Capítulo 2
Propiedades físico-químicas de las rocas sedimentarias

Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 mm)
- Su morfología laminar.
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores presentan por una parte un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico.

II.1 Superficie específica

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g. Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

A continuación se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas:

- Caolinita de elevada cristalinidad hasta 15 m^2/g
- Caolinita de baja cristalinidad hasta 50 m^2/g
- Halloisita hasta 60 m^2/g
- Illita hasta 50 m^2/g
- Montmorillonita 80-300 m^2/g
- Sepiolita 100-240 m^2/g
- Paligorskita 100-200 m^2/g

II.2 Capacidad de Intercambio catiónico

Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

A continuación se muestran algunos ejemplos de capacidad de intercambio catiónico (en meq/100 g):

- Caolinita: 3-5
- Halloisita: 10-40
- Illita: 10-50

- Clorita: 10-50
- Vermiculita: 100-200
- Montmorillonita: 80-200
- Sepiolita-paligorskita: 20-35

Por ejemplo, en el ámbito petrolero en México, para las arcillas que alojan cationes (Na, Ca) que se pueden intercambiar con moléculas de H_2O de un fluido circundante, la CIC que se ha reportado para las estructuras arcillosas que muestran inestabilidad, son:

Valores menores de 10 meq/ 100g	no reactivo
10 – 18 meq/ 100g	reactivo
18 - 28 meq/ 100g	muy reactivo
Valores mayores de 28 meq/ 100g	incompatible

Estos valores se obtienen por varios métodos, siendo MTB el más conocido.

II.3 Capacidad de absorción

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita).

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de absorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La absorción de agua de arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso.

II.4 Hidratación e hinchamiento

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

II.5 Plasticidad

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envolvente sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg, el cual indica una separación arbitraria entre los estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso. La norma ASTM D 4318-98 [(1)] contiene los métodos estándar para determinar el índice de Atterberg, éste índice se refiere al límite líquido y limite plástico de suelos junto con el límite de contracción. Estos métodos a veces se usan para determinar las características de intemperismo del material lutitico-arcilloso. Cuando esta sujeto a ciclos de humectación y secado, los límites líquidos de estos materiales tienden a incrementarse. La cantidad del incremento es considerada una medida de la susceptibilidad de las lutitas al intemperismo. El límite líquido se refiere al contenido de agua en porcentaje de un suelo para el límite definido arbitrariamente entre los estados líquido y plástico. El límite plástico se

refiere al contenido de agua en porcentaje de un suelo en el limite entre los estados plástico y semi-sólido.

La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

Este método también se utiliza para evaluar las características de intemperización de lutitas arcillosas, se sujeta la muestra a ciclos repetidos de humectación y secado, generalmente el valor del límite de líquido tiende a incrementarse, y se le considera como una medida del suelo a intemperizado.

En el caso de suelos que contienen cantidades substanciales de materia orgánica, su límite de líquido decrece abruptamente cuando la muestra es secada en una estufa antes de la prueba, caso en el que debe determinarse antes y después de secado.

II.6 Tixotropía

La tixotropía se define como el fenómeno consistente en la pérdida de resistencia de un coloide, al amasarlo, y su posterior recuperación con el tiempo. Las arcillas tixotrópicas cuando son amasadas se convierten en un verdadero líquido. Si, a continuación, se las deja en reposo recuperan la cohesión, así como el comportamiento sólido. Para que una arcilla tixotrópica muestre este especial comportamiento deberá poseer un contenido en agua próximo a su límite líquido. Por el contrario, en torno a su límite plástico no existe posibilidad de comportamiento tixotrópico.

II.7 Propiedades mecánicas

Los granos o cristales minerales en lajas están unidos por una matriz, un cementante o por compactación, por lo que las propiedades como resistencia a la deformación dependerán en gran parte de las características propias de dichos elementos cohesivos (composición, grado de compactación y cementación), así una ortocuarcita cementada por sílice puede poseer mayor capacidad de carga que un granito.

La mayor parte de las calizas, dolomías y areniscas poseen una dureza y resistencia compresiva intermedia; con resistencia a la compresión de 1120 – 2250 kg/cm^2, sin embargo entre las rocas más blandas y débiles están: lutitas arenosas, limosas, arcillosas, margas y algunos conglomerados mediana o débilmente consolidados.

Las rocas sedimentarias, como la pizarra arcillosa, la arenisca y calizas pueden estar estratificadas y por tanto mostrar una anisotropía considerable en las propiedades mecánicas. Otras veces las rocas sedimentarías ocurren bajo una estructura compacta y masiva, presentando sólo una ligera anisotropía.

La resistencia a la compresión en las rocas sedimentaria dependerá de la dirección en que actúan los esfuerzos con relación a la estratificación, la resistencia más alta se obtiene cuando los esfuerzos son normales a los planos de estratificación.

Cuando la arcilla se moja pierde toda su resistencia y la falla dependerá solamente de la densidad y de la carga; efectos similares pueden ocurrir en las lutitas, en donde por esfuerzos mecánicos y la posible presencia de minerales expansivos pueden fallar por algún plano de su estructura “laminar”.

En la Fig. 2.1, se advierte que la caliza y la dolomía entran principalmente en las categorías de resistencia B y C, aunque algunas de las muestras ensayadas [(2)] son del tipo A, o D. También puede verse que muchos de los puntos caen próximos a la línea superior (módulo relativo 500:1) o por encima de ella. Esta situación parece deberse a su particular estructura (compacta) y mineralogía (calcita y dolomita). Los diagramas correspondientes a la arenisca y pizarra arcillosa, en la figura aparecen abiertos por su extremo inferior debido a que diversas probetas se rompieron con presiones inferiores a 75 kg/cm^2. Como puede observarse, el valor de una cierta propiedad mecánica puede tener un intervalo de variación. Por ejemplo la resistencia a compresión simple de una caliza puede variar de 350 a 2500 kg/cm^2,

sin embargo para la sal gema la variación es de solamente de 200 a 300 kg/cm^2 aproximadamente.

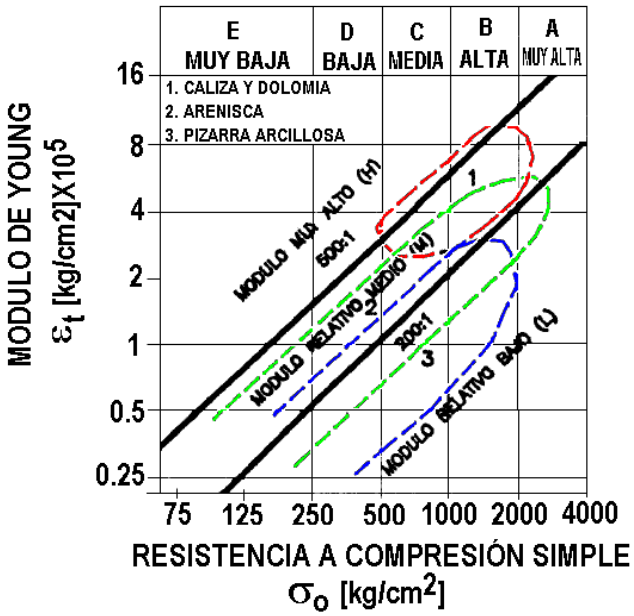

Fig. 2.1 Comportamiento geomecánico (σ_0 - ε_t) de rocas sedimentarias inalteradas [3]

Los plegamientos de los estratos son también una característica estructural esencial de las rocas sedimentarias y son importantes cuando se realizan obras debido a que la deformación provoca que los planos de estratificación presentes echados fuertes y que las rocas sean debilitadas por fracturado intenso cerca de los ejes axiales de los plegamientos, creando condiciones desfavorables al hacer cortes, túneles o excavaciones.

II.8 Mecanismo osmótico de cambio de volumen [4]

Las arcillas pueden causar serios problemas por expansión, aumentando la presión cuando están confinadas. Se han propuesto muchos mecanismos para explicar el cambio de volumen de una arcilla, al estar expuesta a soluciones salinas concentradas. En general se tienen dos mecanismos potenciales: consolidación osmótica y consolidación osmóticamente inducida. El primero está relacionado con la interacción fisicoquímica a nivel de partícula donde un aumento de la concentración de iones interactúa con la doble capa [5] y se presenta una tendencia a la contracción del suelo. El segundo se debe a flujo de agua que sale de la muestra inducido por un gradiente osmótico que genera una presión de poro negativa.

Algunos estudios realizados demuestran que la consolidación osmótica es el mecanismo predominante del cambio de volumen, de origen químico, en arcillas y mezclas de arena y arcilla. En la Ingeniería del Petróleo estudios teóricos sobre los mecanismos de colapso de pozos cuando se atraviesa el estrato de lutita (shale) consideran el flujo osmótico como un elemento que contribuye a la estabilización mecánica del pozo.

Los cambios de volumen en suelos arcillosos saturados ocurren a largo plazo debido a su baja conductividad hidráulica, Los parámetros que controlan este comportamiento son la compresibilidad que relaciona los cambios de volumen con los cambios de tensiones efectivas y la permeabilidad que es una medida de los suelos para conducir fluidos en sus poros.

Debido a las interacciones fisicoquímicas entre las partículas de arcilla y el agua ionizada de los poros, la compresibilidad y la permeabilidad de los suelos arcillosos también depende de una variable geoquímica que es la capacidad de intercambio catiónico, además de la posibilidad de succión osmótica. Mucho se ha empleado la teoría de la doble capa eléctrica para describir de manera cualitativa el comportamiento de la arcilla a escala microscópica. En esta teoría se considera que se forma una atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados.

Veamos primero el efecto del coloide sobre el Ion positivo (llamado *contra-Ion)* en la solución. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la *capa de Stern.*

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una *capa difusa* de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución (Fig. 2.2).

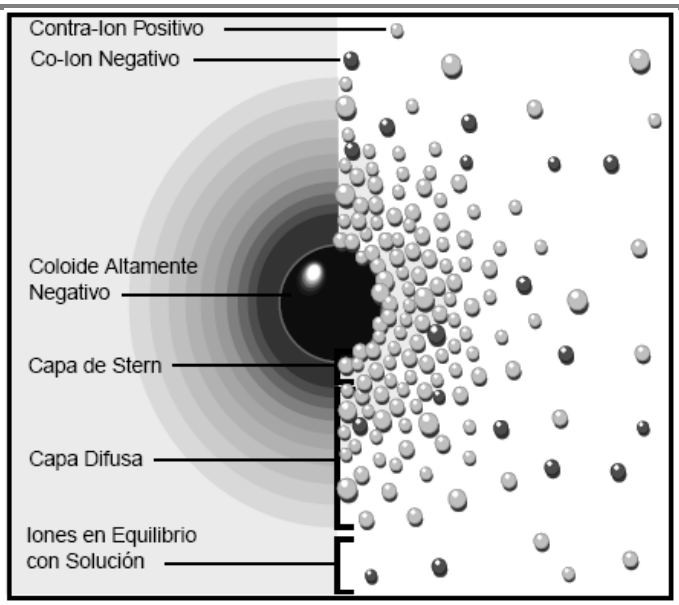

Fig. 2.2 Dos maneras de visualizar la Doble Capa. La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados *co-iones* pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la *doble capa.* El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial Zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial Zeta (Fig. 2.3 c) puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide, puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.

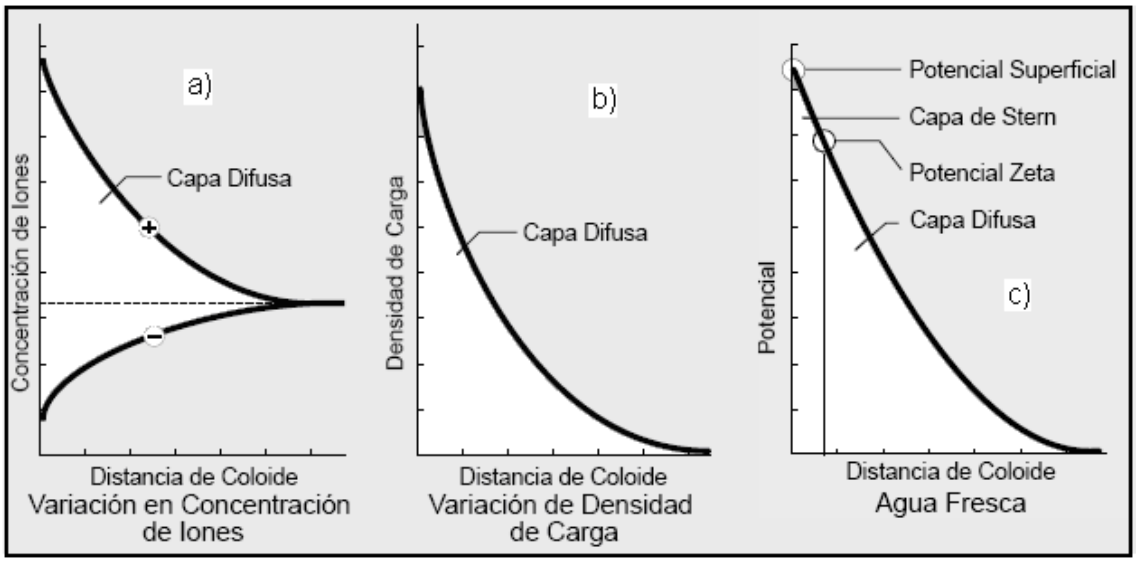

Fig. 2.3 a) Variación en concentración de Iones,
b) Variación de densidad de carga y c) Potencial zeta.

Existe una variación de densidad de Iones en la capa difusa. Las Fig. 2.3 a) y b) son dos representaciones del cambio en densidad de carga en la capa difusa. La primera muestra la variación en la concentración de iones positivos y negativos con la distancia de un coloide negativo. La segunda enseña el efecto neto; eso es, la diferencia en la densidad de carga positiva y negativa.

La relación entre potencial zeta y potencial superficial depende del nivel de iones en la solución. En agua fresca, la gran doble capa hace que el potencial zeta sea una buena aproximación del potencial superficial, Fig. 2.4.

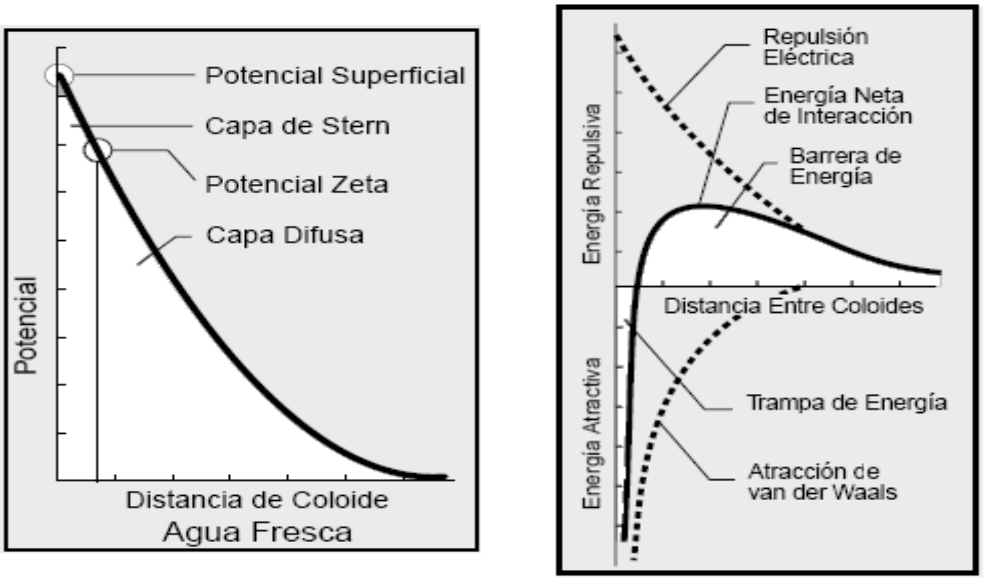

Fig. 2.4 a) Potencial Zeta contra Potencial superficial; b) Interacción

II.8.1 El Balance de Repulsión y Atracción

La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie.

Existe una tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de Van der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la *energía neta de interacción*. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama la barrera de energía. La altura de esta barrera indica cuan estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar estas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para

pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la trampa de energía, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de Van der Waals. Efecto de Tipo y Concentración de electrolitos simples e inorgánicos pueden tener un efecto significativo en el potencial Zeta. El efecto frecuentemente depende de la valencia relativa de los iones y de su concentración.

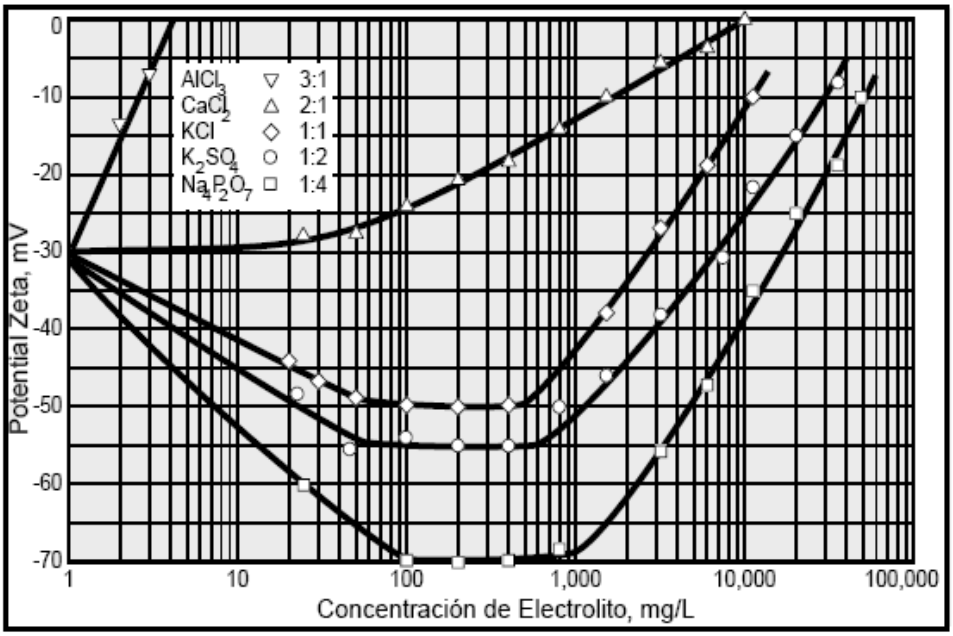

Fig. 2.5 Efecto de tipo y concentración de electrolitos.

La valencia relativa también puede considerarse como el tipo de electrolito, el cual se entiende como la razón estequiométrica entre el catión y el anión. En este ejemplo, el potencial zeta de una suspensión diluida de sílice coloidal fue modificado al añadir diferente electrolitos. Cloruro de aluminio es un electrolito 3:1 y sus cationes trivalentes fácilmente desplazan el potencial zeta hacia cero. Contrasta esto con el efecto de sulfato de potasio, un electrolito1:2. Al principio, el potencial zeta decrece hasta que se alcanza una meseta cerca de 50 mg/L.

Al rededor de 500 mg/L, el potencial zeta empieza a subir porque los iones comprimen la doble capa. Dependiendo de nuestros propósitos es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Varios métodos pueden ser usados para este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica,

el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En cada caso la medida del potencial zeta indicará el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad, Fig. 2.6.

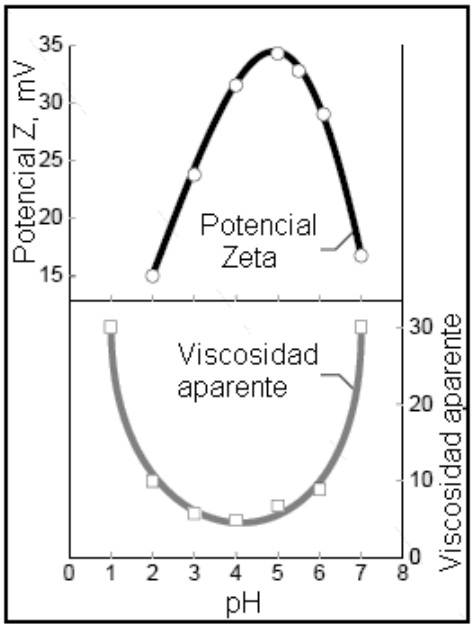

Fig. 2.6 Control de moldaje de arcillas liquidas

La doble capa eléctrica de partículas de arcillas tiene un efecto significante sobre sus características — sedimentación, floculación y viscosidad. En las suspensiones de arcillas líquidas se debe minimizar su viscosidad para que fluyan prontamente y liberen facilmente a las burbujas de aire. La Fig. 2.6 muestra el efecto de pH en la viscosidad aparente y potencial zeta de thoria (ThO_3). Observe que el potencial zeta máximo corresponde a una viscosidad aparente mínima.

II.8.2 Eficiencia osmótica

La eficiencia osmótica presenta gran dependencia con la química del agua de los poros y también con la porosidad. En realidad, se observan eficiencias osmóticas altas únicamente en materiales arcillosos de baja porosidad (alta densidad) y para concentraciones electrolíticas diluidas. Esto es así porque la extensión de la capa doble es quien determina cuales son los poros electrostáticamente libres. En rocas con los poros suficientemente pequeños, las capas dobles difusas de las partículas se sobreponen y la distribución de cargas eléctricas en la solución impide el paso de las especies iónicas a través de los poros.

En el campo de la ingeniería de petróleo, en algunas aplicaciones relacionadas con la perforación de pozos en lutitas se tiene en cuenta el flujo osmótico de líquido como elemento que influye en la estabilidad mecánica del pozo recién perforado. Frydman & Fontoura (2001) demuestran numéricamente como el flujo osmótico originado de la diferencia de concentraciones salinas entre el agua utilizada en la perforación y el agua de los poros de la roca contribuye para acelerar la disipación de presión de poros generada inicialmente en el proceso de perforación. Este mecanismo adicional de disipación de presión de poros contribuirá a la estabilización mecánica del pozo.

En uno de los pocos programas experimentales para verificar la influencia de la química en el comportamiento mecánico de suelos compactados expansivos, se realizo una serie ensayos de presión de hinchamiento en la bentonita sódica. En uno de los ensayos realizados (Fig. 2.7), se puede apreciar como la presión de hinchamiento, que constituye una variable clave en estos tipos de sistemas almacenamiento, se reduce a menos de la mitad cuando se expone la muestra de bentonita (inicialmente hidratada con agua pura) a una solución saturada de NaCl. Esto indica que también estos materiales pueden ser altamente afectados por acciones químicas.

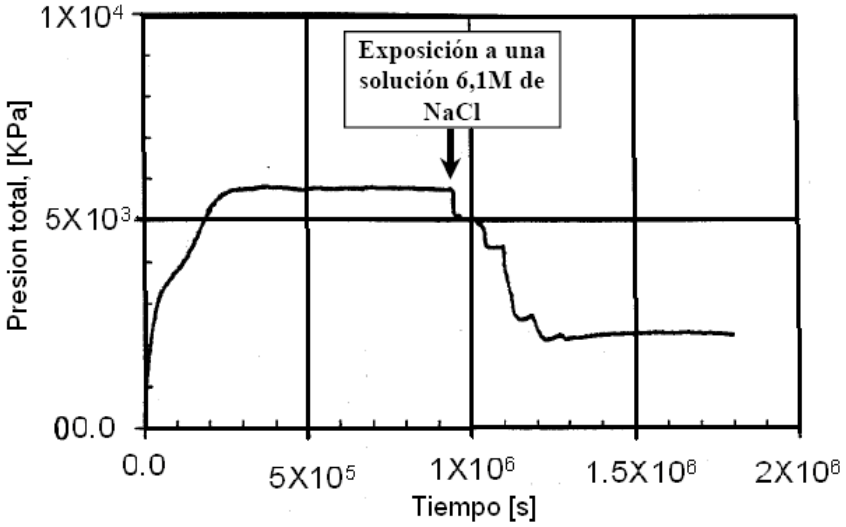

Fig. 2.7 Presión de hinchamiento

II.8.3 Hinchamiento por ósmosis

Se realizo una serie de ensayos edométricos en muestras de una bentonita natural con 80% de fracción arcillosa y un índice de plasticidad de 320%. La fracción

arcillosa se compone principalmente de una montmorillonita sódica. Las muestras han sido preparadas mezclando el polvo de arcilla con agua destilada hasta una consistencia cercana a su límite líquido (que vale 400% para agua destilada y cercano a 100% para salmueras)

En la Fig. 2.8, tres muestras de la bentonita fueron inicialmente consolidadas a 640 [kPa] y a continuación individualmente expuestas a soluciones saturadas de NaCl, KCl y $CaCl_2$. Se verifica que en los tres casos la exposición a las salmueras produce una gran retracción en las muestras. La diferencia de comportamiento de las muestras es por el intercambio de cationes. Cuando se expone la arcilla sódica a una solución saturada de $CaCl_2$, el Ca^{2+} en la solución reemplazará el NaX y demás cationes en el complejo de cambio de la arcilla. También el intercambio de cationes que tiene lugar en la muestra expuesta a la solución de KCl hace que esta se deforme un poco más que la muestra expuesta a la solución de NaCl.

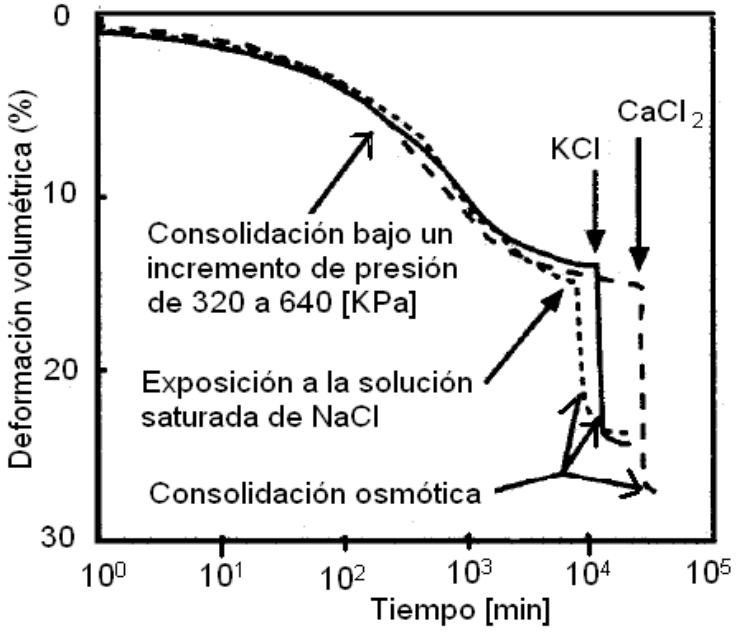

Fig. 2.8 Exposición de la bentonita a soluciones saturadas con distintas sales

En la Fig. 2.9 se puede ver otro conjunto de ensayos donde las muestras de bentonita, después de consolidadas a tensiones entre 40 y 960 [kPa], son expuestas a una solución saturada de NaCl y subsecuentemente a agua destilada. Esta exposición a diferentes tipos de soluciones causa un ciclo de retracción e hinchamiento que deja

deformaciones permanentes en la muestra. La retracción inicial no es totalmente recuperada por el subsecuente hinchamiento.

En la Fig. 2.9, se observa que cuanto mayor es la carga aplicada menores son las deformaciones. Esto es así porque cuanto mayor es la carga aplicada mayor será la rigidez de la microestructura.

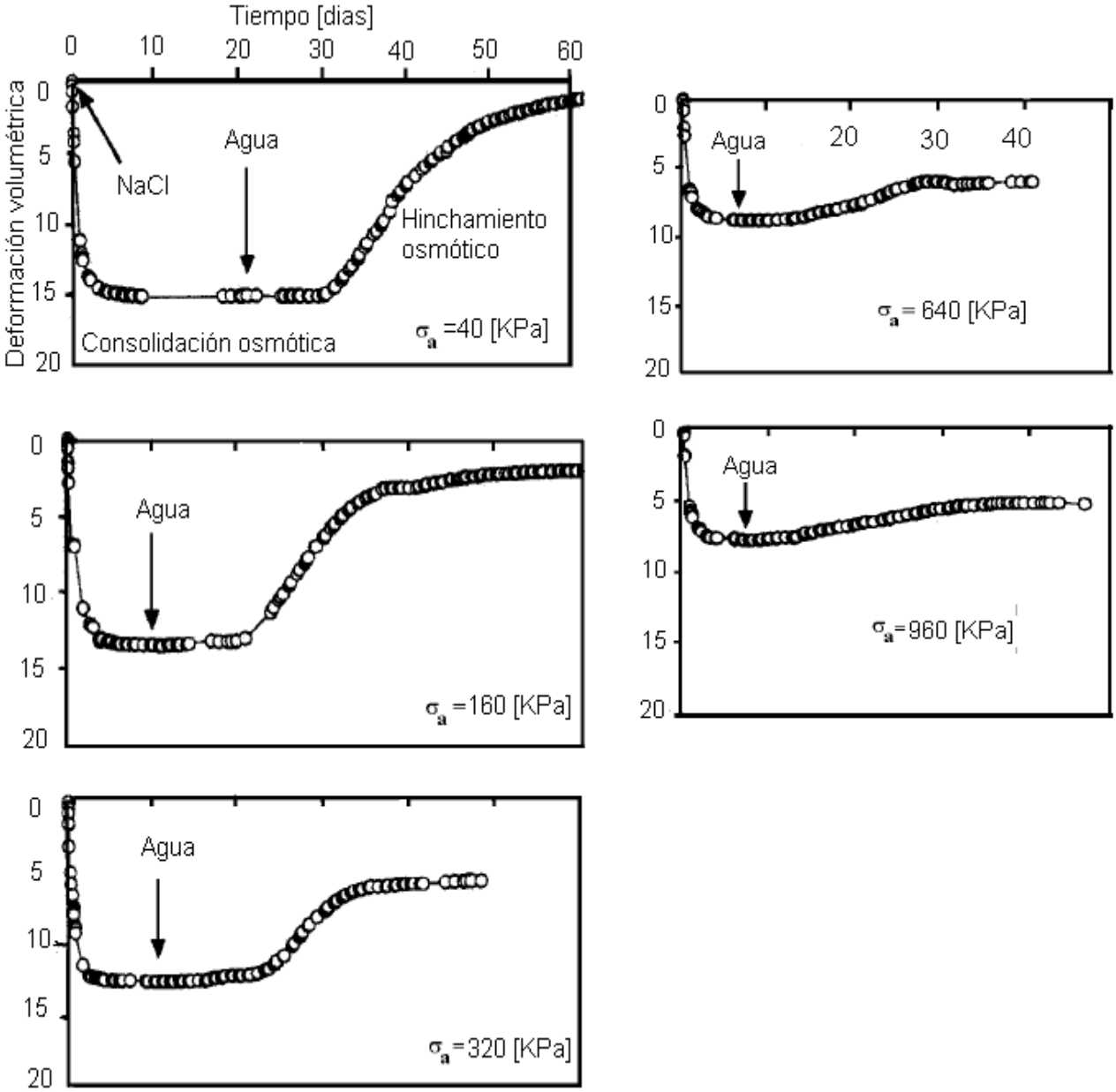

Fig. 2.9 Bentonita expuesta a NaCl y re-expuesta a agua

a diferentes cargas axiales

II.9 Estabilidad química de los carbonatos [6]

Los carbonatos provén información del pasado geológico, son muchos los eventos a los cuales han estado sujetos, lo que amplia el número de variables que se consideran para poder explicar las posibles causas de su variación composicional. La siguiente descripción esta referida a la calcita y su comportamiento en presencia de agua y de gas CO_2. No se considera el efecto de la presencia del anhídrido, H_2S, que al reaccionar con el agua, da origen a un ácido débil (baja disociación), este compuesto ácido tiende a modificar el pH del medio desplazando el equilibrio hacia el lado derecho de la siguiente ecuación [7]:

$$CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons Ca(OH)_{2(s)} + CO_{2(g)}$$

Los mecanismos de manejo de varias situaciones típicas que pudieron ocurrir geológicamente inciden directamente sobre las consideraciones para calcular la estabilidad química de los carbonatos. Las situaciones más importantes son:

a) La temperatura. En los yacimientos de petróleo la temperatura suele ser cercana al gradiente térmico promedio de la tierra, 25 – 30 °C/km [8]. Considerando la profundidad a la que ocurre la explotación del petróleo, por ejemplo, 5 – 6 km.

b) La descompresión del fluido en su ascenso a la superficie, modifica las condiciones de equilibrio fluido – mineral hacia fases termodinámicamente más estables.

c) Las características del agua de formación presente en el yacimiento.

La mayoría de las reacciones resultantes de la interacción agua – roca se equilibran a temperaturas mayores de 150°C. El estado de equilibrio se expresa en términos de ecuaciones que gobiernan el comportamiento de los compuestos como son: a) la ley de acción de masas, b) balance de materia, c) balance de cargas iónicas, d) balances de energía, e) procesos de reparto de especies volátiles entre las fases líquido y vapor, f) cálculo de cocientes de equilibrio que describen la disolución de minerales, los cuales se comparan con constantes de equilibrio apropiadas para indicar el grado de saturación de minerales en los fluidos que ascienden.

La Tabla 2.1 muestra algunos valores de temperatura, pH, y fuerza iónica de muestras de formación de algunos pozos petroleros.

Tabla 2.1 Valores de temperatura, pH y fuerza iónica, de una muestra de agua de formación [8]

Pozo	T(°C)	Ph	Fuerza iónica (molal)
ES-2	191	5.6	0.8
LU-5	168	5.1	6.5
CA-85	236	4.8	6.5
CA-195	172	5.3	5.4
CA-135	176	5.3	3.4
CA-81	166	5.3	5.1
LU-3B	162	5	6.5

Para efectuar la modelación de equilibrio químico en soluciones existen dos tipos de aproximaciones, el modelo de Asociación Iónica y el de Interacción Iónica. El primero utiliza la ecuación de Debye Hückel o variantes de ella y se aplica a agua diluida con fuerza iónica menor a 1 molal, en este modelo los coeficientes de actividad son función del tamaño iónico y de la fuerza iónica de la solución. El segundo tipo consiste en la aplicación de métodos viriales, o de Pitzer en los que se emplean coeficientes que toman en cuenta las interacciones entre los componentes individuales de la solución en lugar de considerar las especies de la solución. Es importante mencionar que ambos modelos no permiten considerar procesos de advección, dispersión y cinética de los procesos. Sin embargo para elaborar modelos de interacción agua – roca son, cuantitativamente exactos.

II.10 Modelo de Debye Hückel.

Algunas variables tienen que especificarse para calcular la solubilidad de los carbonatos, este conjunto de condiciones deben considerar las situaciones de interés geológico, por ejemplo que las reacciones consideradas:

1. Involucren únicamente la interacción de calcita pura en agua pura, con una fase presente de gas insignificante.
2. Calcita en agua pura, pero con el sistema abierto al CO_2; expuesta a la atmósfera, con presión parcial fija de CO_2.
3. Relaciones de equilibrio calcita y agua, fijando un valor de pH, en ausencia de CO_2

4. Equilibrio en un sistema con una presión parcial fija de CO_2 un valor de pH de interés.
5. Equilibrio resultante de la adición de $CaCO_3$ a un sistema originalmente abierto al CO_2, pero cerrado a un yacimiento antes de la adición de $CaCO_3$.

Caso 1 Pueden utilizarse para determinar la solubilidad de la calcita, esto es el sistema cerrado $CaCO_3$-H_2O. Esto es, de hecho, de poca utilidad geológica.

Caso 2 Es de considerable importancia geológica, esto representa las relaciones en lagos y ríos y otras aguas naturales diluidas en intimo contacto con la atmosfera, en el cual el pH del sistema es controlado completamente por el equilibrio del carbonato.

Caso 3 Pueden ser representativo para el análisis de agua subterránea. El análisis comúnmente da el carbonato disuelto total, HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2CO_3, concentración de calcio, y pH. Especialmente para el cálculo del contenido de calcio, considerando varias reacciones.

Caso 4 es también de gran importancia geológica. Dado el conocimiento que un sistema esta en equilibrio con una presión parcial dada de CO_2 y que tiene un pH dado, se puede calcular en este caso la actividad del ion calcio en equilibrio con la calcita y la solubilidad de la calcita de tal sistema.

Caso 5 Situación en la cual el agua de lluvia en equilibrio con la atmosfera, absorbe la tierra, quizá a través de una tierra no reactiva, y viene a estar en contacto con la calcita. Se obtiene información acerca de actividad y concentración del ion calcio en la solución resultante para el equilibrio, el pH de equilibrio del agua.

Se ejemplificara únicamente el caso 4. Los cálculos dados, se aplican para agua de baja fuerza ionica (< 0.1), por lo cual se puede emplear el método de Debye Hückel. En el Apéndice 1 se incluye un artículo para el cálculo de concentraciones de equilibrio por el método de Pitzer.

Se tienen siete variables involucradas, a temperatura constante y para una presión parcial constante. Considerando que se encuentran reportados los valores de los coeficientes de actividad para todas las especies- estas son P_{CO2}, a $_{H2CO3,}$ a $_{HCO3-}$, a_{CO3--}, a_{H+}, a_{OH-}, a_{Ca2+}. En cada caso la constante de equilibrio para $CaCO_{3,}$ la

primera y segunda constante de disociación para el ácido carbónico, y la constante de equilibrio para el agua son aplicables, puesto que el equilibrio con $CaCO_3$ es siempre estipulado, y el equilibrio interno de todas las especies iónicas en la solución es supuesto. Así, la aplicación de las cinco ecuaciones, donde los valores numéricos de las constantes de equilibrio son para 25 ºC:

$$\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{-2}]}{[CaCO_{3(C)}]} = K_{CaCO_3} = 10^{-8.3} \quad \ldots 2.1 \quad ; \quad \frac{[H^{1+}][HCO_3^{1-}]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3} = 10^{-6.4} \quad \ldots 2.2$$

$$\frac{[H^{1+}][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^{1-}]} = K_{HCO_3^{1-}} = 10^{-10.3} \ldots 2.3 \quad ; \quad \frac{[H^{1+}][OH^{1-}]}{[H_2O]} = K_{H_2O} = 10^{-14} \ldots 2.4$$

$$\frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_{2(g)}}} = K_{CO_2} = 10^{-1.47} \ldots 2.5$$

En estas ecuaciones todas las especies están en disolución, excepto en los que se indica que se encuentra en forma cristalina ($CaCO_{3\ c}$) y como gas ($CO_{2\ g}$). Los valores para las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas se dan al Tabla 2.2, y en la Tabla 2.3 para el agua. Las ecuaciones 2.1 a 2.5 proveen la columna vertebral de cada situación descritas bajo los cinco casos listados.

Tabla 2.2 Constante de equilibrio para carbonatos a diferentes temperaturas [9]

Temperatura (°C)	pK_1	pK_2	pK_3	pK_{CO2}
0	6.58	10.62	8.02	1.12 (0.2°C)
5	6.52	10.56	8.09	
10	6.47	10.49	8.15	
15	6.42	10.43	8.22	
20	6.38	10.38	8.28	
25	6.35	10.33	8.34	1.47
30	6.33	10.29	8.40	
40	6.30	10.22	8.52	1.64
50	6.29	10.17	8.63	
80	6.32	10.12	8.98	
$pK_x = -\log K_x$				

Para determinar la actividad y molalidad del ion calcio en equilibrio con calcita en una disolución de fuerza iónica de 0.10, y a un pH de 10.

Tabla 2.3 Contante del producto iónico del agua de diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	pKw	Presión [atm]	pKw
0	14.944	1	13.997
10	14.535	250	13.907
15	14.346	500	13.824
20	14.167	750	13.747
25	13.997	1000	13.667
30	13.833	1250	13.585
40	13.535	1500	13.524
50	13.262	1750	13.449
60	13.017	2000	13.394
70	12.800	Únicamente se considera el comportamiento de pKw de 25°C a diferentes presiones.	
80	12.598		
90	12.422		
100	12.259		
110	12.126		
120	12.002		
130	11.907		

Requiriéndose las siguientes ecuaciones:

$-log\gamma_i = \frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$ … 2.6 Ecuación de Debye Hückel para el cálculo de los coeficientes de actividad.

$I = 1/2\left[C_1z_1^2 + C_2z_2^2 + \cdots + C_iz_i^2\right]$ … 2.7 Ecuación de Debye Hückel para el cálculo de la fuerza iónica.

Para la ecuación 2.7 C_i es la concentración molal del ión "*i*" y Z_i es la carga del ión. La ecuación 2.6 se emplean los siguientes datos de la Tabla 2.4 y de la Tabla 2.5 [10]

Tabla 2.4 Radios iónicos aproximados en soluciones acuosas a 25ºC

$\mathring{a}$ (en Å)	IONES INORGÁNICOS
2.5	Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+, Ag^+
3	K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-
3.5	OH^-, F^-, SCN^-, OCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-
4	Na^+, $CdCl^+$, Hg_2^{2+}, ClO_2^-, IO_3, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, $H_2AsO_4^-$, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, $S_2O_6^{2-}$, PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$
4.5	Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$, $Fe(CN)_5NO^{2-}$
5	Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, $S_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-}, $Fe(CN)_6^{4-}$
6	Li^+, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, $Co(en)_3^{3+}$, $Co(S_2O_3)(CN)_5^{4-}$
8	Mg^{2+}, Be^{2+}
9	H^+, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, In^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, $Co(SO_3)_2(CN)_4^{5-}$
11	Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}

$\mathring{a}$ (en Å)	IONES ORGÁNICOS
3.5	$HCOO^-$, H_2Cit^-, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$
4	$H_3N^+CH_2COOH$, $(CH_3)_3NH^+$, $C_2H_5NH_3^+$
4.5	CH_3COO^-, $ClCH_2COO^-$, $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_2NH_2^+$, $H_2NCH_2COO^-$, oxalato^{2-}, $HCit^{2-}$
5	Cl_2CHCOO^-, Cl_3COO^-, $(C_2H_5)_3NH^+$, $C_3H_7NH_3^+$, Cit^{3-}, succinato^{2-}, malonato^{2-}, tartrato^{2-}
6	benzoato$^-$, hidroxibenzoato$^-$, clorobenzoato$^-$, acetato de fenilo$^-$, acetato de vinilo$^-$, $(CH_3)_2C=CHCOO^-$, $(C_2H_5)_4N^+$, $(C_3H_7)_2NH_2^+$, ftalato^{2-}, glutarato^{2-}, adipato^{2-}
7	trinitrofenolato$^-$, $(C_3H_7)_3NH^+$, metoxibenzoato$^-$, pimelato^{2-}, suberato^{2-}, anión del congo rojo^{2-}
8	$(C_6H_5)_2CHCOO^-$, $(C_3H_7)_4N^+$

Tabla 2.5 Constantes de la ecuación de Debye-Hückel de 0 a 100 ºC

$$-\log f_i = \frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + B\mathring{a}\sqrt{I}}$$

Temp. ºC	UNIDAD DE VOLUMEN DEL DISOLVENTE		Temp. ºC	UNIDAD DE VOLUMEN DEL DISOLVENTE	
	A	B		A	B
0	0.4918	0.3248	55	0.5432	0.3358
5	0.4952	0.3256	60	0.5494	0.3371
10	0.4989	0.3264	65	0.5558	0.3384
15	0.5028	0.3273	70	0.5625	0.3397
20	0.5070	0.3282	75	0.5695	0.3411
25	0.5115	0.3291	80	0.5767	0.3426
30	0.5161	0.3301	85	0.5842	0.3440
35	0.5211	0.3312	90	0.5920	0.3456
40	0.5262	0.3323	95	0.6001	0.3471
45	0.5317	0.3334	100	0.6086	0.3488
50	0.5373	0.3346			

También se requiere expresar las ecuaciones que relacionan la concentración molal del ión (m_i) y su respectivo coeficiente de actividad (γ_i):

$$m_{Ca^{2+}}\gamma_{Ca^{2+}}m_{CO_3^{2-}}\gamma_{CO_3^{2-}} = 10^{-8.3} \ldots 2.8 \quad ; \quad \frac{a_{H^{1+}}m_{HCO_3^{1-}}\gamma_{HCO_3^{1-}}}{m_{H_2CO_3}} = 10^{-6.4} \ldots 2.9$$

$$\frac{a_{H^{1+}}m_{CO_3^{2-}}\gamma_{CO_3^{2-}}}{m_{HCO_3^{1-}}\gamma_{HCO_3^{1-}}} = 10^{-10.3} \ldots 2.10 \quad ; \quad a_{H^{1+}}m_{OH^{1-}}\gamma_{OH^{1-}} = 10^{-14} \ldots 2.11$$

$$a_{H^{1+}} = k_{H^{1+}} \ldots 2.12 \quad ; \quad m_{H_2CO_3} = 10^{-1.5}P_{CO_2} \ldots 2.13$$

$$\gamma_{H_2CO_3} = 1 \ldots 2.14$$

Usando la ecuación Debye-Hückel 2. 6 con valores apropiados para A y B y para $å_i$ de las tablas 2.6 y 2.7, los siguientes valores obtenidos son: $\gamma_{Ca^{++}} = 0.4$; $\gamma_{CO3^{--}} = 0.36$; $\gamma_{HCO3^{-}} = 0.78$; $\gamma_{OH^{-}} = 0.76$ y γ_{H2CO3} se considero como uno. Para un pH=10 y una presión de CO_2 de $10^{-3.5}$ atm, escribiendo las ecuaciones 2.8 a 2.13 en función de los coeficientes de actividad calculados, y sustituyendo los valores obtenidos respectivamente, con excepción de a_{H+}, la cual se conoce directamente al medir el pH de la solución.

$$m_{Ca^{2+}}m_{CO_3^{2-}} = \frac{10^{-8.3}}{\gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{CO_3^{2-}}} = 10^{-7.5} \ldots 2.8 \quad ; \quad \frac{a_{H^{1+}}m_{HCO_3^{1-}}}{m_{H_2CO_3}} = \frac{10^{-6.4}}{\gamma_{HCO_3^{1-}}} = 10^{-6.3} \ldots 2.9$$

$$\frac{a_{H^{1+}}m_{CO_3^{2-}}}{m_{HCO_3^{1-}}} = \frac{\gamma_{HCO_3^{1-}}10^{-10.3}}{\gamma_{CO_3^{2-}}} = 10^{-10} \ldots 2.10 \quad ; \quad a_{H^{1+}}m_{OH^{1-}} = \frac{10^{-14}}{\gamma_{OH^{1-}}} = 10^{-13.9} \ldots 2.11$$

$$a_{H^{1+}} = 10^{-10} \ldots 2.12 \quad ; \quad m_{H_2CO_3} = 10^{-1.5}P_{CO_2} = 10^{-5} \ldots 2.13$$

Sustituyendo los valores obtenidos en 2.12 y 2.13 en la ecuación 2.9, se obtiene el valor de $m_{HCO_3^{1-}} = 10^{-13}$, empleando este valor en la ecuación 2.10 se obtiene $m_{CO_3^{2-}} = 10^{-1.3}$. Empleando la ecuación 2.8 para calcular la concentración de ión Calcio obtenemos $m_{Ca^{2+}} = 10^{-6.2}$, finalmente se calcula la actividad del ión calcio en equilibrio:

$$\gamma_{Ca^{2+}}m_{Ca^{2+}} = a_{Ca^{2+}} = 10^{-6.6}$$

En particular el agua considerada en equilibrio con la calcita, la molalidad del ion calcio, así calculada, es baja – unas pocas centésimas de una parte por millón.

El orden de magnitud es ciertamente confiable para m_{Ca++}. Si el análisis del agua produce altos valores para el calcio disuelto, debe de estar presente otra fuente de especies adicionales iónicas o moleculares que contienen calcio.

Deducir las interacciones de carbonatos en soluciones naturales, se han propuesto muchos modelos, que fundamentalmente dependen de que el valor de sus propiedades termodinámicas estén reportadas. Con estos modelos los valores termodinámicos, como es el caso de la actividad del ión calcio es factible calcularlos.