

Capítulo 3

Fundamentos de la Capacidad de Intercambio Catiónico

3.1 Introducción

Las propiedades eléctricas y magnéticas que presentan las arcillas se deben a la distribución de sus cargas eléctricas en su estructura cristalina (ver Figura 2.4 y Figura 2.5). Cuando la arcilla está en contacto con una solución salina, en la que se tienen presentes cationes ($C+$) y aniones ($A-$), se origina una interacción, por ejemplo, para neutralizar la carga negativa interactúa con un catión. Este desequilibrio de cargas, causa la sustitución en su estructura cristalina, principalmente de sus átomos de *Al* o de *Si*, por *Mg* u otros cationes de menor valencia.

A este comportamiento de sustituir a un elemento de su estructura cristalina por otro que se encuentre en solución acuosa ($C+$), se le denomina Capacidad de Intercambio Catiónico. Este fenómeno está impulsado por el hecho de que el catión original no es tan compatible al sitio cargado negativamente, como la nueva especie de carga positiva, recién introducida.

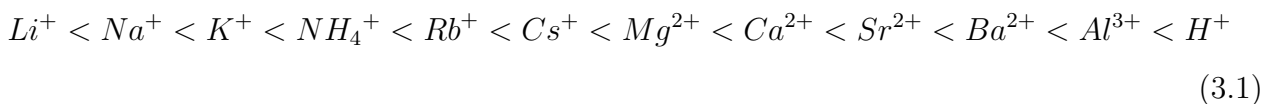
La *CEC* es una propiedad fundamental de las arcillas que indica la medida de los cationes que puede retener e intercambiar una superficie arcillosa; esta medida es igual a la carga eléctrica superficial que presentan los minerales arcillosos, y es responsable del exceso de conductividad en las formaciones arcillosas. Este exceso está representado en el yacimiento por los contraiones que permanecen en una capa de agua impregnada en la arcilla (agua ligada a la arcilla). Existen varios mecanismos generadores de cargas negativas en las arcillas, así como diversas teorías que explican el intercambio catiónico entre el agua de formación y la arcilla.

3.2 Cationes de intercambio

Definición 16 *Un catión de intercambio (catión compensador, contraión de la arcilla, contador de iones, o catión de balance de la superficie arcillosa) es aquel ión positivo que existe en la red de algunos minerales arcillosos y que tiene la propiedad de ser fácilmente reemplazado por otro catión de una solución acuosa, cuando la arcilla está en contacto con esa solución.*

Los cationes de intercambio son los cationes del agua de formación, principalmente sodio (Na^+) ya que está en mayor proporción en este electrolito. Los cationes intercambiables pueden ser reemplazados solamente por otros cationes, ellos no se mueven libremente por sí mismos en la solución. Además, algunos de estos cationes se encuentran en un plano paralelo a poca distancia (en nm) de la superficie arcillosa; mientras que otros cationes se encuentran en una zona lejos de la superficie arcillosa donde va disminuyendo su concentración.

El poder de reemplazo de un catión por otro depende de su tipo y concentración relativa. En el espacio interlamilar, los iones adsorbidos de bajo radio iónico están más fuertemente adsorbidos que los de mayor radio. Si se ordenan en función de su poder de adsorción se tiene la siguiente serie catiónica, también llamada serie liotrópica ó serie de Hofmeister [5, 26, 31]:

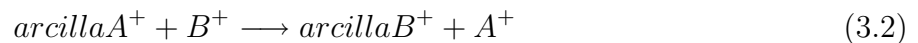


Esta serie indica que el hidrógeno reemplazará al aluminio, éste al bario, el bario reemplazará al estroncio, y así sucesivamente; como puede observarse, los iones con valencias más altas son los que se adsorben preferentemente. Es necesario resaltar que el hidrógeno es adsorbido más fuertemente que los iones con mayor valencia, debido a la polaridad del agua, por eso el pH tiene una gran influencia en la CEC . La secuencia de reemplazo en la serie catiónica anterior es cualitativa. La verdadera secuencia de reemplazo depende débilmente del tipo de arcilla y fuertemente de la composición total del fluido que está en contacto con la arcilla; es decir, depende de la composición del agua de formación.

Los cationes de intercambio más comunes en minerales arcillosos son Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , Na^+ y NH_4^+ . Las uniones entre los sitios de intercambio y los cationes son químicas, pero éstas son fácilmente reversibles. Durante las reacciones de intercambio catiónico los cationes más hidratables son reemplazados por otros menos hidratables [31].

Al medir la cantidad de cationes libres o del reemplazado, indirectamente se tiene una medida de la carga negativa sobre la capa; es decir, de su capacidad para intercambiar cationes

(CEC). De esta manera, el intercambio catiónico de la arcilla [31] puede escribirse por la reacción (3.2):



Donde B^+ representa el catión a intercambiar, la facilidad con que progresa la reacción en la dirección requerida viene regida por la fuerza relativa de adsorción de los cationes, como lo muestra la serie de Hofmeister en la ecuación (3.1).

3.3 Mecanismos generadores de cargas negativas en las arcillas

Las partículas de arcilla presentan una carga neta negativa en su superficie, ésta es el resultado de las sustituciones atómicas isomórficas en su estructura, de cadenas no compensadas y bordes rotos de las redes arcillosas, y de la disociación de grupos funcionales orgánicos y ácidos. Estas cargas negativas, las cuales atraen contraiones formando un complejo de intercambio, pueden ser esquemáticamente divididas en:

Cargas permanentes o fijas Estas cargas son originadas por la sustitución atómica isomórfica en la estructura arcillosa. Son independientes del pH , de la valencia, de la naturaleza del contraión, del nivel de electrolitos (composición del agua de formación), de la interacción agua – arcilla o de la actividad iónica del medio. Representan el 80% de la carga neta de la partícula arcillosa. Las arcillas que presentan este tipo de carga son principalmente la clorita, la illita y la montmorillonita.

Cargas variables Estas cargas son originadas por enlaces insaturados o reacciones de hidrólisis en los bordes y superficies externas del cristal de arcilla químicamente activos (bordes rotos), y por la disociación de grupos funcionales (hidróxilos, hidrógenos, óxidos, óxidos hídricos y materia orgánica) accesibles en las aristas y superficies externas de las arcillas. Dependen estrechamente del pH , de la valencia, fuerza iónica, naturaleza del contraión y anión asociado con el catión índice, de la concentración, temperatura, interacción agua – arcilla, y actividad iónica del medio (polímeros y complejos que se puedan formar). Representan el 20% de la carga total de la lámina arcillosa. La arcilla que presenta este tipo de carga es principalmente la caolinita.

Estos mecanismos explican el intercambio iónico, que es el fundamento de la *CEC*, y se describen a continuación.

3.3.1 Sustituciones atómicas isomórficas dentro de la red del mineral de arcilla

Este mecanismo consiste en la sustitución de un ión por otro y ocurre dentro de la estructura laminar de la arcilla. Puede originarse durante el proceso de diagénesis cuando el ión “equivocado” se incorpora en los sitios de la estructura arcillosa. Se llama así porque la morfología del mineral no se altera.

Al sustituir un ión de valencia mayor por uno de menor valencia, por ejemplo Si^{4+} por Al^{3+} en las arcillas 1 : 1, se dejará un exceso de carga negativa dentro de la estructura de la red arcillosa. Esta carga estará fija dentro de la estructura y no será alterada por cambios en la composición de la solución. Sustituciones similares, tales como la de Al^{3+} por Fe^{2+} o Mg^{2+} en las arcillas 2 : 1, también dejarán un exceso de carga negativa dentro de la estructura.

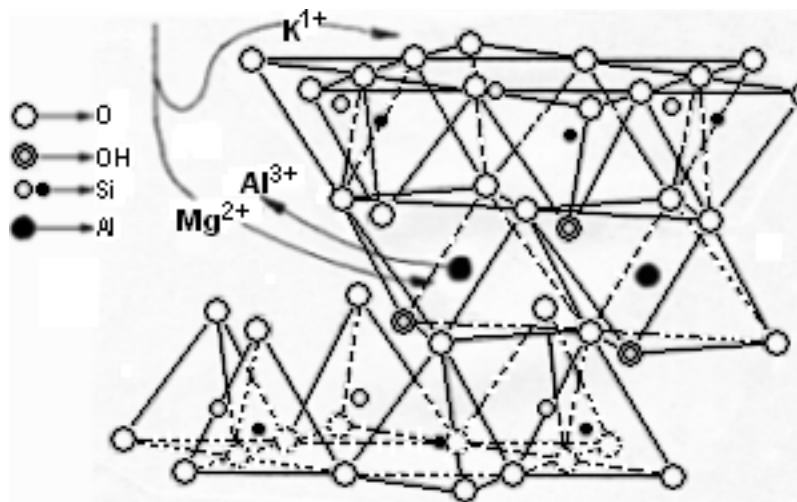


Figura 3.1: Mecanismo de sustituciones atómicas.

Como se observa en la Figura 3.1, el aluminio (Al^{3+}) abandona la estructura del mineral y al ser sustituido por un magnesio (Mg^{2+}) se crea un déficit de carga que atrae a un catión monovalente el cual queda en posición de cambio. Este mecanismo predomina en las illitas y montmorillonitas.

3.3.2 Mecanismo de uniones rotas

También se le conoce como mecanismo de “bordes rotos”, existencia de bordes, superficies descompensadas, o ruptura de la adhesión en los bordes de la estructura. Estos enlaces rotos o dislocaciones a lo largo de las caras de cristal generan cargas positivas. Los enlaces son saturados en los bordes y superficies externas.

La siguiente figura explica el mecanismo de uniones rotas. En la Figura 3.2a), las superficies de los minerales son áreas de desequilibrios eléctricos; es decir, un ión del interior del mineral se encuentra equilibrado, pero un ión del borde no lo estará al no estar completamente rodeado de iones del signo contrario. Por ejemplo, si fracturamos un mineral del tipo de la caolinita se creará un déficit en la superficie de la fractura. Este déficit atrae a iones para neutralizar y quedan en posición de cambio, como se muestra en la Figura 3.2b).

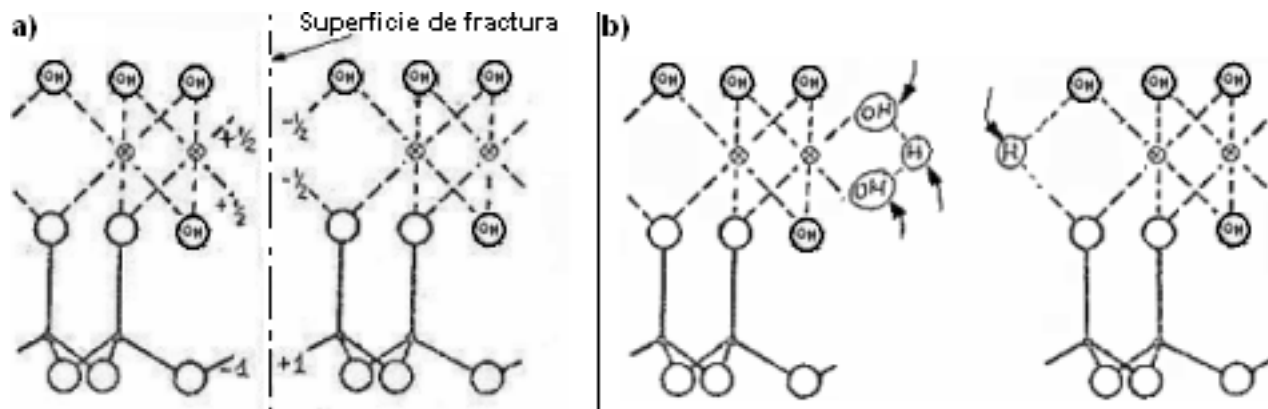


Figura 3.2: Mecanismo de uniones rotas: a) Antes de la fractura del mineral arcilloso; b) Después de la fractura del mineral.

El mecanismo de uniones rotas predomina en las cloritas y caolinitas. Se ha sugerido que las franjas rotas alrededor de los bordes de los cristales de caolinitas y cloritas dan lugar a las cargas negativas insatisfechas en estos dos tipos de minerales; estas cargas necesitan ser compensadas con cationes que experimentan sustitución limitada [5].

3.3.3 Disociación de los grupos hidróxilo de las capas basales

Este mecanismo se refiere a la disociación de los grupos hidróxilos (OH^-) accesibles de las arcillas; es decir, la disociación de los OH^- ocurre en las aristas y superficies externas de las arcillas. Este mecanismo es muy importante en las caolinitas, ya que en éstas la carga eléctrica se localiza únicamente en los bordes del cristal. La disociación de los OH^- de las láminas de

arcilla atrae moléculas de agua, formando una capa que atrae a los cationes, como el potasio en la Figura 3.3.

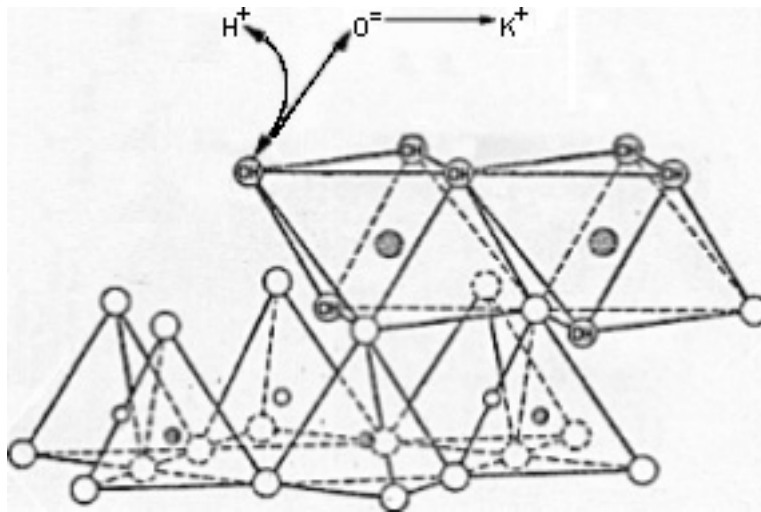


Figura 3.3: Mecanismo de disociación de los grupos OH^- .

3.4 Teorías del intercambio iónico

Definición 17 *Se define como intercambio iónico a los procesos dinámicos reversibles que se desarrollan en la superficie de las partículas de arcilla (fase sólida) por los cuales éstas adsorben iones del agua de formación (fase líquida) liberando al mismo tiempo otros iones en cantidades equivalentes, estableciéndose un equilibrio entre ambas fases.*

En los procesos del intercambio iónico se aceptan las siguientes generalizaciones [17]:

- Las partículas coloidales (como las arcillas) están cargadas negativamente;
- Estas partículas tienen una densidad de carga que multiplicada por la superficie específica es igual a la *CEC*;
- Los cationes intercambiables neutralizan la carga negativa, localizándose en la superficie o cerca de ella;
- Se considera que el proceso de intercambio iónico es estrictamente reversible.

Las causas que originan el intercambio iónico son los desequilibrios eléctricos de las partículas arcillosas; estos desequilibrios se explicaron anteriormente con los mecanismos de generación de cargas negativas y de intercambio iónico en las arcillas. Los mecanismos del intercambio iónico son las bases que dan lugar al desarrollo de diversas teorías que explican y

complementan el fenómeno de la *CEC*. Estas teorías son compatibles y simplemente se tratan de enfoques distintos [49]:

- Teoría de la red cristalina. Enfoque de iones débilmente retenidos,
- Teoría de la membrana semipermeable. Enfoque de diferentes concentraciones,
- Teoría de la doble capa eléctrica difusa. Enfoque de desequilibrios eléctricos.

3.4.1 Teoría de la red cristalina

Esta teoría considera a las partículas de los minerales de arcilla como sólidos iónicos, en los cuales hay cargas positivas y negativas, con interacciones de Coulomb entre iones y cristal. Los contraiones de los bordes de las arcillas están débilmente retenidos por lo que pueden abandonar la estructura y cambiarse con los cationes presentes en el agua salada de la formación. La facilidad con que se lleva a cabo el intercambio de iones depende de [31]:

- Concentración del ión a intercambiar,
- Naturaleza de las fuerzas originadas,
- Carga y tamaño relativo de los iones,
- Forma de acceso de los iones a la estructura.

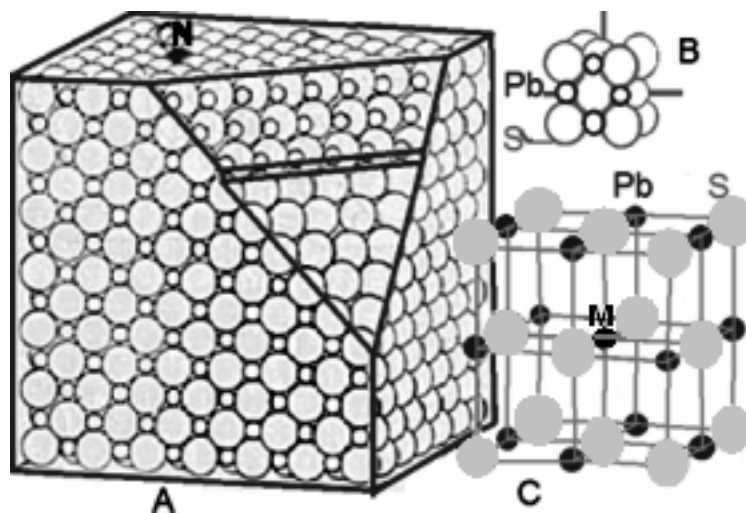


Figura 3.4: Teoría de la red cristalina.

La teoría de la red cristalina se explica con la Figura 3.4. En esta figura, la estructura de un mineral (*A*) está constituida por un empaquetamiento de átomos, iones o moléculas, con determinados modelos de repetición (*B* y *C*). Cualquier ión del interior de la estructura (ión *M*

de la Figura C) está completamente rodeado de iones de signo contrario con una determinada coordinación, de manera que su carga está compensada y el material es eléctricamente neutro.

Ahora bien, los iones situados en la superficie se encuentran desequilibrados eléctricamente al no estar rodeados por todos sus lados por otros iones (el ión N de la Figura A) se encuentra coordinado a iones por la parte inferior, pero carece de coordinación por su parte superior). Estos iones de la superficie se encontrarán más débilmente retenidos y pueden intercambiarse con los del electrolito^A.

3.4.2 Teoría de la membrana semipermeable

En esta teoría la interfase agua – arcilla actúa como una membrana semipermeable que deja pasar a los iones de la solución electrolítica y a los adsorbidos en la superficie de las partículas sólidas; pero no a los situados en el interior del mineral de arcilla. Ésto se puede observar en la Figura 3.5.

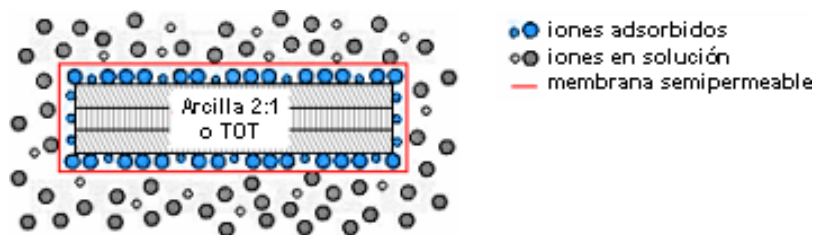


Figura 3.5: Teoría de la membrana semipermeable.

Esta membrana semipermeable separa dos soluciones electrolíticas de diferente concentración: el agua que pasa a través de una membrana semipermeable es de menor concentración que la que permanece en la lutita o arcilla. Como esta membrana está cargada eléctricamente los iones (cationes y aniones) se difunden a través de ella; los contraiones (cationes asociados a la superficie de la arcilla) se difunden a un ritmo más rápido que los coiones (los aniones de la solución). Las lutitas y arcillas son membranas semipermeables de tipo catiónico ya que permiten el paso de los cationes como el sodio (Na^+), pero no de aniones, tales como el cloro (Cl^-). Las arenas arcillosas se comportan como membranas de intercambio catiónico cuya eficiencia eléctrica aumenta con el contenido de arcillas. La eficiencia de membrana de estas arenas es función solamente del valor de la CEC volumétrica (Q_v) y las respectivas concentraciones de sal de las dos soluciones forman el contacto de líquido en

^ABerry y Mason, 1966. Mineralogía. Ed. Aguilar. Citado por [49].

la arena. El concepto de la membrana semipermeable da lugar a la definición del potencial de membrana:

Definición 18 *El potencial de membrana, E_p , es la fuerza electromagnética (o la diferencia en el potencial eléctrico que influye en el movimiento de iones) generada a través de una membrana selectiva de iones (la membrana semipermeable) cuando dos soluciones electrolíticas (de un lado y otro de la membrana) de diferentes salinidades entran en contacto debido generalmente a las movilidades de los diferentes cationes y aniones [41].*

Las movilidades de estas especies generalmente dependen de la concentración del electrolito y pueden ser influenciadas por la naturaleza de las membranas, como es el caso de las lutitas y arenas arcillosas (o calizas arcillosas). Se considera que las especies móviles se dividen en dos partes: una parte consiste en contraiones, y la otra – llamada fase aparente – contiene todas las otras especies móviles; es decir agua, iones cloruro y aquellos iones sodio que no son contraiones. El transporte relativo de los cationes y aniones cambia solamente debido a la presencia de contraiones al agua de poro; la cantidad de esos contraiones, que compensa la carga de las paredes, es idéntica a Q_v [41].

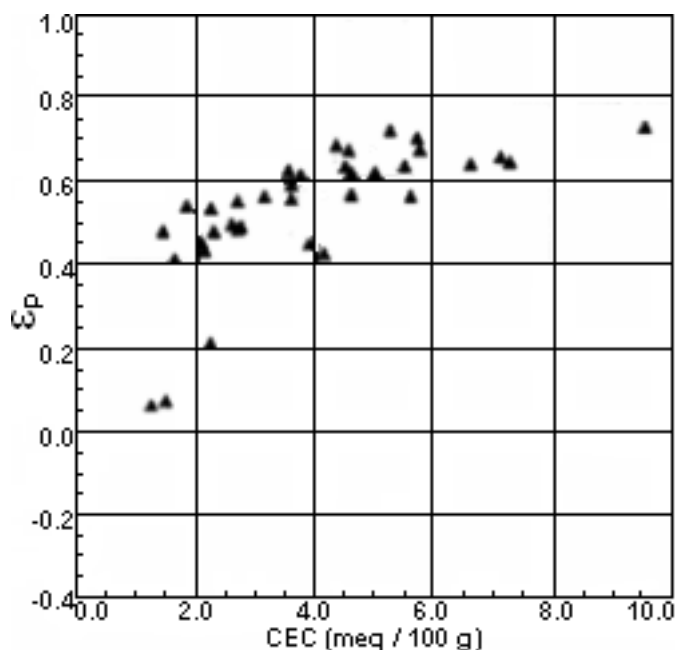


Figura 3.6: Relación del potencial de membrana vs CEC .

Smits obtuvo una relación entre Q_v (CEC) y el potencial de membrana medido a través de las arenas arcillosas. En la Figura 3.6 se muestra una gráfica de los potenciales de membrana contra la CEC determinada en muestras desagregadas; en ella se observa que los valores de E_p se estabilizan cuando la CEC aumenta [23, 41].

Cuando la ecuación de Waxman – Smits se utiliza en lutitas o en otras zonas con altos valores de Q_v , a veces se calculan saturaciones de agua mayores de 100%. Este es el resultado de una sobrecompensación para el exceso de conductividad de los contraiones de arcilla. Puesto que los valores de potencial de membrana E_p se estabilizan después de un punto, este error no se observa en la interpretación de los registros [23].

El comportamiento del potencial de la arena arcillosa puede aproximarse al comportamiento del potencial de la lutita para soluciones de altas resistividades [22].

3.4.3 Teoría de la doble capa eléctrica

Cuando la arcilla se encuentra en contacto con el agua de formación, su carga negativa atrae un exceso de cationes, normalmente Na^+ junto con sus moléculas de agua de hidratación, en una región cercana a la interfase. Esos cationes de Na^+ provenientes de la salmuera pueden intercambiarse con los contraiones de la superficie de la arcilla, y originar una doble capa de cargas eléctricas alrededor de la partícula de arcilla, en el sistema agua – arcilla; lo que contribuye a la conductividad de la formación.

Los O^{2-} y los OH^- de las láminas de arcilla atraen moléculas de agua y forman una capa que atrae los cationes, los cuales a su vez atraen mas aniones pero mas débilmente enlazados [54]. Cada tipo de catión intercambiable se puede encontrar estrechamente ligado a la superficie arcillosa, o disociado de la misma como parte de los cationes presentes en el agua de formación. Debido a la carga netamente negativa de la superficie arcillosa, la concentración de estos cationes (contraiones) es mayor cerca de la superficie y disminuye exponencialmente en la mayor parte de la solución, en la zona libre del efecto de la interfase agua – arcilla; mientras tanto la concentración de aniones (coiones) es cercana a cero en la proximidad de la superficie arcillosa y aumenta gradualmente hasta equilibrarse con la concentración de los aniones en la solución libre. Lo anterior nos lleva a la definición de la doble capa eléctrica en las arcillas.

Definición 19 *La doble capa eléctrica es una región que existe entre una partícula de arcilla y el agua de formación, y tiene una distribución particular de iones: la concentración de los contraiones es mayor cerca de la superficie arcillosa y disminuye hasta equilibrarse con la concentración de los cationes en el agua libre del efecto de la interfase agua – arcilla.*

La doble capa eléctrica se origina entre el desbalance negativo de la superficie arcillosa y los cationes de agua que rodean el cristal de la arcilla. Los contraiones balancean la carga

negativa de la arcilla por lo que su concentración es mayor cerca de la interfase, presentando una densidad de carga que va de mayor desde la superficie arcillosa hasta menor en la solución libre en equilibrio. Esta doble capa eléctrica se extiende por todo el volumen y entre las capas que constituyen el mineral arcilloso.

La superficie negativa de la arcilla aloja a los contraiones adsorbidos, creando sitios de intercambio, con lo que la arcilla poseerá cierto valor de *CEC* que varía según el *pH* del agua de formación y el potencial eléctrico de los aniones en la solución^B. Entre más sitios de intercambio tenga la arcilla su valor de *CEC* será mayor y como se requieren más contraiones para balancear la carga negativa en esos sitios, entonces la doble capa eléctrica estará presente en todos los lugares (superficies externas e internas) donde la arcilla presente el fenómeno de la *CEC*. Además de la presencia de los sitios de intercambio en las arcillas, los factores que condicionan la presencia de la doble capa son la polaridad de las moléculas de agua, los mecanismos que generan las cargas negativas en las arcillas y la concentración de iones de la suspensión agua – arcilla.

La doble capa eléctrica también puede considerarse como una diferencia de potencial entre dos fases de diferente constitución química, una fase sólida y una fase líquida, que además va acompañada de una separación de carga, una cara de la interfase se carga positivamente y la otra negativamente. La teoría admite que carga del sólido es fija y que éste se mantiene en contacto con un electrolito de signo contrario. Los iones que están muy cerca del sólido son inmóviles y a medida que están más alejados tienen mayor movilidad que se aproxima a la de los iones en la solución libre de la influencia de la interfase sólido – líquido.

De esta manera se forman dos capas: una capa fija y una difusa. La **capa fija** es una capa eléctrica rígida en la fase sólida, es adyacente a la superficie del mineral y está constituida por los iones adsorbidos de la solución en contacto; también se incluyen en esta capa algunos iones de signo contrario, compensadores. La **capa difusa** tiene una carga distinta a la de la capa fija porque en ella existen mayor número de cargas de signo opuesto. En la Figura 3.7 se muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide (arcilla), y la distribución iónica en la doble capa eléctrica.

Entre la arcilla y el agua salada del yacimiento existe una diferencia de potencial que atrae a los iones del agua creando entonces una doble capa eléctrica constituida por los iones

^BSposito (1984), citado por [35].

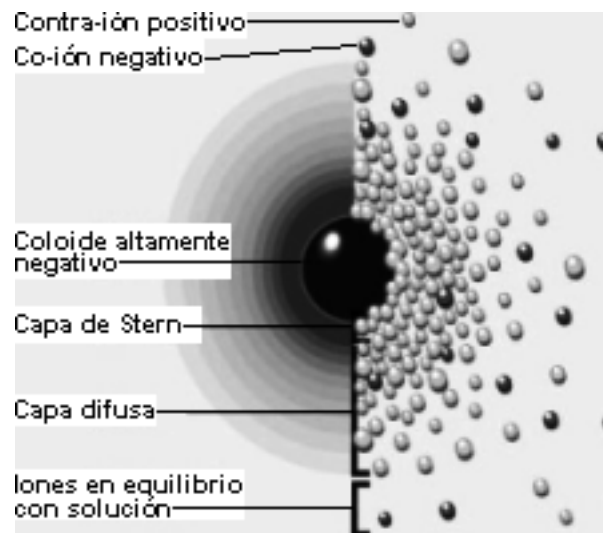


Figura 3.7: Esquema de la doble capa de acuerdo con el cambio en la densidad de carga (izquierda) y con la distribución de cationes y aniones (derecha).

de la arcilla – capa fija – y los atraídos de la solución acuosa – capa difusa. En este sistema, la cara cargada negativamente es la superficie de la arcilla y la cara cargada positivamente es la constituida por los cationes intercambiables y los cationes del agua salada. Como ya lo habíamos mencionado, los iones que adsorben las partículas de arcilla cuando están en contacto con una salmuera de $NaCl$ serán los iones Na principalmente; algunos iones positivos de Na son retenidos en la capa fija, pero la carga neta de esta capa será negativa. La representación esquemática de la doble capa en una partícula de arcilla la podemos observar en la Figura 3.8.



Figura 3.8: Representación esquemática de la doble capa en un sistema arcilla – agua salada.

La distribución de iones en la doble capa origina potenciales eléctricos relativos a la solución, como se muestra en la Figura 3.9. La diferencia de potencial generada entre la superficie de la arcilla y la capa fija se conoce como **potencial del líquido**; la diferencia de

potencial que se genera entre la capa fija y la solución libre a través de la capa difusa se conoce como **potencial zeta**; mientras que el potencial total existente entre el sólido y la solución libre se conoce como **potencial electroquímico** – o **potencial de Nerst** en la Figura 3.9. El potencial zeta tiene un valor máximo en la superficie de la arcilla y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa, en la solución libre.

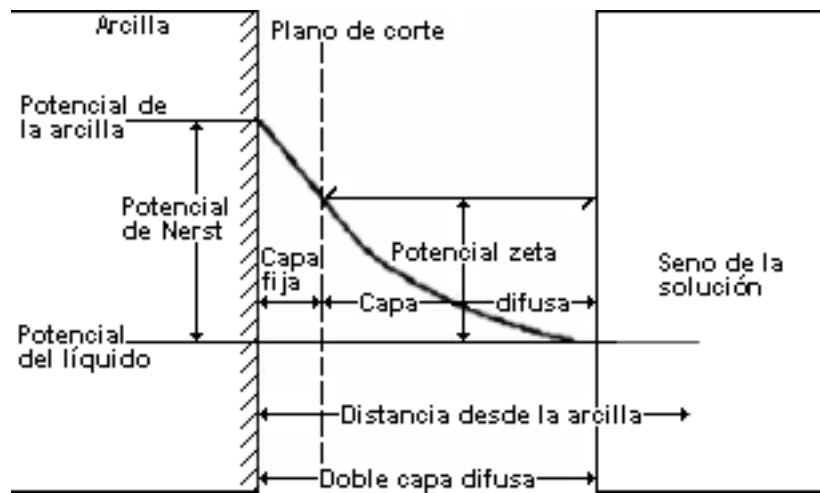


Figura 3.9: Potenciales debidos a la doble capa eléctrica.

Para un sistema arcilla – agua salada (sólido y solución electrolítica) son posibles diferentes modelos que representan a la teoría de la doble capa eléctrica en las arcillas; éstos son los modelos de *Helmholtz*, *Gouy* y *Stern*. En la Figura 3.10 podemos observar la distribución iónica en esos tres modelos, mientras que en la Figura 3.11 podemos observar la variación de potencial en dichos modelos, y en un sistema arcilla – agua pura.



Figura 3.10: Modelos esquemáticos que representan la teoría de la doble capa eléctrica según: a) Helmholtz, b) Gouy y c) Stern.

Modelo de Helmholtz

Las arcillas tienen propiedades coloidales debido a su tamaño de grano, una de esas propiedades es que las partículas coloidales se mueven dentro de un campo eléctrico; para explicar este efecto Helmholtz introdujo el concepto de una doble capa eléctrica en la superficie de la arcilla cuando está rodeada de un fluido. Según este modelo, los iones Na^+ y las moléculas H_2O están cercanos a la superficie de la arcilla, en la cual hay una capa de agua adsorbida y luego Na^+ para compensar la carga [2].

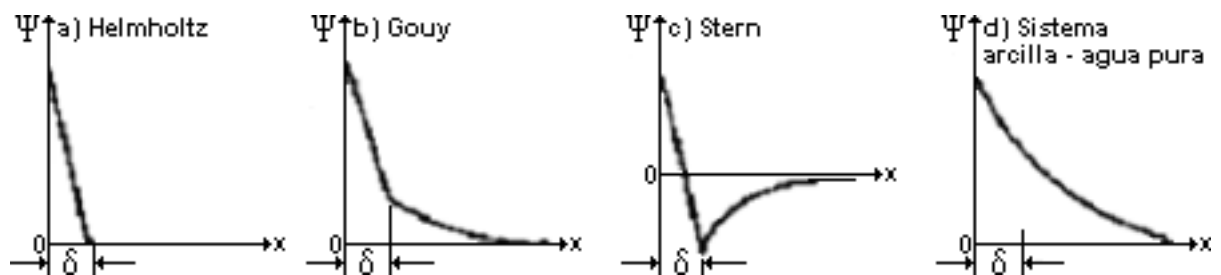


Figura 3.11: Variación de potencial en diferentes modelos de doble capa eléctrica.

La doble capa eléctrica, como la define Helmholtz, es el sistema compuesto por la arcilla con desbalance eléctrico en su estructura (carga negativa), y una nube de cargas positivas provistas por los cationes disueltos en el agua que rodea a la arcilla [53]. Esto lo podemos observar en la Figura 3.10a). La combinación de cargas nos lleva a una partícula de arcilla eléctricamente neutra pero con la capa de cationes capaz de migrar en el agua por difusión debida al flujo de la misma dentro del sistema poroso [53].

Los contraiones del agua de formación son fuertemente atraídos hacia la superficie descompensada de las partículas de arcilla; cuando se adsorbe una cantidad suficiente de estos contraiones para neutralizar la carga negativa de la superficie, la carga positiva queda totalmente localizada en un plano a pequeña distancia (δ en la Figura 3.11a)) respecto de la superficie sólida. Por lo tanto el sistema de cargas en el modelo de Helmholtz origina una doble capa rígida o fija: una capa negativa adyacente a la superficie arcillosa y otra capa positiva localizada en un plano paralelo a la superficie arcillosa. A esta doble capa fija se le llama doble capa de Helmholtz.

Modelo de Gouy

La doble capa eléctrica, según el modelo de Gouy, consiste en la carga negativa de la partícula de arcilla (capa fija) y una cantidad equivalente de contraiones acumulados en la salmuera cercana

a la superficie de la partícula (capa difusa). La parte difusa de la doble capa se denomina capa de Gouy. Los contraiones (cationes del agua salada) son atraídos electrostáticamente por la superficie negativamente cargada de las partículas arcillosas; sin embargo, al mismo tiempo estos cationes tienden a difundirse una cierta distancia desde la superficie del sólido hacia el volumen de la solución, lejos de la superficie, donde su concentración es más baja. Gouy fue el primero en reconocer esta difusión característica de los contraiones [5]. Este sistema hace que se forme una nube de cargas, donde los iones son más fuertemente retenidos conforme están más próximos a las partículas arcillosas.

En la capa difusa de Gouy hay tanto cationes como aniones, pero la concentración de cationes excede por mucho a la concentración de los aniones y decrece a medida que se aleja de la superficie arcillosa; esto quiere decir que a través de la capa difusa de Gouy la concentración de cationes se aproxima gradualmente a la concentración de la salmuera libre. La distribución de iones resultantes se muestra esquemáticamente en la Figura 3.10b).

En la Figura 3.11b), la capa fija de carga positiva a la distancia δ , no equilibra lo suficiente la carga negativa del sólido, ocasionando una distribución difusa del resto de la carga positiva. Esto quiere decir que sólo hay una leve adsorción específica de iones positivos, por lo que sólo algunos de ellos estarían localizados dentro de la distancia δ (aproximadamente igual al diámetro molecular). Como consecuencia existe un gradiente de concentración de iones desde la superficie del sólido hacia la solución de mayor a menor, respectivamente.

Modelo de Stern

En este modelo los cationes del agua de formación son atraídos hacia la superficie cargada negativamente de la arcilla, lo que hace que formen una capa rígida alrededor de la superficie arcillosa; esta capa de contraiones es conocida como la capa de Stern. La capa de Stern no tiene coiones ya que éstos son excluidos de la región cercana a la superficie, como resultado de la repulsión electrostática. Otros cationes adicionales son todavía atraídos por la arcilla negativa, pero éstos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros cationes que intentan acercarse a la superficie arcillosa; este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contraiones.

Los contraiones tienen una alta concentración cerca de la superficie arcillosa, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración

de los contraiones en el seno de la solución. Los contraiones inmediatamente próximos a la superficie descompensada de las partículas arcillosas son fuertemente retenidos formando la capa rígida, mientras que los más alejados quedan menos retenidos formando la capa difusa, tal como se observa en la Figura 3.10c). Los contraiones de la capa de Stern (capa rígida o fija) y los de la capa difusa son los que juntos llamaremos la doble capa en el modelo de Stern.

En el modelo de Stern, la capa fija puede contener más carga positiva de la necesaria para balancear la carga negativa de la arcilla; lo cual quiere decir que los cationes han sido adsorbidos fuertemente, ocasionando un aumento considerable en la cantidad de cationes localizados dentro de la distancia δ en la Figura 3.11c). En este caso la capa difusa estará cargada negativamente, ya que la mayor parte de los iones positivos se encontrarán en la capa fija.

En general, la doble capa eléctrica está constituida por una capa fija de contraiones que compensa la superficie negativa de la arcilla y por una capa difusa donde están los coiones y los contraiones no adsorbidos en la capa fija. Debido a la gran densidad de carga superficial sobre las plaquetas de arcilla, una fracción de los contraiones más grande de lo normal se encuentra cerca de la superficie, en la capa rígida, y sólo una pequeña fracción está en la capa difusa.

La combinación de capas fija y difusa puede ser completamente difusa (una capa pura de Gouy) cuando los contraiones no son adsorbidos específicamente en la superficie negativa de la arcilla. La capa difusa se hace cada vez más débil cuando el seno de la solución es agua pura, como podemos observar en la Figura 3.11d); esto quiere decir que el espesor de la doble capa depende de la salinidad y de la concentración de los iones en el agua de formación. Cualquier combinación de capas fija y difusa se denomina doble capa de Stern. El potencial donde se unen la capa difusa y la capa de Stern es conocido como el potencial zeta [59].

3.5 Espesor de la doble capa eléctrica en el medio poroso

Lo más importante de las teorías que existen para explicar la *CEC*, es que nos permiten comprender muchas de las interacciones que se presentan con las arcillas constituyentes de la formación. El espesor de la doble capa tiene una gran influencia en el espacio poroso de las formaciones arcillosas. En la Figura 3.12 se representa el medio poroso formado por la arcilla y la doble capa eléctrica generada en sus poros; como podemos observar, la doble capa puede influir en una parte del poro, cuando éste es relativamente grande, o en todo el poro cuando

este espacio es pequeño.

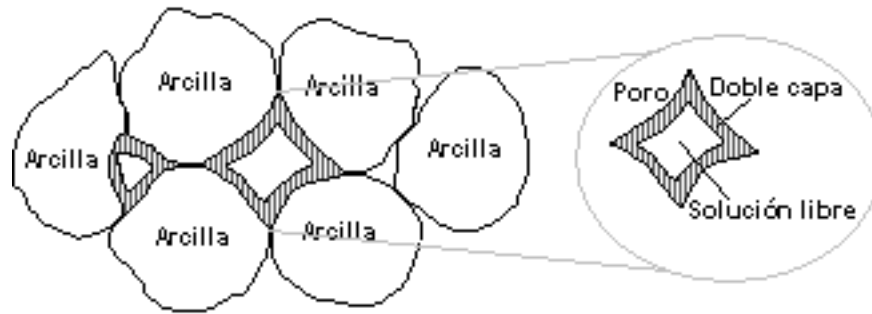


Figura 3.12: Representación de la doble capa en un medio poroso.

Como ya sabemos, la doble capa tiene una distribución particular de iones y por lo tanto presenta una concentración iónica mayor que la del agua salada en equilibrio lejos del contacto agua – arcilla. La Figura 3.13 muestra cualitativamente la variación de concentración iónica (n_{C+} , concentración de cationes; n_{A-} , concentración de aniones) que se presenta en diferentes tamaños de poro, considerando el espesor constante de la doble capa. En esa figura la distancia se toma a partir del contacto capa fija – capa difusa.

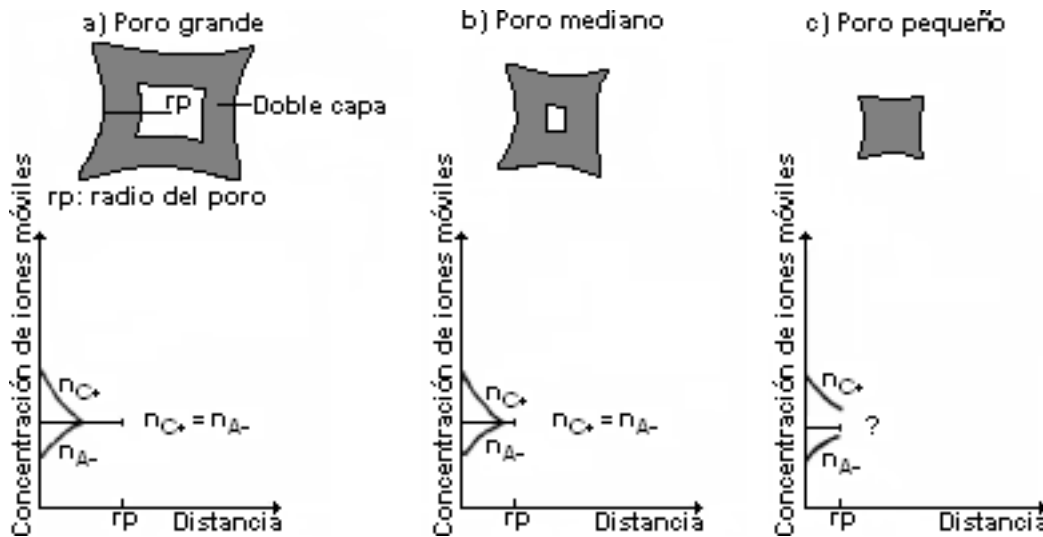


Figura 3.13: Variación de la concentración iónica para tres poros de distintos tamaños, con espesor de la doble capa constante.

El cloruro de sodio, $NaCl$, está presente en la mayoría de las aguas de formación de los yacimientos petroleros. La Figura 3.14 muestra las concentraciones iónicas de la capa difusa de Gouy para un sistema arcilla – solución de $NaCl$. En esta figura, las líneas continuas y punteadas representan las distribuciones locales de los iones de Na^+ y Cl^- , respectivamente, a una distancia x de la superficie de la arcilla; x_d representa el espesor de la capa difusa de Gouy, el cual se relaciona con la salinidad del agua de formación a 25 °C, tal como se observa en la

ecuación (3.3) y en la Figura 3.14. Esto quiere decir que el espesor de la capa difusa de Gouy aumenta a medida que disminuye la concentración salina del agua de formación [5, 39].

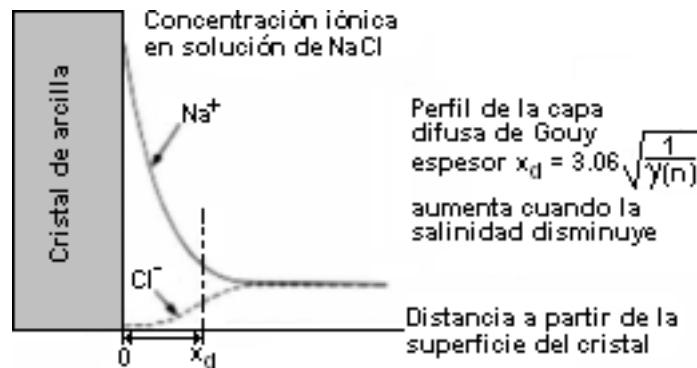


Figura 3.14: Esquema de concentraciones iónicas de la capa difusa según Gouy.

$$x_d = 3 \cdot \gamma(n)^{-1/2} \tag{3.3}$$

x_d : espesor de la capa difusa, Å,

$\gamma(n)$: concentración de sal (salinidad) del agua de formación, mol/L.

Sin embargo, los iones sodio, o en general los cationes de intercambio, están excluidos de la superficie arcillosa ya que ellos no son cargas puntuales, no se mueven libremente por sí mismos en la solución, y debido también a las propiedades dieléctricas del agua. Debido a esto, algunos de esos cationes se encuentran retenidos en un plano positivo paralelo a la superficie arcillosa, llamado plano exterior de Helmholtz (*OHP*). En la Figura 3.15, x_H es la distancia que separa la superficie arcillosa del *OHP*; esa distancia está determinada por la cantidad de agua adsorbida sobre la superficie de la arcilla y por la hidratación de agua alrededor de cada catión; dando un valor de x_H de 0.618 nm [5].

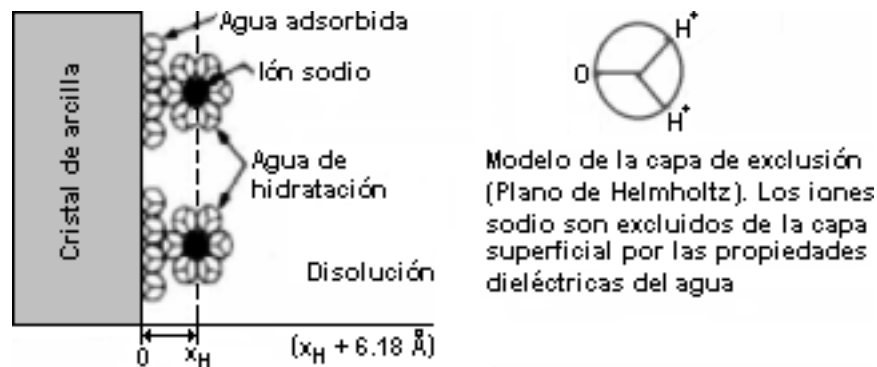


Figura 3.15: Esquema del *OHP* en el cual se representa la forma en que el agua impregna a la superficie de la arcilla.

Las teorías anteriores (la de la capa difusa de Gouy y la del *OHP*) implican que los

aniones se excluyen de la doble capa eléctrica que rodea a la partícula arcillosa. El espesor de la doble capa eléctrica está condicionado por la salinidad del agua de formación debajo de un cierto límite (ver Figura 3.14 y Figura 3.15), además de la temperatura [39].

Cuando la salinidad del agua es más grande que un valor crítico, $\gamma_c(n)$, la doble capa eléctrica está limitada por el *OHP*, y su espesor es por lo tanto x_H . Cuando la salinidad del agua es menor que $\gamma_c(n)$, el espesor de la doble capa eléctrica^C se vuelve dependiente de la salinidad y es igual a x_d .

En general, en aguas saladas la doble capa eléctrica difusa se encuentra contraída debido al aumento en la salinidad del agua; mientras que en aguas dulces se encuentra expandida, por la disminución en la salinidad del agua de formación.

3.6 Agua ligada a la arcilla

La teoría de la doble capa eléctrica difusa predice una propiedad de la arcilla muy importante: existe una capa de agua inmóvil que rodea a la arcilla (Figura 3.14 y Figura 3.15). Las fuerzas de atadura son tan grandes que el agua no puede reducirse por las presiones tan altas, lo cual origina que la migración de aceite hacia la arena arcillosa no desplace a esta agua [2].

Cuando las partículas de arcilla están inmersas en agua, las fuerzas de Coulomb que sostienen a los cationes de la superficie se reducen debido a las propiedades dieléctricas del agua, como lo muestra la Figura 3.16. Esto hace que los contraiones abandonen la superficie de arcilla, formando la doble capa eléctrica difusa, y se muevan relativamente libres en una capa de agua cercana a la superficie de la arcilla. El equilibrio eléctrico debe mantenerse de manera que los contraiones permanezcan cercanos a la zona de contacto entre el agua y la arcilla [2, 39]. De lo anterior podemos derivar la definición del agua ligada a la arcilla:

Definición 20 *El agua ligada a la arcilla, o agua libre de aniones, es el agua inmóvil que rodea a la partícula arcillosa (incluyendo los espacios interlaminares), se encuentra dentro de la doble capa eléctrica y consiste en contraiones de arcilla y en agua asociada por hidratación.*

En términos de interés para el análisis de registros geofísicos, el agua ligada a la arcilla es la diferencia entre la porosidad total de la formación y la porosidad efectiva de la misma;

^CAlgunos autores manejan a la doble capa como “zona de exclusión de sal” o “capa de exclusión de los contraiones” [5, 39].

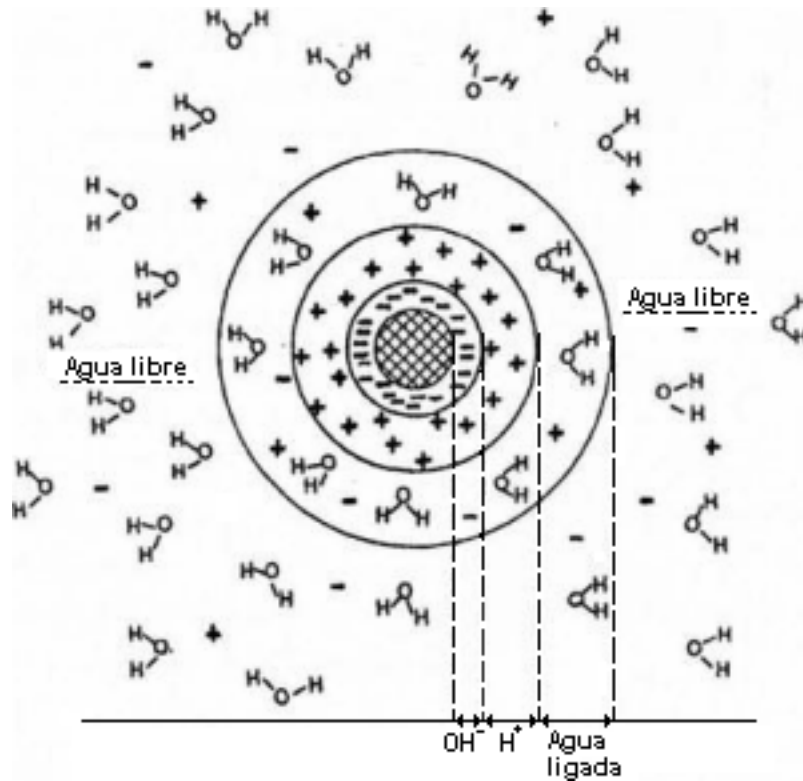


Figura 3.16: Esquema de la doble capa debida a la disociación del agua y la consecuente formación del agua ligada a la arcilla.

es decir, ocupa un volumen de poro – que no puede ser desplazado por hidrocarburos – por lo cual su presencia disminuye la porosidad efectiva de la formación arcillosa y reduce el flujo de fluidos a través de los canales de los poros. Además, el agua ligada a la arcilla no fluye bajo las condiciones normales del yacimiento, ni en la producción primaria o secundaria; a menos que la mojabilidad de la roca sea alterada [51].

El volumen del agua ligada a la arcilla se determina con su espesor y su área; esta última es proporcional a la concentración de cationes por unidad de volumen poroso, es decir Q_v . En aguas con alta salinidad, la capa de agua ligada está a su máxima concentración y su espesor es constante; mientras que en aguas de baja salinidad (aproximadamente 20000 ppm de $NaCl$), la capa difusa se expande.

La cantidad de arcilla y el agua ligada a la arcilla se han medido en núcleos de arena arcillosa [2], dando los siguientes resultados en gramos de agua por meq de cationes intercambiables (g/meq):

$$W = 0.22 + \frac{0.084}{\gamma(n)^{1/2}} \quad (3.4)$$

- W : cantidad de agua ligada o agua libre de aniones,
 $\gamma(n)$: salinidad $NaCl$ en un agua en equilibrio, mol/L .

Considerando que la densidad del agua ligada a la arcilla es de $1 g/cm^3$, la ecuación (3.4) representa el volumen de agua impregnada en cm^3/meq [2]. Al dividir W entre el área superficial de la arcilla, $450 \times 10 cm^2/meq$, obtenemos un espesor de la capa de agua impregnada de $4.9 + 1.9\gamma(n)^{1/2} \text{ \AA}$.

Para una formación de arena arcillosa que tiene una CEC por unidad de volumen de fluido en el poro (Q_v , meq/mL o meq/cm^3), la fracción del espacio en el poro agua, S_b , que está impregnada en la arcilla y que es libre de aniones es [2]:

$$S_b = W \cdot Q_v \quad (3.5)$$

- S_b : espacio poroso impregnado de agua, % o *frac*,
 W : volumen de agua impregnada, cm^3/meq ,
 Q_v : CEC por unidad de volumen de poro, meq/cm^3 .

El rango de los valores de Q_v de una arena arcillosa productora es menor de $1.0 meq/cm^3$, W es de $0.3 cm^3/meq$, lo que significa que alrededor del 30% del poro puede ser de agua impregnada. Arenas arcillosas con valores de Q_v mayores de 1.0 son poco productoras [2]. La montmorillonita es la que tiene más agua ligada ya que ella tiene mayor cantidad de sitios de cationes intercambiables – los sitios externos y los sitios interlaminares (ver Figura 1.10) – es decir, tiene mayor CEC (Q_v). Por otro lado, la illita no contiene o contiene muy poca agua ligada debido a su poca afinidad por el agua. La cantidad de agua ligada varía de acuerdo con el tipo de arcilla y es mayor para las arcillas más finas (con mayores áreas superficiales) como la montmorillonita y menor para las arcillas más gruesas como la caolinita.

En una formación de arena arcillosa saturada con agua e hidrocarburos se tendrán dos tipos de agua: la impregnada (ligada) en la arcilla y la libre que queda en el poro. Esta última realmente no está libre, ya que incluye al agua irreductible (debida a la mojabilidad y a la capilaridad) asociada con los granos de arena, pero es equivalente al agua en una arena limpia [2]. Como lo muestra la Figura 3.17, los fluidos producibles incluyen agua libre (azul claro) e hidrocarburos (verde) en los poros más grandes. El agua ligada por capilaridad (azul oscuro) es retenida contra los granos de arena por la tensión superficial y no puede ser producida. Como ya vimos, el agua ligada a la arcilla (negro) tampoco puede ser producida [51].

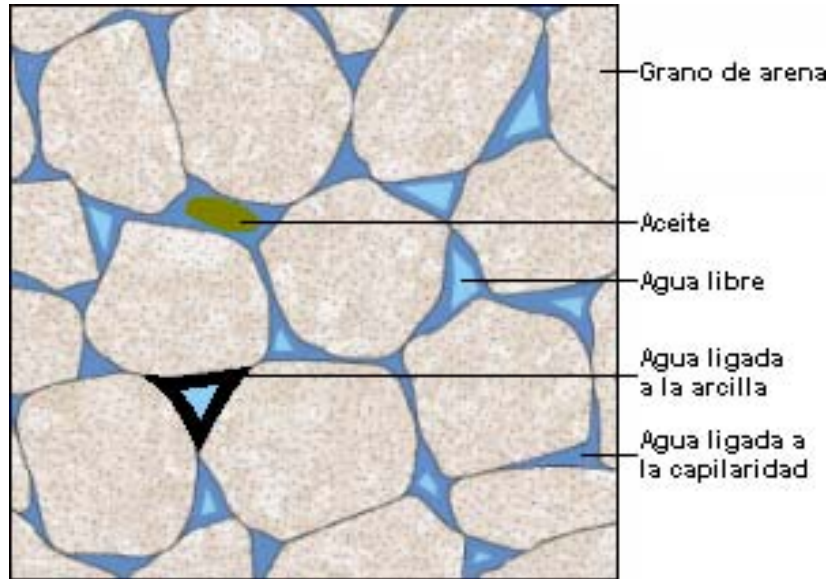


Figura 3.17: Diferentes tipos de fluidos en un yacimiento arenoso – arcilloso.

3.7 Conductividad en arenas arcillosas

Las arcillas afectan la radiactividad, la resistividad y la densidad de la roca del yacimiento, por lo que las arenas arcillosas muestran un comportamiento eléctrico diferente al de las arenas limpias. En una formación limpia la matriz de la roca es un aislante eléctrico, así que la habilidad de la formación para conducir la corriente se debe solamente a la conductividad de los electrolitos (agua de formación) en los poros. En cambio, en una formación arcillosa la lutita constituye una parte de la matriz de la roca capaz de conducir la corriente, e influye en la conductividad total de la formación. Por lo tanto una formación porosa, permeable y con fluidos podrá tener alguno de estos dos modelos de conducción eléctrica: el modelo de formación limpia, o el modelo de formación arcillosa.

En el **modelo de formación limpia**, el agua de formación, como ya lo mencionamos, es el único conductor de la electricidad en ese medio y no se presenta actividad electroquímica considerable entre la superficie de la roca y el agua. Esto quiere decir que la conductividad en una arenisca limpia está en función de la conductividad del agua que la satura C_w , esto es $C_o = f(C_w)$, y las ecuaciones de Archie (1.19), (1.20) y (1.21) son adecuadas para aplicarse en este modelo.

En el **modelo de formación arcillosa**, los conductores de la corriente eléctrica son el agua salada de la formación y la arcilla hidratada. La arcilla en estado seco no conduce

la electricidad, pero en el yacimiento inevitablemente actuará la propiedad de la arcilla de retener agua en su superficie, lo cual hará que ésta interactúe con el agua, tenga un valor de *CEC* y contribuya entonces a la conductividad de la formación. Por lo tanto, en el modelo de formación arcillosa las ecuaciones de Archie ya no son aplicables. En formaciones arcillosas la conductividad eléctrica se ve aumentada por el exceso de contraiones que migran de un sitio a otro balanceando el exceso de carga negativa que tiene la superficie de arcilla, cuando se impone un campo eléctrico generado por la presencia de dicha carga. Como recordaremos, este exceso de carga negativa se conoce como *CEC* (Q_v), y es necesario para mantener la electroneutralidad total en formaciones arcillosas [23], como lo indica la ecuación (3.6):

$$(n_{C+}) + (n_{A-}) + Q_v = 0 \quad (3.6)$$

n_{C+} : concentración local del catión, predominantemente Na^+ ,

n_{A-} : concentración local del anión, predominantemente Cl^- ,

Q_v : CEC por unidad de volumen de poros.

Como la *CEC* es proporcional al área superficial de la arcilla, entonces la *CEC* también es proporcional al volumen de agua ligada a la arcilla. Esta agua ligada tiene un valor de conductividad el cual se debe a la contribución de los cationes en esa agua y a la conductividad eléctrica de los mismos; como la cantidad de cationes de agua ligada indica un valor proporcional de *CEC*, podemos inferir que a mayor *CEC* se tendrá una mayor conductividad eléctrica del agua ligada, y esta conductividad formará parte de la conductividad total en formaciones arcillosas. Debido a que los minerales de arcilla tienen áreas superficiales muy grandes – relativamente en comparación con las de los granos de arenas – la capa de agua ligada a la arcilla es muy importante ya que su presencia indica una conductividad de la superficie arcillosa que puede ser muy significativa, sobre todo porque su volumen es muy significativo en comparación con el volumen poroso total de la roca. Sin embargo, esto solamente ocurre en presencia de un electrolito porque, como ya lo mencionamos, la conductividad de una arcilla o arena arcillosa seca es insignificante [5, 39]. Por otro lado, la presencia de una gran cantidad de material arcilloso en una arena puede tener un efecto tan predominante que la resistividad de la arena no cambiará mucho, si los poros están totalmente saturados con agua congénita, o contienen una alta saturación de hidrocarburos.

La concentración de iones en la solución adyacente a la superficie cargada de la arcilla en una arena arcillosa se ilustra en la Figura 3.18. Esta figura muestra que casi todos los

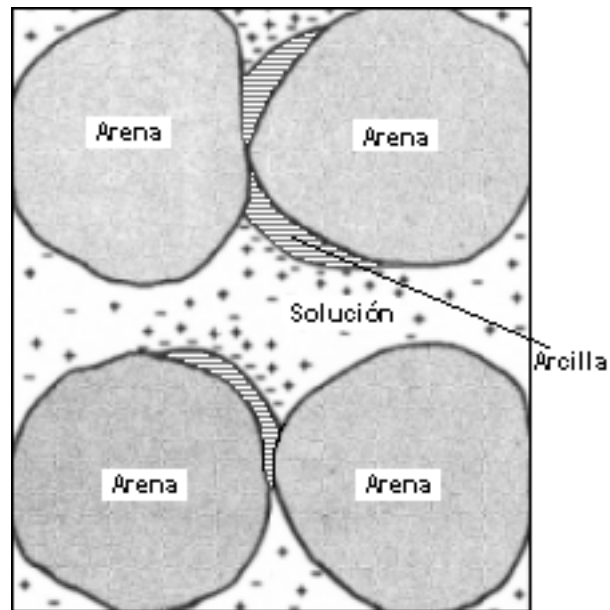


Figura 3.18: Esquema de la distribución de carga en una arena arcillosa.

iones fijos son negativos y residen sobre la superficie de la arcilla; mientras que los cationes (cationes) están todavía libres para moverse cuando están sometidos a un campo eléctrico. Esa alta concentración de cationes móviles cercanos a la superficie arcillosa resulta en un exceso de conductividad, la cual es llamada conductividad de la superficie, conductividad de la doble capa o conductividad de la arcilla. Consecuentemente en cada poro en particular, la superficie de la arcilla y el fluido de poro pueden ser considerados conductores paralelos [5], como se indica en la ecuación (3.7):

$$C_o = C_{cl} + C_w \quad (3.7)$$

C_o : conductividad del poro lleno de fluido conductor o sección de un poro,

C_{cl} : exceso de conductividad debida a la arcilla o doble capa,

C_w : conductividad del electrolito en el poro.

Cuando C_o se grafica como una función de C_w , se encuentra que solo al principio aumenta no linealmente, convexa hacia arriba y luego se vuelve una función lineal de C_w , tal como lo muestra la Figura 1.13. La conductividad solamente aumenta linealmente en soluciones de *NaCl* y *KCl*, en soluciones de otras sales decae a partir de 50000 ppm.

El incremento pronunciado en la conductividad con el incremento en la salinidad del electrolito en el rango de valores menores de C_w es atribuido a un incremento en la movilidad del catión de intercambio. La conductividad debida al intercambio de cationes puede proceder por la migración de cationes en el campo eléctrico de un sitio de intercambio fijado en las partículas

de arcilla a otro, de las uniones de las láminas de arcilla a otros sitios de intercambio en otras uniones y a través del electrolito libre [46].

Un incremento en el contenido de arcilla y los sitios de intercambio disponibles con poco o sin electrolito libre presente puede resultar en un aumento de la movilidad de los cationes de intercambio. Además, si existen mayores concentraciones de las soluciones salinas en los poros, debería existir una trayectoria más fácil a través de la solución, de nuevo acompañada por un significativo incremento en la movilidad de los cationes de intercambio. En algunas concentraciones relativamente altas de la solución de electrolito en equilibrio, un mayor incremento en la concentración debería hacer poca diferencia en la movilidad del intercambio de iones, es decir, esta movilidad debería alcanzar entonces un valor máximo y constante. A altas concentraciones del electrolito, la conductividad de la arena aumentará linealmente con el incremento en la conductividad de la solución [46].

Bajo una conductividad de agua crítica C_c el exceso de conductividad comienza a decrecer con el decremento de la salinidad, dando como resultado la curvatura mostrada en la Figura 1.13. La conductividad crítica [5], a la cual la curva se sale de la línea recta, corresponde a la salinidad crítica $\gamma_c(n)$.

La expansión de la doble capa eléctrica más allá del *OHP* cuando la salinidad del agua es menor que $\gamma_c(n)$, puede explicar la salida de la curva de C_o de la línea recta en la Figura 1.13 [5]. La importancia del efecto de arcillosidad también está controlada por el valor de C_{cl} , el cual es el mismo a altas salinidades, relativo al término C_w/F .

La manera en que la conductividad de los contraiones actúa en el espacio poroso, específicamente en la doble capa eléctrica, afecta a los cálculos de la conductividad total de la arena y, en consecuencia, a la evaluación de la saturación de agua [2]. Como ya sabemos, la cantidad de esos contraiones se llama *CEC*, por lo que el conocimiento de este fenómeno es de gran importancia para dichas propiedades en una formación arcillosa.

Conductividad de la lutita El modelo de dos aguas predice que las conductividades de la lutita varían de acuerdo con la *CEC* y el contenido de arcilla. La conductividad de la lutita se puede evaluar a partir de la ecuación de Archie como:

$$C_{sh} = \phi_{sh}^2 \cdot C_b \quad (3.8)$$

ϕ_{sh} está dada por la ecuación (2.6) y C_b por la ecuación (2.32).