

COMPORTAMIENTO HIDROTHERMAL DE LAS ARCILLAS SAPONITICAS DE LA CUENCA DE MADRID

J. Cuevas Rodríguez *

RESUMEN

El comportamiento hidrotermal de las arcillas saponíticas de origen sedimentario de la Cuenca de Madrid ha sido investigado en función de su uso potencial como barrera geoquímica en el almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad. Este artículo es una revisión de los aspectos estudiados hasta el momento: la adsorción y fijación irreversible de K^+ , la alteración en ausencia de potasio y los efectos del vapor de agua a elevada temperatura en las características texturales de la arcilla. Los experimentos se han realizado a temperaturas de hasta $175^{\circ}C$ con agua líquida en exceso, excepto aquéllos con vapor de agua como medio de reacción predominante.

Los análisis químicos y de DRX realizados sobre los productos de reacción indican que la saponita sufre alteraciones mínimas en las condiciones hidrotermales experimentadas tanto en ausencia como en presencia de potasio. No se ha detectado la evolución de procesos de illitización o cloritización a expensas de la esmectita. Se ha encontrado que la sepiolita se disuelve en gran medida a $175^{\circ}C$, inhibiendo los procesos de recristalización o formación de illita identificados cuando este mineral estuvo presente en cantidades apreciables en la arcilla de partida. Los minerales accesorios que acompañan a la saponita, una vez purificada, en forma de trazas (illita y sepiolita), sufren una intensa degradación en ausencia de potasio. Por otro lado, las arcillas tratadas con vapor de agua a $200^{\circ}C$ muestran visibles cambios en cuanto a su organización textural a causa de la formación de agregados en tamaño limo, estables frente a la dispersión, que provocan una importante pérdida de las propiedades expansivas de la arcilla saponítica. Este hecho había sido apuntado anteriormente en arcillas montmorilloníticas.

Palabras clave: *Saponita, Bentonita, Alteración hidrotermal, Materiales de barrera, Residuos radiactivos.*

ABSTRACT

The hydrothermal behavior of sedimentary saponitic clays from Madrid Basin has been investigated to assess their potential use as a buffer material in high level radioactive waste repositories. This paper deals with a review of several aspects that has been studied: the adsorption and irreversible fixation of K^+ , the alteration in absence of potassium and the effects of heat and steam on textural properties of the smectitic clay. Experiments have covered temperatures up to $175^{\circ}C$ with an excess of liquid water except on the last subject.

Chemical and XRD analyses of final clay products and solutions indicates minor alteration of the saponite in the hydrothermal experiments either in the presence or absence of potassium. No illitization or chloritization processes seems to affect the smectite. Sepiolite was found to be largely dissolved at $175^{\circ}C$, a process that inhibited recrystallization or formation of illite observed when illite was present in significant amounts in starting materials. Accessory minerals (illite and sepiolite) accompanying as traces the saponitic material underwent and intense degradation at $175^{\circ}C$ in absence of potassium. On the other hand, clay steamed at $200^{\circ}C$ showed significant textural changes forming highly stable silt size aggregates which hindered the swelling abilities of the saponitic material, a fact that was previously observed in montmorillonites.

Key words: *Saponite, Bentonite, Hydrothermal Alteration, Buffer Materials, Radioactive Waste.*

* Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid

Introducción

Las arcillas esmectíticas han sido estudiadas como materiales adecuados para el aislamiento de contenedores de residuos radiactivos de alta actividad. Su baja conductividad hidráulica, la capacidad para retardar la migración de radionucleidos hacia la biosfera por reacciones de intercambio iónico y su comportamiento expansivo durante la hidratación, son algunas de sus propiedades favorables para el uso propuesto. El mantenimiento de estas propiedades en el tiempo viene condicionado por el aumento de temperatura ocasionado por la desintegración radiactiva, y por lo tanto, por los cambios estructurales inducidos en la esmectita. Estos son la deshidratación de su región interlamina y la pérdida de sus propiedades expansivas y de adsorción al producirse procesos de fijación irreversible de potasio (ilitización) o intercalación de capas brucíticas (cloritización).

El comportamiento hidrotermal de las montmorillonitas ha sido estudiado rigurosamente, pero otras esmectitas, en particular las saponitas, han sido consideradas recientemente en el diseño de almacenamientos de residuos radiactivos (Whitney, 1991). Las esmectitas dioctaédricas (beidellita, montmorillonita) reaccionan de forma rápida a temperaturas por encima de los 150° C (2Kbar) para formar interestratificados illita/esmectita (IS) progresando el porcentaje de illita en función de la temperatura y de la accesibilidad al potasio (Eberl y Hower, 1977; Howard y Roy, 1985; Whitney y Northrop, 1988). Por el contrario, se han identificado esmectitas trioctaédricas (saponita, hectorita) estables hasta 850° C (1Kb), habiéndose postulado la existencia de una composición ideal de alta estabilidad: $X^{+}_{0,66}(Mg_6)^{VI}(Al_{0,66}Si_{7,34})^{IV}(O)_{20}(OH)_4$ (Koizumi y Roy, 1963).

Todos estos datos se refieren a períodos cortos de reacción (semanas). Si las saponitas son estables o no desde un punto de vista termodinámico no se conoce por el momento. En la tabla 1 se ofrece una relación de los límites de estabilidad encontrados experimentalmente por diferentes autores en función del quimismo de la región interlamina.

La mayor estabilidad de las esmectitas trioctaédricas puede relacionarse con los mecanismos propuestos para la formación de interestratificados. Una lámina de esmectita dentro de un microcristal de arcilla se convierte en una lámina tipo mica cuando la atracción electrostática entre las láminas 2:1 cargadas negativamente y el catión interlamina positivo se hace mayor que la atracción entre el catión y su coraza de moléculas de agua de solvatación. La carga negativa neta de las láminas 2:1 puede incrementarse a causa de varios procesos: a) la sustitución por Al en huecos ocupados por Si; b) la sustitución por Mg o Fe²⁺ en huecos de coordinación octaédrica ocu-

Tabla 1.—Límites de estabilidad experimentales para saponitas ideales

Saponita: $X^{+}_{0,66}(Mg_6)^{VI}(Al_{0,66}Si_{7,34})^{IV}(O)_{20}(OH)_4$			
Autores	Composición química	Tiempo (días)	Límite de estabilidad T ^a (° C)
Ames and Sand (1958)	Na-saponita	1-8	750
Mumpton and Roy (1956)	Na-saponita Mg-saponita Ca-saponita	> 14	560 565 570
Koizumi and Roy (1959)	Na-saponita	7	550
Iiyama and Roy (1963)	Na-saponita	3-10	850
Eberl <i>et al.</i> (1978)	K, Na, Ca y Mg-saponita	7	> 400
Whitney (1983).....	K-saponita Na-saponita Ca-saponita	200 200 200	400 450 450

pados por Al; c) la reducción de Fe(III) a Fe(II) en huecos octaédricos. Este incremento de carga negativa debe contrarrestarse con un incremento en la concentración de cationes interlaminares. Se ha observado cómo estos procesos se dan en esmectitas dioctaédricas en ausencia de una fuente externa de Al. En ambientes naturales tanto Al como K son suministrados gracias a la disolución de los feldspatos potásicos.

La reacción de la saponita para formar clorita se puede comparar en cuanto a su mecanismo hipotético con la de esmectita a illita ya que la deshidratación interlamina implica la fijación de una capa de hidróxido cargada positivamente. Esta carga se genera mediante la incorporación de iones trivalentes en la red brucítica Mg(OH)₂ (Chang *et al.*, 1986).

Según Eberl *et al.* (1979), en las esmectitas trioctaédricas de composición ideal no podrían tener lugar los mecanismos de ajuste cristalquímicos que se invocan en la reacción montmorillonita. En una saponita ideal, si la cantidad de aluminio presente (0,66 moles por mol/celda unidad) se concentrara en algunos cristallitos de composición micácea tipo flogopita (2 moles de Al/celda unidad) o de composición cloritica (2-3 moles de Al/celda unidad), se necesitaría como mínimo la reestructuración o la disolución de tres láminas de saponita para formar una lámina de mica trioctaédrica o de clorita trioctaédrica, y 9 láminas para conformar una illita dioctaédrica. En este

último caso las etapas intermedias de reacción serían probablemente indetectables.

Parece razonable pensar que si el mecanismo de interestratificación a partir de saponita progresa en el sentido de incrementar la carga negativa laminar vía incorporación de Al en huecos tetraédricos, éste debería derivar de una fuente exterior. Se ha comprobado que la adición de Al en exceso en la síntesis de saponitas ocasiona su coexistencia con fases micáceas a partir de los 260° C (Koizumi y Roy, 1959). Por otro lado, la incorporación de Al en huecos octaédricos en lugar de Mg o Fe (II) está limitada, ya que todos los huecos están ocupados en la estructura trioctaédrica. Recientemente se ha demostrado que la posibilidad de la existencia de disoluciones sólidas Al-Mg en coordinación octaédrica en la estructura 2:1 es muy limitada, ya que sólo se observa en productos precursores pobremente cristalinos que experimentan desmezcla durante su envejecimiento y recristalización (Decarreau *et al.*, 1992). Parece claro que la diferencia de reactividad entre los dos grupos de esmectitas estriba en que las fases trioctaédricas no poseen opciones de construcción de carga similares a las de los sistemas más ricos en Al.

En saponitas de composición ideal es frecuente la actuación de mecanismos en los que intervienen fenómenos opuestos a los descritos, es decir, procesos de reducción de carga para originar estructuras de tipo talco, eléctricamente neutras y carentes, por tanto, de cationes interlaminares. Se ha observado en sistemas Mg-Saponita la formación de interestratificados talco/saponita a 500° C, y por otro lado, en sistemas K-Saponita, la formación de interestratificados talco/flogopita (proceso acoplado de reducción y construcción de carga) a partir de 400° C. Esta reacción presenta una estequiometría aproximada en la que 3 láminas de saponita originarían 1 lámina de flogopita y 2 de talco, mecanismo al que se ha aducido anteriormente como probable. Es interesante destacar que en experimentos de síntesis hidrotermal con estequiometrías de saponita ideal y períodos de reacción de 200 días sólo se ha observado la aparición de láminas cloríticas de forma minoritaria en sistemas Ca-saponita a partir de 450° C (Whitney, 1983).

Recientemente se han estudiado secuencias de alteración donde se puede seguir una progresiva evolución de minerales saponíticos hacia minerales interestratificados corrensíticos (clorita/esmectita) en regiones afectadas por metamorfismo de bajo grado. La temperatura por encima de la cual ya no se observa saponita sino corrensita se corresponde con un rango entre 85 y 95° C en función de que se trate de arcillas como cementos en arenas (mayor circulación y variabilidad geoquímica de fluidos) o materiales lutíticos (mayor tiempo de residencia de las aguas y mayor influencia de las fases sólidas en el control geo-

químico de las soluciones en el equilibrio), Chang *et al.* (1986). Inoue *et al.* (1991) establecen la temperatura de formación para la corrensita entre 100 y 200 °C durante el metamorfismo térmico sufrido por rocas volcanoclásticas de carácter básico.

Ambos casos describen una secuencia de alteración saponita/corrensita/clorita donde el conjunto de las fases se caracterizan por presentar una buena parte de las posiciones en coordinación octaédrica ocupadas por Fe(II) o Fe(III) (Fe/Fe+Mg oscila entorno a 0,5 en ambos casos, manteniéndose virtualmente constante a lo largo de la reacción). En ambos estudios no se explicita analíticamente la proporción de hierro ferroso a férrico. En cualquier caso, la posibilidad de incremento de la carga negativa por reducción del hierro acoplada con el incremento de Al en posiciones tetraédricas facilitaría la reacción en los ambientes citados. La saponita de la Cuenca de Madrid presenta una relación Fe/Fe+Mg en coordinación octaédrica del orden de 0,08 por lo que la construcción de carga negativa por el mecanismo aludido sería limitada.

Las arcillas saponíticas de la región de la Sagra en la Cuenca de Madrid denominadas como «arcillas verdes» han sido consideradas como material de referencia en fase de estudio para su uso en el sellado de residuos nucleares. Los estudios de caracterización química y mineralógica llevados a cabo (Cuevas, 1992), demuestran unas cualidades *a priori* favorables para su uso, al presentar contenidos medios en esmectita en torno al 80 %, una capacidad de intercambio catiónico de 75 meq/100 g, y bajos contenidos en óxidos amorfos no cristalinos (< 0,5 %), materia orgánica (< 0,1 %) y carbonatos (< 0,1 %), que pudieran afectar como fases cementantes o modificadoras químicas al comportamiento termo-mecánico de la esmectita. La fórmula estructural media de las esmectitas más libres de impurezas analizadas en fracción < 0,5 µm (Cuevas *et al.*, 1992b) corresponde a: $X^{+}_{0,787}K^{+}_{0,070}(Mg_{4,326}Al_{0,663}Fe^{3+}_{0,32}Fe^{2+}_{0,023}Ti^{4+}_{0,027})^{VI}(Al_{0,663}Si_{7,337})^{IV}(O)_{20}(OH)_4$ reflejando su composición saponítica.

El objetivo de este trabajo es presentar una revisión de los resultados experimentales obtenidos hasta la fecha en la investigación de la reactividad hidrotermal de las arcillas saponíticas de la Cuenca de Madrid. Hasta el momento se han estudiado en mayor profundidad los fenómenos de adsorción y fijación irreversible de potasio y su relación con la posible «ilitización» de las fases esmectíticas, si bien se han realizado experimentos puntuales para investigar la influencia del quimismo de alteración en ausencia de K, así como el efecto del vapor de agua a elevada temperatura.

Existen numerosas razones para abordar la posible

«ilitización» de los materiales saponíticos naturales seleccionados en nuestro estudio:

— No se trata de saponitas «ideales». Su contenido en Al es más elevado, aparte de presentar como acompañantes minerales ricos en Al y K, fundamentalmente ilitas. Es necesario tener en cuenta la heterogeneidad en la composición cristaloquímica de la esmectita ya que pueden coexistir diferentes tipos de esmectitas trioctaédricas (estevensita-saponita) con otras de tipo dioctaédrico (montmorillonita), caso frecuente en sedimentos de origen lacustre (Jones, 1986).

— Otra razón que alude a la no idealidad es el hecho de trabajar con materiales de pequeño tamaño cristalino, cuya composición media refleja la existencia de saponita con una ocupación de Al octaédrico significativa. Un proceso de envejecimiento acelerado por el aumento de temperatura podría originar fenómenos de desmezcla de fases trioctaédricas y dioctaédricas.

Resultados experimentales

Adsorción y fijación irreversible de potasio

Se ha llevado a cabo el estudio de tres materiales naturales que reflejan las variaciones composicionales del yacimiento. En la tabla 2 se muestra su composición mineralógica. Los experimentos se realizaron con la fracción < 2 µm homoionizada en Ca (uno de los cationes de cambio presentes en forma mayoritaria junto con el Mg en la muestra natural), utilizando la fracción < 0,5 µm de la muestra A-II como esmectita pura de referencia. La reacción de inter-

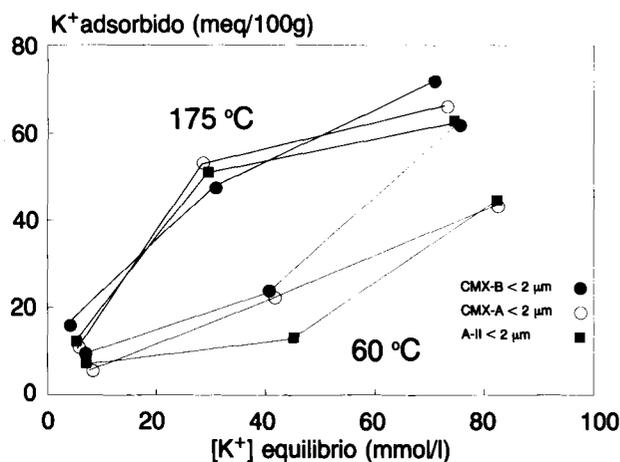


Fig. 1.—Isotermas de adsorción de potasio en función de la temperatura.

Tabla 2.—Composición mineralógica de las muestras (porcentaje en peso)

Arcilla	Muestra total		Fracción <2µm			
	phy	Q, F	S	I	K	Sep
CMX-A.....	95	< 5	68	13	—	19
CMX-B.....	95	< 5	82	15	< 5	—
A-II.....	98	< 5	92	8	—	tr

Phy: filosilicatos; Q: cuarzo; F: feldespatos; S: esmectita; I: ilita; K: caolinita; Sep: sepiolita.

cambio iónico Ca^{2+}/K^+ formulada como: $Ca\text{-arcilla}(X) + 2K^+ = K_2\text{-Arcilla}(X) + Ca^{2+}$ se estudió equilibrando suspensiones de arcilla (relación en peso arcilla: disolución 1:20) con disoluciones de KCl de distinta concentración (KCl, 10, 50 y 100 mmol/l) durante 15 días en reactores de teflón a 60, 120 y 175° C. También se realizaron experimentos a 175° C durante 30 y 60 días con el fin de seguir la posible evolución de la fijación irreversible de potasio (potasio no intercambiable). El protocolo experimental detallado puede encontrarse en Cuevas *et al.*, 1992a.

La influencia de la temperatura y de las características mineralógicas de las muestras en la reacción de intercambio iónico Ca/K se ha seguido mediante el cálculo de la constante de equilibrio aparente o coeficiente de selectividad según el formalismo de Van-selow:

$$K_{S_{Ca/K}} = \frac{(X_K)^2 (Ca^{2+})}{X_{Ca} (K^+)^2}$$

$$K_{S_{Ca/K}} = \frac{nK^2 [Ca^{2+}] \gamma_{Ca}}{N nCa [K^+]^2 \gamma^2 K}$$

donde:

X: fracción molar en el complejo de cambio; N: número de moles totales de cationes intercambiables; n: número de moles de catión correspondiente en el complejo de cambio; γ , γ^2 , coeficientes de actividad.

En la tabla 3 se muestran los coeficientes de selectividad calculados en función de la temperatura. En general la selectividad de las arcillas por el K se incrementa con la temperatura (mayor magnitud del coeficiente de selectividad). A bajas temperaturas la selectividad por el K tiende a aumentar con la concentración mientras que se observa una tendencia opuesta al aumentar la temperatura. Se puede decir que la selectividad por el K en los materiales saponíticos estudiados es menor que la observada en algunas montmorillonitas donde se han descrito valores entre 2 y 15 para el coeficiente de selectividad a 25° C, la magnitud depende fundamentalmente de la

Tabla 3.—Coeficiente de selectividad de Vanselow para el intercambio Ca/K

Temp. ° C	KCl mol/l	K _{S_{Ca}/K}			
		CMX-A 13 % Ill	CMX-B 15 % Ill	A-II 8 % Ill	A-II < .5 5 % Ill
175	0,01	3,86	22,40	3,17	6,46
	0,05	28,90	7,56	7,86	6,92
	0,10	10,19	7,32	2,08	0,59
120	0,01	9,38	5,93	1,73	0,82
	0,05	4,75	3,90	2,60	2,90
	0,10	3,00	5,85	1,07	—
60	0,01	0,38	1,25	0,40	0,39
	0,05	0,87	0,48	0,05	0,29
	0,10	1,13	3,86	0,63	—

Ver texto.

densidad de carga superficial y por tanto del aumento de carga negativa neta en la lámina 2:1 (Shainberg *et al.*, 1986). Por otro lado se demuestra cómo las muestras con mayor contenido en illita muestran una mayor preferencia por el K. En la figura 1 se puede observar el aspecto de las isoterms de adsorción. Las curvas para 120° C se han omitido por cuestión de claridad.

El potasio fijado irreversiblemente durante el proceso de adsorción se determinó mediante el análisis químico de los productos de reacción una vez desorbido el potasio intercambiable mediante su desplazamiento con sodio, habiéndose calculado como incremento, expresado en meq/100 g (arcilla calcinada a 1.000° C), con respecto al K determinado en las muestras originales homoionizadas en sodio (figs. 2a y 2b).

Los incrementos más importantes se detectaron a 175° C y en la muestra con mayor contenido en illita (CMX-B) siendo el factor tiempo quien representa la mayor influencia en el proceso (24 meq/100 g en 60 días, 50 mmol/l en K, fig. 2a). La presencia de sepiolita inhibe este proceso, ya que en la muestra sepiolítica CMX-A, con análogos contenidos en illita, no se produce fijación irreversible, más bien al contrario, tiende a desorber el potasio inicialmente fijado irreversiblemente (fig. 2a, círculos vacíos). El hecho de que en las muestras saponíticas [A-II y A-II < 0,5 μm (saponita de referencia)] no se observen cambios significativos (aproximadamente ± 2 meq/100 g en potasio fijado) (fig. 2b), conjuntamente con la constancia en la capacidad de intercambio catiónico en la muestra CMX-B (Cuevas *et al.*, 1992a) a pesar de la fijación de potasio observada,

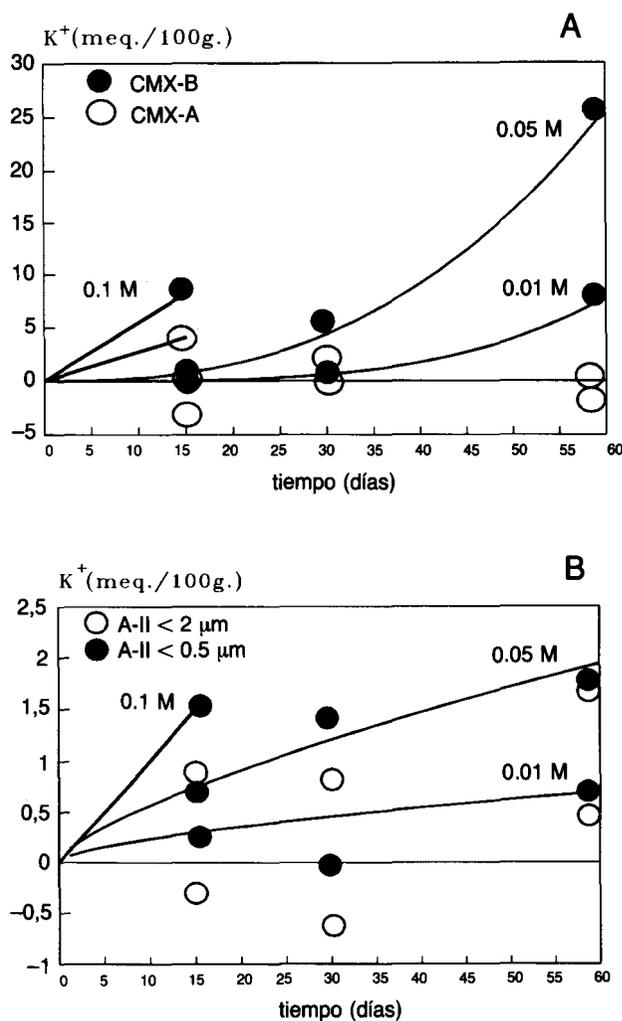


Fig. 2.—Potasio fijado irreversiblemente a 175° C en función del tiempo de reacción a distintas concentraciones de potasio en disolución. El valor representado es el incremento en K con respecto a las muestras originales (ver texto).

A: saponitas con illita (CMX-B) y sepiolita (CMX-A) como minerales accesorios más abundantes.

B: saponita en fracción < 2 μm y fracción < 0,5 μm (saponita de referencia).

implica atribuir la fijación de potasio a la existencia de procesos de recristalización en las fases ílíticas inicialmente presentes y no a la deshidratación del potasio en la región interlamina de las esmectitas. Este último proceso debería verse reflejado por una disminución en la capacidad de intercambio catiónico.

En las figuras 3a y b se muestra la evolución en la alteración de las muestras a partir de los difractogramas de agregado orientado y solvatado en etilenglicol registrados para las muestras CMX-A y CMX-B. Se han determinado varios parámetros tales como la relación Valle/Pico (V/P) en la reflexión (001) de la

esmectita, el tamaño de cristalito según la ecuación de Scherrer para la illita (I) y la esmectita (S), y el porcentaje de esmectita (%S). Este último parámetro se ha estimado midiendo la variación relativa en las posiciones de los picos (003) y (006) de la esmectita (Srodon, 1981). Esta variación permite detectar la existencia y evolución de interestratificados desordenados IS mediante la comparación de difractogramas experimentales con difractogramas simulados [código de Reynolds (1985)], calculándose el %S en el interestratificado. En la simulación se tuvo en cuenta la cristalografía trioctaédrica de la esmectita, asumiendo que el error relativo en la evaluación del %S es de $\pm 10\%$ cuando %S es mayor que un 80 %.

El proceso más importante observado en cuanto a la reactividad de los materiales es la disolución de la sepiolita a 175 °C y su efecto de inhibición en la fijación irreversible de K. La disminución del área del pico de la sepiolita, más patente en los ensayos de mayor duración (fig. 3a), el aumento en la intensidad de los picos de esmectita frente a los de illita, y

la invariabilidad del %S, implican la inexistencia de cualquier proceso de illitización y corrobora los datos explicados anteriormente para la fijación irreversible de potasio. En el caso de la muestra íltica (fig. 3b), el aumento en la intensidad y agudeza de los picos de illita corrobora el proceso de fijación apuntado. Sin embargo, la constancia de los valores en la relación V/P (ver Inoue *et al.*, 1989) y el incremento del %S descartan la evolución de un proceso de interestratificación. El aumento significativo en el tamaño cristalino de la illita podría argumentarse en cuanto al proceso de recristalización aludido. Dicho proceso implica la disolución de pequeños cristallitos de illita siendo los cristales de mayor tamaño los que actúan como gérmenes de nucleación (Eberl y Srodon, 1988). Este mecanismo puede explicar el aumento en el porcentaje de esmectita del interestratificado al eliminarse cristallitos ílticos de menor tamaño, cuyo apilamiento con láminas esmectíticas produciría en gran parte el fenómeno de interestratificación observado. La disminución sensible en la superficie específica externa en los productos de reacción apoyaría

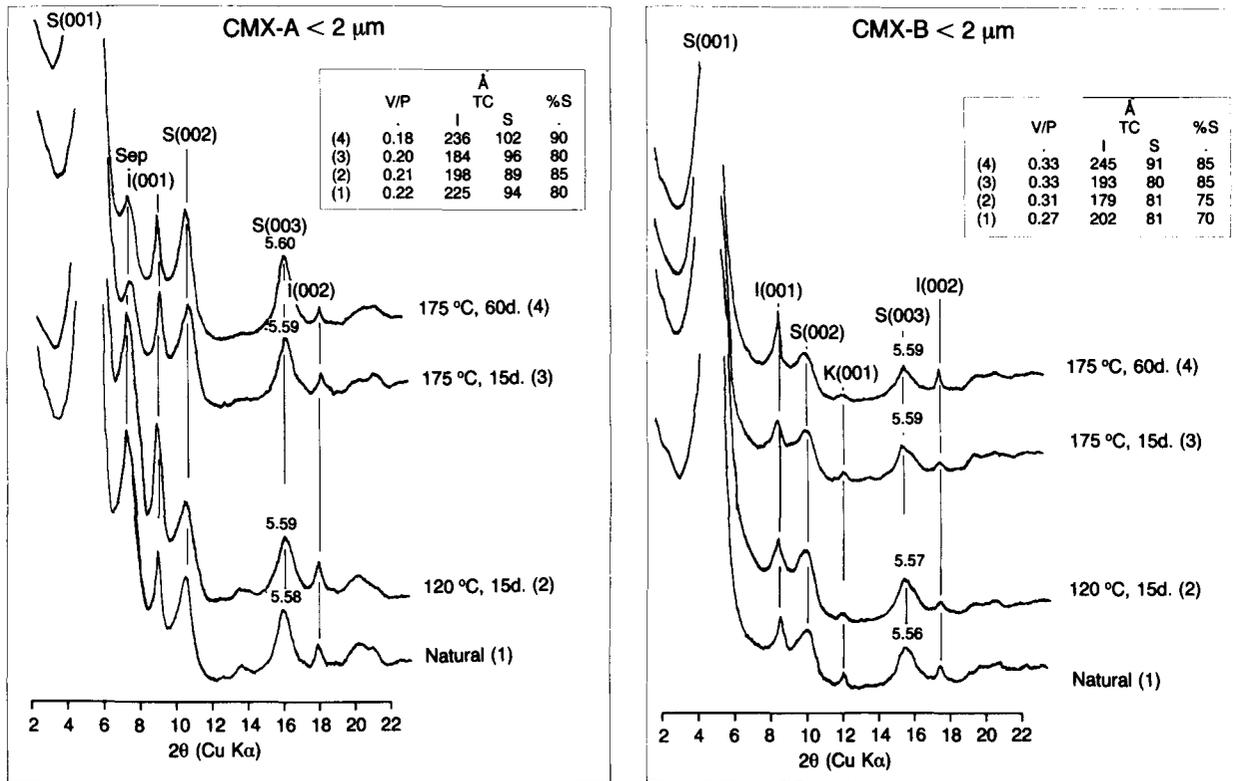


Fig. 3.—Difractogramas de Agregado orientado y solvatado en etilenglicol de los productos de alteración en disoluciones 0,05 M de potasio.

3a: Muestra CMX-A.
3b: Muestra CMX-B.

S: esmectita, Sep: sepiolita, I: illita, K: Caolinita, V/P: relación de intensidad entre el fondo a bajos ángulos y el máximo del pico S(001), TC: tamaño de cristalito perpendicular al apilamiento de las láminas en Å %S: porcentaje de láminas esmectíticas en el interestratificado desordenado. Se incluye el valor del espaciado en Å de la reflexión S(003).

esta explicación (Cuevas *et al.*, 1992a). Otro factor que puede intervenir en la generación de illita en esta muestra es la disolución de las trazas de caolinita, la cual se comporta como componente inestable en presencia de sílice amorfa (fig. 5).

El aspecto de algunos difractogramas de los productos de reacción a 175° C de la saponita de referencia (A-II < 0,5 µm) se encuentran en la figura 4. Los difractogramas representados en el área inferior reflejan la alteración de la saponita saturada en potasio que reacciona durante 15 días en un medio rico en potasio. Incluso en estas condiciones la alteración es insignificante. En la tabla 4 se muestran las fórmulas cristaloquímicas medias calculadas a partir de los análisis químicos corregidos para los óxidos libres experimentalmente determinados. Comparando los productos naturales con aquéllos fruto de la reacción en condiciones más extremas se comprueba cómo los aumentos en la concentración de cationes interlaminares (X⁺) se relacionan fundamentalmente con un incremento de la carga negativa tetraédrica. Este hecho puede ligarse a la recrystalización y neoformación de illita (Muestra CMX-B), o bien con la disolución de la sepiolita y liberación de sílice amorfa (Muestra CMX-A).

La fórmula cristaloquímica media para la saponita de referencia permanece invariante frente a los tratamientos en medio potásico. Este hecho, conjuntamente con los datos aportados hasta el momento llevaría a la conclusión de que la saponita no ha sufrido ningún proceso de ilitización observable a la escala de tiempos experimentados, siendo los minerales accesorios los que demuestran una mayor reactividad.

Reactividad hidrotermal de la saponita en función del quimismo de alteración

Se han realizado estudios puntuales utilizando disoluciones ricas en magnesio, así como agua destilada, sobre la saponita de referencia a 175° C (Cuevas *et al.*, 1992c). En la figura 4 se muestran difractogramas correspondientes a los tratamientos. Tanto la sepiolita como la illita, presentes en forma de trazas, sufren una disolución importante y casi completa en 15 días. Por otro lado, se produce un incremento importante en la generación de sílice amorfa en relación con los ensayos en medio potásico (desde un 1 % a un 3 %) (fig. 5). Hay que destacar que aunque no se han encontrado evidencias de la existencia de procesos de cloritización, la única variación que se ha encontrado en cuanto a la composición cristaloquímica de la saponita de referencia se extrae de los ensayos en medio magnésico, donde se observa un ligero incremento de la carga tetrédrica a la vez

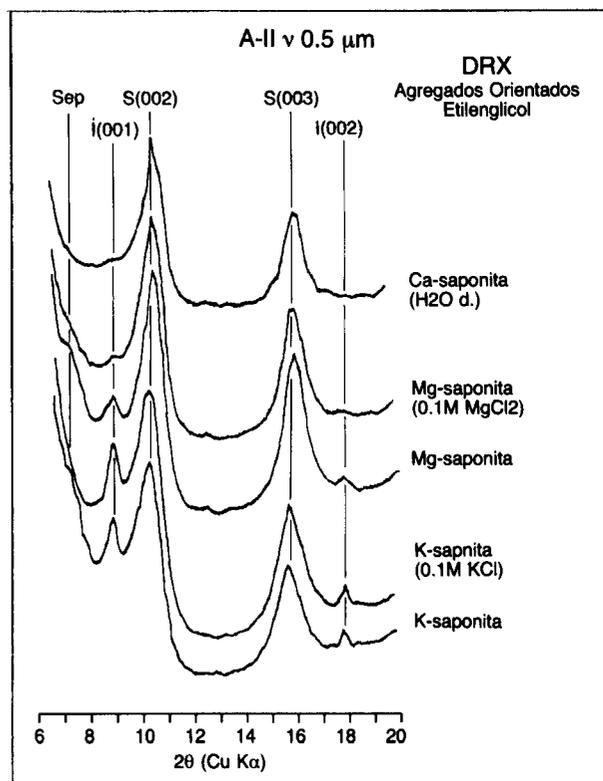


Fig. 4.—Difractogramas de agregado orientado y solvatado en etilenglicol de los productos de alteración para la saponita de referencia a 175° C y 15 días de reacción.

H2Od.: agua destilada. El resto de las abreviaturas son similares a las de las figuras 3a y b.

que aumenta el número de cationes octédricos (tabla 4). Este hecho puede reflejar la ocupación de vacantes en posición octaédrica al permanecer invariante la ocupación en las posiciones de interlaminares. Estos datos demuestran que tanto la sepiolita como la illita son inestables en condiciones hidrotermales frente a la saponita en ausencia de potasio.

Alteración de la arcilla saponítica por interacción con vapor de agua a alta temperatura

Coture (1985) demostró cómo la reacción de una bentonita montmorillonítica con vapor de agua a 150-200° C causa una pérdida irreversible en su capacidad de hinchamiento además de aumentar su conductividad hidráulica en un orden de magnitud de 10⁵ sin que se observaran cambios apreciables en la constitución mineralógica del material. Se ha realizado un estudio comparativo de una bentonita montmorillonítica (Wyoming Swy-1) y una muestra media de arcilla saponítica a 200° C con distintas condicio-

Tabla 4.—Fórmulas cristaloquímicas medias de los materiales estudiados y de sus productos de alteración

Muestra	Si ^{IV}	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe ^{3+VI}	Mg ^{VI}	SUM	X ⁺	K ⁺
CMX-A.....	7,62	0,38	0,96	0,33	3,84	5,13	0,62	0,20
0,05M K ⁺ 60 d	7,53	0,47	0,85	0,36	3,99	5,20	0,67	0,21
CMX-B.....	7,46	0,54	1,26	0,46	3,25	4,97	0,67	0,21
0,05M K ⁺ 60 d	7,33	0,67	1,29	0,47	3,15	4,91	0,72	0,39
A-II < 0,5 µm								
saponita	7,42	0,58	0,50	0,25	4,73	5,48	0,80	0,08
Ca ²⁺ -saponita								
0,05M K ⁺ 60 d	7,43	0,57	0,48	0,26	4,71	5,45	0,83	0,09
K ⁺ -saponita								
0,1M K ⁺ 15 d	7,41	0,59	0,51	0,26	4,69	5,46	0,79	0,10
Mg ²⁺ -saponita								
0,1M Mg ²⁺ 15 d	7,31	0,69	0,40	0,26	4,93	5,59	0,79	0,06

Las fórmulas cristaloquímicas están expresadas sobre la base aniónica O₂₀(OH)₄ para la celdilla unidad de un filosilicato 2:1.

SUM: Suma de cationes octaédricos.

d: Período de reacción en días.

nes de humedad (0-40 %) (Cuevas *et al.*, 1993). Ambas arcillas sufren una alteración similar observándose la formación de agregados arcillosos de tamaño limo altamente estables frente a la dispersión que

condicionan grandemente su comportamiento expandible. Este efecto es inhibido parcialmente cuando el contenido en humedad supera valores del 25 %.

En la figura 6 se muestra la evolución en la distribución granulométrica y su relación con el volumen de hinchamiento en la saponita reaccionando en distintas condiciones de humedad. Por otro lado la figura 7 muestra el aspecto de estos agregados en la saponita. Este estudio pone de manifiesto las implicaciones de algunos fenómenos que provocan modificaciones texturales (Agregación, cementación) en el comportamiento expansivo de la bentonita sin que impliquen modificaciones mineralógicas importantes.

Discusión y conclusiones

El estudio de la reactividad hidrotermal de las esmectitas trioctaédricas es un problema de investigación relativamente novedoso. Existen argumentos fundamentados en cuanto a qué tipo de reacción se produce bajo condiciones hidrotermales en las esmectitas dioctaédricas. Se ha explicado cómo puede verse un paralelismo entre el mecanismo de reacción montmorillonita-ilita y saponita-clorita en el medio natural, sin embargo, no se ha encontrado tal para-

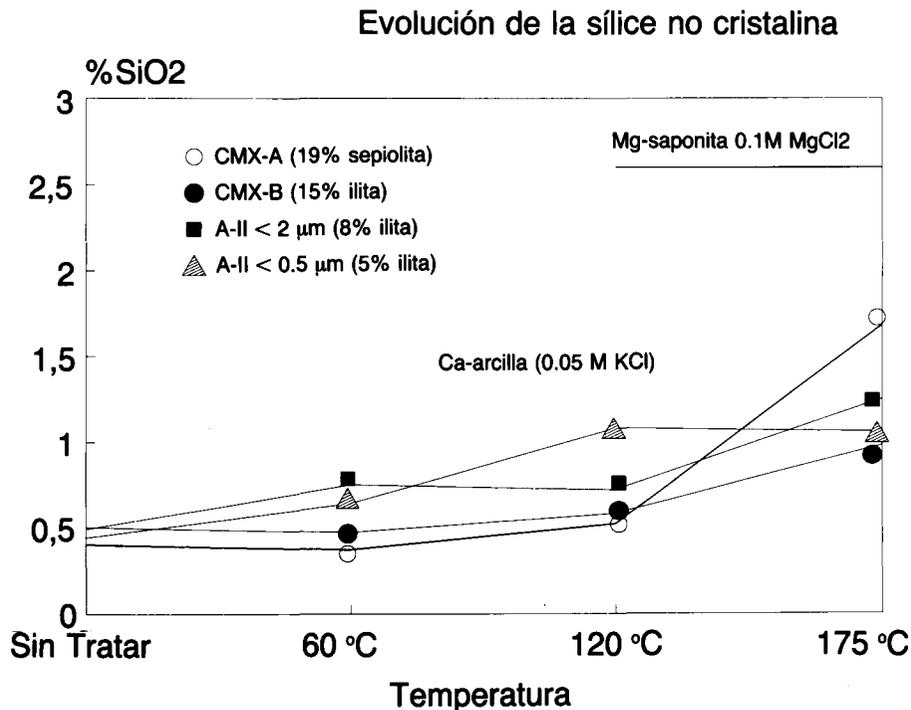


Fig. 5.—Evolución de la sílice no cristalina extraída de los productos de alteración obtenidos en 15 días de reacción.

La extracción de sílice se realizó con Na₂CO₃ 0,5 M a 25° C durante 24 h.

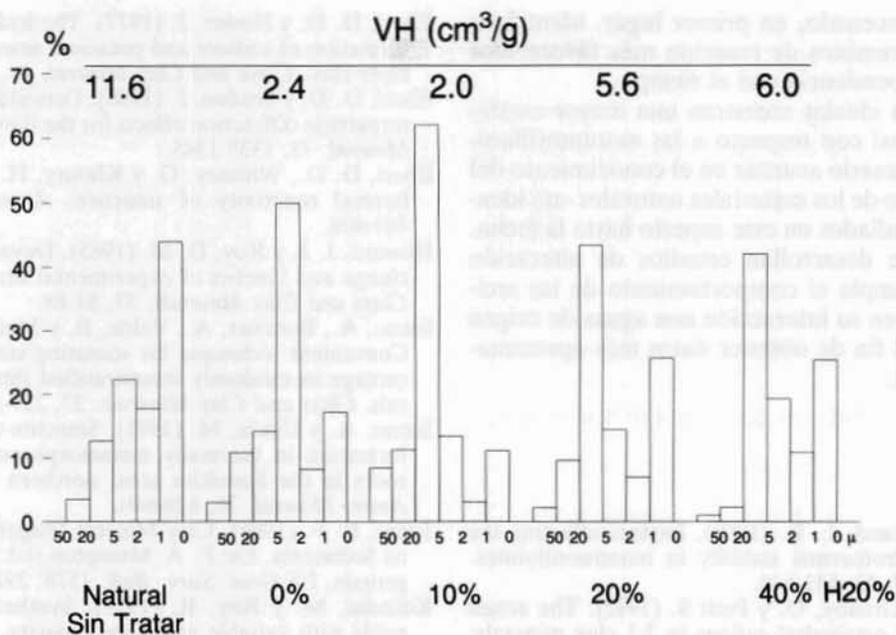


Fig. 6.—Efecto del vapor de agua a 200° C en la bentonita en un mes de reacción. Distribución granulométrica y volumen libre de hinchamiento (VH) en función de la humedad de los productos iniciales.

lismo en experiencias de laboratorio donde la evolución saponita-clorita no es un camino de reacción habitual.

Los estudios realizados hasta ahora reflejan una gran estabilidad de la saponita hasta temperaturas de 175° C aunque sean necesarias experiencias de más larga duración para contrastar los resultados. En este

sentido, es necesario evaluar hasta qué punto la producción de sílice amorfa es susceptible de causar fenómenos de cementación o evolucionar hacia la neoformación de minerales antigénicos.

A la luz de los resultados obtenidos por diferentes investigadores no es fácil por el momento establecer criterios sobre la longevidad de las esmectitas trioc-

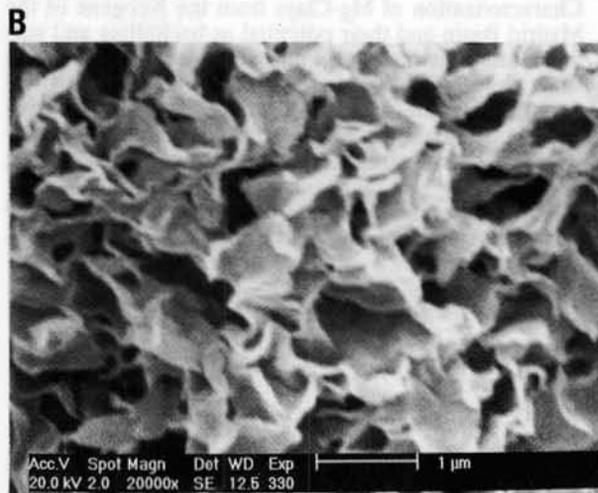
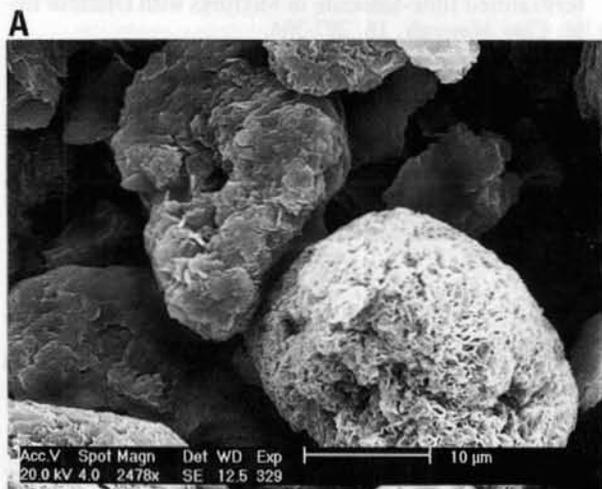


Fig. 7.—Efecto del vapor de agua a 200° C en la bentonita en un mes de reacción. Aspectos microestructurales. A: Aspecto de los agregados arcillosos no dispersables × 2.500. B: Detalle de la unión entre paquetes laminares dentro del agregado mostrado en A. × 20.000.

taédricas. Es necesario, en primer lugar, identificar cuáles son los caminos de reacción más favorecidos y cuál es su dependencia con el tiempo.

Las saponitas ideales muestran una mayor estabilidad hidrotermal con respecto a las montmorillonitas, pero es necesario avanzar en el conocimiento del comportamiento de los materiales naturales «no ideales», nunca estudiados en este aspecto hasta la fecha. Actualmente se desarrollan estudios de alteración donde se contempla el comportamiento de las arcillas saponíticas en su interacción con aguas de origen granítico con el fin de obtener datos más aproximados al caso real.

Referencias

- Ames, L. L. y Sand, L. B. (1958). Factors effecting the maximum hydrothermal stability in montmorillonites. *Amer. Mineral*, 43, 641-648.
- Decarreau, A., Grauby, O. y Petit S. (1992). The actual distribution of octahedral cations in 2:1 clay minerals: Results from clay synthesis. *Appl. Clay Sci.*, 7, 147-167.
- Chang H. K., Mackenzie, F. T. y Schonmaker J. (1986). Comparisons between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite, brazilian offshore basins. *Clays and Clay Minerals*, 34, 407-423.
- Coture R. A. (1985). Steam rapidly reduces the swelling capacity of bentonite. *Nature*, 318, 50-52.
- Cuevas, J. (1992). *Caracterización de esmectitas magnésicas de la cuenca de Madrid como materiales de sellado: Ensayos de alteración hidrotermal*. ENRESA, Publicación técnica n.º 04/92, 188 págs.
- Cuevas, J., Medina, J. A. y Leguey, S. (1992a). Saponitic Clays from the Madrid Basin: Accesory-minerals influence in hydrothermal reactivity. *Appl. Clay. Sci.*, 7, 185-189.
- Cuevas, J., Pelayo, M., Rivas, P. y Leguey, S. (1992b). Characterization of Mg-Clays from the Neogene of the Madrid Basin and their potential as backfilling and sealing material in high level nuclear waste disposal. *Appl. Clay. Sci.*, 7, 383-406.
- Cuevas, J., Medina, J. A. y Leguey, S. (1992c). Reactividad hidrotermal de la saponita del Cerro del Aguila (Villaluenga de la Sagra, Toledo). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 15, 41-52.
- (1993). Saponitic Bentonite from Madrid Neogene Basin: effects of Heat and Steam. *Miner. Petrogr. Acta.*, 35-A (en prensa).
- Eberl, D. D. y Hower, J. (1977). The hydrothermal transformation of sodium and potasium smectite into mixed-layer clay. *Clays and Clay Mineral*, 25, 227-234.
- Eberl, D. D. y Srodon, J. (1988). Ostwald ripening and interparticle diffraction effects for the illite crystals. *Amer. Mineral*, 73, 1335-1345.
- Eberl, D. D., Whitney, G. y Khoury, H. (1978). Hydrothermal reactivity of smectite. *Amer. Mineral*, 63, 401-409.
- Howard, J. J. y Roy, D. M. (1985). Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration. *Clays and Clay Minerals*, 33, 81-88.
- Inoue, A., Bouchet, A., Velde, B. y Meunier, A. (1989). Convenient technique for stimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals. *Clays and Clay Minerals*. 37, 227-334.
- Inoue, A. y Utada, M. (1991). Smectite-to-chlorite transformation in thermally metamorphosed volcanoclastic rocks in the Kamikita area, northern Honshu, Japan. *Amer. Mineral*, 76, 628-640.
- Jones, B. F. (1986). Clay Mineral Diagenesis in Lacustrine Sediments. En: F. A. Mumpton (ed.). *Studies in Diagenesis. US Geol. Surv. Bull.*, 1578, 292-300.
- Koizumi, M. y Roy, R. (1959). Synthetic Montmorillonoids with variable exchange capacity. *Amer. Mineral*, 44, 788-805.
- Iiyama, J. T y Roy, R. (1963). Unusually stable saponite in the system Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Clay Miner. Bull.*, 29, 161-171.
- Mumpton, F. A. y Roy, R. (1956). The influence of ionic substitution on the hydrothermal stability of montmorillonoids. En: *Clay and Clay Minerals Proc. 4th Natl. Conf. Univ. Park. Pensylvania*. Ada Swinneford (ed.). Pergamon Press. New York, 337-339.
- Reynolds, R. C. (1985). A Computer Program for the Calculation of One-Dimensional Diffraction Patterns of Mixed-Layered Clays.
- Shainberg, I., Alperovich, N. I. y Keren, R. (1987). Charge density and Na-K-Ca exchange on smectites. *Clays and Clay Minerals*, 35, 68-73.
- Srodon, J. (1981). X-Ray Identification of Randomly interstratified Illite-Smectite in Mixtures with Discrete Illite. *Clay Minerals*, 16, 297-304.
- Whitney, G. (1991). How smectite reacts at elevated temperatures? Clays and Hydrosilicate gels in Nuclear Fields Symp., EMRS 1991 Fall Meeting, Strasbourg, France.
- (1983). The hydrothermal reactivity of saponite. *Clays and Clay Minerals*, 16, 297-304.
- Whitney, G. y Northrop, H. R. (1988). Experimental investigation of the smectite to illite reaction: dual reaction mechanisms and oxigen-isotope systematics. *Amer. Mineral*, 73, 77-90.