalmente, menor octaédrica que la montmorillonita y la beidellita. En realidad, más que a ambos minerales, la illita se parece a la moscovita (o fengita) cuya fórmula ideal es:

Moscovita:



Incluso, el catión interlamina suele ser esencialmente potasio como le ocurre a la moscovita.

La estructura cristalina de los minerales citados es muy parecida, ya que todos son filosilicatos laminares del tipo 2:1, constituidos por dos capas tetraédricas de sílice que se acoplan a ambos lados de una capa octaédrica, esencialmente aluminica (Brindley y Brown, 1980).

De acuerdo con todo esto, para la transformación esmectita/ilita se necesita una cierta reordenación química más que estructural. El cambio esencial es que tienen que entrar iones aluminio, tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica, al objeto de aumentar la carga tetraédrica y disminuir la octaédrica. Además, todos los cationes compensadores de carga tienen que ser sustituidos por potasio. Como resultado de todo ello, sobra silicio, hierro, magnesio, alcalinos, etc., que deben ser exportados fuera del sistema.

Análogos naturales

La esmectita se desestabiliza al aumentar la temperatura por encima de los rangos habituales en la superficie terrestre. La reacción progresa más velozmente a medida que la temperatura es más alta. Dos factores pueden hacer elevar la temperatura: un gradiente geotérmico adecuado o la intrusión de una solución hidrotermal. En ambos casos la transformación tiene características propias, al ser diferentes la temperatura, su gradiente, la velocidad y quimismo del proceso, etc.

La transformación esmectita/ilita se realiza en la inmensa mayoría de los casos mediante fases interestratificadas. Estas fases son minerales con mezcla de láminas de los componentes puros. La reacción de ilitización progresa mediante la transformación de láminas de esmectita en láminas de ilita. El avance de la reacción se mide por medio del porcentaje de láminas de ilita presentes en el interestratificado. Además de ese parámetro, que lo define cuantitativamente, existe otro con valor cualitativo: la forma de apilarse las láminas de uno y otro mineral. Se denomina interestratificado de $R = 0$ a aquel en que las láminas se encuentran distribuidas al azar, y es típico de aquellos en que el porcentaje de ilita es menor del 50 %; $R = 1$ corresponde a interestratificados en los que las láminas se presentan en perfecta alternancia, y aparecen en minerales con valores alrededor del 50 % en ilita; finalmente, los $R = 3$ son aquellos en que cada lámina de esmectita está rodeada por tres de ilita (ISIISISII...), y en ellos la ilita supera el 75 % (Reynolds, 1980).

Para el estudio de la reacción en la naturaleza es necesario tener en cuenta que las temperaturas y las profundidades medidas en la actualidad pueden no ser las que existieron durante la reacción o las que dominaron durante la mayor parte de ella (Freed y Peacor, 1992; Inoue *et al.*, 1992).

Entre los primeros estudios que pusieron de manifiesto la transformación esmectita/ilita hay que citar a Burst (1959, 1969), Perry y Hower (1970), Dunoyer de Segonzac (1970) y Weaver *et al.* (1971). En

la tabla 1 se recogen algunos de los datos publicados más recientes y que pueden considerarse más fiables. Puede observarse que, como norma muy general, hasta unos 100° C el interestratificado no llega a más del 50 % de ilita, y que a partir de unos 150° C se alcanza ya el 75 % de láminas de ilita. Las variaciones encontradas pueden ser debidas tanto al diferente quimismo de los materiales como al de las soluciones intersticiales de los sedimentos.

La transformación va acompañada por la presencia creciente de potasio en el interestratificado, ya que es un elemento constitutivo de la ilita. En algunos de los trabajos recogidos en la tabla 1 se ha podido constatar que los materiales que rodean a la esmectita en transformación pierden potasio a la vez que éste se hace más abundante en el material en transformación. Este hecho parece indicar que el potasio procede de los minerales circundantes: aquellos más inestables se disolverían, dejando libre al potasio, que podría ser retenido en la esmectita. Si bien existe esa evidencia, no hay ninguna otra clara sobre el efecto de la disponibilidad de potasio en la velocidad o extensión de la reacción: no se ha podido observar que la ausencia de minerales con potasio alrededor de los materiales esmectíticos haya evitado o disminuido la transformación. Todo ello hace pensar en el papel tan fundamental que pueden jugar las soluciones intersticiales de los sedimentos.

Pytte y Reynolds (1989) han estudiado temperaturas, edad y progreso de la transformación en distintas zonas de alteración hidrotermal y de diagénesis de enterramiento. Han obtenido para la velocidad de la reacción la siguiente expresión.

$$v = k [S]^5 [K]/[Na]$$

En ella, la velocidad depende de la concentración de esmectita (S) y de la relación de concentraciones de potasio y sodio, de manera que la velocidad se acelera a medida que el potasio es más abundante. La fuerte dependencia de la velocidad con respecto a la concentración de esmectita haría que aquella descendiese drásticamente al hacerlo ésta. La constante de velocidad (k) depende de la temperatura de forma directa, y de la energía de activación de la reacción de forma inversa. Este modelo predice un tiempo de conversión (hasta 99 % de ilita) del orden de medio millón de años para una temperatura de unos 100° C.

Recientemente, Inoue *et al.* (1992) han estudiado la transformación esmectita/ilita en una serie de sistemas hidrotermales japoneses, incluyendo campos geotérmicos activos y fósiles. Suponiendo parámetros cinéticos similares a los de Eberl y Hower (1976), calculan diversas ecuaciones que encajen en el contexto de sus datos. Los resultados obtenidos muestran que

Tabla 1.—Relación entre la temperatura y el porcentaje de capas de ilita en los interestratificados alcanzado en diferentes ambientes naturales

Temperatura (° C)	Porcentaje de láminas de ilita en el interestratificado							Reichw.
	Referencias							
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	
60								
70							13	
80								R = 0
90								(≈)
100	50			50/65	50			50/90
110			50					
120							63	
130								R = 1
140	60	75	65					(≈)
150				50/65				
160								
170	75							
180			75				90	
190								R = 3
200					70			(≈)
210							100	
220								

(1) Perry y Hower, 1970; (2) Foscolos y Kodama, 1974; (3) Hofman y Hower, 1979; (4) Nadeau y Reynolds, 1981; (5) Altaner *et al.*, 1984; (6) Jenning y Thompson, 1986; (7) Freed y Peacor, 1992; Reichw. = Reichweite (Reynolds, 1980).

la energía de activación del proceso debe ser de unos 129 ± 22 kJ/mol y que la transformación de esmectita a un 80 % de ilita requiere tiempos del orden de 10^{10} años a unos 100° C.

Queda patente la necesidad de realizar estudios experimentales cinéticos en los que, variando diferentes parámetros, puedan obtenerse ecuaciones que incluyan la diversidad de factores implicados. Es probable que no se trate de una única reacción de primer orden sino que pueden existir etapas con velocidades y órdenes diferentes.

Experiencias de laboratorio

Los trabajos en el laboratorio permiten el estudio de mayor número de variables, y el de sus efectos aislados, lo cual es fundamental en una reacción de la complejidad de ésta. El principal obstáculo que se encuentra es la enorme lentitud de la transformación. Para poder llegar a algún tipo de resultados, las condiciones tienen que hacerse extremas. En algún caso, quizás se han hecho demasiado extremas, y es lícito dudar de la relación que los datos obtenidos puedan tener con la reacción, al menos tal como se da en la

naturaleza y como se producirá en las inmediaciones de los contenedores de residuos radiactivos de alta actividad. En cualquier caso, se indican a continuación los trabajos experimentales más significativos.

Eberl y Hower (1976) usaron geles de composición beidellítica y esmectitas de Wyoming. Las esmectitas sintéticas comenzaron a transformarse en interestratificados a partir de 260° C, aunque la presencia de Na retrasa la reacción. Con esmectitas naturales la velocidad de reacción fue más rápida, especialmente si el catión presente era el potasio. De sus datos cinéticos se concluye que a temperaturas del orden de 100° C la esmectita necesita de 10^4 a 10^5 años para pasar a ilita (con un 20 % de capas hinchables).

Eberl (1978) llevó a cabo estudios a 300 y 400° C, de una semana y un mes de duración. Encontró que el catión interlamina afectaba a la reacción. Para cationes de baja energía de hidratación (potasio) la reacción se detenía cuando se alcanzaba un 50 % de láminas no expandibles; para cationes con alta energía de hidratación (Na, Ca, Mg, etc.) la reacción continuaba hasta mayores porcentajes de láminas no expandibles.

Eberl *et al.* (1986) pusieron de manifiesto que se puede dar el proceso de transformación mediante ciclos de humectación y secado en presencia de potasio, sin necesidad de un aumento de temperatura. Parecen existir evidencias de este tipo de proceso en ambientes naturales.

Yau *et al.* (1987) realizaron experiencias con minerales y rocas: bentonita, ilita y basaltos, a temperaturas entre 200 y 460° C y con duraciones entre 71 y 584 días. Encontraron que sólo había transformación de esmectita en ilita para temperaturas mayores de 360° C. Esta falta de conformidad con los datos naturales fue explicada mediante la inhibición que producía el calcio procedente de la disolución del basalto. El calcio, presente en el medio en alta concentración, habría desplazado al potasio de la interlamina de la esmectita, haciendo la reacción muy lenta, y por lo tanto inobservable, hasta temperaturas muy altas.

Whitney (1990) realizó experiencias a temperaturas entre 250 y 400° C, con duraciones de 1 a 60 días y con relaciones esmectita:agua de 20:1 y 1:1. Obtuvo conversiones entre el 18 y el 43 % de ilita. La reacción progresaba más en aquellas experiencias con baja relación esmectita:agua. Este último es un nuevo e importante factor que consideraremos más adelante.

Aunque se han expuesto sólo una selección de experiencias, puede observarse que los resultados obtenidos por distintos investigadores son muy variados, e incluso contradictorios. Es un reflejo de la complejidad de la cuestión y de los diferentes modos de estudio y condiciones empleadas.

Mecanismo de la reacción

El hecho de que la reacción se produzca a través de fases interestratificadas llevó a pensar inicialmente (Hower *et al.*, 1976) en un mecanismo de transformación sólida: ciertas láminas de esmectita se convierten en láminas de illita mediante la sustitución de unos determinados iones por otros. Ese proceso hace cada vez más numerosas las láminas de illita, siguiendo las secuencias crecientes del valor de R, como ya se ha indicado.

La transformación lleva consigo la pérdida de parte de la masa esmectítica, especialmente de sílice (Boles y Franks, 1979). La ecuación admitida para la reacción es:



Los cationes del segundo término corresponden a los que se encontraban en la interlámina de la esmectita, y que han sido expulsados por el potasio, más algunos iones estructurales que quedan libres. No queda claro si la reacción consume o libera protones: el ajuste de la reacción parece indicar que se consumen protones, pero los datos experimentales suelen registrar un descenso del pH; sin embargo, ese descenso puede deberse también a la presencia de sílice en disolución (Iler, 1979).

La observación de que los llamados interestratificados esmectita/illita podían no ser realmente tales, sino pura mezcla física de uno y otro mineral, e incluso sólo illita que presenta cristalitas de distinto tamaño, llevó a Nadeau *et al.* (1984) a sugerir un mecanismo distinto de transformación, en el que la esmectita se disuelve al hacerse inestable por las condiciones externas y precipita la illita. Este mecanismo ha sido apoyado por la observación de un cambio morfológico en los cristalinicos ricos en illita con respecto a los ricos aún en esmectita: ese cambio morfológico importante sólo se explicaría si el mineral se ha disuelto completamente; si la transformación se produjo siempre en el estado sólido, el actual conservaría la morfología anterior. Este mecanismo asume que los materiales procedentes de la disolución de la esmectita son transportados y no reprecipitan necesariamente donde se disolvieron.

Finalmente, existe un mecanismo posible intermedio a los anteriores. Ahn y Peacor (1986) propusieron un mecanismo de disolución y reprecipitación *in situ*, es decir, la esmectita se disuelve y reprecipita como illita inmediatamente en el mismo lugar, de forma que se conserva en gran parte la estructura y morfología del cristalito. Este mecanismo se propuso para explicar imágenes de microscopía electrónica donde se observa una continuidad perfecta entre láminas de esmectita e illita. La transformación avan-

zaría como un frente en cada uno de los cristalitas de esmectita.

En la actualidad, los tres se consideran posibles aunque cada uno de ellos actuaría en diferentes condiciones. Es lógico suponer que la disolución y reprecipitación se verá favorecida por el aumento de temperatura y de fluido en la roca. No obstante, no hay datos determinantes al respecto. Únicamente, cabe destacar que Whitney (1990), en estudios de laboratorio, encontró que la presencia de agua acelera drásticamente la reacción, pero ese efecto pierde eficacia al aumentar la temperatura; llegó a concluir que el paso determinante en la velocidad de reacción es la difusión de los iones hasta los lugares de precipitación.

La cinética y la termodinámica de la reacción, muy complicadas debido a la complejidad del sistema, podrán, casi con toda seguridad, aclarar la verdadera naturaleza de la transformación en sus diferentes condiciones, pues los parámetros serán suficientemente distintos en unos mecanismos y otros.

Estudio preliminar sobre bentonitas hidrotermales españolas

La existencia en España de potentes yacimientos de bentonita de origen hidrotermal en la región volcánica de Cabo de Gata, Almería, ha aconsejado estudiar la posibilidad de su utilización como barrera en almacenamientos de residuos nucleares, con el fin de no tener que depender de materiales similares importados.

Las primeras investigaciones realizadas han sido expuestas por Linares *et al.* (1991, 1992 y 1993). Con estos primeros estudios, se delimitaron varios yacimientos de bentonita de alta pureza y potentes reservas, se intentó conocer algunos aspectos de la retención de potasio por las esmectitas a temperaturas superiores al ambiente y si existían cambios cristalquímicos en las esmectitas por acción hidrotermal.

Para estos estudios se seleccionaron dos bentonitas del yacimiento de Cortijo de Archidona en la Serrata de Níjar, Almería; algunas de cuyas características se muestran en la tabla 2. El estudio preliminar consistió en someter las bentonitas a una alteración hidrotermal a temperaturas de 60, 120 y 175° C, en presencia de soluciones de ClK (0,05, 0,10 y 0,50 M), durante un período de tiempo de 21 días, en reactores de Teflón con carcasa metálica. En el caso de 175° C se usaron además las concentraciones de 0,025 y 0,30 M en ClK. La razón sólido/solución empleada en las experiencias fue de 1/5. Después de cada una de las experiencias se determinó el pH, y las concentraciones de potasio y sílice en las solucio-

Tabla 2.—Características de las bentonitas (Cabo de Gata, Almería)

Propiedad	S-1	S-2
Fración < 2 μm , %	93,2	88,2
Esmectita, %	95	92
Plagioclasa, %	2	3
Cuarzo, %	1	2
Cristobalita, %	1	2
Calcita, %	1	1
Area superficial, m^2/g	691	558
Capacidad cambio, meq/100 g	107	88

nes de equilibrio. El residuo sólido se analizó por DRX usando técnicas de agregado orientado.

Cambios en la fase sólida

Los diagramas de DRX de las muestras tratadas con soluciones de ClK 0,05 y 0,1 M son iguales a las esmectitas originales. Sin embargo, las muestras tratadas con soluciones 0,5 M de ClK muestran características de las esmectitas potásicas. En este caso se observa, además, en forma casi inapreciable, un hombro alrededor de 0,9 nm, que puede ser indicativo de la presencia de algún interestratificado incipiente esmectita/ilita.

Por otra parte, el estudio de las fórmulas estructurales de las esmectitas revela que no se han producido modificaciones cristalquímicas apreciables durante el tratamiento hidrotermal. En todo caso parece apreciarse una muy ligera disminución del contenido de hierro octaédrico.

El pH de las soluciones de equilibrio

En la tabla 3 se recogen los resultados obtenidos. Puede observarse que los valores de pH disminuyen cuando aumentan la temperatura y la concentración de potasio de la solución. El aumento de la concentración de iones H^+ puede deberse a procesos de polimerización de la sílice en solución y/o al comienzo de una reacción de neoformación de filosilicatos (Siefert, 1962; Iler, 1979; Reyes *et al.*, 1982; Güven, 1990, etc.).

Con objeto de conocer cuál de los dos factores (temperatura y concentración de potasio) afecta más a la variación del pH se han obtenido las siguientes ecuaciones de regresión múltiple.

— Para la muestra S-1:

$$\text{pH} = 6,7119 - 0,0066 (\text{T}^\circ \text{C}) - 0,0019 (\text{K}^+_{\text{inic}}).$$

$$\text{R} = 0,908; \text{CR}^2 (\text{T}^\circ \text{C}) = 0,63; \text{CR}^2 (\text{K}^+_{\text{inic}}) = 0,19.$$

Tabla 3.—Análisis de las soluciones

Muestra	T° C	ClK	pH	SiO ₂	K ⁺ _{inic}	K ⁺ _{eq}	K ⁺ _{ads}
S-1.....	60	0,05	6,21	5,2	25	3,5	21,5
S-1.....	60	0,10	6,11	4,6	50	12,5	37,5
S-1.....	60	0,50	5,90	4,2	250	128	122
S-1.....	120	0,05	5,93	7,2	25	4	21
S-1.....	120	0,10	5,84	6,6	50	13,5	36,5
S-1.....	120	0,50	5,62	6,2	250	125	125
S-1.....	175	0,025	5,89	13,2	12,5	1,25	11,25
S-1.....	175	0,05	5,53	12,5	25	4,5	20,5
S-1.....	175	0,10	5,18	12,2	50	16,5	33,5
S-1.....	175	0,30	5,09	11,9	150	74,5	75,5
S-1.....	175	0,50	5,03	9,6	250	122	128
S-2.....	60	0,05	6,01	2,6	25	5	20
S-2.....	60	0,10	5,81	2,0	50	11	39
S-2.....	60	0,50	5,80	1,3	250	137,5	112,5
S-2.....	120	0,05	5,75	8,2	25	5	20
S-2.....	120	0,10	5,58	7,2	50	15	35
S-2.....	120	0,50	5,44	6,6	250	141	109
S-2.....	175	0,05	5,40	18,6	25	5,5	19,5
S-2.....	175	0,10	5,28	17,2	50	16	34
S-2.....	175	0,50	5,13	17,2	250	141	109

— Para la muestra S-2:

$$\text{pH} = 6,2966 - 0,0052 (\text{T}^\circ \text{C}) - 0,0009 (\text{K}^+_{\text{inic}}).$$

$$\text{R} = 0,970; \text{CR}^2 (\text{T}^\circ \text{C}) = 0,82; \text{CR}^2 (\text{K}^+_{\text{inic}}) = 0,11.$$

De acuerdo con los valores de la variación explicada (CR^2), se deduce que la temperatura tiene un efecto entre 3 y 7 veces mayor que la concentración de potasio. Por tanto, la variación de temperatura entre las paredes del contenedor y del pozo va a provocar un gradiente de pH con valores más ácidos en dirección al contenedor. El aumento del número de iones H^+ en las cercanías del contenedor puede facilitar su corrosión.

La sílice de las soluciones de equilibrio

De los valores recogidos en la tabla 3 también se puede deducir que la concentración de sílice en la solución de equilibrio aumenta con la temperatura, y disminuye al aumentar la concentración de potasio. El incremento de sílice en solución puede deberse a la solubilización de la cristobalita desordenada y otros silicatos, o a la reacción de neoformación de ilita.

Para conocer la diferente contribución de la temperatura y de la concentración de potasio se han deducido las siguientes ecuaciones de regresión múltiple:

— Para la muestra S-1:

$$\text{SiO}_2 = 1,0504 + 0,0638 (\text{T}^\circ \text{C}) - 0,0074 (\text{K}^+_{\text{inic}}).$$

$$\text{R} = 0,959; \text{CR}^2 (\text{T}^\circ \text{C}) = 0,86; \text{CR}^2 (\text{K}^+_{\text{inic}}) = 0,06.$$

— Para la muestra S-2:

$$\text{SiO}_2 = 6,5665 + 0,1358 (\text{T}^\circ \text{C}) - 0,0077 (\text{K}^+_{\text{inic}}).$$

$$\text{R} = 0,977; \text{CR}^2 (\text{T}^\circ \text{C}) = 0,95; \text{CR}^2 (\text{K}^+_{\text{inic}}) = 0,004.$$

De estas ecuaciones se deduce que la temperatura influye de 14 a 240 veces más que la concentración de potasio en lo que se refiere al aumento de la solubilidad de la sílice. En consecuencia, pueden crearse gradientes de concentración de sílice entre la superficie del contenedor y la pared del pozo del almacenamiento. La sílice solubilizada puede transportarse desde las zonas calientes a las frías y depositarse en forma amorfa modificando las propiedades de hinchamiento de los cristales de esmectita.

El potasio adsorbido

Al final de cada una de las experiencias se determinó la concentración de potasio en la solución de equilibrio; por diferencia respecto a la cantidad inicial se dedujo el potasio adsorbido por la esmectita. Se puede observar en la tabla 3 que el potasio adsorbido disminuye muy ligeramente al aumentar la temperatura, pero se incrementa con la concentración inicial de potasio. Para conocer el efecto de ambos factores se han calculado las siguientes ecuaciones de regresión múltiple.

— Para la muestra S-1:

$$\text{K}^+_{\text{ads}} = 12,0233 - 0,0154 (\text{T}^\circ \text{C}) + 0,4587 (\text{K}^+_{\text{inic}}).$$

$$\text{R} = 0,998; \text{CR}^2 (\text{T}^\circ \text{C}) = 0,001; \text{CR}^2 (\text{K}^+_{\text{inic}}) = 0,99.$$

— Para la muestra S-2:

$$\text{K}^+_{\text{ads}} = 16,2278 - 0,0263 (\text{T}^\circ \text{C}) + 0,3897 (\text{K}^+_{\text{inic}}).$$

$$\text{R} = 0,997; \text{CR}^2 (\text{T}^\circ \text{C}) = 0,001; \text{CR}^2 (\text{K}^+_{\text{inic}}) = 0,99.$$

En este caso, la concentración inicial de potasio tiene un efecto del orden de 1.000 veces mayor que la temperatura. Este hecho es típico de los procesos de intercambio iónico (Sposito, 1981, 1984).

El proceso de adsorción de potasio. Parámetros termodinámicos

Los valores de concentraciones de potasio inicial, potasio en el equilibrio y potasio adsorbido están correlacionados entre sí; además de una relación entre K^+_{ads} y K^+_{inic} , existe la siguiente relación tipo Freundlich:

— Para la muestra S-1:

$$\text{A } 60^\circ \text{C: } \text{K}^+_{\text{ads}} = 1,068 \cdot \text{K}^+_{\text{eq}}^{0,485}; r = 0,9993.$$

$$\text{A } 120^\circ \text{C: } \text{K}^+_{\text{ads}} = 1,093 \cdot \text{K}^+_{\text{eq}}^{0,523}; r = 0,9988.$$

$$\text{A } 175^\circ \text{C: } \text{K}^+_{\text{ads}} = 0,971 \cdot \text{K}^+_{\text{eq}}^{0,507}; r = 0,9907.$$

— Para la muestra S-2:

$$\text{A } 60^\circ \text{C: } \text{K}^+_{\text{ads}} = 0,997 \cdot \text{K}^+_{\text{eq}}^{0,496}; r = 0,9867.$$

$$\text{A } 120^\circ \text{C: } \text{K}^+_{\text{ads}} = 0,916 \cdot \text{K}^+_{\text{eq}}^{0,507}; r = 0,9999.$$

$$\text{A } 175^\circ \text{C: } \text{K}^+_{\text{ads}} = 0,906 \cdot \text{K}^+_{\text{eq}}^{0,531}; r = 0,9999.$$

El buen ajuste a ecuaciones isothermas tipo Freundlich hace pensar que podría tratarse de un simple proceso de intercambio iónico de potasio, y que entre el sólido y la solución se ha establecido un verdadero equilibrio termodinámico. Este último hecho invita a calcular los parámetros termodinámicos del proceso.

La constante de equilibrio para un proceso de adsorción en medio acuoso se define como:

$$k = \gamma_s \cdot C_s / \gamma_e \cdot C_e$$

donde γ_s y γ_e son los coeficientes de actividad del catión adsorbido y del agua; C_s es una función de la concentración del catión adsorbido, y C_e es la concentración del catión en la solución de equilibrio. Para el cálculo correcto de C_s se empleó la fórmula de Fu *et al.* (1948).

Con objeto de obviar el cálculo de los coeficientes de actividad, basta recordar que los coeficientes de actividad varían con la temperatura y con la fuerza iónica de la solución, pero tienden hacia uno a dilución infinita. Por ello, se calcula la constante de equilibrio del proceso de adsorción de potasio a través de la relación:

$$k_0 = \lim_{C_s \rightarrow 0} (C_s / C_e)$$

El valor de k_0 se puede obtener con mayor exactitud representando $\ln (C_s / C_e)$ frente a C_s y extrapolando gráficamente para $C_s = 0$. El error cometido en la extrapolación no influye en el orden de los valores deducidos.

La energía libre del proceso se puede, entonces, calcular a partir de la expresión:

$$\Delta G_0 = -RT \ln k_0$$

Tabla 4.—Valores de la energía libre (kJ/mol)

Muestra	60° C	120° C	175° C
S-1	-14,9 ± 2,4	-17,2 ± 2,4	-19,2 ± 2,4
S-2	-16,2 ± 2,4	-18,0 ± 2,4	-19,7 ± 2,4

Tabla 5.—Valores de entalpía (kJ/mol) y entropía (J/T mol)

Muestra	ΔH_0	ΔS_0
S-1	-2,7 ± 0,1	36,8 ± 5,8
S-2	-5,9 ± 0,1	31,0 ± 5,8

siendo R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

De los valores de energía libre se pueden calcular la entalpía y la entropía del proceso a partir de conocidas relaciones termodinámicas. Los resultados obtenidos para los parámetros termodinámicos se muestran en las tablas 4 y 5.

Los valores de la energía libre del proceso van siendo más negativos a medida que aumenta la temperatura. La mayor negatividad de ΔG_0 , al aumentar T, es indicativa de que ΔS_0 es positiva, ya que ΔH_0 es siempre negativa en este caso. La negatividad de ΔG_0 es un índice de que la retención de potasio por las esmectitas es más espontánea a medida que aumenta la temperatura. Hay que tener en cuenta que no es lo mismo cantidad de potasio retenido que negatividad energética en su proceso de adsorción. Es decir, al aumentar la temperatura aumenta la negatividad de la energía libre del proceso, pero, sin embargo, la cantidad de potasio disminuye, aunque muy ligeramente, con la temperatura.

Por tanto, los datos actuales no indican ningún proceso adicional al descrito. Es decir, no hay indicios energéticos de que se esté formando illita. De cualquier forma, si ha existido alguna neoformación de este mineral, sus cantidades han debido ser tan mínimas que apenas se afectan los valores termodinámicos. Los valores de ΔG_0 encontrados, 14,9 a 19,7 kJ/mol, se corresponden perfectamente con los valores energéticos asociados a procesos de intercambio iónico y de adsorción física, es decir, regulados por fuerzas electrostáticas (Garrels y Tardy, 1982; Saehr *et al.*, 1982; Sposito, 1981, 1984; Sparks, 1987).

El valor positivo de la entropía puede sorprender ya que la adsorción de potasio por un filosilicato suele presentar ciertas características de irreversibilidad debido al «orden» producido por su ubicación en los huecos tetraédricos de las láminas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en el intercambio iónico no

sólo intervienen los cationes sino las moléculas de agua ligadas a ellos. Concretamente, si una esmectita tiene un único catión de cambio, éste estará rodeado de un cierto número de moléculas de agua de coordinación (x), o «número de hidratación», que depende de la relación carga:radio del ión. Si este catión es sustituido por otro con menor número de moléculas de agua de coordinación (y), durante el fenómeno de intercambio se eliminarán del espacio interlamina (x-y) moléculas de agua (Laudelot, 1987).

En el caso en estudio, las esmectitas originales tienen como cationes de cambio Ca, Mg y Na en cantidades similares, y en las experiencias hidrotermales han sido sustituidos por potasio. Ahora bien, estos cationes poseen diferentes números de hidratación (Robinson y Stokes, 1959; Friedman y Krishman, 1973). Si las razones Ca, Mg, Na son 1:1:1, les corresponderá un número de hidratación de 28,5 moléculas de agua. Si estos cationes son sustituidos por los correspondientes equivalentes de potasio, el número de hidratación resultante es de 10. Por tanto, en el proceso se han eliminado 18,5 moléculas de agua desde el sólido hacia la solución. El bajo valor del número de hidratación del potasio viene condicionado por sus bajos valores de energía libre y de entropía de hidratación. El resultado neto del proceso de adsorción de potasio es, por tanto, un aumento de moléculas de agua en la solución de equilibrio, produciéndose una «dilución» de los cationes en solución y un aumento del desorden del sistema. Por ello, la entropía del mismo es positiva.

Cabe concluir del estudio de los parámetros termodinámicos que el proceso de retención de potasio por la esmectita, en las condiciones de trabajo expuestas, sólo corresponde a un proceso típico de intercambio iónico, aunque no se puede excluir la neoformación de alguna lámina de illita.

El espacio interlamina

Se puede considerar que el espacio interlamina es el laboratorio donde comienza el proceso de «potasificación», como posible paso previo a la transformación de la esmectita en illita (Freed y Peacor, 1992). Para ello, resulta interesante conocer cómo y en qué cantidad el potasio penetra en la interlámina. Una forma de aproximación a este problema es el cálculo del «exceso de iones por unidad de superficie» (Sposito, 1984).

Los valores de «exceso de iones por unidad de superficie» dependen esencialmente de potasio adsorbido, y se pueden expresar como número de iones potasio por celdilla, que tiene un sentido físico más evidente, teniendo en cuenta que las medidas cristalográficas dan valores de unos 47 Å² para el espacio

interlaminar de las esmectitas. Si se representan los datos de iones/celdilla frente a la concentración inicial de potasio parece deducirse que podría existir una tendencia hacia un valor máximo de iones/celdilla en torno a uno y otros más dudosos a valores superiores.

De acuerdo con la estructura cristalina de la esmectita, cada superficie externa de la celdilla unidad contiene dos huecos ditrigonales originados por la capa tetraédrica. En una moscovita los dos iones potasio equilibran la carga de la lámina silicatada introduciéndose en dichos huecos, compartiéndose entre dos láminas adyacentes y haciendo a las láminas inseparables. En una illita y en mayor extensión en las esmectitas, la menor carga eléctrica neta hace que los iones no queden retenidos con tanta fuerza. En estos casos pueden penetrar moléculas de agua de hidratación de los iones. En el caso actual, la esmectita S-1 posee como iones compensadores un total de 0,9 iones/celdilla, de acuerdo con su fórmula estructural. Esto quiere decir que con poco menos de un ión potasio por celdilla queda equilibrada la carga total de la lámina. Sin embargo, se ha encontrado que las esmectitas han adsorbido hasta unos 2,5 iones/celdilla, y da la impresión de que podría aumentar este valor a mayores concentraciones de potasio. El problema se puede comprender suponiendo que los iones entran y ocupan toda la superficie disponible, no sólo la de los huecos ditrigonales. Como al radio iónico hidratado del potasio es de 1,5 Å, la superficie de la celdilla quedaría cubierta con un máximo de seis iones aproximadamente, en empaquetamiento hexagonal compacto.

La entrada del potasio en la celdilla unidad de la esmectita puede transcurrir en tres etapas. La primera correspondería a la compensación completa de la carga de la lámina, es decir, a la entrada de, aproximadamente, un potasio/celdilla. La segunda correspondería a la entrada de dos potasios, que se dirigirían hacia los huecos ditrigonales. De este forma se adquiriría un cierto grado de simetría en la celdilla. En tercer lugar, se podría tender a ocupar todo el espacio disponible ($\approx 47 \text{ \AA}^2$) con un total de unos seis iones/celdilla.

Estudios en curso

Con objeto de responder a algunos de los problemas planteados, en la actualidad se está realizando un estudio cinético de la transformación esmectita/illita a temperaturas variables, en presencia de diferentes soluciones potásicas y a distintos tiempos de reacción. Esperamos, que estas investigaciones ayuden a profundizar en el proceso de transformación esmectita/illita. De todas maneras, serán necesarios

nuevos estudios hasta que queden resueltos completamente aspectos tales como:

- Tipo de control de la transformación: equilibrio químico, cinética o ambos.
- Estequiometría de la reacción.
- Efecto de las soluciones intersticiales y de la composición de la esmectita.
- El verdadero mecanismo de la reacción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a ENRESA por su financiación y a Minas de Gador, S. A., por sus atenciones durante las visitas a los yacimientos de bentonita de Cabo de Gata, Almería.

Referencias

- Ahn, J. H. y Peacor, D. R. (1986). Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. *Clays Clay Min.*, 34, 165-179.
- Altaner, S. P., Hower Whitney, G. y Aronson, J. (1984). Model for K-bentonite formation: Evidence from zoned K-bentonites in the disturbed belt, Montana. *Geology*, 12, 412-415.
- Boles, J. R. y Franks, S. G. (1979). Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *J. Sedim. Petrol.*, 49, 55-70.
- Brindley, G. W. y Brown, G. (eds.) (1980). *Crystal Structures of Clay minerals and their X-ray identification*, Mineral. Soc. London, 495 págs.
- Brookins, D. G. (1984). *Geochemical aspects of radioactive waste disposal*, Springer-Verlag, New York, 347 págs.
- Burst, J. F. (1959). Post-diagenetic clay mineral environmental relationships in the Gulf Coast Eocene. *Clays Clay Min.*, 6, 327-341.
- (1969). Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 53, 73-93.
- Chapman, N. A. y McKinley, I. G. (1989). *The geological disposal of nuclear waste*, John Wiley & Sons, Chichester, 280 págs.
- Dunoyer de Segonzac, G. (1970). The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: A review. *Sedimentology*, 15, 281-146.
- Eberl, D. D. (1978). The reaction of montmorillonite to mixed-layer: The effect of interlayer alkali and alkaline earth cations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1-7.
- Eberl, D. D. y Hower, J. (1976). Kinetics of illite formation. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87, 1326-1330.
- Eberl, D. D., Srodon, J. y Northrop, H. R. (1986). Potassium fixation in smectite by wetting and drying. En: *Geochemical process at mineral surfaces* (J. A. David y K. F. Hayes, eds.), American Chemical Soc., Washington, 296-326.
- Foscolos, A. E. y Kodama, H. (1974). Diagenesis of clay minerals from Lower Cretaceous shales of northeastern British Columbia. *Clays Clay Min.*, 22, 319-336.
- Freed, R. L. y Peacor, D. R. (1992). Diagenesis and the formation of authigenic illite-rich I/S crystals in Gulf Coast shales: TEM study of clay separates. *J. Sedim. Petrol.*, 62, 220-234.

- Friedman, H. L. y Krishnan, C. V. (1973). *Water*, vol. 3: *Aqueous solutions of simple electrolytes* (F. Franks, edit.). Plenum Press, New York, 327 págs.
- Fu, Y., Hansen, R. L. S. y Bartell, F. E. (1948). Thermodynamics of adsorption from solutions. I. The mobility and activity coefficients of adsorbed layer. *J. Phys. Chem.*, 52, 374-386.
- Garrels, R. M. y Tardy, Y. (1982). Born-Haber cycles for interlayer cations of micas. *Proc. VII Int. Clay Conf.*, 423-440 Elsevier.
- Güven, N. (1990). Longevity of bentonite as buffer material in a nuclear-waste repository. *Eng. Geol.*, 28, 233-247.
- Harvey, C. C. y Browne, P. R. L. (1991). Mixed-layer clay geothermometry in the Wairakei geothermal field, New Zealand. *Clays Clay Min.*, 39, 614-621.
- Hoffman, J. y Hower, J. (1979). Clay minerals assemblages as low-grade metamorphic geothermometers: applications to the thrust faulted disturbed bed of Montana, USA. *Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ.*, 26, 55.
- Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E. y Perry, E. A. (1976). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87, 725-737.
- Iler, R. K. (1979). *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, New York, 866 págs.
- Inque, A., Watanabe, T., Kohyama, N. y Brusewitz, A. M. (1990). Characterization of illitization of smectite in bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. *Clays Clay Min.*, 38, 241-249.
- Inque, A., Utada, M. y Wakita, K. (1992). Smectite-to-illite conversion in natural hydrothermal systems. *Appl. Clay Sci.*, 7, 131-146.
- Jennings, S. y Thompson, G. R. (1986). Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado River Delta, Southern California. *J. Sedim. Petrol.*, 56, 89-98.
- Klinsberg, A. W. y Duguid, J. (1980). Status of technology for isolating high-level radioactive wastes in geologic repositories. EPA Report TIC11207. (Citado por Brookins, D. C., 1984.)
- Krauskopf, K. B. (1991). *Radioactive waste disposal and geology*. Chapman & Hall, London, 145 págs.
- Laudelot, H. (1987). Cation exchange equilibria in clays. *Chemistry of clays and clay minerals*. (A. C. D. Newman, edit.). Mineral. Soc. London, 225 págs.
- Linares, J., Huertas, F. y Barahona, E. (1991). Stability of smectites. Potassium and temperature effects. *Proc. Euroclay Congr.*, Dresden, 2, 697-702.
- (1992). Conversion time from smectite to illite. A preliminary study. *Appl. Clay Sci.*, 7, 125-130.
- Linares, J., Huertas, F., Reyes, E. y Barahona, E. *et al.* (1993). Investigación de bentonitas como material de sellado para almacenamiento de residuos de alta actividad. Pub. Tec. 01/93 ENRESA, Madrid, 324 págs.
- Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. H. y Tait, J. M. (1984). Interstratified clays as fundamental particles. *Science*, 225, 923-925.
- Newman, A. C. D. (1987). *Chemistry of clays and clay minerals*. Mineral. Soc., London, 480 págs.
- Perry, E. y Hower, J. (1970). Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays Clay Min.*, 18, 301-321.
- Push, R. (1979). Highly compacted sodium bentonite for isolating rock-deposited radioactive waste products. *Nuc. Tech.*, 45, 153-157.
- Pytte, A. M. y Reynolds, R. C. (1989). The thermal transformation of smectite to illite. *Thermal history of sedimentary basins* (N. D. Naeser y T. H. McCulloch, edits.). Springer-Verlag, New York, 133-140.
- Reyes, M., Huertas, F., Linares, J. y Reyes, E. (1982). Estudio del sistema Si(OH)₄-Al-Mg-Na-H₂O a temperatura y presión ordinarias. I. Precipitación de silicio, aluminio y magnesio. *An. Edaf. Agrobiol.*, 41, 1291-1310.
- Robinson, R. A. y Stokes, R. H. (1959). *Electrolyte solutions*, Butterworths, London, 243 págs.
- Reynolds, R. C. (1980). Interstratified clay minerals. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification* (G. W. Brindley y G. Brown, edits.). Mineralogical Soc., London, 495 págs.
- Saehr, D., Le Dred, R. y Wey, R. (1982). Thermodynamic study of cation-exchange in a vermiculite with K⁺ ions. *Proc. VII Int. Clay Conf.*, 133-139, Elsevier.
- Siffert, B. (1963). Quelques reactions de la silice en solution: La formation des argiles. *Mem. Ser. Carte Geol. Alsace-Lorraine*, 21, 86 págs.
- Sparks, D. L. (1987). Kinetics of soil chemical process: past progress and future needs. *Future developments in Soil Science*, Soil Sci. Amer. Inc., Madison, 61-73.
- Sposito, G. (1981). *The thermodynamics of soil solutions*, Oxford-Clarendon Press, New York, 223 págs.
- (1984). *The surface chemistry of soil*, Oxford Univ. Press, New York, 234 págs.
- Weaver, C. E., Beck, K. C. y Pollard, C. O. (1971). Clay water diagenesis during burial: How mud becomes gneiss. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, 134, 78 págs.
- Weaver, C. E. y Pollard, C. O. (1973). *The chemistry of clay minerals*, Elsevier, 213 págs.
- Whitney, G. (1990). Role of water in the smectite-to-illite reaction. *Clays Clay Min.*, 38, 343-350.
- Yau, Y. Ch., Peacor, D. R., Essene, E. J., Lee, J. H., Kuo, L. y Cosca, M. A. (1987). Hydrothermal treatment of smectite, illite and basalt to 460° C: comparison of natural with hydrothermal formed clay minerals. *Clays Clay Min.*, 35, 241-250.