

T-14/113

**Estudio cinético experimental de la
transformación de esmectita en illita**

Francisco Javier Cuadros Ojeda

TESIS DOCTORAL

UNIVERSIDAD DE GRANADA



Biblioteca Universitaria de Granada



01533770

PRON
T-14/113

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio cinético experimental de la transformación de esmectita en illita

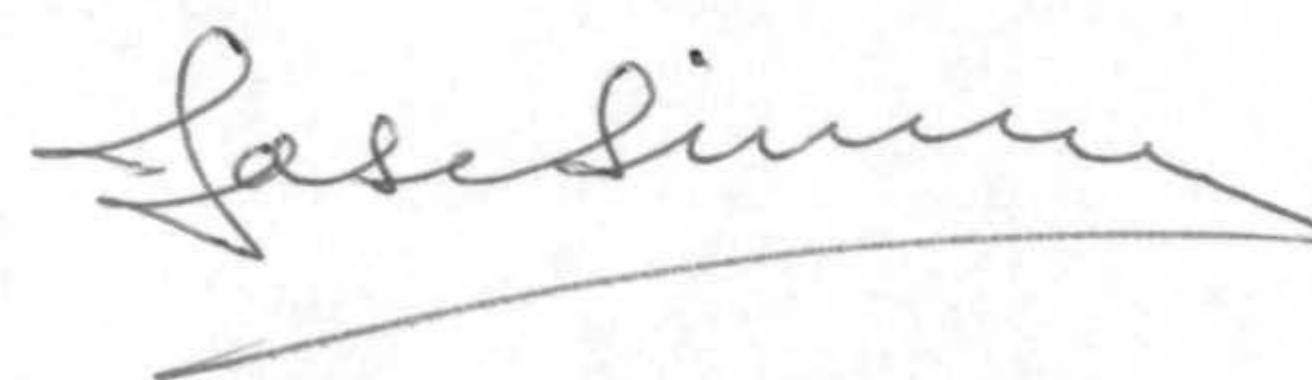
Memoria presentada por Francisco Javier Cuadros Ojeda, Licenciado en Ciencias Químicas, para optar al Grado de Doctor.

Granada, 4 de febrero de 1994

El Doctorando



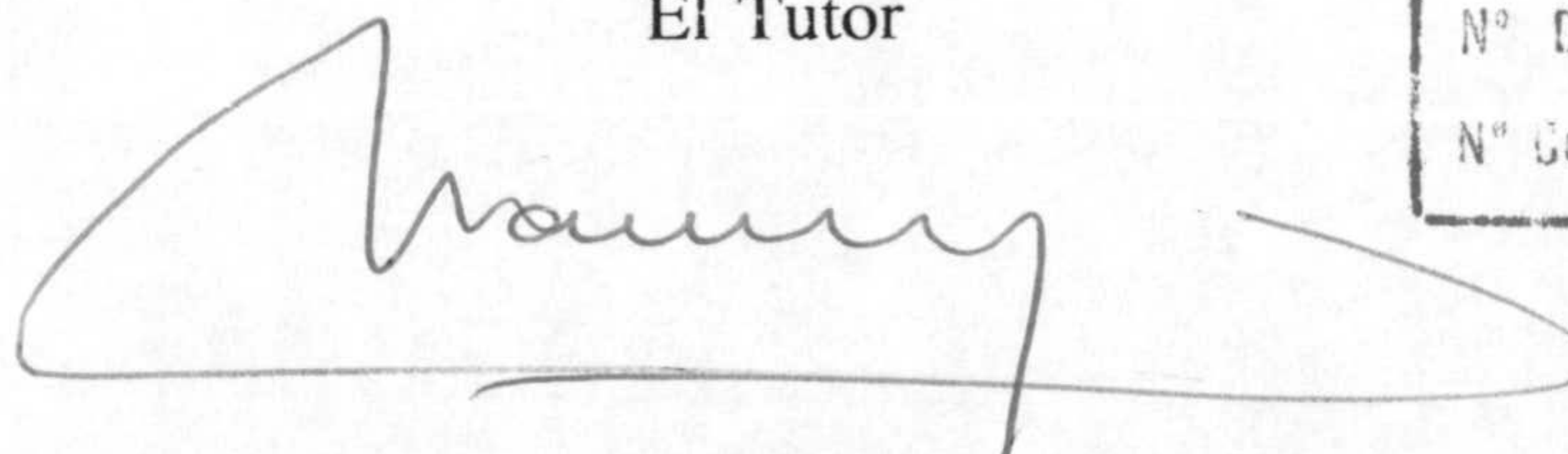
El Director



D. José Linares González

Prof. de Investigación del CSIC

El Tutor



D. Manuel Rodríguez Gallego

Catedrático de la Universidad de Granada



A mi madre, que con este trabajo
obtendrá su segundo doctorado *filiorum causa*.

UNIVERSIDAD DE GRANADA

15 MAR. 1994

COMISION DE DOCTORADO

*How doth the little smectite
improve her weak lattice
slowly transforming to illite
where conditions so permit!*

*How skilfully she changes her cell
exchanging the ions,
fitting their sites and bonds as well
in an admirable work,*

*It takes thousands of years to her
becoming unswelling,
but patiently her duty bears
as reason of her dwelling.*

*In works of labour or of skill
we would be busy too
if we desire to know and see
what mechanism she works through.*

AGRADECIMIENTOS

Pienso que el doctorando es un tipo de persona que debe agradecimiento universal. Situado al comienzo de su carrera científica, casi todo se lo debe a alguien. Aquí deseo mostrar mi agradecimiento en primer lugar al Profesor Linares, por la dirección de este trabajo y su dedicación, que ha rebasado siempre los límites de lo estrictamente científico. Al Profesor Huertas, que ha dirigido mis pasos en el laboratorio. A todos los componentes del Departamento de Fisicoquímica y Geoquímica Mineral (recién reconvertido en el Departamento de Ciencias de la Tierra y Química Ambiental) de la Estación Experimental del Zaidín, que me han ayudado de una u otra forma, desde la realización de los estudios experimentales hasta el uso de los programas informáticos, pasando por cualquier consejo que su experiencia en uno u otro punto les dictaba.

Mi agradecimiento también al Profesor Trillo y a su grupo de trabajo de la Universidad de Sevilla, que realizaron los análisis de RMN y discutieron conmigo los

resultados. Al Profesor Nieto, de la Universidad de Granada, que me facilitó material bibliográfico y resultados de su trabajo de investigación, aún sin publicar, y comentó conmigo aspectos relativos al tema objeto de este estudio.

Finalmente, gracias a la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (ENRESA) que ha financiado el proyecto dentro de cuyo marco se ha realizado este trabajo.

INDICE

INTRODUCCION	3
Almacenamientos de residuos radiactivos de alta actividad	3
Generalidades sobre la esmectita y la illita	9
La transformación de la esmectita en illita	14
OBJETIVOS	31
MATERIALES Y METODOS	33
La esmectita de partida	33
Condiciones de reacción	39
Reactores	41
Separación sólido-líquido tras la reacción	41
Análisis de las soluciones	43
Análisis de los sólidos	43
Instrumentación	46
RESULTADOS EXPERIMENTALES	48
Adsorción de potasio	48
Sílice en solución	55
Variación del pH	58

	2
Difracción de rayos X	62
Análisis químico del sólido	70
Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría	74
Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier	81
Resonancia Magnética Nuclear	83
DISCUSION	88
Sílice en disolución	88
Ecuación cinética	94
Influencia del potasio en la transformación	96
Constante de velocidad y orden parcial da reacción de la esmectita	101
Energía de activación del proceso	105
Tiempo de conversión	108
Comentario general	109
CONCLUSIONES	114
APENDICE	116
REFERENCIAS	122

INTRODUCCION

Almacenamientos de residuos radiactivos de alta actividad

Uno de los problemas más importantes de la energía nuclear consiste en la eliminación de los materiales radiactivos que se encuentran en el reactor una vez que su rendimiento energético llega a ser bajo y no pueden ya utilizarse para la generación de energía. Entre esos materiales se encuentran los propios elementos iniciales y los productos de su desintegración radiactiva. Unos y otros son fuentes radiactivas muy intensas que representan un grave peligro potencial para la biosfera. A todo este material se le denomina Residuo Radiactivo de Alta Actividad.

En la figura 1 se muestra una gráfica con los principales radionúclidos presentes en residuos radiactivos de alta actividad típicos. No pretende ser exhaustiva. En ordenadas se

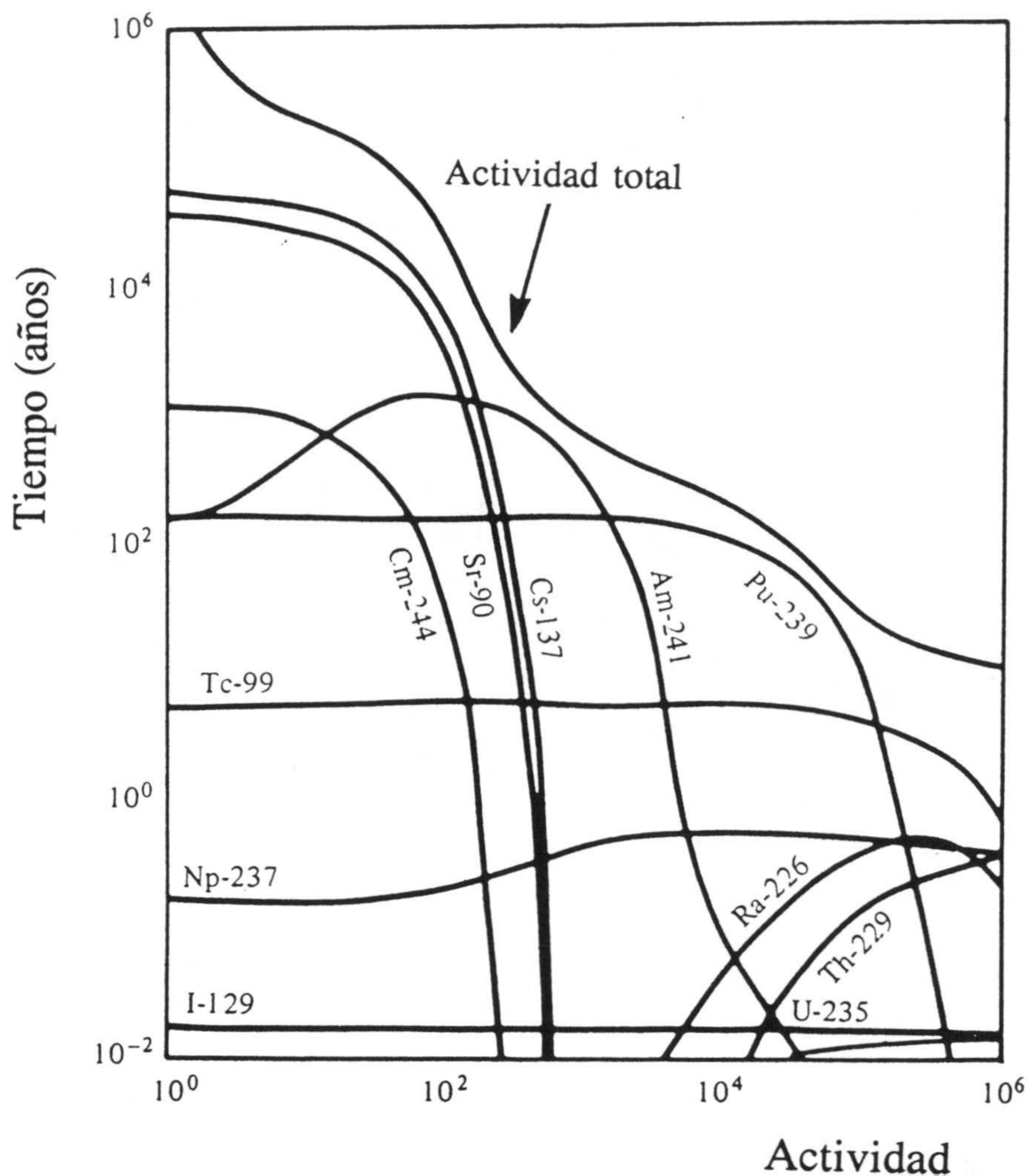


Figura 1. Principales radionúclidos presentes en residuos radiactivos de alta actividad. Actividad y tiempo de descomposición (Brookins, 1984).

representa la actividad de los diferentes elementos, expresada en Curios por unidad de volumen; en este caso el volumen corresponde al típico de un contenedor de residuos radiactivos de alta actividad. El nivel de radiactividad natural se alcanza alrededor de los 10^5 años.

El material radiactivo ha de ser, por tanto, almacenado en depósitos que garanticen su total aislamiento durante un tiempo no inferior al reseñado. Ese aislamiento se garantiza, sobre todo, impidiendo la llegada del agua hasta el contenedor, pues es el agente químico más activo capaz de su ataque, y el agente físico que puede transportar los radionúclidos

hacia la biosfera. También es deseable, por tanto, que el aislamiento sea capaz de retener los radionúclidos transportados en el agua si ésta llegase por fin hasta el contenedor y se produjese su ataque químico. Una primera forma de asegurar este aislamiento es enterrar el material radiactivo a gran profundidad, lejos de las aguas superficiales y donde los movimientos de agua se encuentran restringidos. También se evita de esta forma que, con el tiempo, la erosión pueda llegar a poner en peligro el depósito de residuos. Se consideran profundos los depósitos a partir de los 500m (Chapman y McKinley, 1989).

Las necesidades de aislamiento del agua hacen surgir el concepto de *multibarrera*. El desecho radiactivo, depositado en forma de vidrio o cerámica que dificulta su lixiviación, debe quedar separado de la biosfera por una serie de barreras consecutivas. En primer lugar, un material que lo rodea directamente, y que puede ya a su vez formar una barrera múltiple, de metales anticorrosivos y materiales vitrificados. La pared del propio contenedor es la siguiente barrera, también de metal altamente resistente a la corrosión. El siguiente elemento no está presente en todos los conceptos de depósito, y consiste en un material de sellado, que rellena el espacio entre el contenedor y la roca del emplazamiento. La última barrera es, precisamente, la roca que circunda el depósito en su zona próxima.

Varias son las formaciones geológicas que se consideran aptas para el emplazamiento de depósitos: graníticas, arcillosas y en domos salinos. Las dos últimas presentan como característica común que no necesitan de un material de sellado, pues la propia formación geológica suministra un ambiente anhidro y plástico, de forma que los posibles movimientos tectónicos no provocarán la exposición directa del contenedor al agua circulante a través de grietas y fisuras. Los emplazamientos graníticos necesitan de un material de sellado de tipo

arcilloso.

En la figura 2 se muestra un esquema general de un depósito en enclave granítico y del lugar y forma de enterramiento de los contenedores. Aunque existen variaciones sobre esos esquemas, los presentes son ilustrativos y suficientemente representativos. Se considera material de sellado exclusivamente al que rodea directamente el contenedor. El que llena las galerías de acceso a los pozos donde se depositan los contenedores debe tener características semejantes al de sellado, pero no es necesario que tenga su misma capacidad de aislamiento.

Fijamos nuestra atención ya en el material arcilloso de sellado. A modo de recapitulación de lo expuesto anteriormente, se pueden citar las condiciones que debe reunir una barrera de este tipo, según Klingsberg y Duguid (1980):

- (1) Absorber la pequeña cantidad de agua que puede estar presente en un depósito seco (por ejemplo, inclusiones fluídas en sales).
- (2) Impedir cualquier flujo de agua hacia o desde el depósito.
- (3) Retener los radionúclidos que comienzan a ser transportados por el agua una vez que se produce el ataque químico del contenedor.
- (4) Cambiar el quimismo y la composición del agua para minimizar su efecto corrosivo sobre el contenedor.

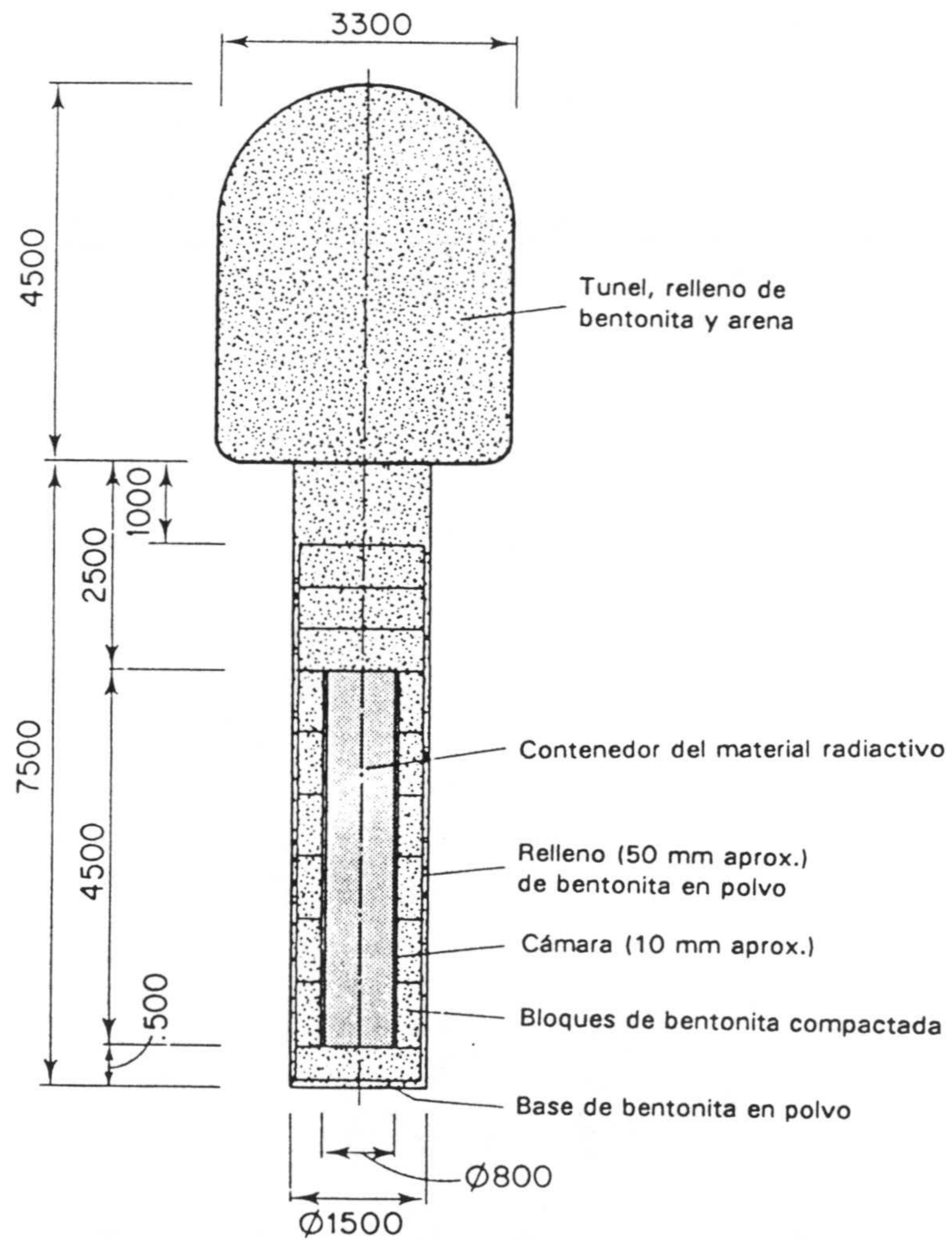
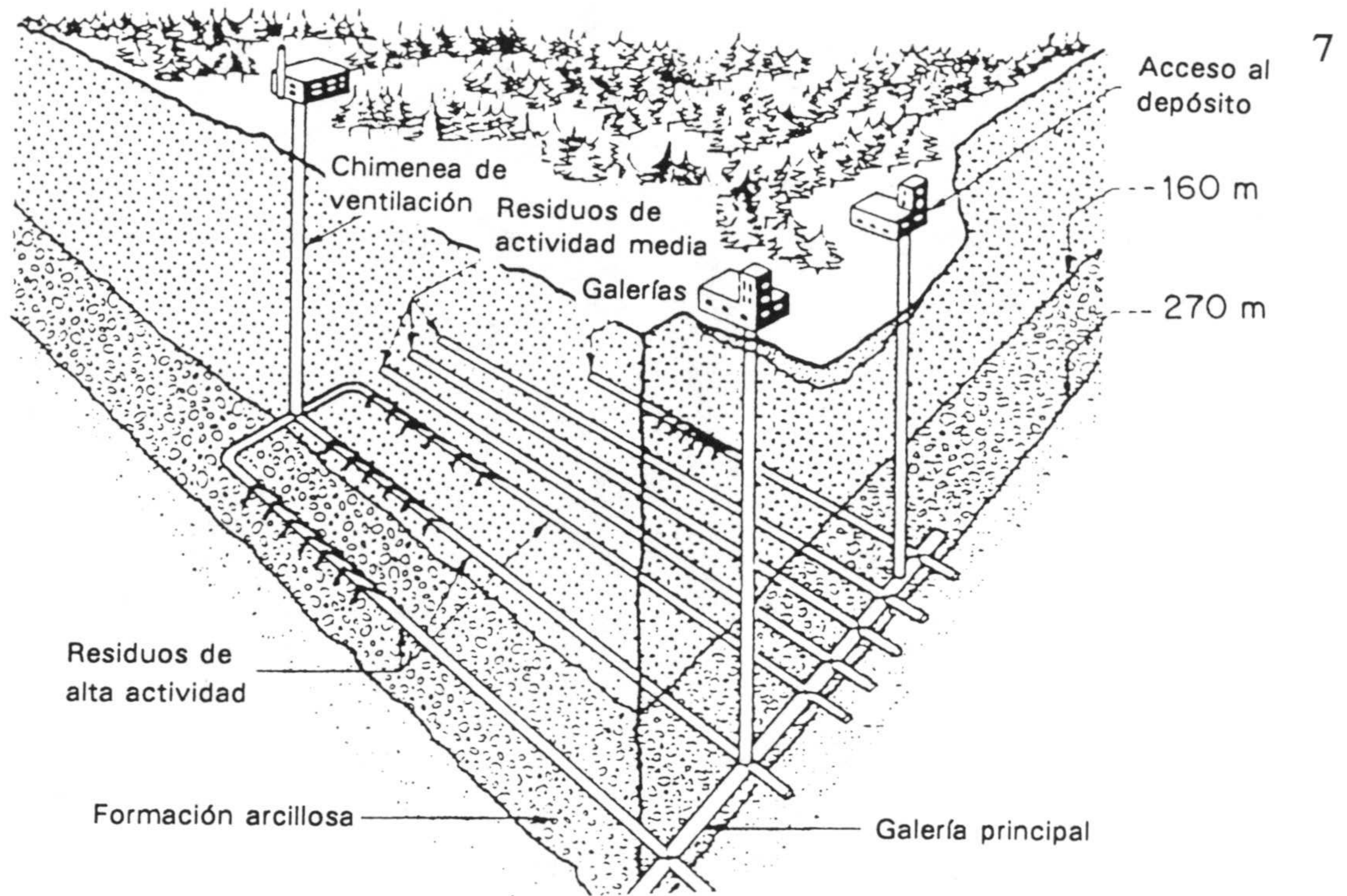


Figura 2. Esquema general de un depósito de residuos radiactivos (arriba) y de la disposición del contenedor (abajo) con las medidas expresadas en mm (Chapman y Mckinley, 1989).

- (5) Proporcionar un medio plástico capaz de absorber las tensiones producidas en la roca por las perforaciones y las que puedan producirse por movimientos tectónicos.
- (6) Servir como medio transmisor de calor.

Esta última condición es obligada por el hecho de que la desintegración radiactiva genera calor, cuya disipación es deseable para la estabilidad del depósito. Fuertes gradientes de temperatura pueden facilitar flujos de agua o de especies en disolución, presencia de vapor, reacciones químicas no deseables, etc.; o pueden crear condiciones termodinámicas de pH y Eh favorecedoras de la corrosión del contenedor.

El diseño de un depósito capaz de sobrevivir a la actividad radiactiva de los materiales que contiene lleva consigo muchos problemas de muy diferente índole, que hace necesario un estudio multidisciplinar. Pero también la sola barrera arcillosa necesita de la resolución de numerosos y variados problemas: presión que generará, capacidad de sellar realmente el espacio alrededor del contenedor y de resistir las presiones y movimientos de la formación rocosa; plasticidad; procesos de difusión y reacción que se pueden producir a través de la barrera; capacidad de adsorción de los radionúclidos; longevidad. Los estudios muestran que las bentonitas, con contenidos de esmectita alrededor de ciertos márgenes altos, cumplen satisfactoriamente las condiciones físicas y químicas necesarias como material de sellado (Pusch, 1982; Pusch y Carlsson, 1985; Krauskopf, 1991). Sin embargo, es sabido que la esmectita no es estable en condiciones diagenéticas, semejantes a las que se dan en un

depósito profundo de residuos radiactivos de alta actividad, sino que se transforma en illita (Burst, 1959 y 1969; Perry y Hower, 1970; Dunoyer de Segonzac, 1970; Weaver y otros, 1971; Hower y otros, 1976; entre otros). La illita no cumple los requisitos necesarios en un material de sellado. Trabajos sobre la transformación de esmectita en illita en el laboratorio y en la naturaleza, que se citarán más adelante, no determinan, con la precisión que el problema requiere, la velocidad del proceso. Se hace, por tanto, imprescindible un estudio sobre la longevidad de la esmectita para saber si ésta perdurará el tiempo necesario para que la actividad radiactiva de los desechos descienda hasta los valores naturales. La Empresa Nacional de Residuos Radiactivos S.A. (ENRESA) ha financiado el presente trabajo, que consiste fundamentalmente en dicho estudio.

Generalidades sobre la esmectita y la illita

Las esmectitas son un grupo de minerales de composición química muy variable, dentro de cierto rango. Quizá su definición más precisa, y la más aceptada, sea la de filosilicatos cuya carga se encuentra entre 0,4 y 1,2 por celdilla unidad (Brown, 1984). Dicha carga puede generarse por déficit de carga positiva tanto en la capa octaédrica como en la tetraédrica. A la vez, la capa octaédrica puede estar compuesta mayoritariamente por Al o por Mg. Si a estas variables se añade la presencia de Fe, en su forma ferrosa o férrica, y de Li, tenemos el rango de composiciones más frecuentes en la esmectita, que recibe nombres específicos dependiendo de dicha composición. De forma ideal, corresponderían al siguiente esquema (modificado de Brown, 1984):

	Carga	Octaédrica	Tetraédrica	Aniones
		<i>trioctaédricos</i>		
Saponita	1	Mg ₆	Si ₇ Al ₁	O ₂₀ (OH) ₄
Hectorita	0,6	Mg _{5,4} Li _{0,6}	Si ₈	O ₂₀ (OH) ₄
		<i>diocctaédricos</i>		
Montmorillonita	0,7	Al _{3,3} Mg _{0,7}	Si ₈	O ₂₀ (OH) ₄
Beidellita	0,8	Al ₄	Si _{7,2} Al _{0,8}	O ₂₀ (OH) ₄
Nontronita	0,8	Fe ₄ ³⁺	Si _{7,2} (Al,Fe ³⁺) _{0,8}	O ₂₀ (OH) ₄

Son posibles otras variaciones químicas, ya muy poco frecuentes, como presencia de Cr, Zn o V en la capa octaédrica (Newman y Brown, 1987; Güven, 1991a).

De todas ellas, las esmectitas más abundantes, son las montmorillonitas. Generalmente, en las secuencias de transformación a ilita, la esmectita de partida es una montmorillonita, por lo que fijaremos nuestra atención en este tipo de esmectitas a partir de ahora. También dentro de este grupo existe un rango de posibilidades de composición que da origen a una nueva subdivisión: montmorillonitas tipo Wyoming, Cheto (o Chambers), Tatatilla y Otay (Güven, 1991a). Todas ellas quedan ilustradas en la figura 3, donde también aparece el rango de composición de la beidellita.

Distintos autores han publicado valores de análisis químicos medios de las montmorillonitas. Por ejemplo, Weaver y Pollard (1973):

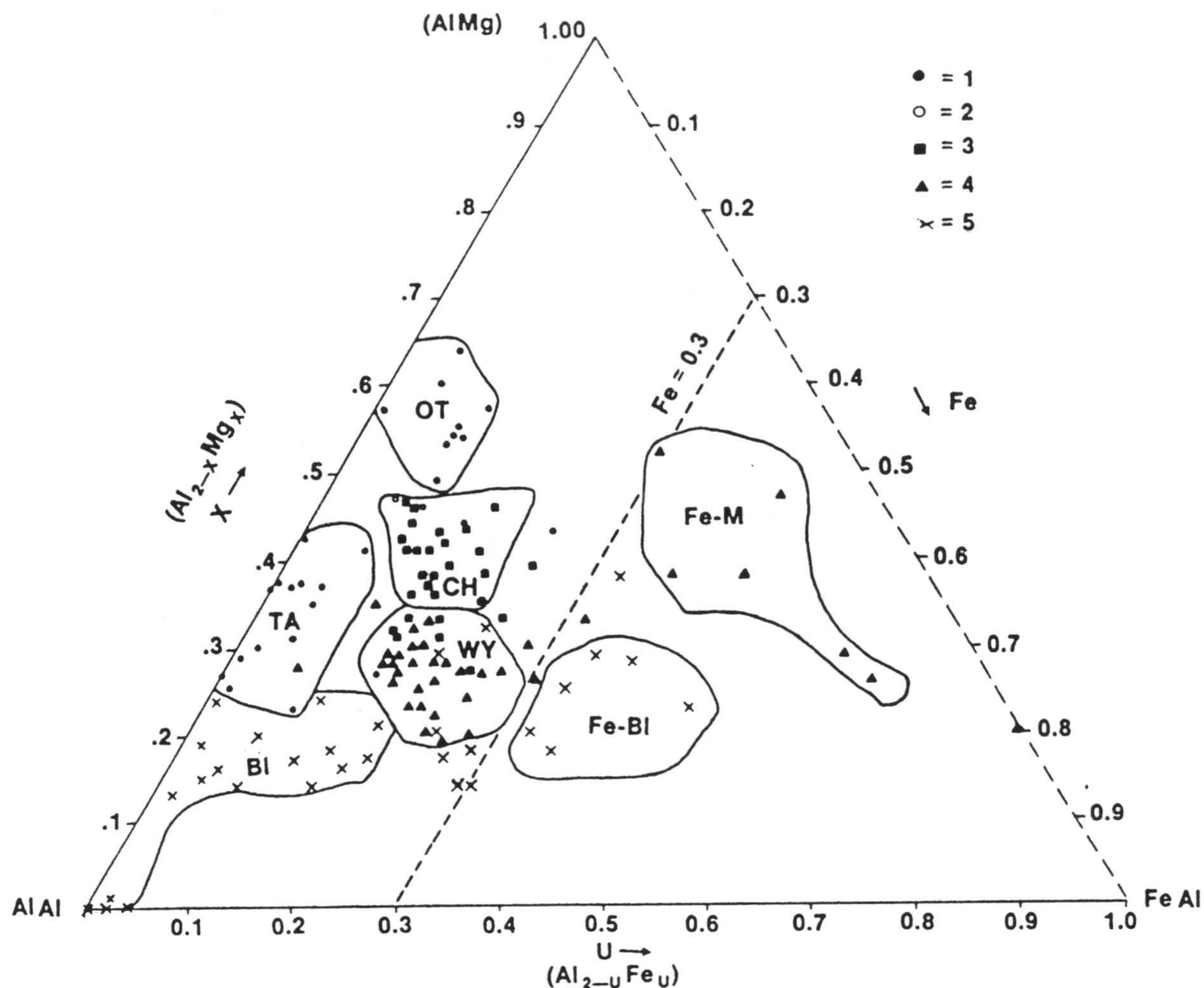
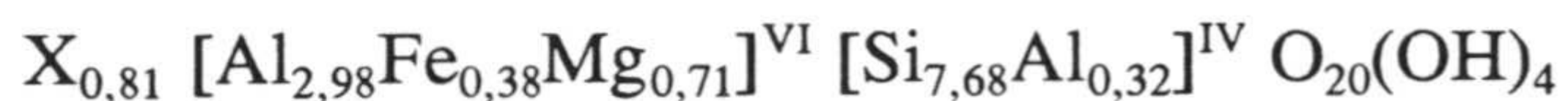


Figura 3. Diagrama triangular de los principales cationes octaédricos en las esmectitas dioctaédricas. 1: montmorillonita tipo Tatatilla; 2: montmorillonita tipo Otay; 3: montmorillonita tipo Cheto o Chambers; 4: montmorillonita tipo Wyoming y otras variedades ricas en Fe; 5: Beidellita y beidellitas ricas en Fe (Güven, 1991a).

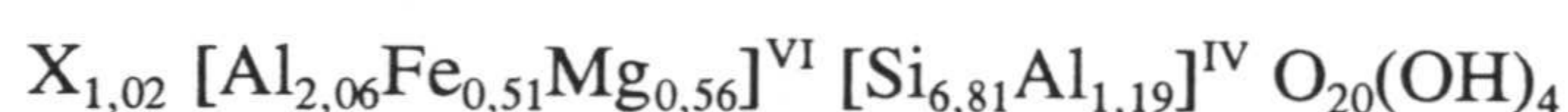


Newman y Brown (1987):

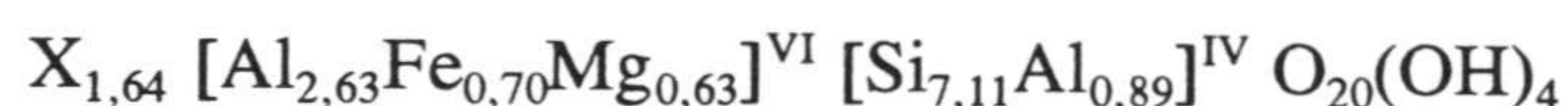


La illita tampoco es un mineral de composición química definida. Srodon y Eberl (1984) la definen como el mineral tipo mica no expansible, dioctaédrico, aluminico y

potásico que aparece en la fracción menor de $4\mu\text{m}$. Para ellos, por tanto, sólo si el K es el catión interlaminar se puede hablar de ilita, descartando las ilitas amónicas, en las que el ión amonio puede llegar a reemplazar al K en más de un 50% (Sterne y otros, 1982), que son mucho menos frecuentes. En el desarrollo del trabajo nosotros consideraremos también que el K es el único catión interlaminar. La carga estructural es superior a la de la esmectita, aunque siempre inferior a 2, y se origina principalmente en la capa tetraédrica. Weaver y Pollard (1973) presentan la siguiente fórmula estructural media para la ilita:



y Newman y Brown (1987):



Por tanto, químicamente, las diferencias entre montmorillonita (a partir de ahora, el término montmorillonita se utilizará indistintamente al de esmectita, salvo especificación) e ilita consisten principalmente en la mayor presencia en esta última de Al en la capa tetraédrica y de K como exclusivo catión interlaminar. La esmectita natural presenta como cationes interlaminares más habituales Na, K, Ca y Mg; pero puede presentar virtualmente a cualquier otro, siendo ésa una de sus características más importantes.

Las anteriores diferencias químicas dan lugar a las diferencias estructurales que se ilustran en la figura 4. La mayor carga estructural de la ilita y la presencia de K provoca la contracción de la zona interlaminar. En la esmectita, los cationes interlaminares se

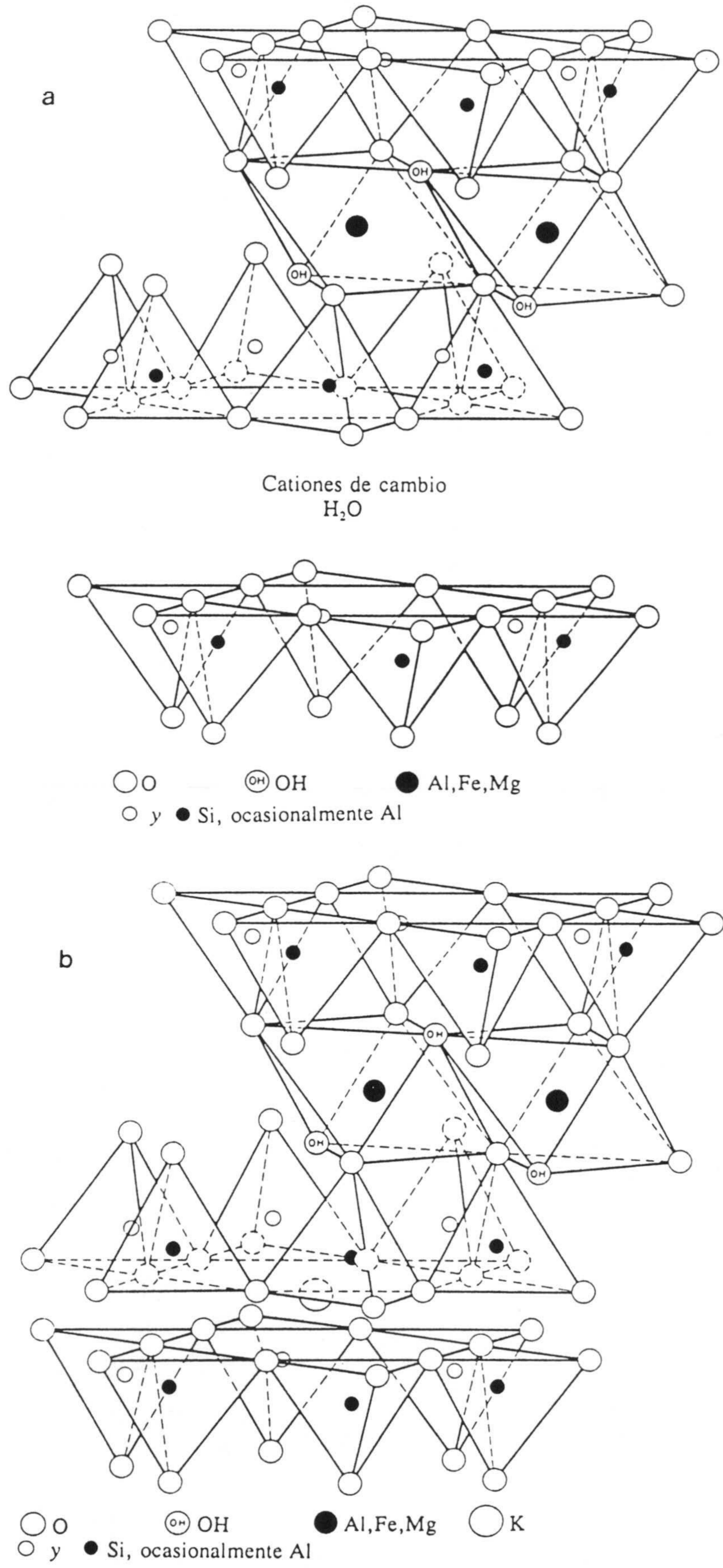


Figura 4. Estructura de la esmectita (a) y de la illita (b).

encuentran hidratados y las láminas más separadas. El espesor de la lámina, incluyendo la región interlaminar, oscila entre 12 y 15Å, dependiendo del catión de que se trate y de su estado de hidratación. En la illita, el espesor de la lámina es de 10Å. La esmectita es capaz de adsorber compuestos orgánicos en la región interlaminar, al contrario que la illita. Precisamente esta es la diferencia que permite la rápida y segura distinción entre uno y otro mineral. El tratamiento adecuado con etilén glicol o glicerol lleva al hinchamiento de la esmectita a un espaciado constante y conocido (17 y 17,7Å, respectivamente), mientras que la illita no presenta hinchamiento alguno. Esta diferencia de comportamiento se pone de manifiesto mediante análisis por difracción de rayos X.

La transformación de la esmectita en illita

La reacción de transformación de la esmectita en illita puede escribirse esquemáticamente:



Los cationes del segundo término procederían tanto de la interlámina como de la capa octaédrica. Para Hower y otros (1976) es necesario también un aporte de Al, que debería aparecer en el primer término de la ecuación. Sin embargo, Eberl y Hower (1976) y Roberson y Lahann (1981), entre otros, obtuvieron una conversión parcial en el laboratorio sin necesidad de aporte externo de Al. Evidencias de este y otro tipo llevaron a Boles y Franks (1979) a decantarse por la reacción sin aporte externo de Al, que procedería de la

propia esmectita. Esta posibilidad es la más aceptada actualmente.

La reacción de transformación arriba escrita implica pérdida de masa, de forma que el volumen final de illita es menor que el inicial de esmectita.

De acuerdo con numerosos autores, la transformación se produce a través de interestratificados (Burst, 1959 y 1969; Dunoyer de Segonzac, 1970; Perry y Hower, 1970; Hower y otros, 1976; Bell, 1986; entre otros). Dentro de cada cristalito de esmectita determinadas láminas sufren la conversión, de forma que se obtiene una alternancia entre láminas de illita y de esmectita. Para conversiones poco avanzadas la distribución de las láminas de illita es completamente al azar, pero cuando se llega a transformaciones entre un 50 y un 60% de las láminas la distribución es ordenada. El orden varía según el progreso de la transformación: para los valores antes apuntados se produce una alternancia perfecta entre láminas de illita y esmectita; para transformaciones entre un 60 y un 70% se produce un cambio en el orden, y cada lámina de esmectita está rodeada por tres de illita (si representamos la illita por I y la esmectita por S, tendremos: ISIISISII...).

El orden de los interestratificados se trata estadísticamente mediante el término *Reichweite*, R (cfr. por ejemplo Moore y Reynolds, 1989a), que expresa el alcance del orden o la probabilidad de encontrar láminas de uno u otro tipo alrededor de una dada. De forma simplificada, se puede decir que a un interestratificado al azar corresponde un $R=0$, ya que no hay orden alguno. A una alternancia perfecta de láminas corresponde un $R=1$, puesto que la presencia de una lámina de illita requiere la presencia de una lámina de esmectita contigua, es decir, se impone el orden hasta la siguiente lámina; finalmente, a una secuencia del tipo

ISII corresponde un valor de $R=3$, puesto que cada lámina de illita impone un orden hasta tres láminas más allá.

Estas secuencias son universalmente reconocidas (Moore y Reynolds, 1989a) y aparecen tanto en interestratificados naturales como en los obtenidos en experiencias de laboratorio. Algunos autores añaden la posibilidad de existencia de interestratificados de tipo $R=2$, e incluso han señalado su aparición experimentalmente (Bethke y otros, 1986; Bethke y Altaner, 1986). Un orden de este tipo corresponde a secuencias del tipo SII aisladas. Sin embargo, Srodon y Eberl (1984) opinan que un orden de tipo $R=2$ no es probable, y que su detección experimental puede explicarse por la mezcla física de interestratificados de $R=1$ y $R=3$.

Los interestratificados plantean dos problemas que afectan a su propia definición. Por ello, parece conveniente hacer aquí un paréntesis en la revisión de los conocimientos sobre la transformación y exponerlos sucintamente. En primer lugar, cabe preguntarse cuál es la unidad básica en un interestratificado. Tal como se ilustra en la figura 5, se puede considerar que cada lámina de illita o esmectita está centrada en la capa octédrica o bien, la otra posibilidad, en la interlámina. Este último concepto de interestratificado, en el que la capa octaédrica se encuentra rodeada por una capa tetraédrica de tipo esmectítico y otra de tipo ilítico fue propuesto en primer lugar por Sudo y otros (1962). El otro concepto de lámina presenta una gran desventaja conceptual: esmectita e illita se definen experimentalmente por su capacidad de hinchamiento; si la interlámina tiene a uno y otro lado capas tetraédricas de distinto carácter, ¿cómo se comporta, como esmectítica o como ilítica?, ¿siempre?, ¿depende de la carga desarrollada en la capa tetraédrica ilítica? Estos problemas se manifestaron en los

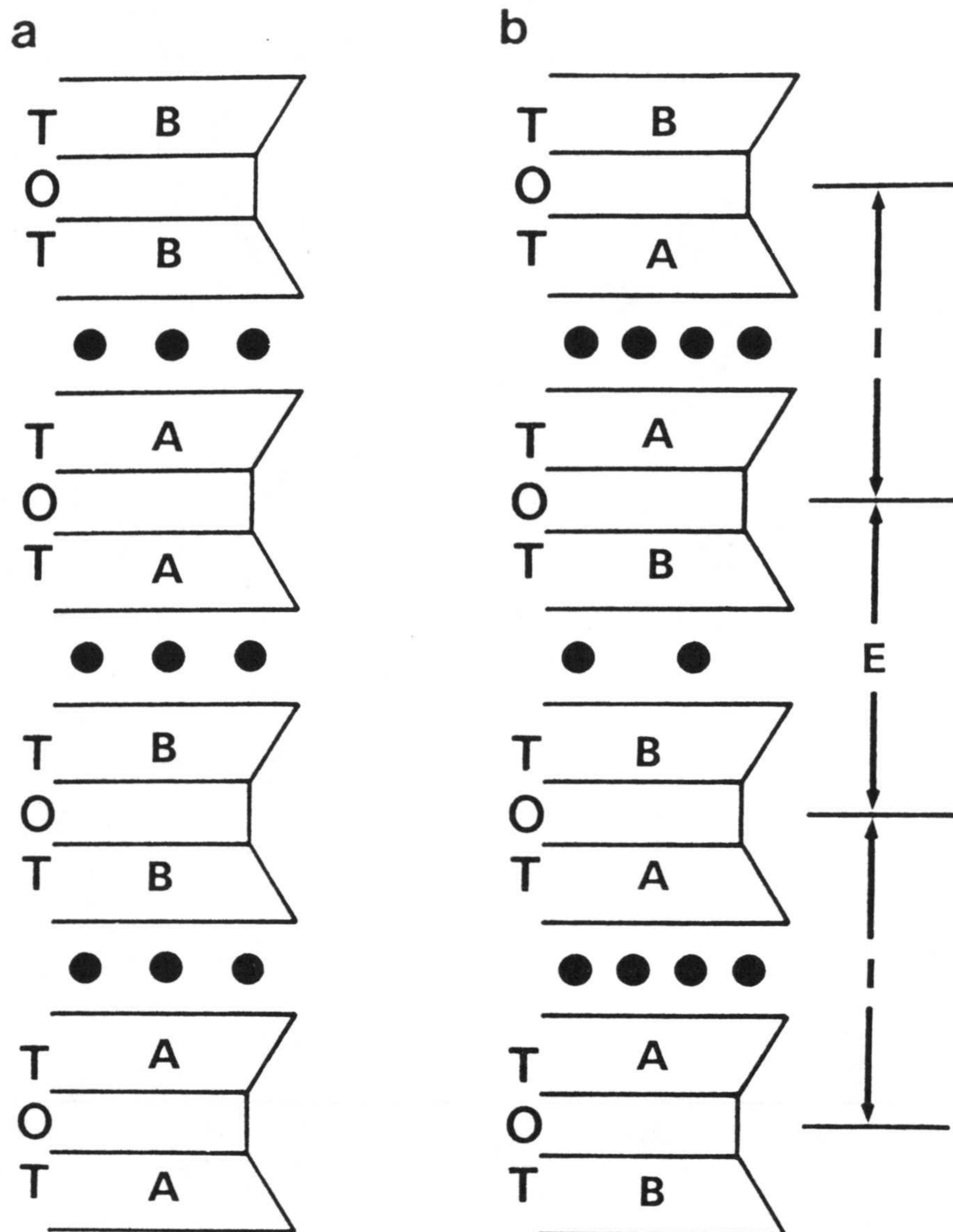


Figura 5. Esquema de dos conceptos de interestratificado. En (a) las dos capas tetraédricas del sistema TOT tienen igual carga (A=alta, B=baja). En (b) cada una de ellas tiene distinta carga. E=interlámina esmectítica; I=interlámina ilítica (Modificada de Jiang y otros 1990).

estudios de Corbató y Tettenhorst (1987) y Tettenhorst y otros (1990), cuyos modelos teóricos no reproducían bien los difractogramas de rayos X de interestratificados ricos en ilita.

Parece preferible considerar que cada unidad TOT contiene una capa T esmectítica y otra ilítica. Matsuda (1984) encontró ciertos indicios en apoyo de esta concepción mediante

estudios de infrarrojo. Recientemente, Güven (1991b) ha propuesto definir las láminas cuyas capas tetraédricas tienen diferente carácter como *polares*. Según él, un interestratificado estaría formado por láminas de esmectita e ilita y láminas polares, cuyas proporciones son las responsables de su riqueza en láminas no expandibles.

El otro problema que los interestratificados han planteado ha hecho correr verdaderos ríos de tinta. Nadeau y otros (1984a) encontraron que era posible obtener diagramas de rayos X iguales a los de los interestratificados haciendo una mezcla física de ilita y esmectita, lo cual les llevó a desarrollar los conceptos de *difracción entre partículas y partícula fundamental* (Nadeau y otros, 1984b y 1984c). Para ellos, un interestratificado ilita/esmectita consiste en una mezcla de partículas fundamentales de ilita. Dichas partículas tienen distinto tamaño, según el número de láminas que las formen: el tamaño más pequeño corresponde a dos láminas de espesor, que da lugar a partículas de 20Å, tres láminas originan otras de 30Å, etc. Cada partícula fundamental difracta los rayos X según su espaciado basal. También los bordes entre partículas son capaces de difractar los rayos X. Dichos bordes en contacto con otras partículas fundamentales son capaces de adsorber agua o compuestos orgánicos, y la difracción interpartícula que generan manifiesta un espaciado basal mayor, de tipo esmectítico. Mezclando partículas fundamentales de diferente espesor se pueden conseguir interestratificados, ordenados o no, de cualquier proporción de láminas hinchables. Queda, pues, en entredicho la naturaleza misma de los interestratificados esmectita/ilita.

El problema tiene importantes implicaciones. Si la teoría de las partículas fundamentales es cierta, los interestratificados esmectita/ilita contienen una sola fase termodinámica. Efectivamente, Eberl y otros (1987) afirman que los interestratificados objeto

de su estudio, pobres en láminas hinchables, están constituídos sólo por ilita, y Eberl y Srodon (1988) encuentran que la distribución del tamaño de partículas de los anteriores interestratificados está de acuerdo con el proceso de *maduración de Ostwald* (1900) (*Ostwald ripening*), que se produce en sistemas monofásicos. Dicho proceso provoca la disolución de las partículas más pequeñas y el crecimiento de las mayores por efectos de estabilidad termodinámica. Sin embargo, Altaner y otros (1988) encontraron evidencias sobre la existencia de dos tipos de capas tetraédricas en interestratificados ilita/esmectita mediante estudios de RMN de ^{29}Si , lo cual se opone a la existencia de una sólo fase termodinámica. Esta y otras razones les llevaron a rechazar el modelo de una única fase (Altaner y Vergo, 1988). Más adelante se expondrán otras de las aproximaciones realizadas al problema desde el punto de vista termodinámico.

La tesis de las partículas fundamentales implica que no existe la esmectita como tal en los interestratificados, sino que aparece como efecto de la difracción entre partículas. Sin embargo, Veblen y otros (1990) pudieron detectar mediante HRTEM los dos tipos de láminas en muestras disgregadas con un tratamiento suave que aseguraba que los cristalitos originales se mantenían intactos, sin romperse. Los interestratificados estudiados eran de tipo $R \geq 1$. Mediante difracción de electrones pudieron constatar que existían cristalitos coherentes cuyo tamaño era mucho mayor al que podrían tener partículas fundamentales capaces de originar interestratificados con la proporción de láminas hinchables que presentaban aquellas muestras, es decir, las láminas de esmectita se encontraban realmente dentro de las partículas y no eran producto del contacto entre ellas. Semejantes resultados habían obtenido Ahn y Peacor (1986), Klimentidis y Mackinnon (1986), Bell (1986) y Srodon y otros (1990), todos mediante microscopía electrónica de transmisión.

En el campo teórico, Ahn y Buseck (1990) simulaban imágenes de HRTEM de interestratificados $R=1$ y $R=2$ que les llevaron a concluir que las láminas se apilan en paquetes coherentes de mayor espesor que los previstos por la teoría de las partículas fundamentales. Altaner y Bethke (1988) elaboraron un modelo para simular cristales del tipo tradicional que luego eran rotos por las láminas de esmectita. Encontraron que los cristallitos que se generaban tras la ruptura eran muy semejantes a los encontrados experimentalmente por Nadeau y otros (1984b) mediante SEM. Sugerían que las partículas fundamentales eran producidas por la disgregación previa al estudio con SEM. Sin embargo, Reynolds (1992) ha realizado estudios de difracción de rayos X de interestratificados con y sin tratamiento dispersante para comparar los resultados. Al encontrar que la ordenación unidimensional, según la dirección de apilamiento de las láminas, y la tridimensional son idénticas para los dos tratamientos, concluye que las estructuras básicas son las mismas: las partículas fundamentales no se producen por la ruptura de cristallitos durante el tratamiento de dispersión, sino que están ya en la roca original. Más aún, afirma que los resultados obtenidos con HRTEM, citados más arriba, no son concluyentes para descartar la existencia de partículas fundamentales en la roca, ya que la observación se reduce a números de láminas muy pequeños; serían necesarios estudios de una gran cantidad de fotografías para obtener resultados verdaderamente representativos.

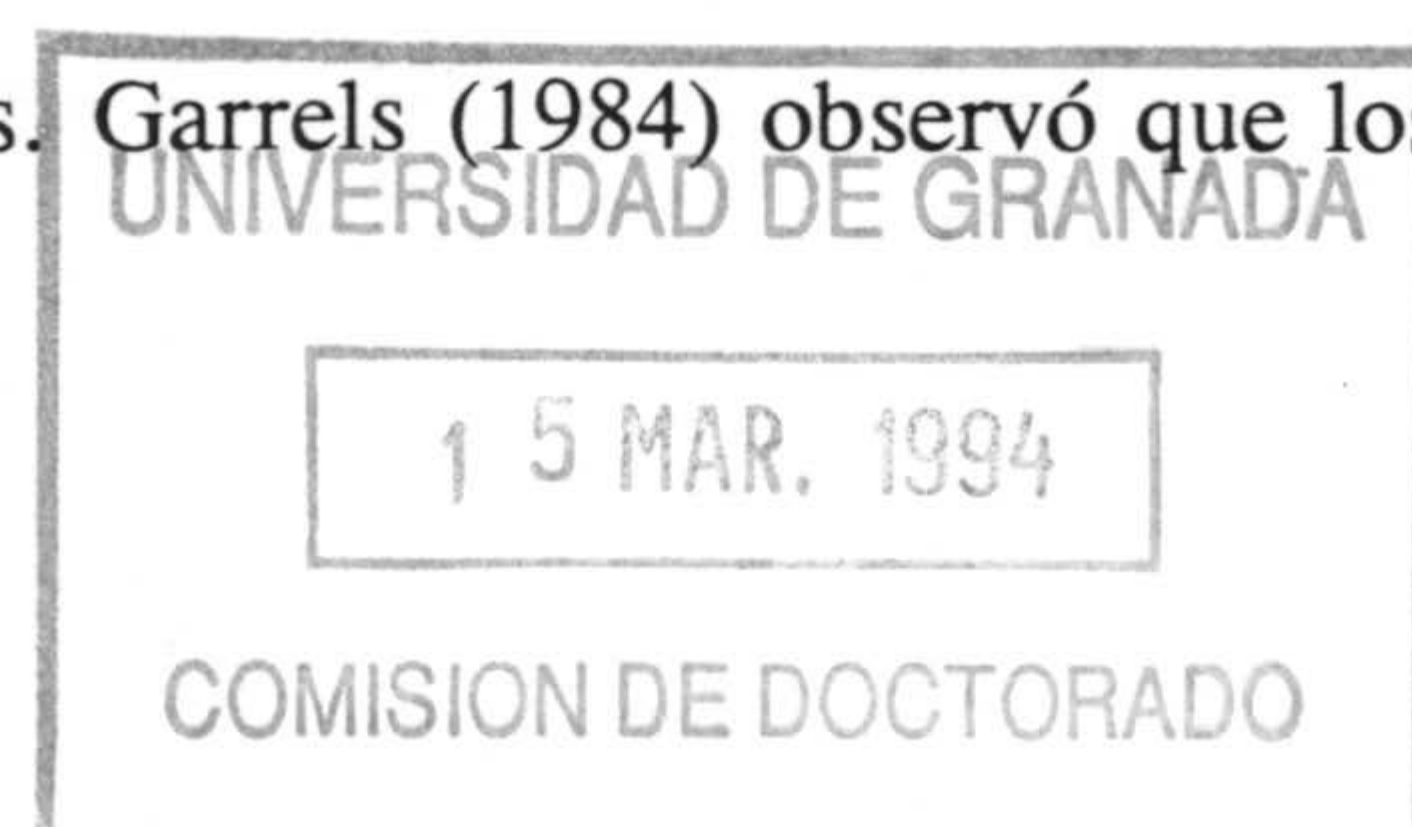
El problema no está aún resuelto y en muchos otros trabajos pueden encontrarse argumentos a favor y en contra de la existencia de las partículas fundamentales. Es más, lleva consigo otras implicaciones que se tratarán más adelante.

Es evidente que la transformación de la esmectita en illita comienza cuando las

condiciones del medio desestabilizan a la primera en favor de la segunda, pero la determinación de las condiciones de equilibrio de una y otra presenta muchísimas dificultades. Más arriba se ha reseñado la discusión en torno a la naturaleza de los interstratificados, pieza clave en la transformación, y su consiguiente problema termodinámico, pero existen muchas otras cuestiones sin dilucidar. La complejidad de los minerales y su variabilidad composicional, así como la lentitud de su disolución hacen difícil el llegar a resultados concluyentes.

Lippmann (1981) reunió una serie de razones para asegurar que ninguno de los minerales de la arcilla son fases en equilibrio, sino producto de una precipitación rápida en medios supersaturados. May y otros (1986) llegaron a la conclusión de que no es posible conseguir el equilibrio termodinámico entre los aluminosilicatos de composición variable y el agua, haciendo inválidos los datos que se obtienen mediante los procedimientos habituales. Aja y Rosemberg (1992) disienten de los anteriores y presentan una serie de condiciones cuyo cumplimiento revelaría la existencia de verdadero equilibrio; puesto que dichas condiciones se han cumplido en determinados trabajos publicados, concluyen que los minerales de la arcilla de composición variable son verdaderas fases capaces de alcanzar el equilibrio. Se han realizado con cierto éxito modelos teóricos para describir termodinámicamente las esmectitas, illita e interstratificados que consideran dichos minerales como soluciones sólidas de miembros finales (Stoessell, 1979; Aagaard y Helgeson, 1983; Giggenbach, 1985; entre otros).

Desde el punto de vista experimental, las conclusiones sobre la naturaleza termodinámica del sistema emectita/illita son muy variadas. Garrels (1984) observó que los



datos aportados por diagramas de estabilidad eran más concordantes con el hecho de que el sistema illita/esmectita sea una mezcla de las dos fases que una disolución sólida; Rosenberg y Kittrick (1985), Sass y otros (1987) y Ransom y Helgeson (1993) manifestaron la misma opinión. Sin embargo, Rosenberg y otros (1990), Aja y otros (1991a,b) y Aja (1991) encontraron cuatro fases: esmectita, dos interestratificados (tipos IS y ISII) e illita; Meunier y Velde (1989) consideran que existen tres fases: dos esmectitas, una de alta y otra de baja carga estructural, e illita. Por tanto, el problema de la definición termodinámica no alcanza sólo a los interestratificados, sino también a las propias esmectitas, que podrían ser mezcla de diversas fases de composición química más definida.

La variable más importante a considerar en la transformación de la esmectita en illita es la temperatura. Es la más susceptible de variaciones importantes que puedan situar a la primera fuera de su campo de estabilidad, y su aumento provoca además la aceleración de la reacción. Sass y otros (1987), Aja y otros (1991a,b) y Aja (1991) presentan diagramas de estabilidad de fases a distintas temperaturas. Aja y otros (1991a) muestran además diagramas de estabilidad con respecto a la temperatura en los que la esmectita se desestabiliza entre los 100 y los 150°C, dependiendo de la composición química de la solución.

Una vez que la temperatura ha sobrepasado la del campo de estabilidad de la esmectita comienza la reacción de transformación. Si la temperatura sigue aumentando, la reacción se acelera: en las secuencias naturales se observa el enriquecimiento en illita en las zonas de mayor temperatura, tanto en sedimentos como en zonas de hidrotermalismo (Perry y Hower, 1970; Foscolos y Kodama, 1974; Hoffman y Hower, 1979; Boles y Franks, 1979; Nadeau y Reynolds, 1981; Rettke, 1981; Altaner y otros, 1984; Whynot y otros, 1984;

Jennings y Thompson, 1986; Yau y otros, 1987; Pearson y Small, 1988; Harvey y Browne, 1991; Freed y Peacor, 1992; Inoue y otros, 1992; entre otros). Este efecto manifiesta que la reacción está gobernada por su cinética. Linares y otros (1992) mostraron el aumento de la constante de velocidad de la reacción con la temperatura.

La segunda variable en importancia que afecta a la reacción es la presencia de K. Se indicó más arriba que dicho catión es el que se encuentra en la illita de forma casi exclusiva. Desde el punto de vista termodinámico la presencia de K en la interlámina parece estabilizar la fase ilítica. Kittrick (1971) concluyó en principio que la estabilidad de la montmorillonita era independiente del catión de cambio, pero en estudios posteriores Peryea y Kittrick (1986) y Kittrick y Peryea (1988) encontraron más acorde con los datos experimentales que el catión de cambio influye en la estabilidad de la montmorillonita. Sposito (1986) elaboró un modelo semiempírico para dar cuenta de la energía libre de Gibbs de formación de los minerales de la arcilla en el que el catión de cambio, mediante su relación radio:carga, jugaba un importante papel.

El K, al igual que la temperatura, influye en la velocidad de reacción. Este hecho ha sido puesto de manifiesto en los estudios de laboratorio (Blatter, 1974; Roberson y Lahann, 1981; Eberl y Hower, 1977; Yau y otros, 1987b), en el sentido de que la presencia de otros cationes en la disolución inhibe o retarda la formación de láminas no expansibles. Sin embargo, sólo Linares y otros (1992) y Huang y otros (1993) han hecho un estudio cuantitativo del efecto del K sobre la cinética de la reacción. Los trabajos antes citados consideran que la reacción se retarda más en la medida que el catión de cambio presente tiene una mayor energía de hidratación. No obstante, Eberl y otros (1978) y Eberl (1978) dan

una interpretación algo diferente al mismo fenómeno. Para ellos puede no tratarse de un efecto cinético, sino de equilibrio: cationes de más energía de hidratación necesitan del desarrollo de una mayor carga estructural para producir la expulsión de agua de la interlámina y la contracción de las láminas. De hecho, Eberl (1978) encuentra que la reacción progresa más -se desarrolla una mayor carga estructural- en esmectitas sódicas que en las potásicas. Según él, el poder de inhibición de la reacción decrece de la siguiente forma $Li > Na > Cs > K > Rb$. Roberson y Lahann (1981) muestran la siguiente serie $Mg > Ca > Na > K$.

El efecto del K se revela especialmente importante al ser posible la fijación de dicho catión sin necesidad de elevar la temperatura, mediante la repetición de procesos de humectación y secado de la esmectita (Eberl y otros, 1986), ya que la fijación de K debe llevar consigo, en principio, un inicio de transformación.

Otro factor que afecta al progreso de la reacción es la relación esmectita:agua. Cuanto menor sea esa relación la transformación resulta más rápida (Whitney, 1990). Se considera que este efecto puede estar relacionado con la velocidad de difusión de iones, que crece en la medida en que la proporción de agua es mayor. En cualquier caso, su influencia se hace menos relevante al elevarse la temperatura (Whitney, 1990).

Una última variable, cuyo efecto es sugerido por Colten-Bradley (1987), es la presión. Según ella, presiones altas facilitarían la deshidratación de la esmectita, lo cual es un paso previo a la reacción, en el sentido de que una menor cantidad de agua interlaminar hace a ésta más reactiva por conferirle un carácter ácido más acusado. Los protones del agua pueden

comenzar el ataque químico de la esmectita y la reacción de transformación se acelerará.

Un nuevo aspecto de importancia capital en el tema que nos ocupa es el mecanismo de la transformación. La observación de que la reacción progresa a través de la formación de interestratificados llevó a Hower y otros (1976) a proponer que la transformación se produce mediante la migración y sustitución de ciertos iones por otros, en estado sólido. Dichas sustituciones irían produciendo más y más láminas de ilita dentro de la matriz esmectítica. La observación del orden de los interestratificados era congruente con tal mecanismo: inicialmente se producen láminas ilíticas al azar, en distintas zonas, pero una vez que la proporción de láminas de ilita se acerca a la de la esmectita cierto mecanismo de inhibición de la reacción para láminas adyacentes a otras ya ilíticas da lugar a la aparición de interestratificados $R=1$; ese mismo mecanismo de inhibición puede ser responsable también de que el progreso de la reacción genere interestratificados de tipo $R=3$.

Las observaciones de Nadeau y otros (1984a,b,c) y su consideración de que los interestratificados no son más que ilita con tamaños de partícula diferentes les llevó a proponer (Nadeau y otros, 1984c) un nuevo mecanismo de reacción en el que la esmectita se disuelve al hacerse inestable por las condiciones exteriores y precipita la ilita. Inicialmente, cuando la reacción no ha alcanzado a transformar toda la masa esmectítica, los interestratificados de tipo $R=0$ quedan formados por verdadera esmectita e ilita, en donde los cristales de una y otra se apilan desordenadamente. Un siguiente paso se produce cuando toda la masa esmectítica se ha transformado. Las partículas de ilita son muy pequeñas, en su mayor parte compuestas de dos láminas (20Å de espesor). La superficie de contacto entre las partículas se comporta como una lámina esmectítica, por tanto el apilamiento genera un

aparente interestratificado ordenado de tipo $R=1$. El posterior desarrollo de la reacción ocasiona la disolución de ciertas partículas y el crecimiento de otras, mediante el ya mencionado proceso de maduración de Ostwald. Dicho proceso continúa, dando lugar a partículas cada vez más grandes. El efecto que produce este mecanismo es la generación de aparentes interestratificados ordenados cada vez con mayor número de láminas no expansibles. El punto de vista de este mecanismo de reacción es, pues, completamente diferente del primero.

Aún existe un tercer mecanismo, a medio camino de los anteriores. Ahn y Peacor (1986) propusieron la disolución de la esmectita y precipitación de la ilita *in situ*. La propuesta de Nadeau y otros (1984c) implica que los materiales esmectíticos disueltos son transportados y no tienen porqué precipitar en forma de ilita cerca del lugar donde se disolvieron. Sin embargo, en este nuevo mecanismo el crecimiento de la ilita se produce a lo largo de un frente en cada cristalito de esmectita.

Cada uno de los mecanismos ha encontrado apoyo en estudios de otros autores. Puesto que la disolución-precipitación se encuentra íntimamente ligada al concepto de partícula fundamental y a la consideración de los interestratificados como una sólo fase de tipo ílítico (Wilson, 1990), la observación de dos fases en dichos interestratificados se considera como manifestación del proceso en estado sólido (Lindgreen y Hansen, 1991); también apoyan este mecanismo la continuidad cristalográfica entre los cristalitos de esmectita y los de los interestratificados (Lindgreen y otros, 1991), las microestructuras de interestratificados que parecen mostrar un progreso de láminas individuales de ilita a partir de las de esmectita (Bell, 1986), y la edad de interestratificados que no han sufrido rejuvenecimiento y por tanto

descartan un proceso de disolución (Elliott y otros, 1991).

La disolución-precipitación tiene un argumento importante en el cambio de morfología o de estructura cristalina de los cristalitos que acompaña en muchas ocasiones a la reacción de transformación (Nadeau y otros, 1985; Inoue, 1986; Yau y otros, 1987a; Inoue y otros, 1988; Jiang y otros, 1990; Freed y Peacor, 1992; Buatier y otros, 1992). También el efecto de aceleración de la reacción por la presencia de mayor cantidad de agua es considerado un apoyo para ese mecanismo, ya que el paso determinante de la velocidad de reacción se considera la difusión de los iones en solución (Whitney, 1990).

Es opinión general que los dos mecanismos pueden darse, favoreciéndose uno u otro según las condiciones exteriores. En general, mayor temperatura y mayor cantidad de agua presente favorecerían la disolución y precipitación (Jennings y Thompson, 1986; Whitney y Northrop, 1988; Inoue y otros, 1990; Harvey y Browne, 1991).

La cinética de un proceso tan complicado, donde aún quedan por resolver cuestiones tan básicas como las que se han planteado más arriba, sólo se puede abordar de una forma empírica. Algunos de los estudios realizados han dado como resultado valores para la energía de activación de la reacción y tiempos de conversión que se muestran en la tablas 1 y 2. El tiempo de conversión de Linares y otros (1992) es muy bajo ya que la concentración de K es muy superior a la existente en ambientes naturales. El K se presenta como una variable capaz de acelerar la reacción en gran medida, pero su efecto sólo ha sido estudiado sistemáticamente por Huang y otros (1993).

Tabla 1. Energía de activación de la transformación de esmectita en illita. * Se calculó la Ea para dos etapas distintas en la transformación total: la primera hasta la formación de 50% illita, la segunda hasta el 100% illita (ver texto).

Ea (kcal/mol)	Referencia
19,6±3,5	Eberl y Hower, 1976
30	Roberson y Lahann, 1981
<3,5	Howard y Roy, 1985
33	Pytte y Reynolds, 1989
30±5	Inoue y otros, 1992
17 / 9*	Velde y Vasseur, 1992

Los valores anteriores fueron calculados usando distintas ecuaciones cinéticas. Debido a la complejidad de la reacción no se conoce con certeza dicha ecuación. Las empleadas en los cálculos contienen siempre la concentración de K y de esmectita, pero los órdenes de reacción no han sido determinados definitivamente. La reacción se supone de orden 1 con respecto al K. Huang y otros (1993) encuentran ese mismo valor. Con respecto a la esmectita, se han usado aproximaciones donde aparece con orden 1 (Eberl y Hower, 1976; Bethke y otros, 1986, en un modelo teórico; Linares y otros, 1992; Inoue y otros, 1992), pero cálculos de tipo cinético (Pytte y Reynolds, 1989) y de difusión de K en medios bentoníticos (Altaner, 1989) indican que su orden parcial es 5. Un orden de reacción alto implica un proceso muy complejo, con diversas etapas, y que la velocidad de reacción decae rápidamente al descender la concentración de esmectita.

Tabla 2. Tiempos de conversión de la esmectita en illita.

Transf.	Tiempo (años)	Temp. (°C)	Referencia
80%	10^6	127	Perry y Hower, 1972
80%	$5 \cdot 10^3$	120	Eberl y Hower, 1976
80%	$300 \cdot 10^6$	70	Srodon y Eberl, 1984
80%	$15 \cdot 10^6$	95	Elliott y otros, 1991
80%	$4 \cdot 10^5$	115	Bethke y Altaner, 1986
80%	$7 \cdot 10^6 - 9 \cdot 10^6$	80-90	Altaner, 1989
80%	$3 \cdot 10^5$	120	Pytte y Reynolds, 1989
80%	$5 \cdot 10^5 / 10^8^{**}$	150	Inoue y otros, 1992
99%	$93 \cdot 10^3^{***}$	120	Linares y otros, 1992

* $E_a = 25 \text{ kcal/mol}$ ** $E_a = 30 \text{ kcal/mol}$ *** $[K]_{\text{inicial}} = 0.05 \text{ M}$

Velde y Vasseur (1992) consideraron la complejidad de la reacción en sus cálculos cinéticos. Apoyándose en las observaciones de tres morfologías distintas en las partículas de interestratificados a medida que progresa la reacción (*flakes*, *laths* y exágonos, respectivamente) desarrollaron un modelo en dos etapas: formación de interestratificados de tipo $R=0$, con contenido esmectítico entre el 100 y el 50%, y una segunda de interestratificados de tipo $R=1$ que cubre el resto de la composición. Todo ello aplicado a cuencas sedimentarias en las cuales las variables de velocidad de sedimentación y de

gradientes de temperatura son suficientemente bien conocidos. Obtuvieron datos cinéticos sobre cada uno de los supuestos procesos. Las correspondientes energías de activación aparecen también en la tabla 1.

A pesar de la atención que la reacción de transformación de la esmectita en ilita ha concentrado quedan importantes, y fundamentales, aspectos por dilucidar. En el presente trabajo, a partir de datos cinéticos, se intenta discutir y proyectar un poco más de luz sobre algunos de ellos.

OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo experimental es determinar la longevidad de la esmectita en las condiciones operantes en el campo que rodea inmediatamente a un contenedor de residuos radiactivos de alta actividad. Para ello se determinará la ecuación cinética de la transformación de esmectita en ilita, es decir, la ecuación que relaciona la velocidad de dicha reacción (v) con las variables más influyentes: concentración de potasio en el medio (K) y temperatura (T).

$$v = k f(K) f(S)$$

$$\text{siendo } k = f(T)$$

La influencia de la temperatura queda reflejada en la constante de velocidad de la

reacción (k), que tiene diferentes valores para cada valor de la temperatura. Por supuesto, la velocidad de la reacción también depende de la concentración de esmectita existente (S).

El conocimiento del valor de las constantes de velocidad de la reacción para cada temperatura permitirá el cálculo de la energía de activación de la reacción. Finalmente, ésta última permitirá extraer algunas conclusiones relativas al mecanismo mediante el que se produce la transformación.

MATERIALES Y METODOS

La esmectita de partida

El material de partida escogido es una bentonita procedente del yacimiento de Cortijo de Archidona, en la Serrata de Níjar, Almería. Anteriores estudios (Linares y otros, 1993) de los potentes yacimientos bentoníticos de la provincia de Almería determinaron que las bentonitas del citado yacimiento son muy aptas para su uso como material de sellado en depósitos de residuos radiactivos de alta actividad, por su alto contenido esmectítico y por el conjunto de sus propiedades físicas y químicas. Dicho yacimiento se seleccionó para este estudio con el fin de evitar en lo posible la presencia de otros minerales que puedan interferirlo o falsearlo. Dentro del yacimiento son varios los tipos de bentonitas existentes. Se eligió una cuya composición química es casi media con respecto a las demás, de forma que es representativa, al menos, de todo el yacimiento.

Las bentonitas de este yacimiento se formaron por alteración hidrotermal de tobas volcánicas de composición ácida (Caballero, 1982 y 1985; Caballero y otros, 1983). Según datos iniciales, dicha alteración se produjo aproximadamente a 40°C por aguas de origen meteórico (Leone y otros, 1983), pero investigaciones posteriores señalan que hubo un proceso inicial de desvitrificación por hidrotermalismo a temperaturas entre 75 y 100°C y que, posteriormente, la mayor parte de la bentonita se formó a temperatura ambiente, entre 20 y 25°C (Delgado, comunicación personal). La descripción extensa de la geología del sistema puede encontrarse en otras publicaciones además de las citadas más arriba (Linares y otros, 1973; Linares y otros, 1993).

La bentonita seleccionada para este estudio es de color verde muy pálido, casi blanco. Su composición mineralógica es: 92% esmectita, 2% cristobalita, 2% cuarzo, 3% plagioclasa y 1% calcita (Linares y otros, 1993). La porción esmectítica se enriquece en las fracciones más finas hasta los 20 μ m. Por debajo de dicho tamaño de grano la composición de los otros minerales se hace constante. Por ello se seleccionó la fracción menor de 20 μ m para este estudio, que se separó mediante dispersión y sedimentación en agua. Para asegurar una buena dispersión la bentonita fue tratada con ultrasonidos, pero no se usó dispersante. Una vez obtenida la fracción deseada, se secó al aire y se molió suavemente en mortero de ágata hasta que presentó un aspecto fino y homogéneo.

El estudio de rayos X de polvo de la esmectita de partida, fracción <20 μ m (figura 6) muestra que es de tipo dioctaédrico, por la posición de la reflexión 060. El análisis semicuantitativo de su composición mineralógica en diferentes diagramas de rayos X proporcionó los siguientes valores medios:

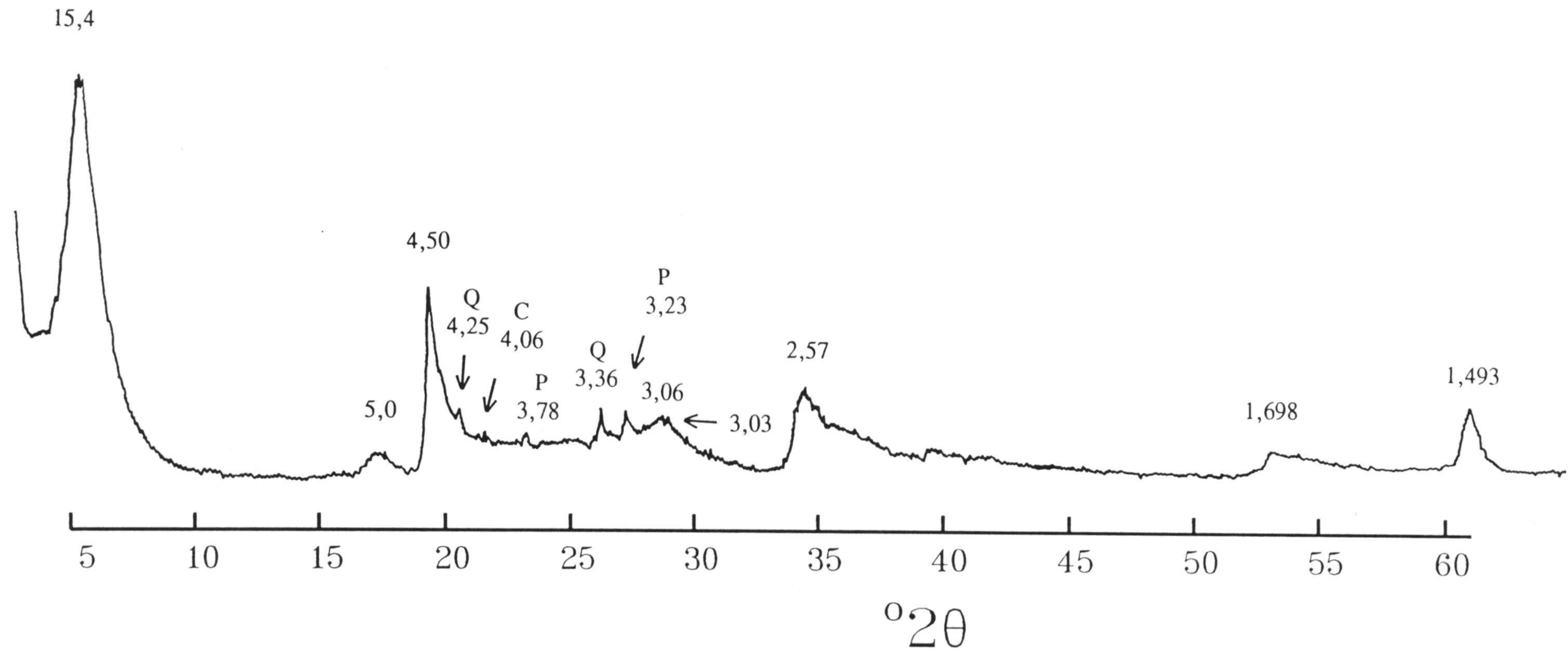


Figura 6. Difractograma de polvo del material de partida. Los espaciados (en Å) sin especificación corresponden a la esmectita; los que se acompañan de iniciales corresponden a los siguientes minerales: Q: cuarzo, C: cristobalita, P: plagioclasa.

Esmectita: 97%

Cuarzo: 0,8%

Cristobalita: 0,6%

Plagioclasa: 1,6%

El estudio de los diagramas de rayos X de la muestra orientada y tratada con etilén glicol (figura 7) mostró que el material de partida es un interestratificado desordenado illita/esmectita con un contenido en illita entre un 10 y 20%, según las tablas de Moore y Reynolds (1989b) en base a la distancia entre los picos 001/002 y 002/003. Puesto que el valor de la distancia entre dichos picos es intermedio a los correspondientes de 10 y 20%, consideraremos que el contenido en illita es del 15%. También pudo observarse la presencia de mica por un pico muy poco desarrollado alrededor de 10Å, en algunos de los difractogramas obtenidos con la muestra orientada y tratada con etilén glicol, aunque dicho pico no aparece en el de la figura 7. Se escogió este diagrama para su presentación a pesar de no mostrar el pico de la mica porque es de mejor calidad. Resultó imposible determinar la cantidad de mica, pues el pico no aparece en los diagramas de polvo.

El área superficial total del material de partida se midió mediante el método de higroscopicidad (Keeling, 1961). El valor medio obtenido de varias medidas fue de 632m²/g.

El análisis químico se realizó de la siguiente manera (Shapiro, 1975; Huertas y Linares, 1975):

Ataque básico. Se fundió la muestra con NaOH para poner en solución sílice y

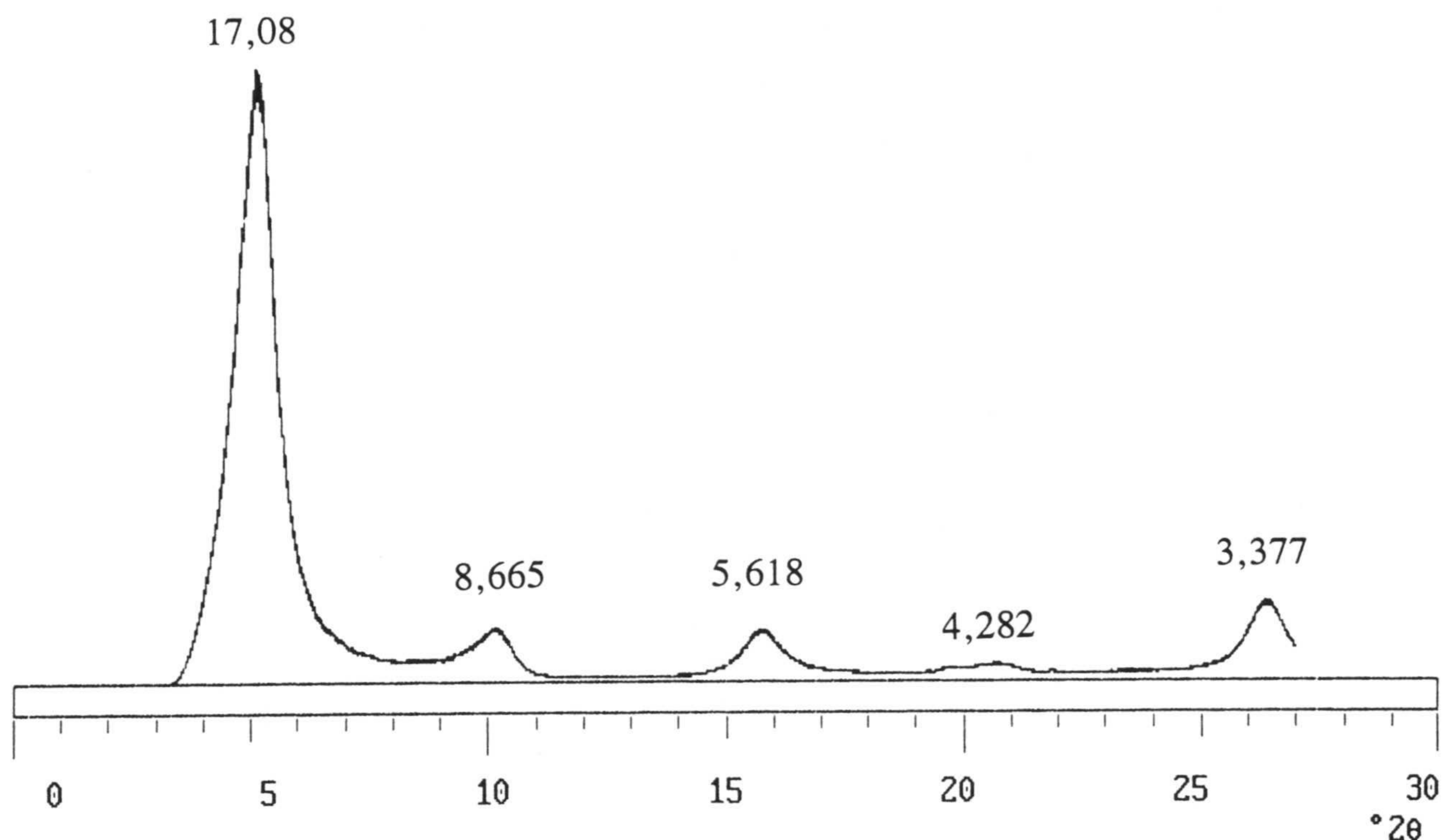


Figura 7. Difractograma de rayos X del agregado orientado del material de partida, tratado con etilén glicol. Los espaciados se muestran en Å.

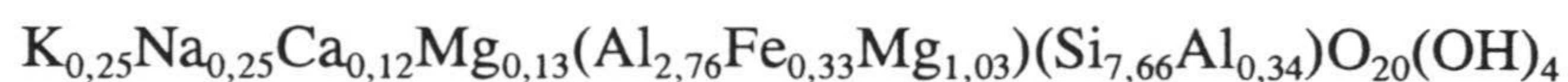
alúmina. Después de llevar a volumen se analizó la sílice por el método del silicomolibdato y la alúmina por el del complejo Rojo de Alizarina-S de Al y Ca, ambos mediante colorimetría.

Ataque ácido. La muestra se atacó en una digestión con la mezcla HF-H₂SO₄-HNO₃, que la pone en disolución y hace desaparecer el Si en forma gaseosa. El Fe se determinó por el método de formación del complejo con ortofenantrolina tras su reducción con clorhidrato de hidroxilamina, mediante colorimetría; Ca y Mg por complexometría con EDTA; Na y K por espectrofotometría de llama.

La determinación de H_2O^+ se realizó mediante calcinación a $1000^\circ C$ durante 4 horas y restado de H_2O^- , que se determinó a su vez mediante calentamiento a $110^\circ C$ durante 24 horas.

La capacidad de cambio y los cationes de cambio se determinaron mediante saturación con NH_4^+ con acetato amónico a pH 7, posterior desplazamiento del NH_4^+ con Na, en forma de NaCl y al mismo pH, y análisis del NH_4^+ por el método de Kjeldhal (la descripción detallada del método puede verse en Soil Conservation Service, 1972). Los cationes de cambio fueron analizados en las soluciones después de la saturación inicial con NH_4^+ ; Na y K se determinaron mediante fotometría de llama y Ca y Mg mediante complexometría con EDTA.

En la tabla 3 se recogen los datos de análisis químico de la esmectita. Los valores totales corregidos teniendo en cuenta la presencia de las otras fases cristalinas, de las fases amorfas y los cationes de cambio dan lugar a la siguiente fórmula estructural media del interestratificado illita/esmectita, calculada según el método de Marshall (1949):



Según los datos de cationes de cambio (tabla 3) sólo 0,02 átomos de K por celdilla unidad son cambiables, los restantes 0,23 pertenecen a la illita interestratificada y a la mica. De hecho, el contenido en K del análisis químico equivale al de un 18% de illita, aproximadamente. La presencia de mica podría distorsionar los datos químicos, pero puesto

que se encuentra en tan pequeñas cantidades el error correspondiente debe ser mínimo.

Tabla 3. Análisis químico del material original ($<20\mu\text{m}$). Los porcentajes se refieren a los óxidos de los elementos, y las capacidades de cambio a los cationes.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	Total
Total (%)	58,21	19,88	5,72	3,62	1,38	1,59	1,42	8,02	99,84
Fases amorfas (%)	0,66	0,54		0,42					
Cationes de cambio (meq/100g)			37,7		26,2	24,3	3,3		91,5
CCC total (meq/100g)									91,9

En la figura 8 se muestra la situación relativa del material estudiado con respecto a los tipos de esmectitas clasificados según la composición de la capa octaédrica. A pesar de la presencia de un 15% de illita, se encuentra en el campo de una montmorillonita intermedia a los tipos Otay y Cheto, es decir, con un alto contenido en Mg y una baja carga tetraédrica. Se halla, por tanto, químicamente muy lejos de la illita.

Condiciones de reacción

Las condiciones de reacción se escogieron de forma que existiese un número suficiente de puntos experimentales y forzando las condiciones para favorecer la transformación de la esmectita en illita. No se trata, por tanto, exclusivamente de simular las condiciones que encontrarán las esmectitas en los depósitos de residuos radiactivos de alta actividad, sino de asegurar que la reacción va a progresar suficientemente en los tiempos comparativamente cortos empleados, para que su extensión pueda medirse con una precisión

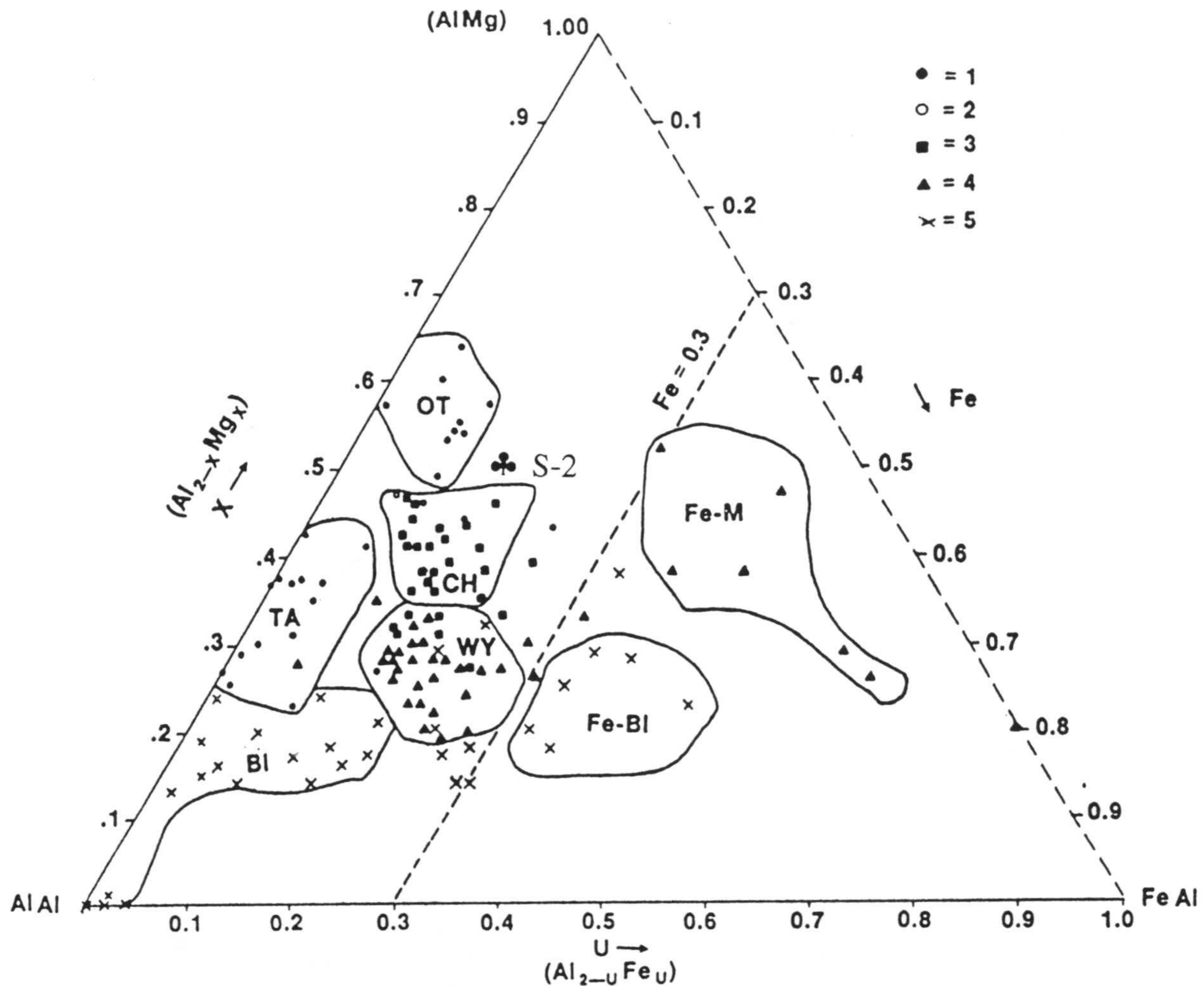


Figura 8. Diagrama de ocupación de la capa octaédrica de las esmectitas dioctaédricas en el que se muestra la situación del material de partida S-2 (Modificado de Güven, 1991a).

adecuada y pueda ser obtenida una ecuación cinética fiable. Dicha ecuación será aplicable a las condiciones reales de los almacenamientos.

Se obtuvieron 144 puntos experimentales, combinación de cada uno de los valores de las siguientes variables:

Temperatura: 60, 120, 175 y 200°C

Concentración inicial de KCl: 0,025; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 y 1M

Tiempo: 1, 5, 15, 30, 90 y 180 días

Todas las reacciones se realizaron a la presión de vapor de agua correspondiente a cada temperatura de trabajo. La relación sólido:líquido seleccionada fue 1:5 (5g:25ml), también con motivo de favorecer el progreso de la reacción, en la que pueden actuar procesos de disolución y difusión.

Reactores

En la figura 9 se muestra un esquema de los reactores empleados. El contenedor es de teflón y la carcasa de acero inoxidable. El reactor lleva incorporado un sistema de cierre a presión que lo hace hermético hasta 250°C. Fueron provistos por la Parr Instrument Company, Moline, Illinois. Su referencia completa es 4744 Acid Digestion Bomb.

Separación sólido-líquido tras la reacción

Una vez completado el tiempo de reacción se dejaron enfriar los reactores y se procedió a la separación inmediata de las fases sólida y líquida. Para ello se recurrió a la centrifugación. Los productos sólidos fueron lavados repetidas veces hasta que no se pudo detectar la presencia de Cl^- en los líquidos de lavado mediante el test con AgNO_3 . Los lavados se realizaron primero con agua y luego con acetona, pues los sólidos relativamente limpios de KCl no podían ser separados del agua por centrifugación debido a que las partículas más finas quedaban en suspensión; la acetona hacía flocular esa fracción más fina y permitía la separación.

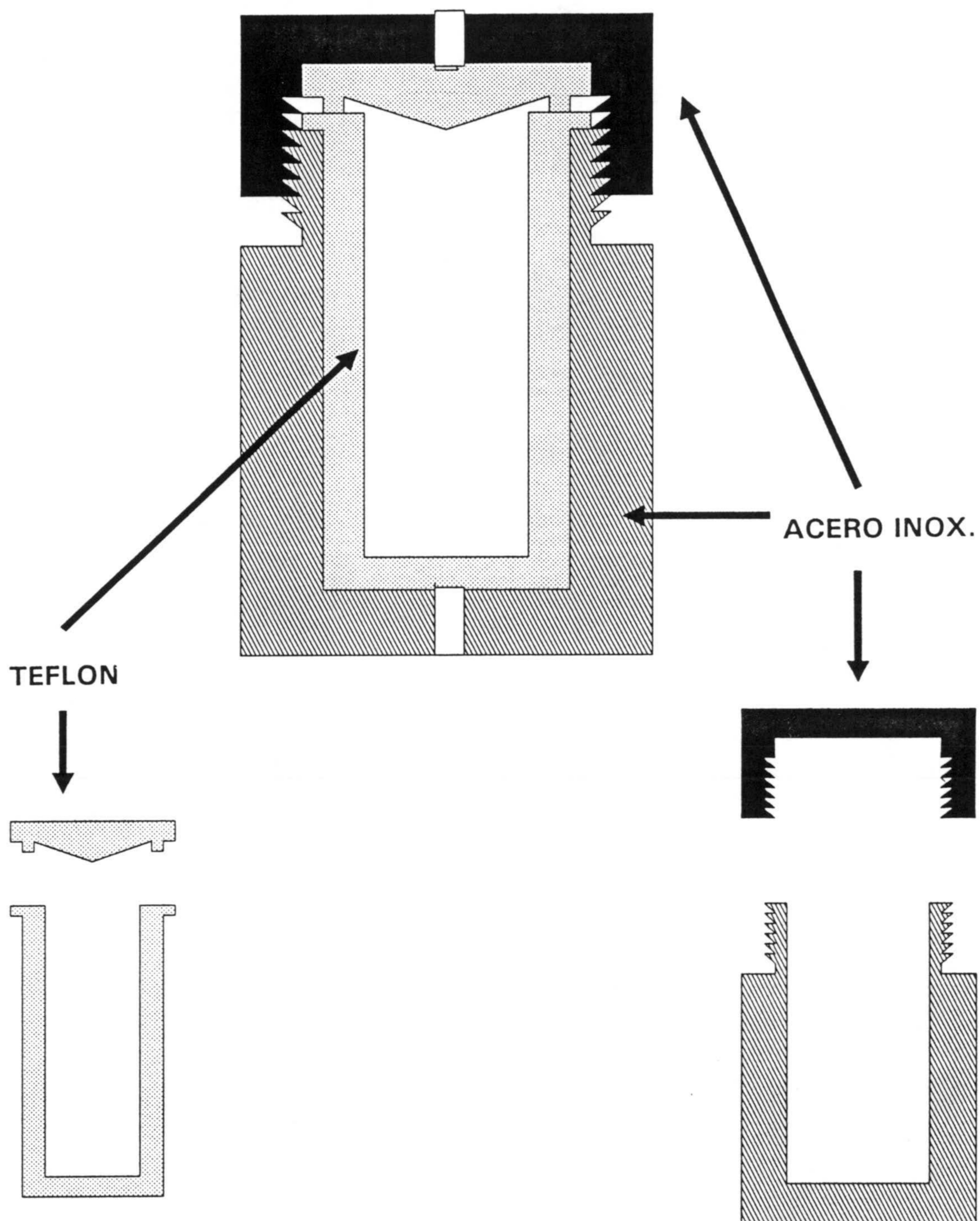


Figura 9. Esquema de los reactores utilizados.

Todos los líquidos de lavado de cada muestra se reunieron, se dejó evaporar la acetona y se llevaron a volumen, concretamente hasta 100ml. Por tanto, los 25ml originales de disolución se diluyeron 4 veces. Los sólidos se secaron a 60°C y se molieron suavemente en mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo.

Análisis de las soluciones

En las soluciones obtenidas tras la separación y lavado de cada uno de los productos sólidos de reacción se analizaron químicamente SiO₂, Mg, Ca, Na y K, y se midió el pH. Las determinaciones se realizaron mediante los métodos ya expuestos anteriormente para cada elemento.

Análisis de los sólidos

Los productos sólidos de reacción, una vez lavados y molidos, fueron estudiados mediante las siguientes técnicas.

Difracción de rayos X. Todas las muestras fueron intercambiadas con Ca mediante su dispersión en una disolución de CaCl₂ 1,5M durante 24 horas y repetición del proceso una vez separado el sólido de la disolución en equilibrio mediante centrifugación. Los sólidos intercambiados con Ca fueron lavados de idéntica forma a la señalada más arriba para los productos sólidos de reacción, hasta la desaparición de iones Cl⁻. Se prepararon agregados orientados depositando dispersiones del 5% en agua destilada de las muestras cálcicas sobre portas de vidrio y dejándolos secar. Estos preparados se expusieron a atmósfera de etilén

glicol a 60°C durante 24 horas y se analizaron mediante difracción de rayos X.

El intercambio con Ca se realizó con el fin de discernir entre verdadera illita y esmectita potásica, que permanece contraída o no hincha completamente con el tratamiento con etilén glicol.

Se realizaron también diagramas de polvo de la muestra correspondiente a 200°C, KCl 1M y 180 días, acompañando el análisis químico que se realizó de ella, con el fin de cuantizar la composición en otras fases cristalinas y poder corregir adecuadamente los datos químicos obtenidos.

Análisis químico. El K se analizó en las soluciones obtenidas tras el intercambio con Ca de los productos de reacción correspondientes a 175 y 200°C y 180 días. El objetivo de este análisis fue detectar la presencia de K fijado, mediante la comparación del K desplazado por el Ca en los productos de reacción con el K adsorbido durante el tiempo de reacción.

Se analizó químicamente la muestra correspondiente a 200°C, KCl 1M y 180 días. El análisis se realizó de forma idéntica al de la illita/esmectita original, ya descrito, excepto que no se llevó a cabo el de cationes de cambio. Puesto que la muestra era completamente potásica, como se mostrará más adelante, el K obtenido correspondía exclusivamente al total de cationes en la interlámina.

Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría. Se estudiaron mediante ATD y TG simultáneos la muestra original y las muestras tratadas que se detallan a continuación. Cada

columna especifica el tratamiento que recibieron.

T (°C)	200	200	200	175	175	175	120	120	120	60	60	60	200
K (M)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,025
t (días)	180	90	30	180	90	30	180	90	30	180	90	30	180

En todos los casos se utilizaron alrededor de 50mg de muestra. Los análisis se realizaron en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en crisoles de alúmina y con referencia de alúmina calcinada.

Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier. Se estudiaron mediante espectroscopía FTIR las mismas muestras señaladas en ATD/TG, excepto la correspondiente a 200°C / K 0.025M / 180 días. El estudio se realizó sobre pastillas preparadas con KBr con dilución 1:100.

Resonancia Magnética Nuclear. Se realizó el estudio de ^{29}Si y ^{27}Al mediante la técnica de *Magic-Angle Spinning*. Inicialmente se comenzó el análisis del material de partida y de un grupo de productos sólidos de reacción representativo. Al comprobar que las diferencias eran muy pequeñas y no cuantizables se redujo el análisis al material original y a la muestra más tratada (concentración inicial de K 1M, 200°C y 180 días).

Instrumentación

Los aparatos empleados en las técnicas anteriormente descritas fueron los siguientes.

DRX: Los difractogramas de rayos X de polvo se obtuvieron en un difractómetro Philips PW 1730 con contador de centelleo, radiación Cu-K α y filtro de Ni, rendija de 1°, velocidad de exploración 2°2 θ /min, constante de tiempo 1seg y salida en papel. Los difractogramas de agregados orientados fueron obtenidos en un difractómetro Philips PW 1710/00 con radiación Cu-K α y monocromador de grafito, rendija automática, velocidad de exploración de 1,2°2 θ /min y tiempo de adquisición 0,4seg, con salida en soporte magnético.

Espectrofotometría de absorción: espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 3B.

Complexometría: titulador automático Mettler DL 40 RC con fototrodo DP 550.

Fotometría de emisión: Fotómetro de llama Scharlau Science.

ATD/TG: Analizador térmico diferencial con microbalanza NETZSCH STA 409 EP.

FTIR: Espectrómetro Nicolet 20SXB. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 2cm⁻¹.

RMN: Espectrómetro Bruker AMX300 equipado con sonda multinuclear. Los

espectros de ^{27}Al se obtuvieron a 78,23MHz con duración de pulso de $4\mu\text{s}$, anchura espectral de 50kHz, tiempo entre pulsos consecutivos de 0,3s, 6000 barridos y ensanchamiento de la línea gaussiana de 10Hz. Se obtuvieron espectros a dos velocidades de rotación, 3,0 y 3,5kHz. El desplazamiento químico está referido frente a $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 0,1M. Los espectros de ^{29}Si se obtuvieron a 59,60MHz, duración de pulso $4\mu\text{s}$, anchura espectral 20kHz, tiempo entre pulsos consecutivos 1s, 12000 barridos y ensanchamiento de la línea gaussiana 20Hz. Las muestras se rotaron a 4,0kHz. El desplazamiento químico está referido a tetrametilsilano.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se expondrán los resultados obtenidos con cada una de las técnicas analíticas y algunos comentarios adicionales a ellos. El desarrollo y discusión de dichos datos en relación al tema central de este estudio y a los trabajos de otros autores será el contenido del siguiente capítulo.

Adsorción de potasio

Una de las variables que se consideró podían ser indicadoras del progreso de la transformación es el K adsorbido. Su cuantización se llevó a cabo de la siguiente forma: se analizó el K presente en las soluciones producto de reacción y este valor se restó a la concentración inicial de K en la solución. La diferencia se expresó en meq. Los valores completos de K adsorbido se muestran en la tabla I del apéndice, al final del trabajo. En la

figura 10 se muestran las gráficas de K adsorbido frente a la concentración inicial de K para cada tiempo de tratamiento. Es notable la dispersión de los datos a medida que aumenta la concentración inicial de K. En la figura 11 se representa en ordenadas la suma de cationes originales en la muestra desorbidos durante la reacción, frente a concentración inicial de K, también en meq. En este caso los datos son mucho más coherentes y su dispersión es la que cabe esperar por efecto del error experimental.

Parece muy claro que la dispersión de datos en las gráficas de la figura 10 se debe al azar, puesto que los valores obtenidos no guardan relación lógica con la temperatura ni con la concentración inicial de K. Cabe destacar que la dispersión aumenta uniformemente al hacerlo la concentración de K y que, sin embargo, no existe relación alguna entre la dispersión de datos y el tiempo de reacción, ya que se encuentran las mismas dispersiones para cualquier tiempo.

Desconocemos cuál es la causa exacta de esta dispersión, aunque suponemos que el método de cálculo de K adsorbido mediante la diferencia con su concentración inicial introduce un error proporcional al valor de dicha concentración inicial de K. De esta forma las desviaciones experimentales lógicas se ven multiplicadas por ese factor proporcional.

En cualquier caso, el único fenómeno observable a primera vista es una simple adsorción de K. Para comprobarlo se realizó el estudio de la correlación múltiple de la adsorción de K con respecto a las tres variables: concentración inicial de K, temperatura y tiempo. Resulta imposible utilizar los datos de adsorción de K por la dispersión que presentan. Fue necesario, por tanto, utilizar los correspondientes a la suma de cationes

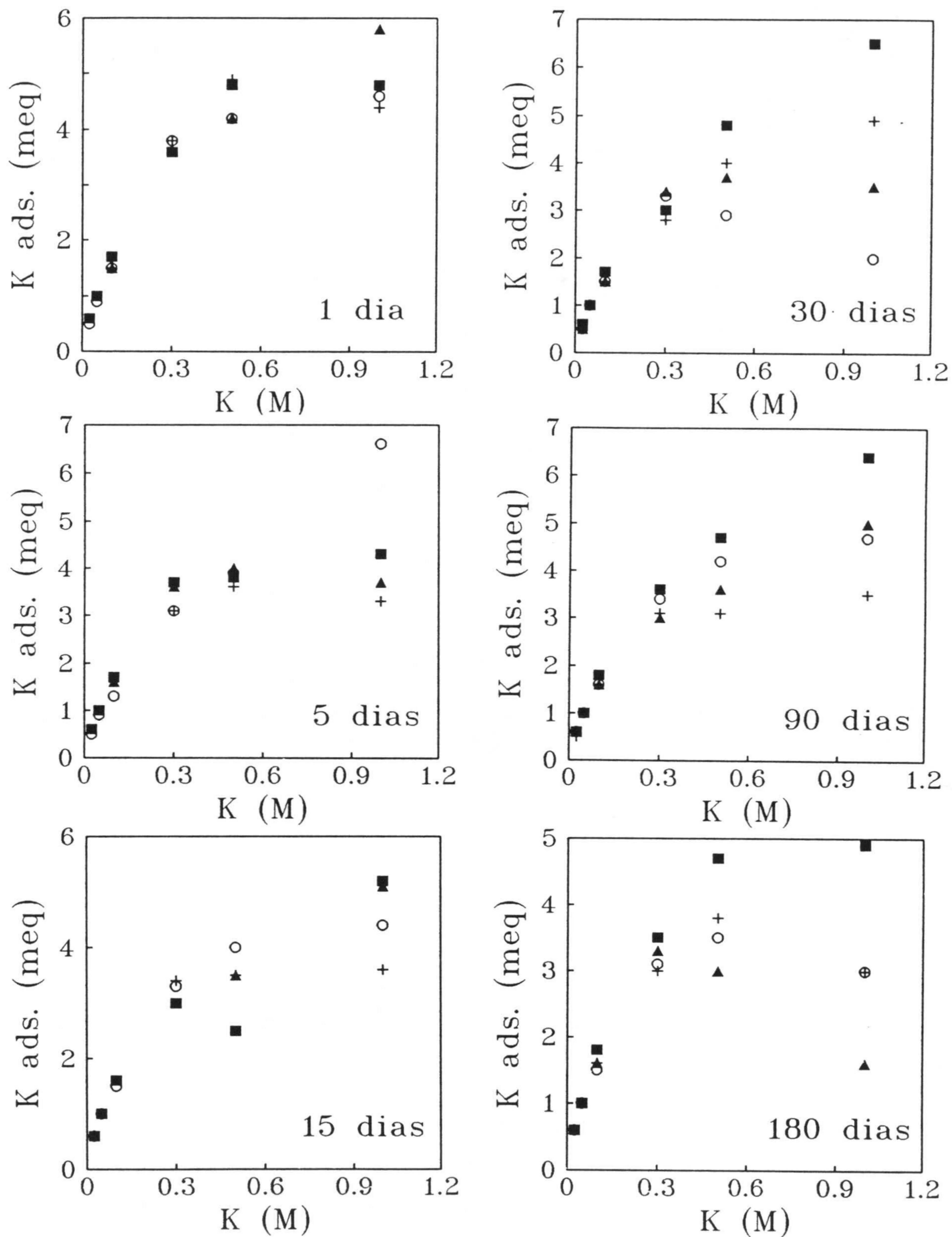


Figura 10. Número total de meq de K adsorbidos por la esmectita (5g) frente a la concentración inicial de K, para cada uno de los tiempos de reacción. ■ 60°C, ○ 120°C, + 175°C, ▲ 200°C.

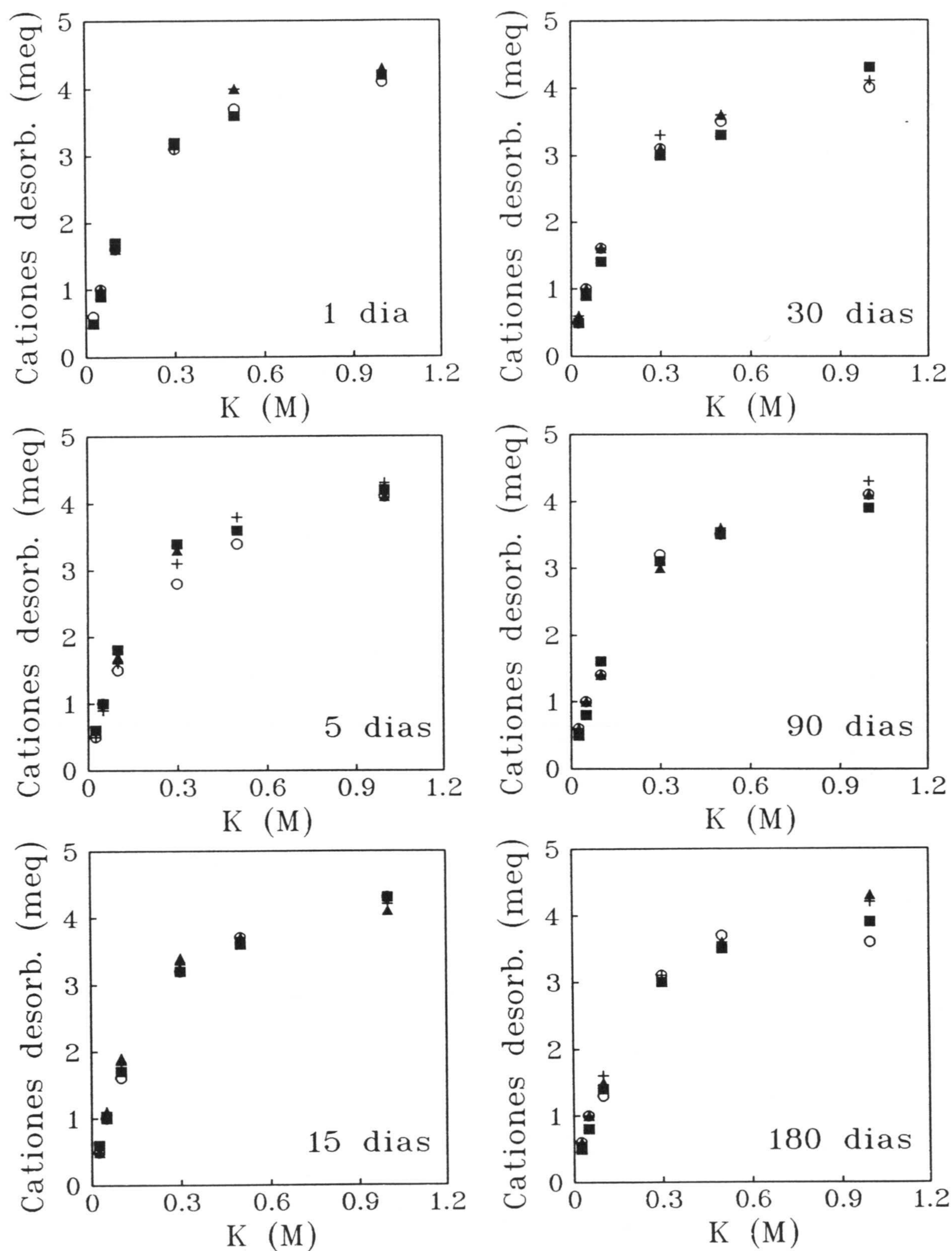


Figura 11. Número total de meq de cationes originales desorbidos de la esmectita (5g) tras la reacción frente a la concentración inicial de K, para cada uno de los tiempos de reacción.

■ 60°C, ○ 120°C, + 175°C, ▲ 200°C.

desorbidos. Para mejorar la regresión, la concentración inicial de K se expresó en forma de su logaritmo neperiano. La ecuación de regresión y los coeficientes de determinación obtenidos son:

$$K_{ad} = 4,17 + 80,7 \ln K_{in} + 2,18 T + 2,2 t$$

$$CR^2 (K_{in}) = 0,9768 \quad CR^2 (T) = 0,0007$$

$$CR^2 (t) = 0,0015 \quad R^2 (total) = 0,979$$

Donde K_{ad} es el K adsorbido, K_{in} es la concentración inicial de K en la solución, T es la temperatura y t el tiempo. Puesto que, de acuerdo con los valores de los CR^2 , sólo la concentración inicial de K controla el proceso, es evidente que se trata exclusivamente de un proceso de adsorción.

La selectividad de un adsorbente por uno u otro catión se visualiza mediante las isotermas de adsorción. En ellas se representa la fracción equivalente del catión adsorbido frente a la fracción equivalente del catión en solución para una temperatura dada. Las isotermas de adsorción se emplean para estudios de intercambio entre dos cationes. En nuestro caso no es posible obtener las isotermas de adsorción tal como éstas se definen, pero sí unas curvas de valor semejante, que den idea de la selectividad del material en estudio por el K frente a los demás cationes de cambio: Ca, Mg y Na.

Puesto que, como se acaba de mostrar, la adsorción de K -desorción de Ca, Mg y Na,

en nuestro caso- es la misma para todas las temperaturas, para la construcción de las "isotermas de adsorción" se usaron los valores de cationes desorbidos medios de todas las temperaturas. Con estos valores se puede calcular la fracción equivalente de K adsorbido:

$$K_{ads} = X_{des}/X_{tot}$$

donde X_{des} es el número de equivalentes de cationes desorbidos y X_{tot} es la capacidad de cambio de la esmectita expresada en equivalentes. La fracción equivalente de K en solución puede expresarse:

$$K_{aq} = (K_{inic} - X_{des}) / K_{inic}$$

donde K_{inic} es el número de equivalentes de K inicialmente en la solución. El numerador representa el número de equivalentes de K en la solución de equilibrio, puesto que el número de equivalentes de K que se adsorbe es igual al de otros cationes desorbidos. El denominador representa el número total de equivalentes de todos los cationes en solución.

En la figura 12 se representa K_{ads} frente a K_{aq} para 1 y 180 días, respectivamente. Se escogieron estos tiempos por corresponder a los casos extremos. Con las salvedades de que los datos no corresponden a una sólo temperatura -no se trata de isotermas- y de que el intercambio es complejo -entre más de dos iones- se puede concluir, por la forma ligeramente sinusoidal de las curvas, que el material estudiado tiene, para bajas concentraciones de K, cierta preferencia, casi imperceptible, por el conjunto de cationes naturales, y que para concentraciones de K superiores la preferencia se invierte a favor de éste último de una

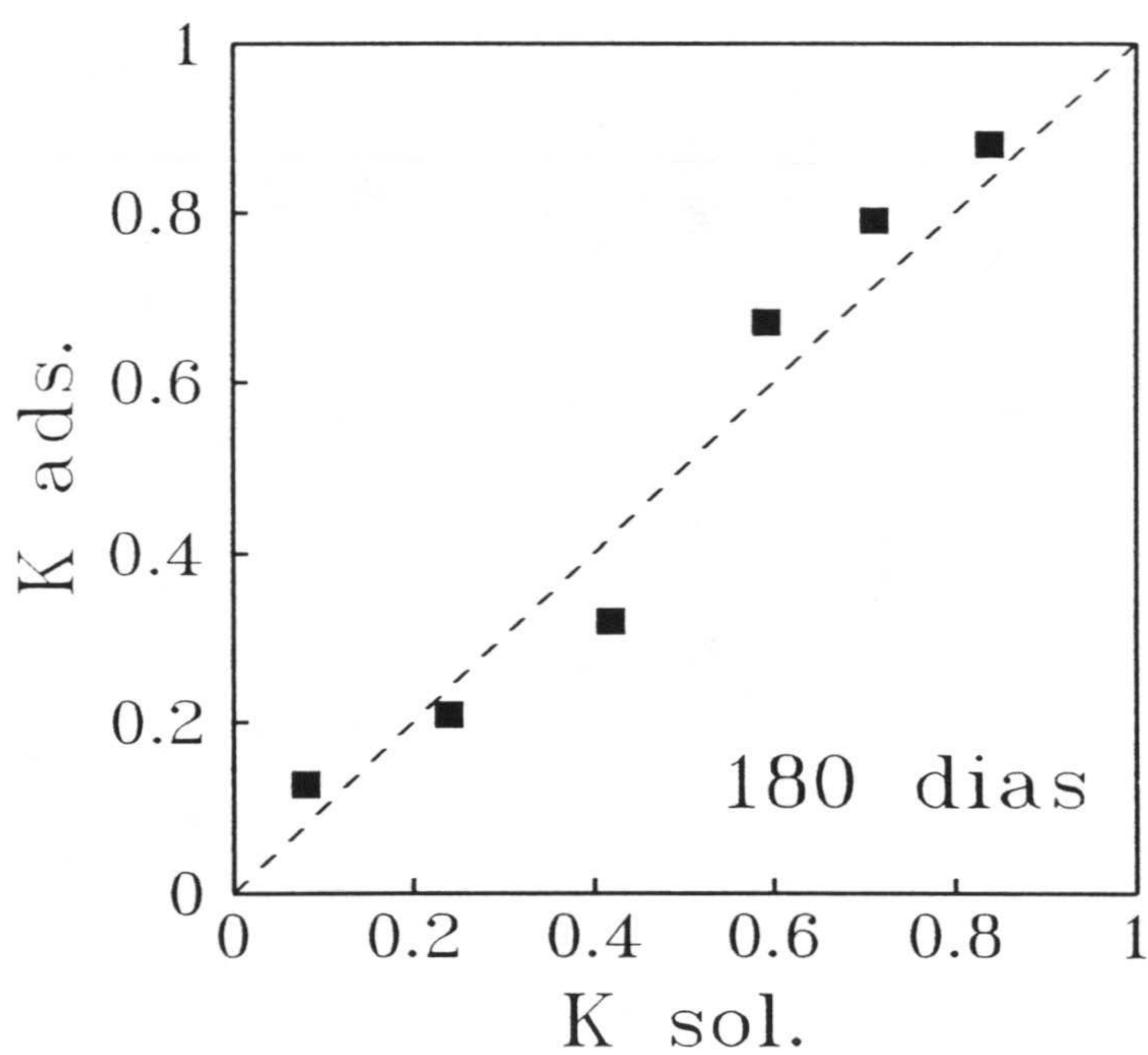
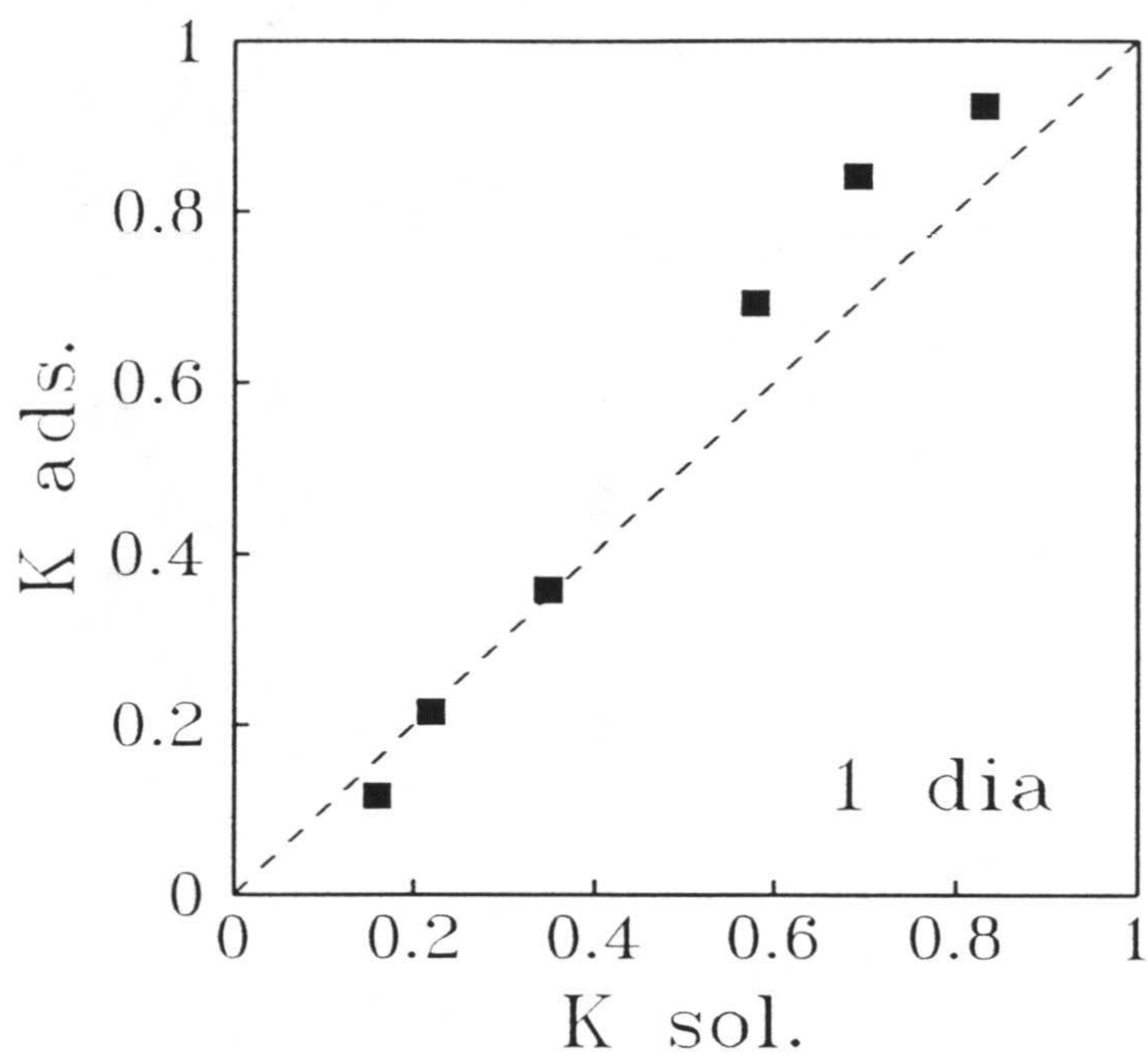


Figura 12. Isotermas de adsorción de K, para el menor y mayor tiempo de reacción. K ads. = meq de K adsorbidos / capacidad de cambio total de la muestra expresada en meq; K sol. = meq de K en la solución en equilibrio / meq de K en la solución inicial.

manera clara. Estos datos tienen un valor cualitativo y siempre relativo a las condiciones en que se realizó el intercambio, ya que la forma de las curvas depende en gran medida de la fuerza iónica (Sposito, 1981), es decir de la concentración inicial del catión de cambio en la solución.

Se realizó una prueba final para determinar si parte del K adsorbido había quedado fijado. Se analizaron las disoluciones resultantes del intercambio con Ca de los sólidos productos de reacción, correspondientes a 200 y 175°C y 180 días. En todos los análisis el K medido fue igual a la suma de cationes desorbidos durante la reacción. Por tanto, dentro de los límites de detección de las técnicas empleadas, no hay señales de fijación de K. Este resultado confirma la validez del estudio de adsorción de K realizado sobre los datos de cationes desorbidos, ya que estos son iguales a los de K adsorbido.

Sílice en solución

Todos los valores de las concentraciones de sílice medidas en las soluciones tras la reacción se muestran en la tabla I del apéndice. En las figuras 13 y 14 aparece la variación de sílice en solución con respecto a la concentración inicial de K y al tiempo de reacción. Las concentraciones se midieron en las disoluciones ya frías, por tanto, se encuentran muy por encima de los valores de solubilidad a temperatura ambiente. Ello es posible ya que al dejar enfriar los productos de reacción la sílice se polimeriza y queda en solución (Crerar y otros, 1981; Cary y otros, 1982; Williams y Crerar, 1985). Puesto que las disoluciones fueron inmediatamente diluídas 4 veces, los polímeros formados se mantuvieron estables en disolución. Luego, en el análisis químico, la nueva dilución de la muestra líquida y el medio

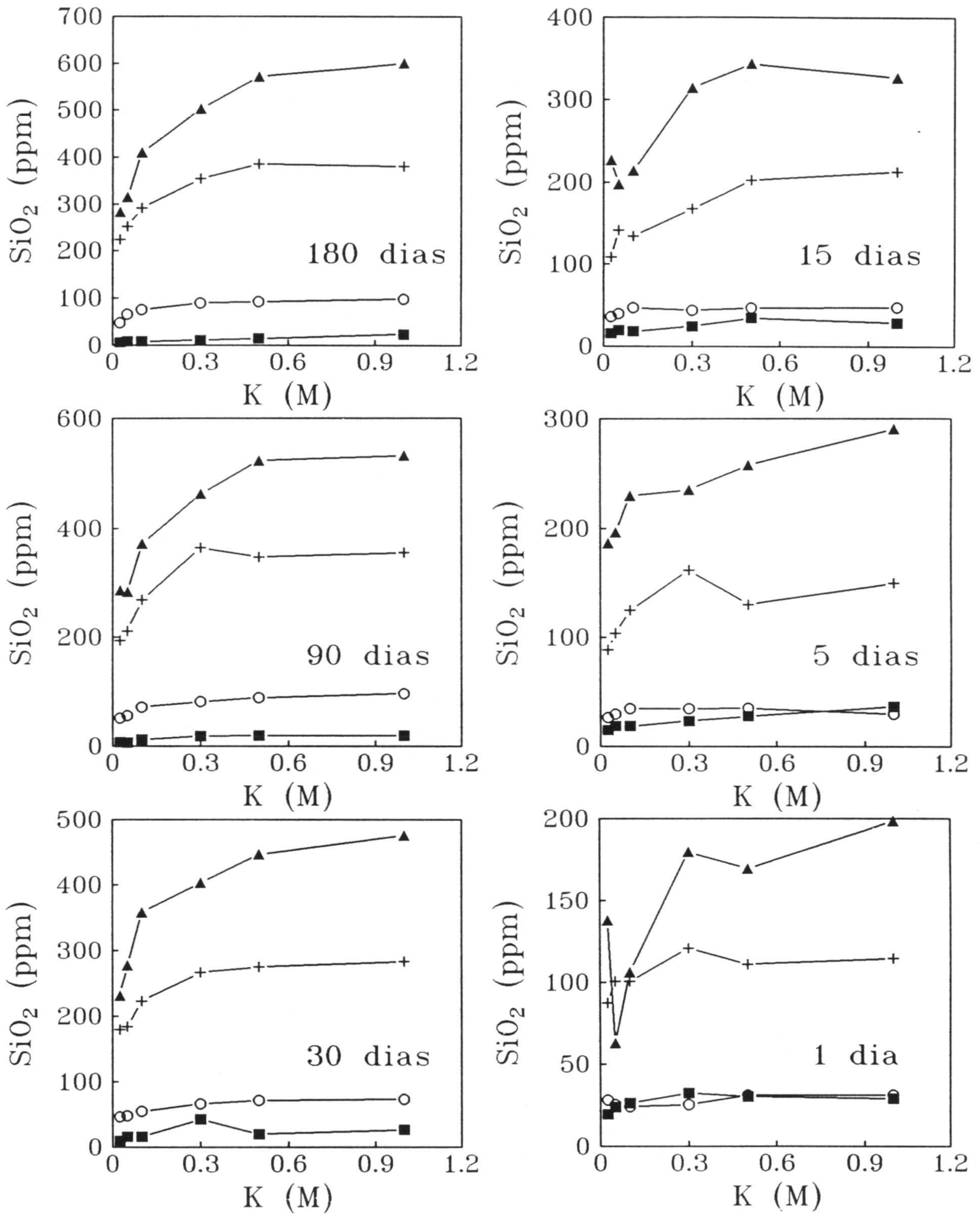


Figura 13. Concentración de sílice en la solución final frente a la concentración inicial de K, para cada uno de los tiempos de reacción. ■ 60°C, ○ 120°C, + 175°C, ▲ 200°C.

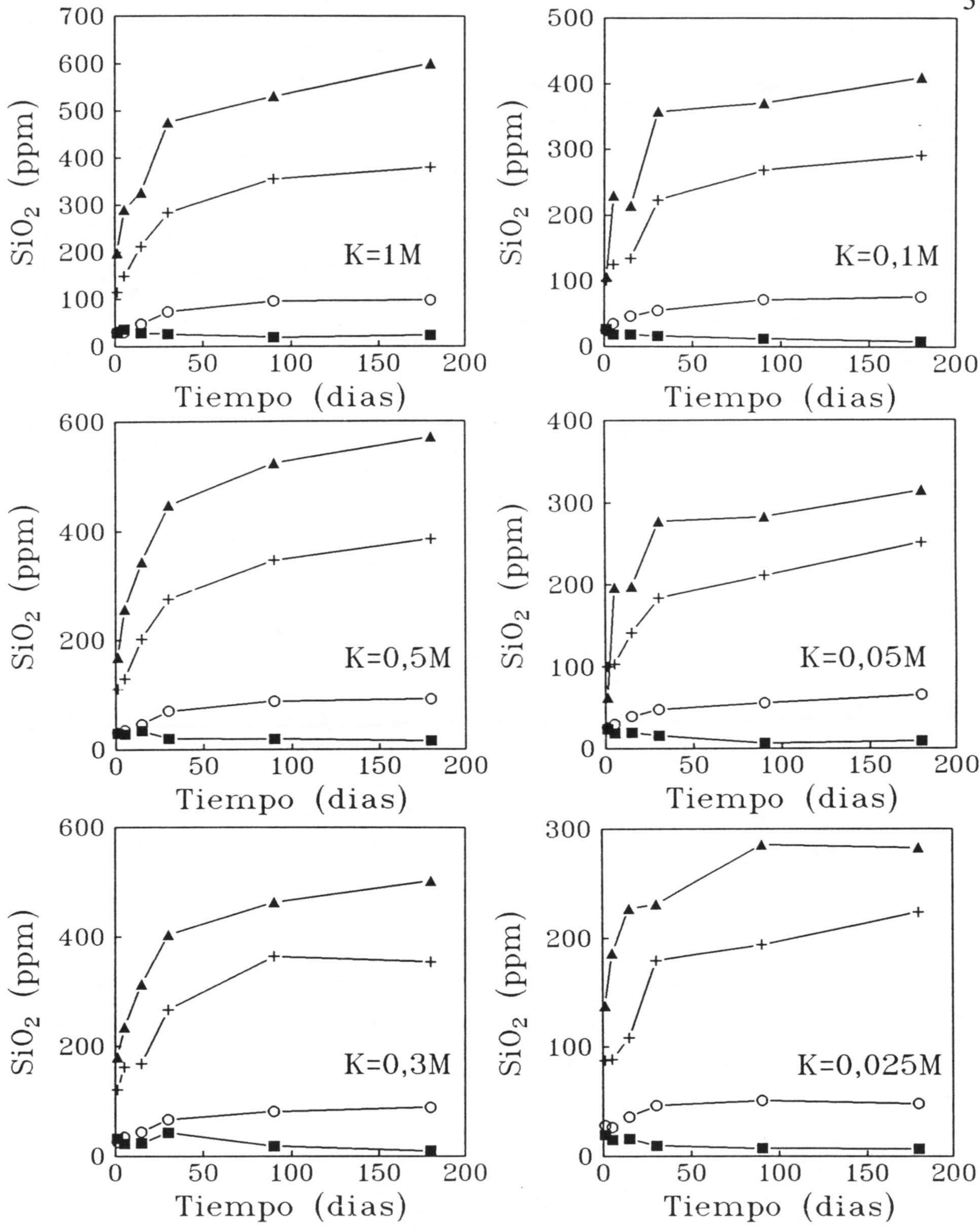


Figura 14. Concentración de sílice en la solución final frente al tiempo de reacción, para cada una de las concentraciones iniciales de K. ■ 60°C, ○ 120°C, + 175°C, ▲ 200°C.

ácido utilizado aseguran que toda la sílice está presente en forma monómera y es capaz de formar el complejo coloreado base del análisis.

La dependencia de la sílice disuelta con respecto al tiempo, K inicial y a la temperatura es clara. Se aprecia (figura 13) que dicha dependencia con respecto a la concentración inicial de K es de tipo logarítmico. Ese comportamiento es claro en el caso de 180 días de reacción y se desdibuja a medida que el tiempo disminuye.

En la figura 14 se aprecia un comportamiento semejante, pero en este caso puede observarse la presencia de dos tramos lineales: el primero de 1 a 15 días de reacción, el segundo de 30 a 180 días. Sólo para 60°C estos tramos no resultan tan evidentes, ya que los bajos valores de sílice se ven más afectados por las fluctuaciones experimentales de las medidas analíticas. Cada uno de estos tramos es un proceso distinto. El primero de ellos es rápido, y deja de producirse entre los 15 y 30 días de reacción. El segundo es lento, y sólo se hace aparente una vez que el primero desaparece. Parece evidente que el primero de ellos es la disolución de las fases silícicas amorfas y del cuarzo, cristobalita y plagioclasa. Su dependencia de la presencia de K en el medio se debe probablemente al efecto de la fuerza iónica. El segundo proceso, en principio, puede ser la transformación de la esmectita en ilita. Durante la discusión se tratará con más detenimiento esta correspondencia.

Variación del pH

El pH fue medido una vez que las disoluciones fueron separadas del sólido y llevadas a volumen (25ml pasaron a 100), lo cual implica que su variación queda amortiguada. Aún

así, son observables ciertas tendencias. Todos sus valores se encuentran recogidos en la tabla I del apéndice.

En las figuras 15 y 16 se muestran las variaciones del pH con la concentración inicial de K y con el tiempo, de forma respectiva. En la figura 15, en el caso de 180 días de reacción parece evidente que se produce un proceso dependiente de la temperatura y favorecido por la presencia de K en la disolución que hace disminuir el pH. Las mismas tendencias se observan para tiempos más cortos pero cada vez son menos evidentes, hasta que para 5 y 1 días dejan de ser apreciables. En general, las tendencias se desdibujan no porque el pH se haga constante para cada temperatura, sino porque los valores se dispersan mucho: hay importantes variaciones al azar.

En la figura 16 se puede observar un comportamiento semejante. Para concentraciones altas de K el pH tiende a disminuir con el tiempo de reacción, aunque la tendencia es menos uniforme que en los casos de pH frente a concentración de K en tiempos largos. A medida que la concentración de K disminuye la tendencia se desdibuja por la aparición de una gran dispersión en los valores de pH, hasta que desaparece totalmente. En este caso la dependencia con la temperatura es menos evidente, aunque puede apreciarse para las concentraciones de K altas.

La comparación de estos datos con los de sílice en solución pone claramente de manifiesto que se trata de dos efectos de un mismo fenómeno. La disolución de sílice hace descender el pH debido a su polimerización, ya que los grupos $-\text{SiO}_2\text{H}_2$ finales de las cadenas de polímeros adquieren un fuerte poder ácido (Williams y Crerar, 1985). Sin embargo, el

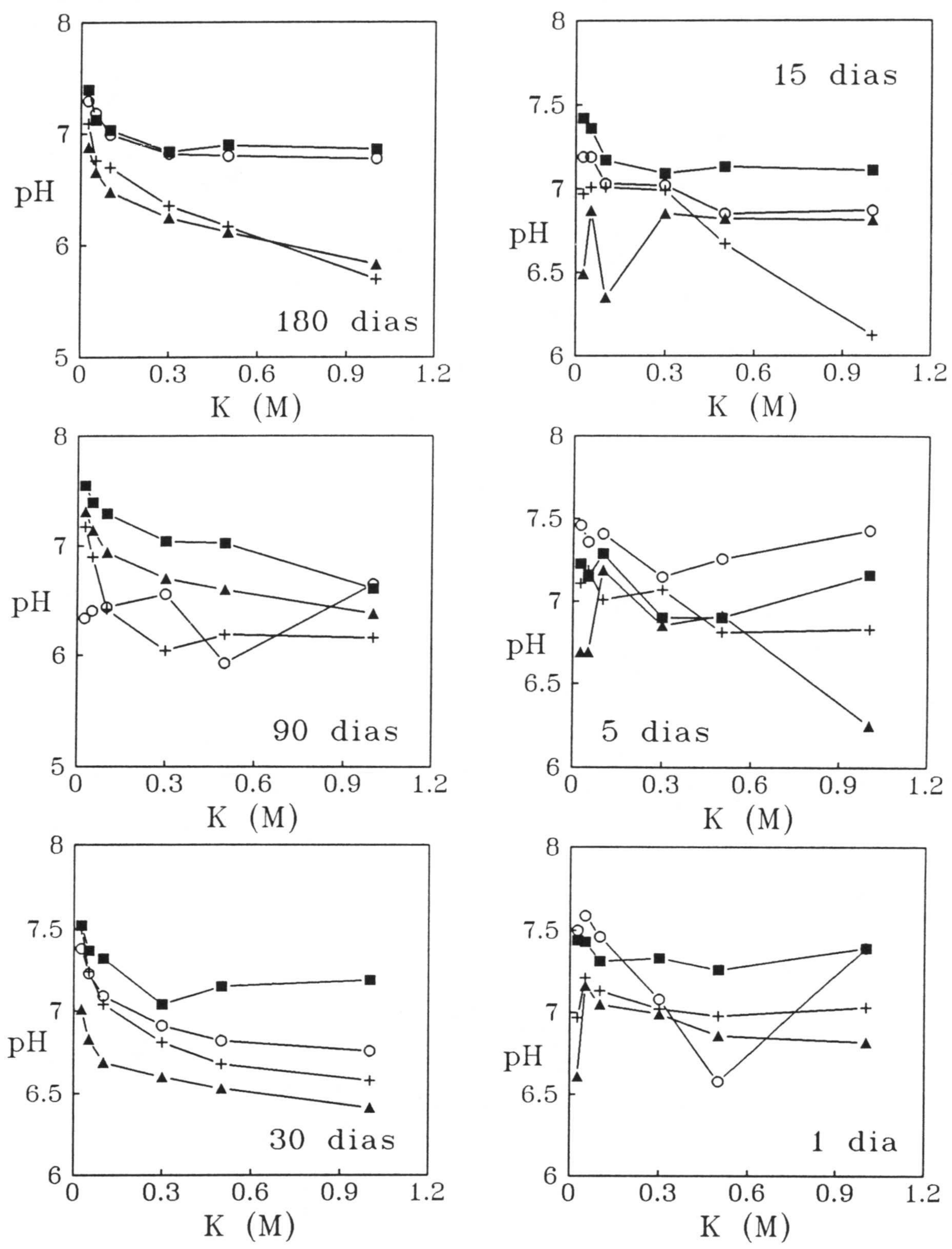


Figura 15. pH de la solución final frente a la concentración inicial de K, para cada uno de los tiempos de reacción. ■ 60°C, ○ 120°C, + 175°C, ▲ 200°C.

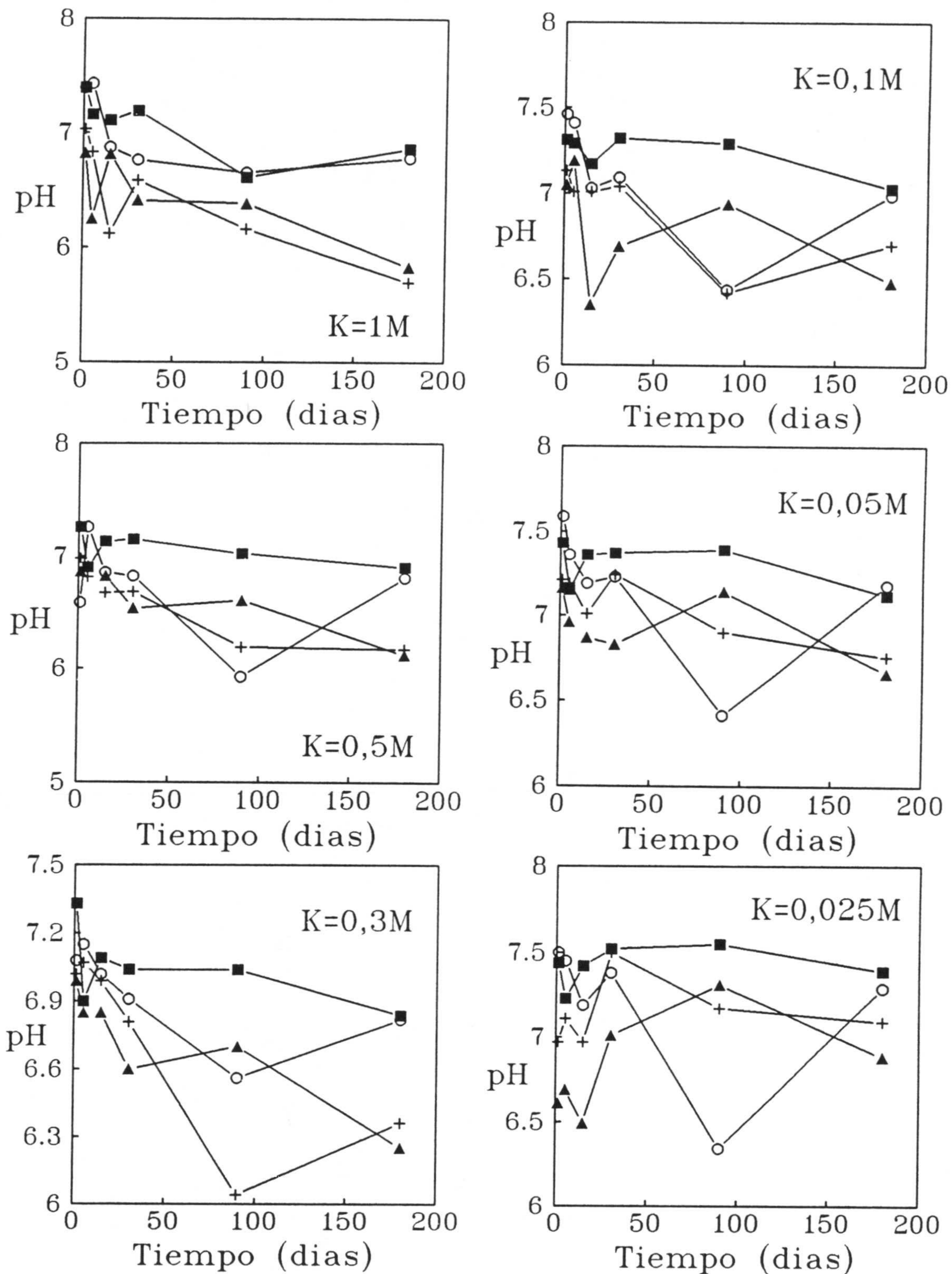


Figura 16. pH de la solución final frente al tiempo de reacción, para cada una de las concentraciones iniciales de K. ■ 60°C, ○ 120°C, + 175°C, ▲ 200°C.

efecto de descenso del pH es mucho menos sensible que la variación de la cantidad de sílice en solución y no es posible su uso para cuantizar los procesos que se producen. Por una parte, se perdió sensibilidad al medir el pH en las disoluciones una vez llevadas a volumen, pero, además, otros factores pueden provocar un efecto tampón. Concretamente, la propia esmectita tiene grupos OH en los bordes de su estructura capaces de tomar un protón (Hall, 1987), o puede admitir protones en la zona interlaminar. La esmectita puede captar protones hasta su saturación e impedir el descenso del pH hasta que se alcance ese punto.

El fenómeno de dispersión de los datos de pH a medida que desciende el tiempo de reacción o la concentración inicial de K es curioso. Ignoramos a qué pueda deberse, pero es posible que una y otra variable ayuden a la fijación del tamaño de los polímeros de sílice. Posiblemente, al transcurrir el tiempo se forman los polímeros más estables y el pH queda fijado según la acidez de sus grupos $-\text{SiO}_2\text{H}_2$ finales. De igual manera, mayores concentraciones de KCl pueden forzar, por efecto de la fuerza iónica, la formación de determinados polímeros, más estables. En tiempos cortos o bajas concentraciones de KCl pueden existir polímeros de diferente tamaño y poder ácido que pueden dar lugar a valores de pH más variables.

Difracción de rayos X

Para cuantificar el progreso de la transformación en la fase sólida se realizó el análisis de los productos de reacción mediante rayos X. Las muestras fueron intercambiadas con Ca, para evitar la confusión entre esmectita potásica no hinchable y verdadera illita. Se prepararon agregados orientados sobre soportes de vidrio y se trataron con etilén glicol. Los

difractogramas obtenidos se grabaron en soporte magnético y fueron tratados para su suavizado y eliminación de fondo.

En la figura 17 se muestran algunos de los difractogramas y las condiciones de reacción correspondientes. Pueden compararse con el difractograma del material original, en la figura 7. La primera característica, que no puede apreciarse en las figuras, es el descenso importante de la intensidad total de las reflexiones. Cualquiera de los difractogramas de la figura 17 tiene una intensidad aproximadamente tres veces inferior al de la muestra original. Este efecto ha sido también señalado por Eberl y otros (1993) en estudios de transformación de esmectita en illita en el laboratorio.

En segundo lugar, se puede observar el ensanchamiento del pico de primer orden. Únicamente no se aprecia ese efecto en la muestra correspondiente a concentración inicial de K 0,025M, 120°C y 180 días. El efecto de ensanchamiento de los picos de difracción se atribuye a la disminución del espesor de los cristalitas (Klug y Alexander, 1954; Reynolds, 1980; entre otros). En la tabla 4 se muestran los valores de espesor de los cristales calculados a partir de la anchura a media altura de los picos de difracción, correspondientes al material de partida y a las muestras de la figura 17. También se muestra su correspondencia con el número de láminas por cristal. Esta última se calculó dividiendo el espesor por el espaciado 001 que aparece en el difractograma. Parece evidente que a medida que las condiciones de reacción se hacen más drásticas el espesor de los cristales de la muestra disminuye. El tratamiento da lugar a la ruptura de los cristales.

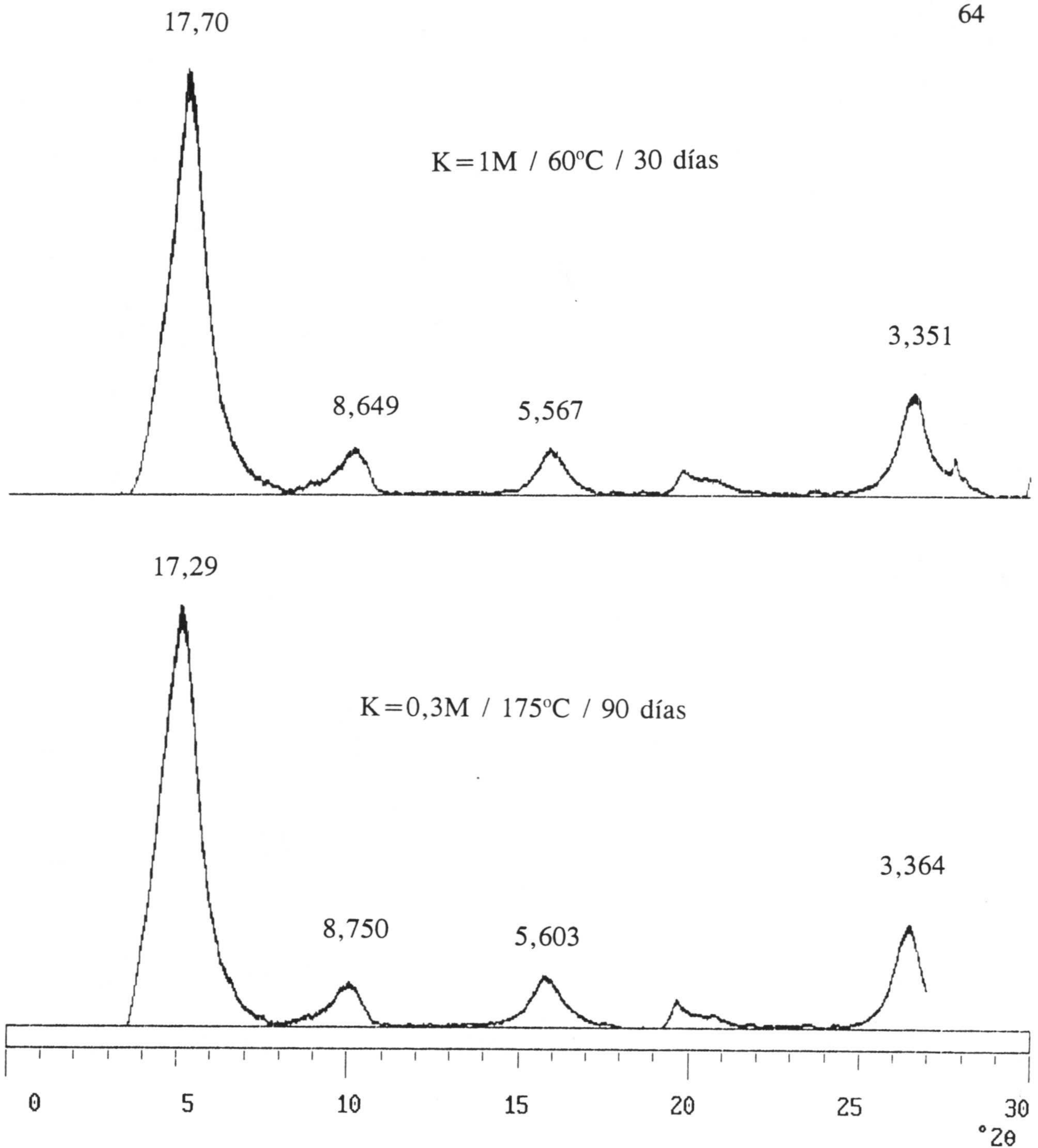
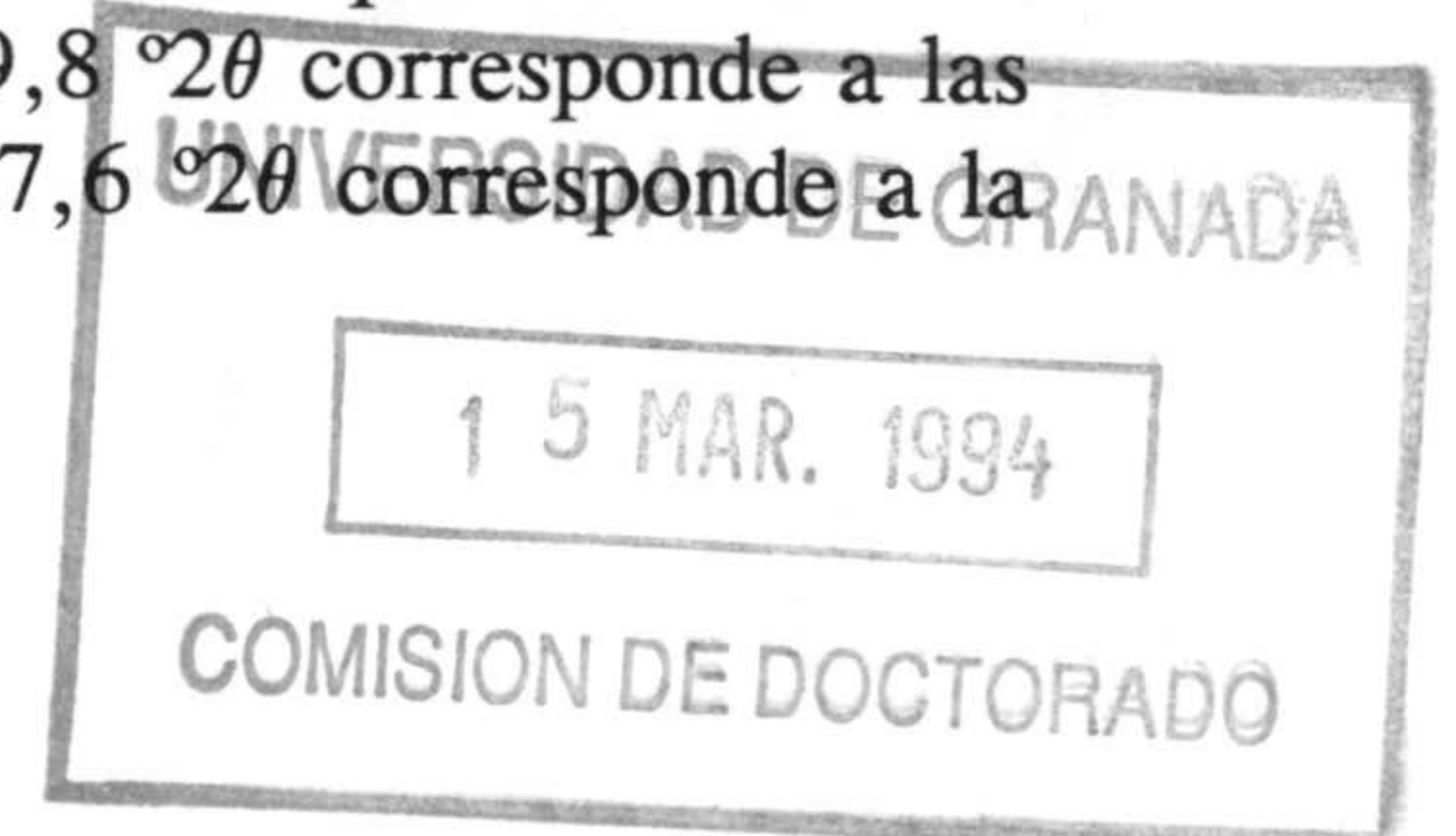


Figura 17. Diagramas de rayos X de los agregados orientados tratados con etilén glicol de cuatro de los productos de reacción. Las condiciones de reacción se especifican en las figuras. Los espaciados se expresan en Å. El pico alrededor de $19,8^\circ 2\theta$ corresponde a las reflexiones 02, 11 de la esmectita (ver texto) y el situado sobre $27,6^\circ 2\theta$ corresponde a la plagioclasa, presente originalmente en la muestra.



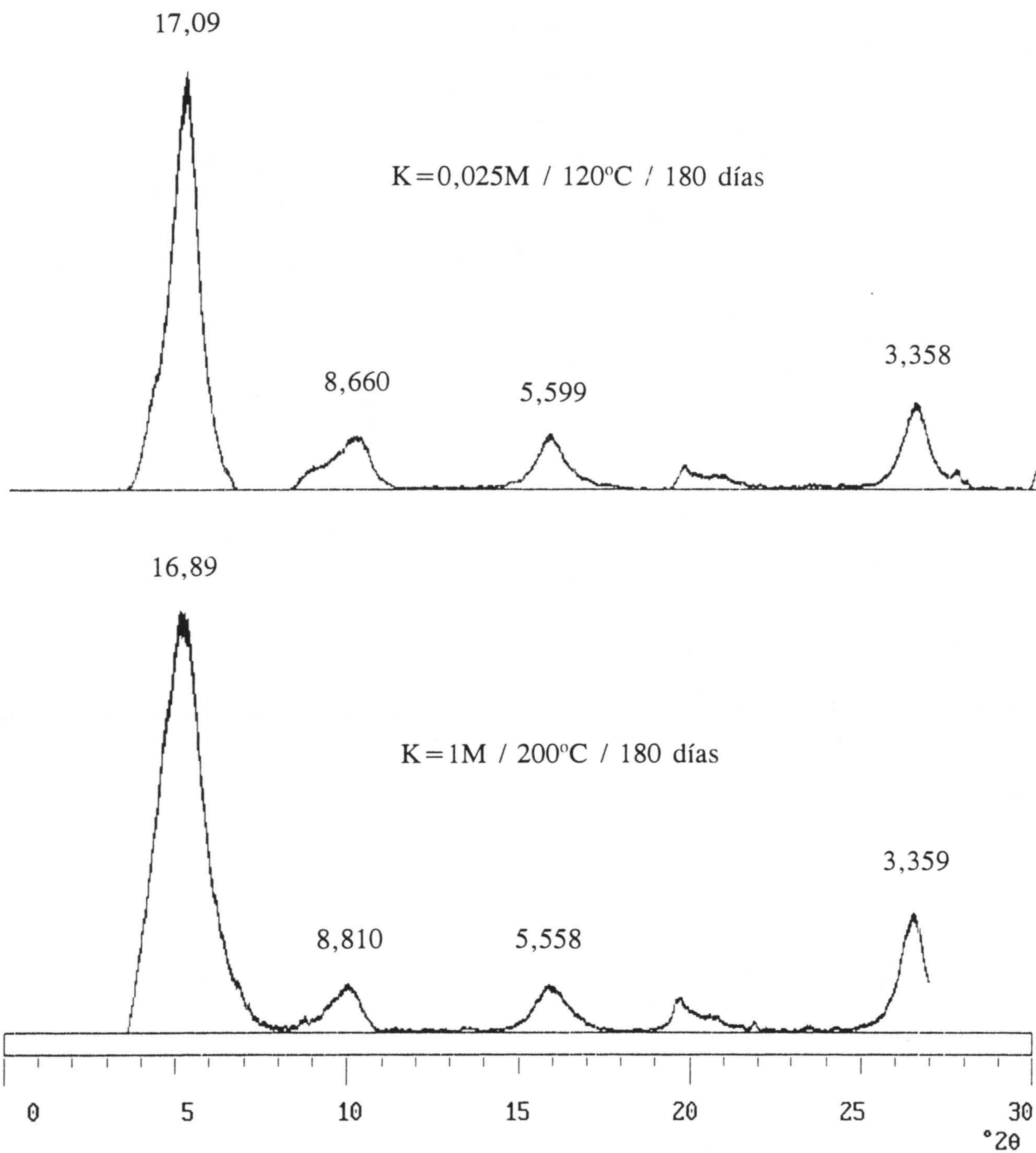


Figura 17. Continuación.

Tabla 4. Espesor de los cristales según el eje c y número aproximado de láminas correspondiente, de la muestra original y de varios de los productos.

Muestra	Espesor	Número láminas
Original	97 Å	6
K=0,025M / 120°C / 180 días	95 Å	6
K=1M / 60°C / 30 días	81 Å	5
K=0,3M / 175°C / 90 días	73 Å	4
K=1M / 200°C / 180 días	63 Å	4

Otra nota claramente apreciable es la aparición de la reflexión $hk0$ de la esmectita a 4,5Å indicando que la orientación de los cristales es menor una vez que se ha realizado el tratamiento. Parece que este efecto tiene cierta dependencia de las condiciones de reacción, pues la intensidad de la reflexión aumenta ligeramente al hacerse aquellas más drásticas. La orientación de la muestra puede estar relacionada con la disminución del grosor de los cristales, aunque no resulta evidente que cristales más delgados se orienten peor. Si la desagregación según la dirección c lleva consigo también la desarticulación en cristales más pequeños según el plano ab sí parece evidente que la orientación será más defectuosa a medida que la desagregación es mayor. De acuerdo con nuestras observaciones, Malla y otros (1993) han puesto de manifiesto, mediante análisis con HRTEM, que ciertos tratamientos de las muestras, incluso suaves, rompen los cristales de esmectita no sólo según la dirección del eje c , sino también en el plano ab .

Se observa un pico, u hombro según los casos, a 10Å. Ese pico aparece también en otros difractogramas de la muestra original, aunque no en el de la figura 7. Por tanto pensamos que dicho pico no es efecto de la transformación en illita, sino que corresponde a

la pequeñísima fracción de mica en el material original (ver descripción del material de partida) que no siempre se manifiesta. Cuevas y Leguey (1992) encontraron que las reflexiones de la illita presente en sus muestras saponíticas tratadas hidrotermalmente se hacían más intensas si las soluciones eran ricas en K, y perdían intensidad si eran pobres en dicho catión. En nuestro caso no podemos afirmar que exista una correlación clara entre la intensidad de la reflexión de la mica y la cantidad de K en la disolución.

También es observable la aparición de cierto ruido en la zona entre 6 y $7^{\circ}2\theta$ (15 a 11\AA) en las muestras tratadas. Pensamos que ese ruido no es más que el efecto de que la intensidad total de los difractogramas de los productos de reacción es menor, por lo que el fondo se hace más perceptible.

Puesto que la transformación se producirá mediante la generación de interestratificados desordenados, el dato más importante que esta técnica puede aportar es la determinación del número de láminas ilíticas en los interestratificados de este tipo. Dicha determinación se lleva a cabo midiendo la distancia entre los picos $001_I/002_E$ y $002_I/003_E$, es decir los situados sobre 10 y 16\AA en nuestro caso (Moore y Reynolds, 1989b). En la figura 18, arriba, se muestra la variación de esa distancia con respecto a la concentración inicial de K, para 180 días de reacción, y con respecto al tiempo, para concentración inicial de K 1M. Se han escogido estos datos porque muestran más claramente las tendencias existentes. La forma de las tendencias es similar a la de las cantidades de sílice en solución frente a K y tiempo, pero existe una mayor dispersión de datos. También parece que los valores tienden a ser los mismos para las dos temperaturas más bajas por una parte, y para las dos más altas por otra, cosa que no ocurre con los valores de sílice en solución, que

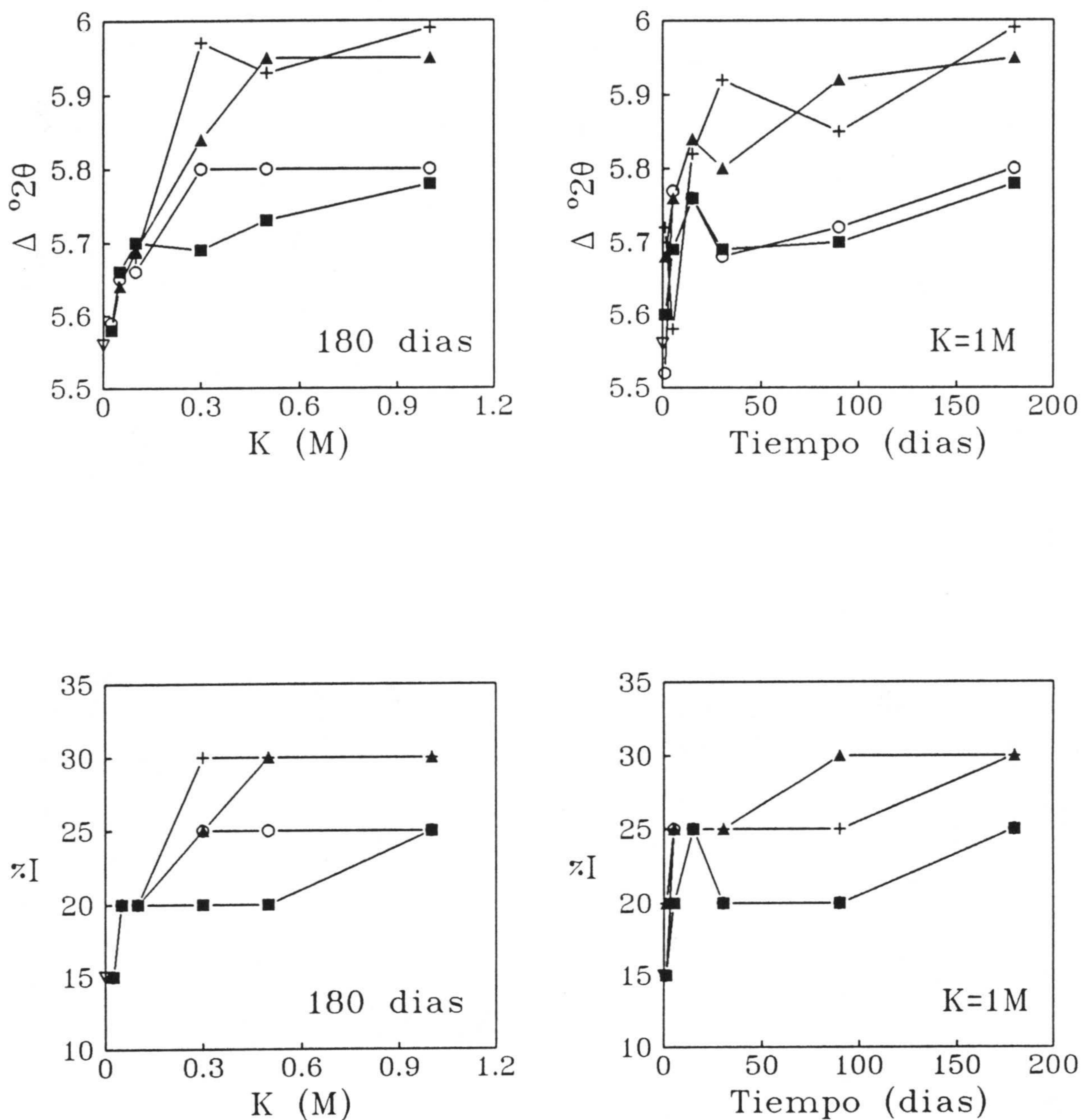


Figura 18. Arriba: diferencia de espaciado entre los picos 001/002 y 002/003 (ilita/esmectita) de los productos de reacción en forma de agregados orientados y tratados con etilén glicol frente a la concentración inicial de K (para 180 días de reacción) y tiempo de reacción (concentración inicial de K 1M). Abajo: porcentaje de láminas de ilita correspondientes a los diagramas de arriba, según Moore y Reynolds (1989b). ■ 60°C, ○ 120°C, + 175°C, ▲ 200°C, ▽ material de partida.

aparecen claramente diferenciados para cada temperatura.

Si bien la tendencia hacia un aumento en la separación de los picos por efecto del tiempo de tratamiento y de la presencia de K es clara, las marcadas inflexiones muestran que el método presenta un ruido intrínseco importante. Los distintos valores de la distancia entre los picos corresponden a distintas proporciones de láminas ilíticas en el interestratificado (Moore y Reynolds, 1989b). El método no permite determinar con precisión el porcentaje de láminas no hinchables y no se distinguen variaciones menores del 10%. En nuestro caso, cuando los valores de distancia entre los picos es intermedio a los que aparecen en la tabla de Moore y Reynolds hemos asignado una variación del 5% entre los valores de porcentajes de la tabla; si el valor de la distancia entre picos está suficientemente cerca de los que aparecen en la tabla, hemos asignado el porcentaje correspondiente indicado en la tabla. En la figura 18, abajo, se muestra la variación de porcentaje de láminas ilíticas con respecto a la concentración de K y al tiempo. Se sigue reconociendo el efecto de una y otra variable, pero parece claro que el método no permite seguir el desarrollo de la reacción. Por una parte, en la representación frente al tiempo se producen incoherencias, pues el porcentaje de láminas de ilita disminuye a veces con el tiempo de tratamiento, por otra, en general los efectos de las dos variables sobre el porcentaje de láminas hinchables no son consistentes.

Este método manifiesta una transformación de hasta el 15% en las muestras tratadas en condiciones más extremas. A nuestro juicio es éste un valor demasiado elevado. La inconsistencia de las tendencias observadas junto con dicho valor de la extensión de la transformación nos sugieren que este método está afectado de otros factores que lo inutilizan para seguir de forma cuantitativa el progreso de la reacción. Volveremos sobre ello durante

la discusión de los resultados.

Análisis químico del sólido

Se realizó el análisis químico de una sóla de las muestras tratadas, en su forma potásica, tal como fue extraída del reactor, con objeto de compararlo con el del material original y hallar alguna variación que evidencie el progreso de la transformación. La muestra analizada corresponde a 180 días de reacción, 200°C y concentración inicial de K 1M.

Se obtuvieron diagramas de rayos X de polvo para cuantificar las fases cristalinas contaminantes. La composición de la muestra tratada resultó igual a la de la original (cfr. la descripción del material de partida, en el capítulo Materiales y métodos), por lo que se efectuaron las mismas correcciones por efecto de las otras fases cristalinas. Sin embargo, la cantidad de muestra tratada no es suficiente para el análisis de fases amorfas, de forma que no existe posibilidad de saber qué cantidad de estas pasó a disolución y cuál es la corrección oportuna correspondiente a realizar sobre los datos analíticos. Por ello hemos preferido presentar los análisis de la muestra original, para su comparación con la tratada, sin la corrección por fases no cristalinas.

En la figura 19 se representan los análisis químicos. Los cuadrados corresponden a la muestra original y los triángulos a la tratada. De la primera se realizaron cuatro análisis y tres de la segunda. Hemos representado los porcentajes de óxidos en lugar de los valores de la fórmula estructural con objeto de manipular mínimamente los valores numéricos, ya que existe la incertidumbre sobre las fases no cristalinas en la muestra tratada. Los

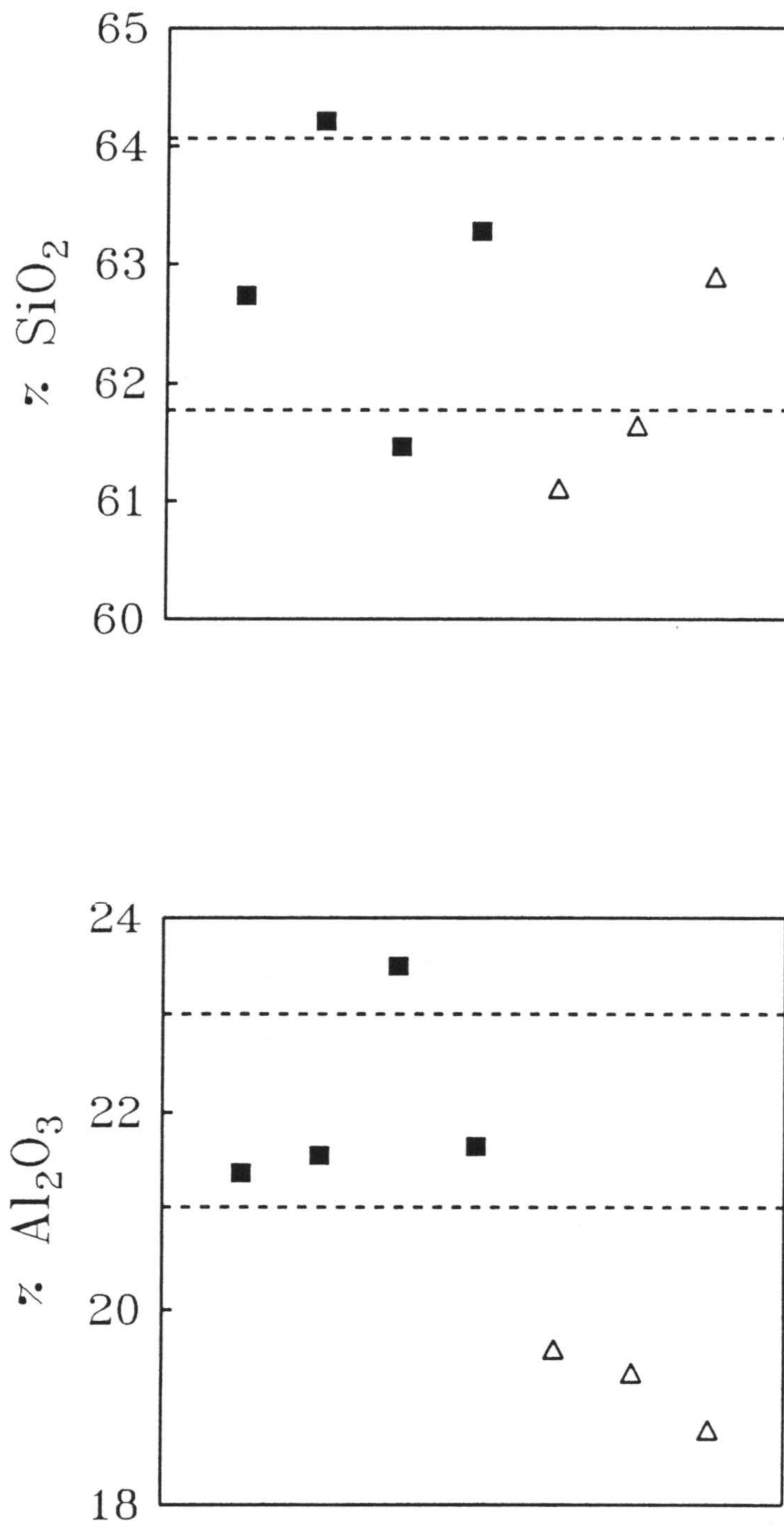


Figura 19. Análisis químico del material de partida (■) y del producto de reacción (△) en las condiciones: K 1M, 200°C y 180 días. Se muestran varias repeticiones de cada uno de los análisis. Las líneas horizontales de puntos marcan la desviación estándar de los análisis de la muestra original.

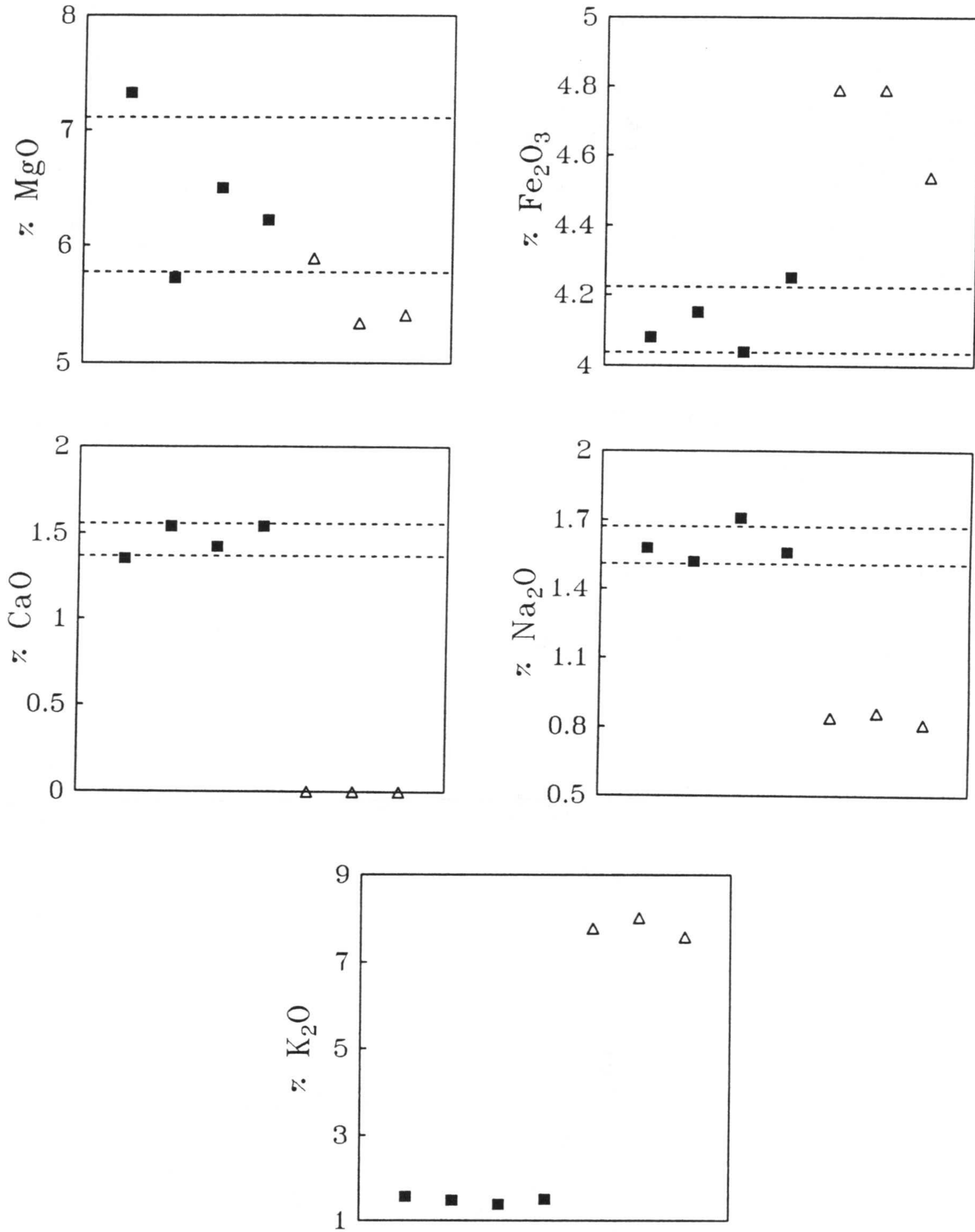


Figura 19. Continuación.

porcentajes están calculados sobre la base de la muestra calcinada. Se muestran los márgenes de la desviación estándar correspondientes a la muestra original. En la tabla II del apéndice se recogen los valores numéricos de estos análisis.

Del análisis de sílice se desprende que no ha habido cambio evidente. El Al desciende en la muestra tratada, lo cual es justamente lo contrario de lo esperado en la transformación. El Fe sufre un ligerísimo ascenso; es necesario advertir que la escala en ordenadas es distinta para cada catión. El Mg muestra cierto descenso, debido a su desaparición en la interlámina. Dicho descenso es más evidente en el Ca, que no pudo ser detectado, y en el Na, que conservó un valor de fondo. Ignoramos a qué pueda deberse dicho valor de fondo, que se encontró también presente en los análisis de la muestra original al restar el valor obtenido mediante análisis de cationes de cambio al de análisis químico total. Finalmente, el K experimenta un fuerte aumento, debido a que es el único catión interlaminar.

El único dato que podría resultar significativo, en nuestra opinión, es el correspondiente al Al. Sin embargo, el hecho de que su tendencia sea justamente contraria a la que la ilitización produciría lleva a la conclusión de que ésta no es observable químicamente. El efecto de descenso puede ser resultado del error que se introduce en la estimación de la presencia de otras fases cristalinas mediante DRX. Aunque esta estimación coincidía para la muestra inicial y la tratada, es posible que los valores reales no sean exactamente los mismos. También es necesario considerar la posibilidad de influencia del propio proceso analítico concreto.

Los datos de difracción de rayos X manifiestan para la muestra analizada químicamente una transformación del 15%. Dicha transformación podría ser observable en los análisis químicos. La relación $\%SiO_2:\%Al_2O_3$ en la muestra original es 2,9. En una ilita dicha relación es próxima a 2,1 (este valor corresponde concretamente al de la fórmula estructural de la ilita que se muestra en la ecuación (1), más adelante). Una transformación del 15% daría lugar a una relación de 2,78 aproximadamente. Sin embargo, la relación que se obtiene con la media de los valores de la muestra tratada es 3,24. Por tanto, en contra de lo que los resultados de difracción de rayos X muestran, no se puede deducir cambio alguno mediante los datos analíticos.

Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría

En la figura 20 se muestran algunos de los diagramas de ATD y TG obtenidos. En la leyenda de la figura se indica a qué muestras corresponden.

En la muestra original (20,a) se aprecian dos picos de deshidroxilación, uno a 560 y otro a 650°C. La ilita tiene, efectivamente, su pico correspondiente alrededor de la temperatura más baja, y la montmorillonita alrededor de la más alta (Colección de datos de ATD SCIFAX, 1962; Mackenzie, 1970). Es más, la medida del área de los dos picos muestra que la correspondiente a 560°C es un 11% de la suma de los dos, en buen acuerdo con los datos aportados por DRX, que manifiesta la presencia de un 15% de ilita.

Las notas apreciables en la comparación entre la muestra original y las demás son muchas. En primer lugar, se observa la disminución del pico de pérdida de agua de

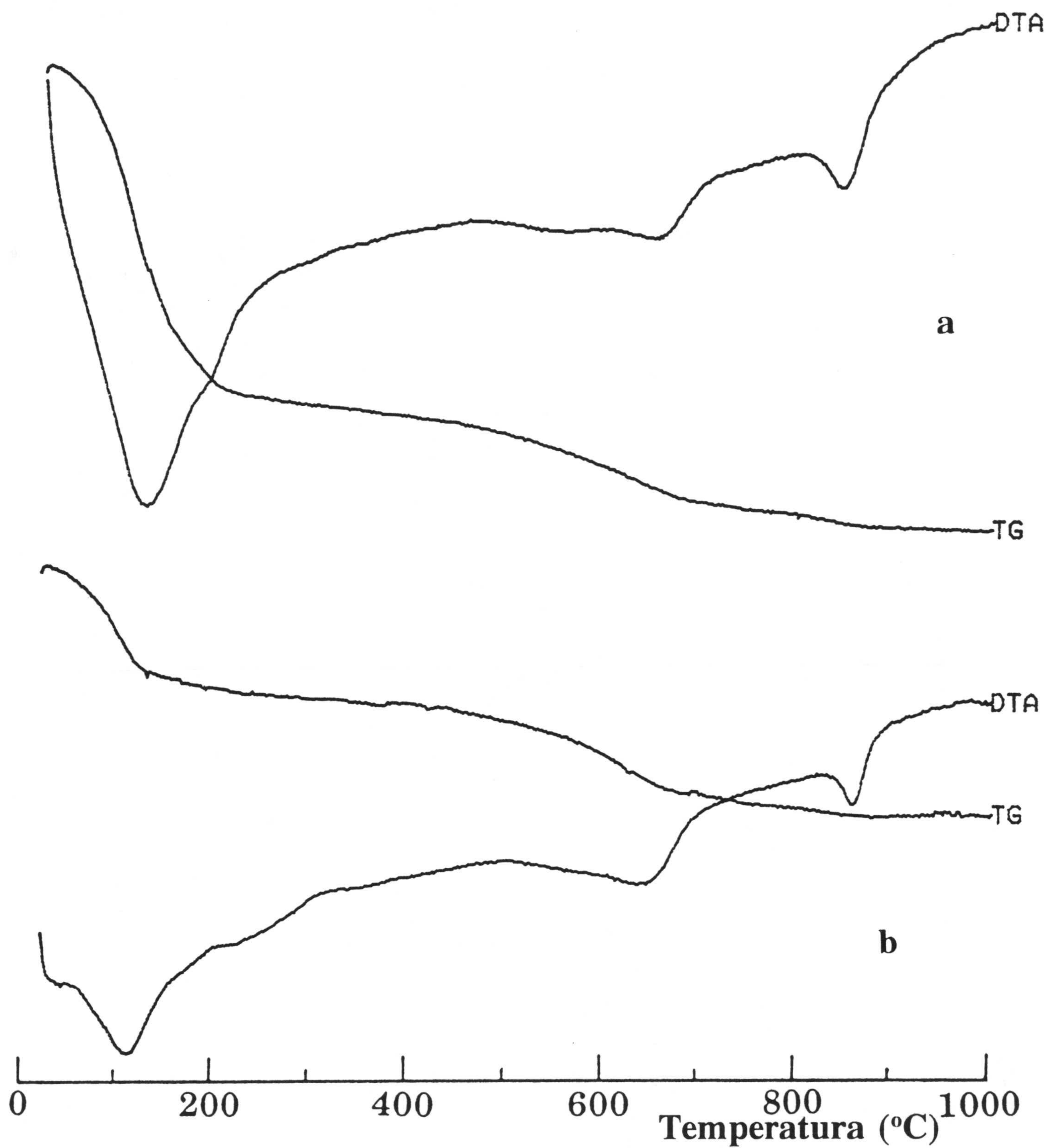


Figura 20. Diagramas de ATD y TG. a) material de partida, b) producto: K 1M, 60°C y 5 días.

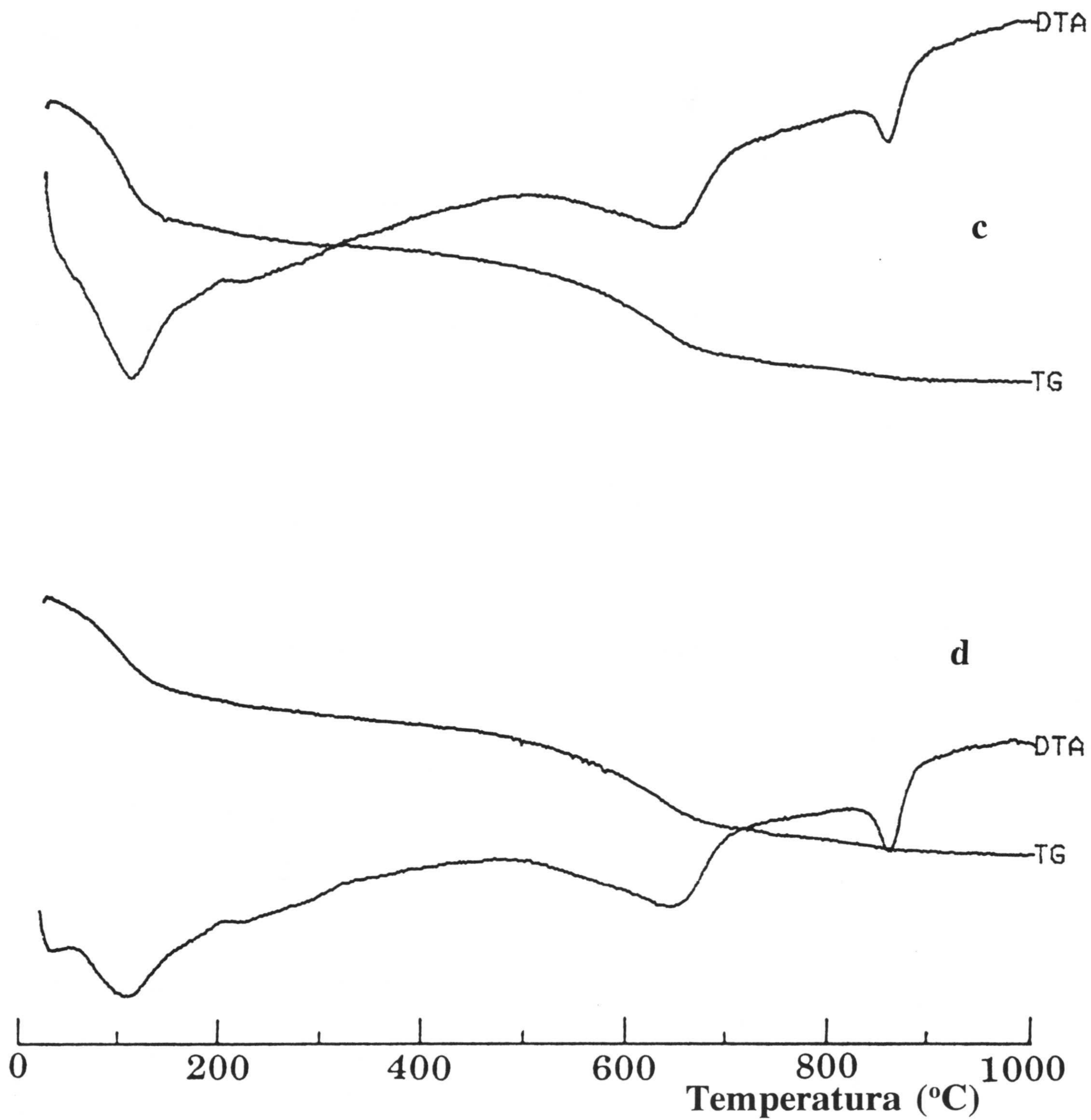


Figura 20. Diagramas de ATD y TG. c) producto: K 1M, 60°C y 180 días; d) producto: K 1M, 200°C y 30 días.

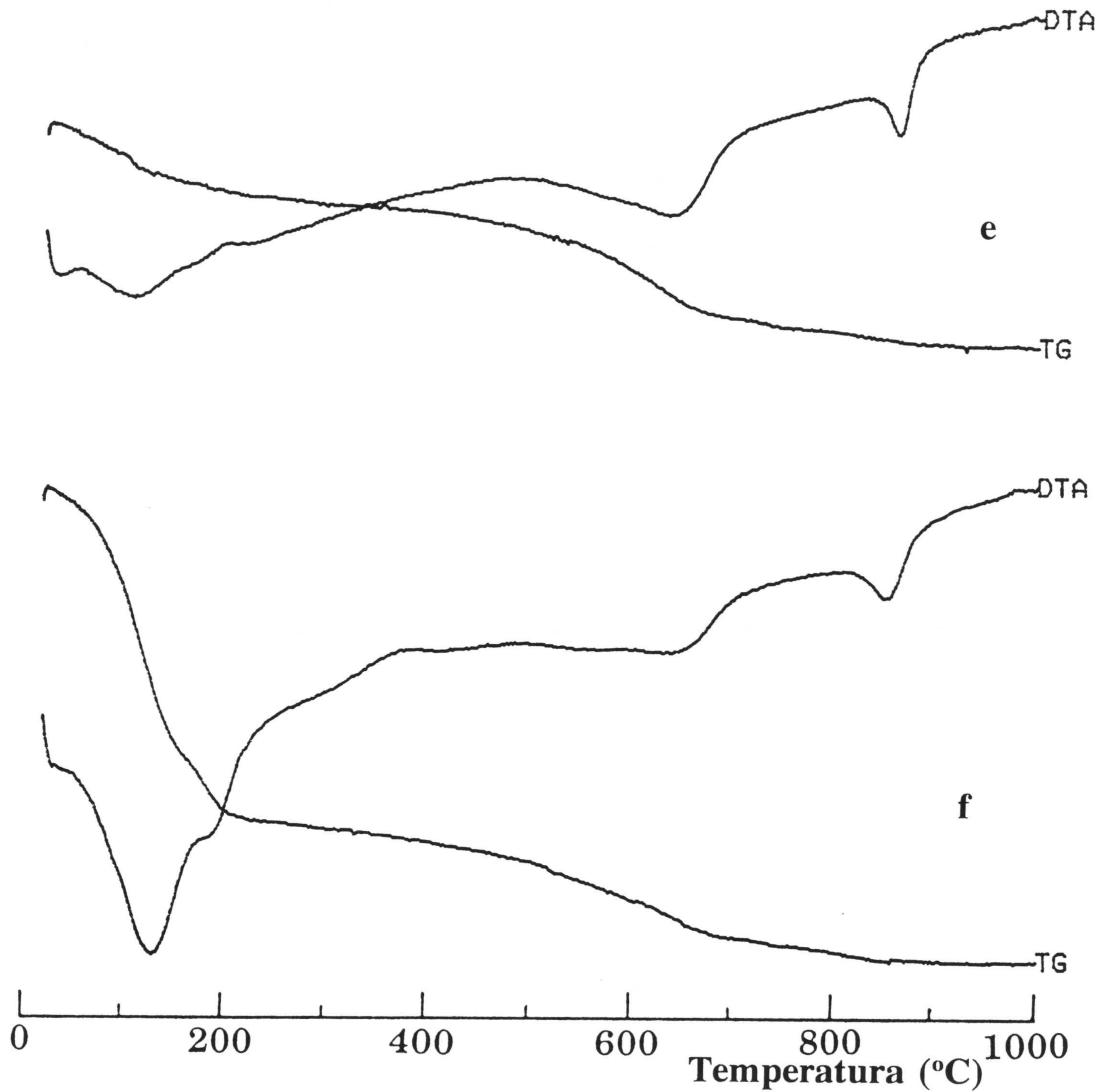


Figura 20. Diagramas de ATD y TG. e) producto: K 1M, 200°C y 180 días; f) producto: K 1M, 60°C y 5 días, intercambiado con Ca.

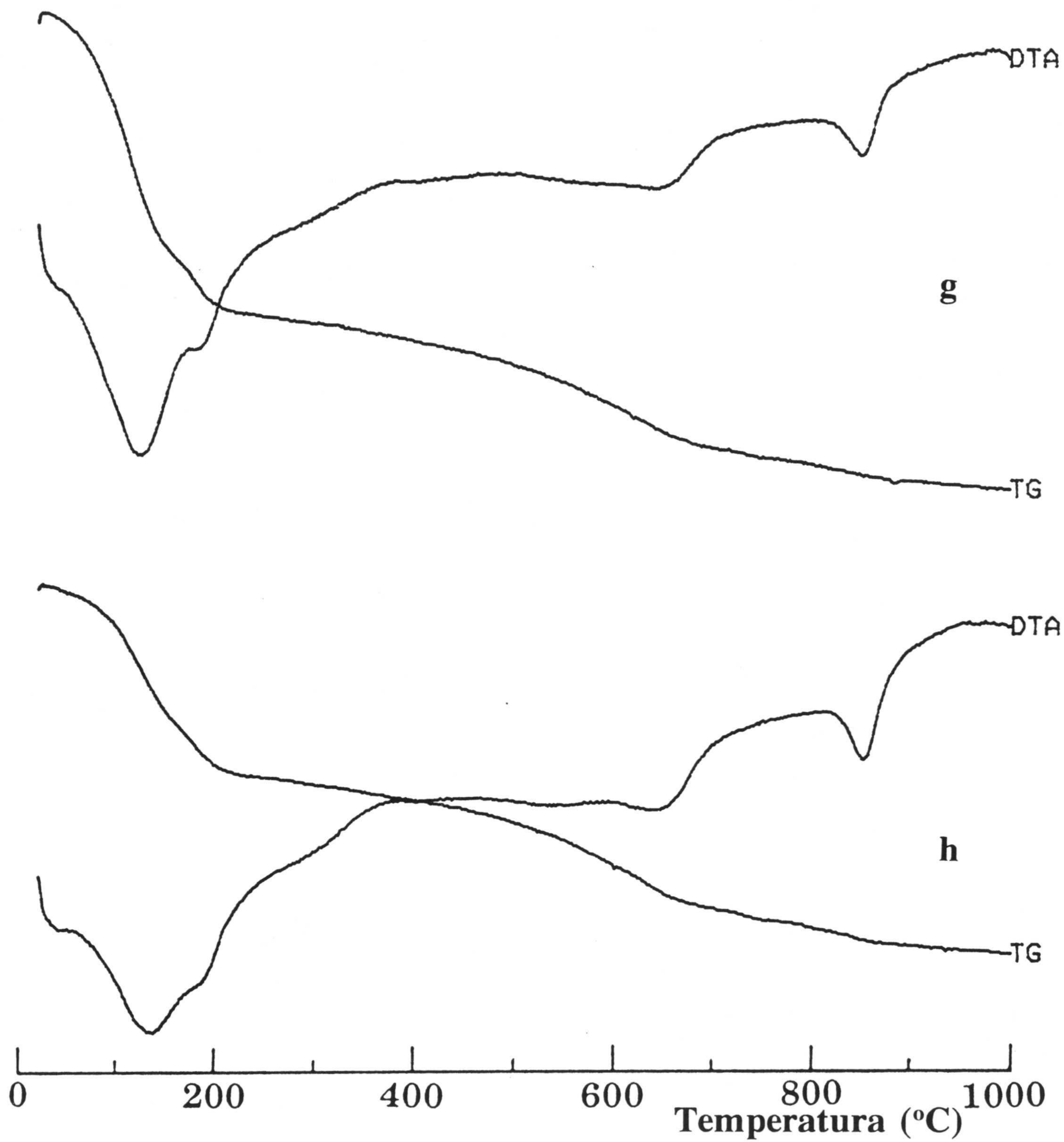


Figura 20. Diagramas de ATD y TG. g) producto: K 1M, 200°C y 180 días, intercambiado con Ca; h) producto: K 0,025M, 200°C y 180 días.

hidratación y de su escalón correspondiente en el diagrama de TG. Esta variación es perfectamente lógica, pues el K penetra deshidratado en la interlámina. Este efecto depende de la concentración inicial de K (comparar 20,b y e con 20,f y g, respectivamente, o 20,c con 20,h) y de la temperatura (comparar 20,c con 20,e), pero no del tiempo: no se observan variaciones en el pico de deshidratación con el tiempo para iguales concentraciones iniciales de K o temperaturas (comparar 20,b con 20,c, y 20,d con 20,c).

En el tramo final del pico de deshidratación puede observarse un hombro. En la muestra original es apenas apreciable y se localiza a 200°C. En las muestras tratadas e intercambiadas con Ca ese hombro es claramente apreciable. Incluso en la tratada con K 0,025M (20,h) se aprecia con claridad. Ese hombro debe interpretarse como la retención de agua con diferente energía. La última porción de agua que escapa de la interlámina es retenida más fuertemente, y ese efecto se incrementa si el catión de cambio es el Ca. El hecho de que el hombro sea más perceptible en 20,h que en 20,a puede deberse sencillamente a que el pico es mayor en este último caso, y el hombro queda más enmascarado. Si el catión interlaminares es K el hombro se desplaza ligeramente a temperaturas más altas, alrededor de 220°C. Por tanto, curiosamente, la presencia de K, que tiene una baja energía de hidratación, hace que ese agua residual de hidratación se retenga más fuertemente. En los diagramas de TG pueden observarse los cambios de pendiente correspondientes a la presencia del hombro reseñado.

Finalmente, para la zona de deshidratación, cabe destacar la presencia de un tercer hombro a 300°C claramente observable en 20,h y 20,e; también es ligeramente apreciable en 20,a. Este hombro no tiene correspondencia con un cambio de pendiente apreciable en el

TG y se encuentra en la zona de descenso constante de peso. Todas estas características muestran que la deshidratación es un proceso complejo cuya interpretación envuelve otros elementos además de la carga y distribución de ésta en la esmectita y de la energía de hidratación del catión de cambio. Esos elementos pueden ser bien estructurales, por el modo de situarse las moléculas de agua en la interlámina dependiendo de su cantidad y del catión interlaminar; bien el poder ácido-base del agua, que puede afectar a su capacidad de disociación en protones e hidroxilos y con ello a su retención en la interlámina, etc. Es necesaria una investigación específica en este campo para conseguir una interpretación más completa. Bish y Duffy (1990) presentan una serie de diagramas de ATD en los que puede observarse la dependencia del pico de deshidratación con el catión de cambio presente, con resultados análogos a los nuestros.

La zona de deshidroxilación es, en principio, más relevante para nuestros intereses, pues cambios en ella pueden representar transformaciones más profundas en la red. Los cambios son también evidentes en estos rangos de temperatura, entre 500 y 800°C, y parece claro que se deben exclusivamente a la presencia de K en la interlámina. El tratamiento de alta temperatura y tiempo largo con baja concentración de K (20,h) apenas modifica los picos originales. Por otra parte, un tratamiento con elevada concentración de K da lugar a las mismas variaciones, independientemente de las condiciones de tiempo y temperatura. Es más, cuando la muestra tratada se hace cálcica (20,f y g) la forma de los picos tiende a recuperarse, aunque no lo hace completamente. El K, como se aprecia en los diagramas de la figura 20, tiene el efecto de hacer desaparecer el pico de baja temperatura o de desplazarlo hacia el de alta, de forma que ambos quedan reunidos en uno sólo.

Puesto que al ser el K retirado de la interlámina se recupera la forma de la zona de deshidroxilación es evidente que no se ha producido transformación alguna en la red de suficiente entidad que pueda ser detectada por análisis térmico. En cualquier caso, resulta paradójico que al introducir K en la interlámina sea el pico ilítico el que desaparezca, en lugar del montmorillonítico. Parece claro que la temperatura de deshidroxilación no depende tanto de factores químicos como de otros (Mackenzie, 1970), por ejemplo estructurales. Durante la discusión se tratará nuevamente el tema y se mostrará una posible explicación a este comportamiento.

En la zona de más alta temperatura no hay importantes diferencias de comportamiento entre la muestra original y las tratadas. Se aprecia una pérdida de peso entre los 800 y 900°C que está sin duda relacionada con el pico endotérmico que aparece a 850°C en las muestras original y cálcicas y a 870°C en las potásicas.

Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier

El espectro infrarrojo de la muestra original (figura 21,a) es el típico de una montmorillonita, sin que se pueda apreciar rastro de la presencia de illita. Se observan las bandas de deformación de OH en los enlaces Al_2OH (914cm^{-1}), AlOHFe (871cm^{-1}) y AlOHMg (841cm^{-1}). La banda a 792cm^{-1} tiene una asignación incierta, Russel (1987) llega a dudar de que corresponda a la esmectita y Farmer (1974) y Goodman y otros (1976) consideran la posibilidad de que corresponda a vibraciones de MgOHFe en montmorillonita. Esta última asignación no parece adecuada según nuestro espectro, pues la intensidad relativa

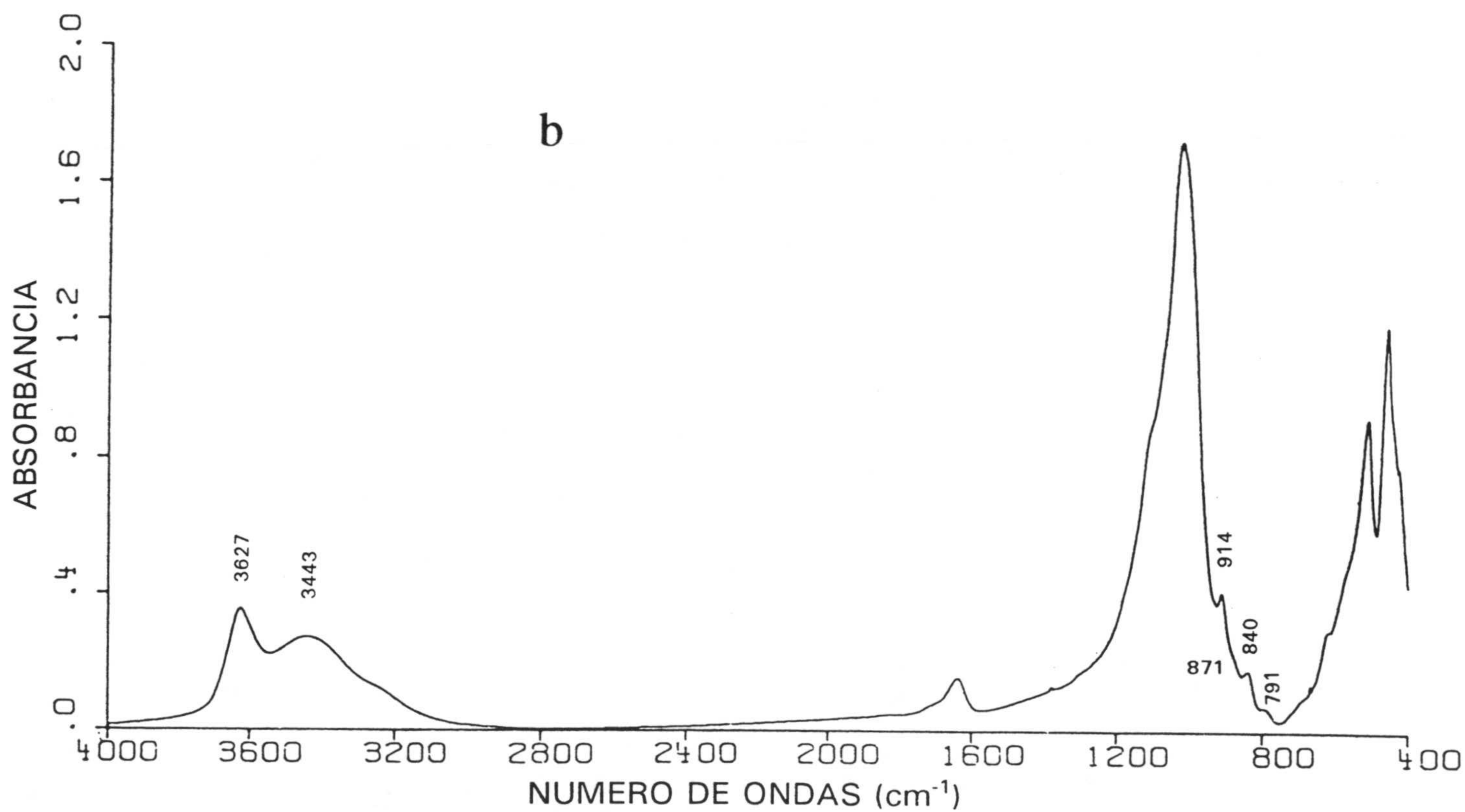
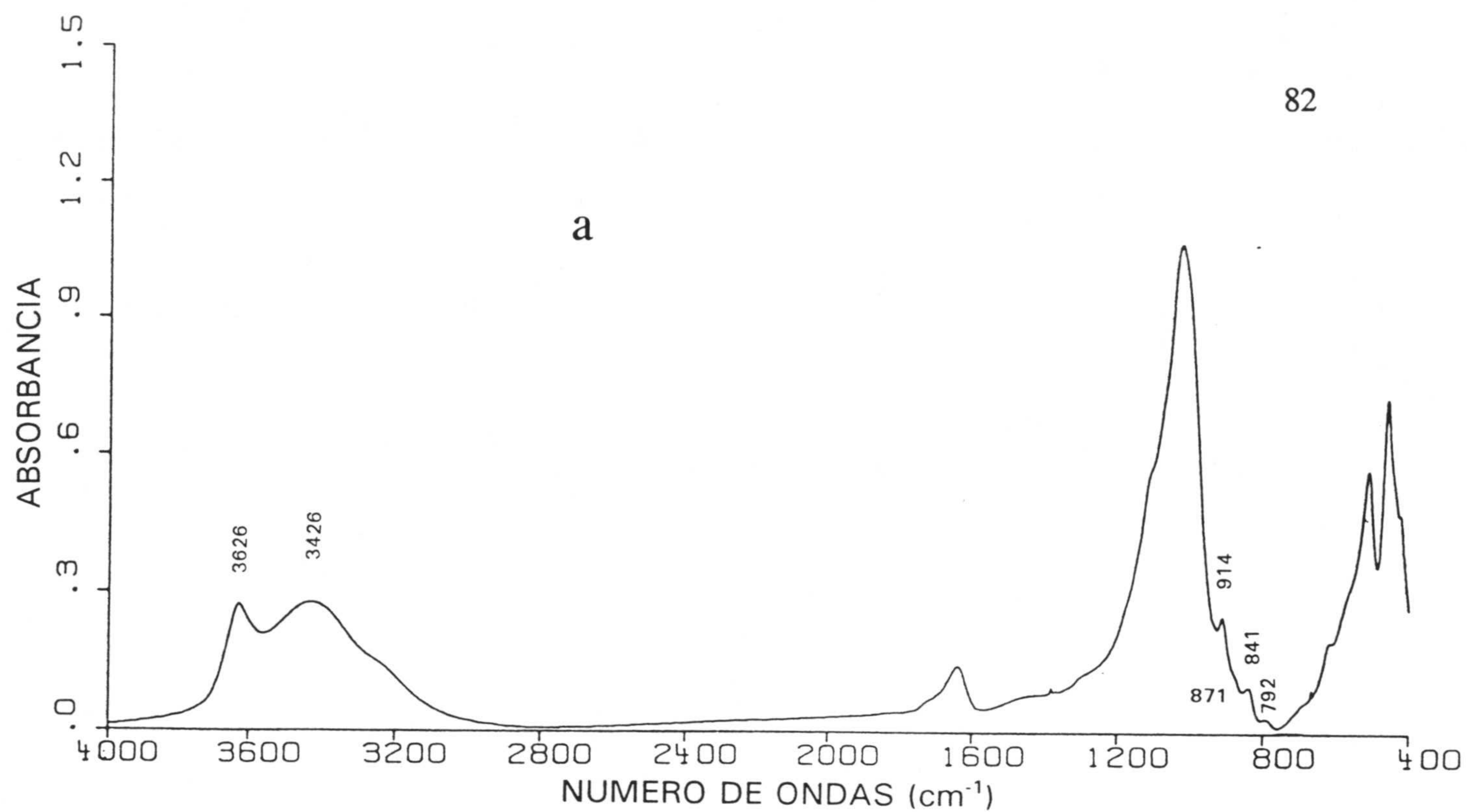


Figura 21. Espectros de IR del material de partida (a) y del producto de reacción (b) correspondiente a K 1M, 200°C y 180 días.

de la banda con respecto a las demás requeriría la presencia de mayor cantidad de Fe, y quizás de Mg, de la que los análisis químicos indican.

Al comparar el espectro con el de la muestra tratada en las condiciones más extremas (figura 21,b) no se observa diferencia alguna. La mayor altura relativa de la banda de tensión de OH (3626cm^{-1}) con respecto a la del agua (3426cm^{-1}) en la muestra tratada se debe a que ésta es potásica y contiene menos agua de hidratación. Por tanto, la técnica de FTIR no aporta dato alguno sobre la transformación en ilita en estos estadíos iniciales.

Resonancia Magnética Nuclear

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear haciendo rotar la muestra según un eje que forma con el campo magnético el llamado "ángulo mágico" (*Magic-Angle Spinning*), solventa los problemas de resolución de bandas inherentes a las muestras sólidas, y permite diferenciar con precisión los entornos químicos de los elementos estudiados (Kirkpatrick, 1988). Por tanto, es muy apta para obtener un análisis fino de la situación de los átomos de Al y Si en la red.

Se realizaron análisis del material de partida y del producto de reacción tratado con una concentración inicial de K 1M, 200°C y 180 días de reacción. Las diferencias, aun siendo pequeñas, son apreciables. Los análisis de otras muestras con distinto tratamiento se abandonaron, porque los resultados eran menos evidentes.

En la figura 22 se muestran los espectros de ^{29}Si obtenidos. La banda de la muestra

original es más estrecha, situada alrededor de -95ppm, posición correspondiente en las esmectitas al átomo de Si que no tiene ningún átomo de Al como vecino inmediato en la capa tetraédrica. Sin embargo, en la muestra tratada, aparece una clara asimetría en la banda, provocada por su ensanchamiento hacia la zona de campo positivo. El ensanchamiento se debe al crecimiento de la componente correspondiente a los átomos de Si que tienen como vecino inmediato en la capa tetraédrica un átomo de Al. Dicha banda aparece alrededor de -85ppm en las esmectitas. Las bandas no se resuelven debido, muy probablemente, al contenido en Fe de las muestras. La presencia de núcleos paramagnéticos disminuye la resolución de los espectros de forma significativa. Concretamente, por encima de un 3% en Fe_2O_3 se hace imposible el estudio cuantitativo de las bandas espectrales (Altaner y otros, 1990). Nuestras muestras contienen un 3,6% de Fe_2O_3 .

En la figura 23 se muestran los espectros de ^{27}Al . Se obtuvieron dichos espectros para dos velocidades de giro de las muestras. La distinta velocidad de giro da lugar al cambio de posición de las bandas laterales (*spinning side-bands*). A medida que la velocidad aumenta, las bandas se alejan de la banda principal, que no se afecta. De esta forma, es posible buscar las condiciones en que la banda de Al tetraédrico queda mejor resuelta. En nuestras condiciones de medida, el Al tetraédrico aparece alrededor de 60ppm; el Al octaédrico se sitúa en 0ppm. En la figura 23,a la velocidad de giro es de 3kHz. La banda de Al tetraédrico queda mejor resuelta. Se aprecia con claridad un ligero aumento de su intensidad en la muestra tratada. En la misma figura, en b, la velocidad de rotación es de 3,5kHz. La banda se resuelve peor, pero es posible aún observar su mayor intensidad en la muestra tratada. Para ello se representa, en c, la zona comprendida entre 80 y 20ppm, superponiendo ambos espectros.

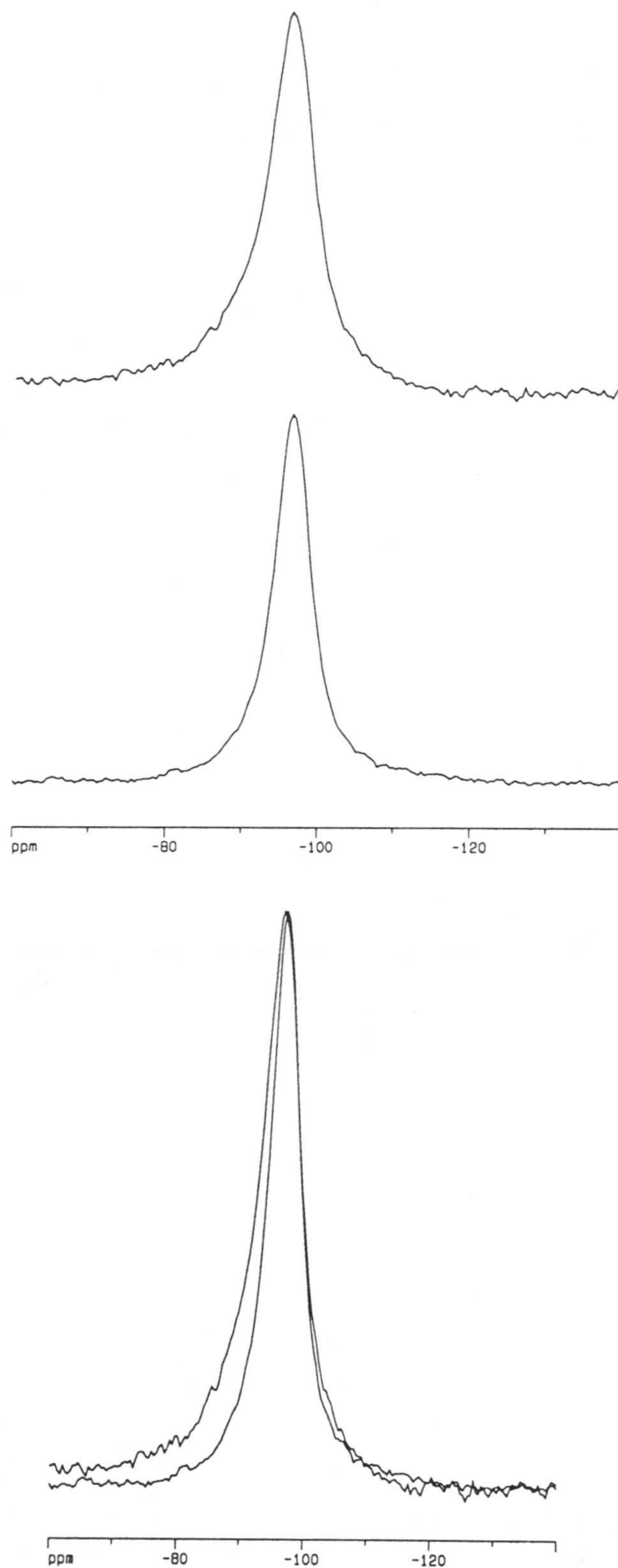


Figura 22. Espectros de RMN de ^{29}Si de la muestra original (abajo en el diagrama superior) y de la tratada con las condiciones extremas ($K=1\text{M}$, 200°C y 180 días; arriba en el diagrama superior). En el diagrama inferior se representan las bandas superpuestas, con lo que se pone más claro de manifiesto el ensanchamiento producido alrededor de -90ppm en la banda de la muestra tratada.

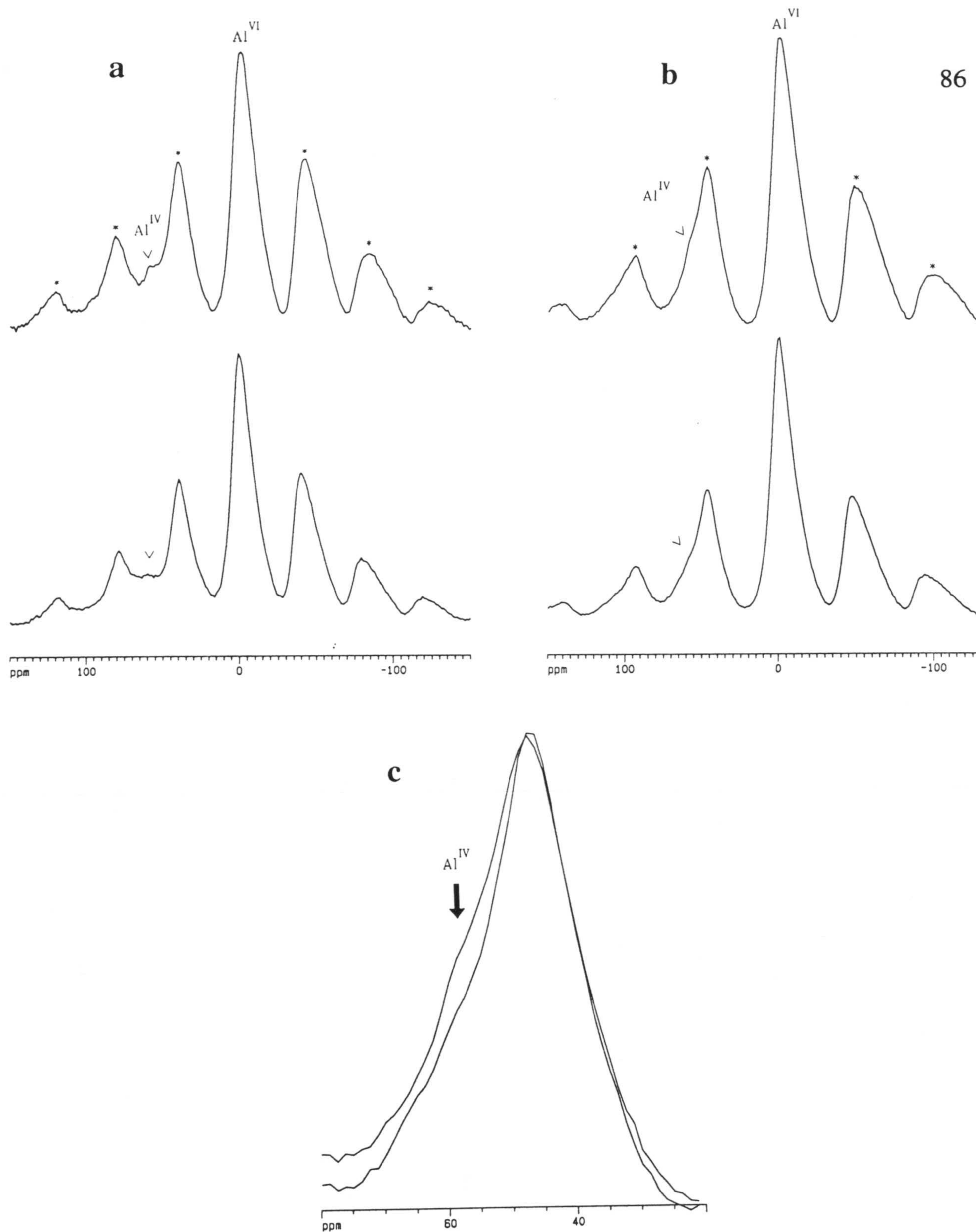


Figura 23. Espectros de RMN de ^{27}Al . Se señalan las bandas de Al octaédrico y tetraédrico. Los asteriscos marcan las bandas laterales (*spinning side-bands*) del Al octaédrico. En a y b los espectros superiores corresponden a la muestra tratada ($K=1\text{M}$, 200°C y 180 días) y los inferiores a la original. Se obtuvieron a dos velocidades de rotación distintas: 3kHz (a) y 3,5kHz (b). En c se muestra con detalle la zona entre 20 y 80ppm de los espectros de b superpuestos.

Los espectros de Si y Al demuestran que se ha producido un aumento de presencia de Al en la capa tetraédrica, es decir, se ha producido cierta ilitización de la esmectita. Es importante la existencia de esta comprobación realizada sobre el producto sólido de la reacción.

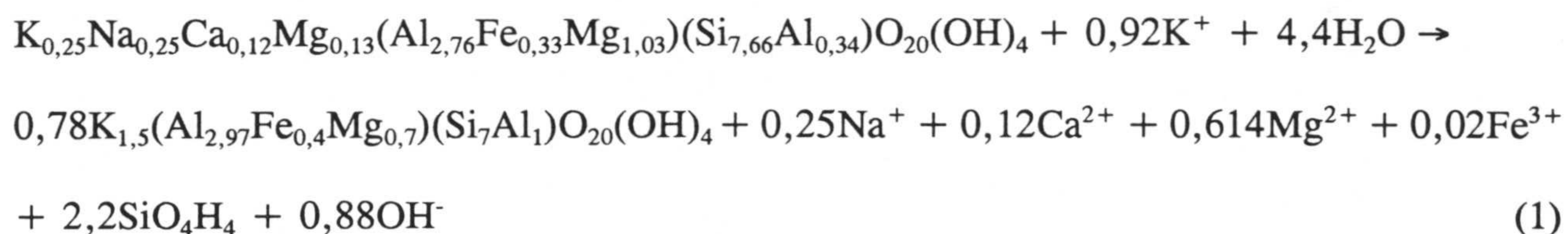
Resulta imposible cuantizar la magnitud de la transformación mediante los datos de ^{29}Si por la razón apuntada ya antes de falta de resolución por la presencia de Fe. En cuanto a los espectros de ^{27}Al , la variación de intensidad de las bandas resulta tan pequeña que cualquier método de análisis cuantitativo incluiría errores superiores a los de dicha variación.

DISCUSION

Sílice en disolución

El hecho de que la transformación de esmectita en illita libera sílice ha podido ser constatado en el laboratorio (Eberl y Hower, 1977; Eberl y otros, 1978; Eberl, 1978) y es un supuesto que se utiliza con éxito en el estudio de la reacción (Hower y otros, 1976; Eberl y Hower, 1976; Boles y Franks, 1979; Linares y otros, 1992). La illita tiene una menor relación Si:Al que la esmectita, por tanto, si no existe aporte externo de Al, parte del Si debe abandonar la red. Por los datos experimentales presentados, resulta evidente que la variable más sensible, con mucho, a los efectos de la illitización de la esmectita es la sílice puesta en disolución. Ella permitirá el cálculo de ciertos parámetros de la reacción.

Hemos supuesto la siguiente reacción de transformación:



La fórmula de la ilita final está optimizada teniendo en cuenta los valores más habituales de carga tetraédrica y octaédrica y de K interlaminares, considerando la composición del material de partida. En ella todos los cationes interlaminares son sustituidos por K, en la capa octaédrica aumenta la presencia de Al y Fe y el Mg se reduce y parte del Si es sustituido por Al en la capa tetraédrica. El Al total se conserva. La suma de cationes octaédricos es 4,07, ligeramente inferior a la del material de partida, que es de 4,12. La fórmula estructural resultante está de acuerdo con las publicadas por Newman y Brown (1987) con la única salvedad de que el Mg octaédrico resulta un poco alto. En la reacción se generan hidroxilos, como en la propuesta por Boles y Franks (1979).

Lahann y Roberson (1980) realizaron experiencias similares a las presentes y obtuvieron valores de sílice en solución semejantes a los nuestros, dependientes de la temperatura, el tiempo y la concentración inicial de K. Sin embargo, ellos no relacionaron la salida de sílice con la transformación de la esmectita, sino con su disolución. En un trabajo posterior (Roberson y Lahann, 1981) realizaron el estudio de la fase sólida producto de reacción de las mismas experiencias y encontraron que se había producido transformación. Puesto que existía transformación, y ésta produce salida de sílice resulta más lógico concluir que la sílice disuelta es resultado de aquella, sin necesidad de recurrir a la disolución de la esmectita. Las esmectitas son minerales producto de la alteración de otros, por tanto son muy estables y difícilmente se disolverán en condiciones de pH no extremas, como las existentes

en este estudio. La transformación en ilita, una vez que las condiciones de temperatura son las de su campo de estabilidad, debe ser un proceso más rápido.

Anteriormente se mostró sobre la figura 14 la presencia de dos procesos de liberación de sílice, el primero, rápido, es la disolución de los minerales contaminantes y de las fases silícicas amorfas; el segundo, más lento debe corresponder a la transformación en ilita. En cualquier proceso de simple disolución mineral el equilibrio se habría alcanzado mucho antes de los 180 días, pero en nuestro caso la sílice en solución sigue aumentando aún tras ese período de tiempo. Concretamente, experiencias encaminadas a medir la cinética de disolución de el mismo material esmectítico empleado en este trabajo, han puesto de manifiesto que se alcanza un máximo en la concentración de Al y Si en la solución a los 17 días, aproximadamente (Lasaga, comunicación personal). Todas estas razones nos llevan a concluir que el segundo proceso observado corresponde a la transformación en ilita. En él nos hemos basado para realizar el estudio de la reacción.

Para aislar el proceso de ilitización del anterior basta con ajustar los puntos de 30 a 180 días a una ecuación de primer orden y eliminar la ordenada en el origen, que es la contribución de la disolución de las otras fases. De esta forma se obtiene una ecuación del tipo

$$SiO_2 = a t \quad (2)$$

en la que la concentración de sílice en solución es proporcional al tiempo transcurrido. Cualquier reacción tiene un comportamiento lineal con respecto al tiempo en su comienzo,

luego esta expresión es perfectamente correcta para los 180 días iniciales de una reacción que durará miles de años. El proceso seguido se ilustra en la figura 24 para las concentraciones de sílice a 200°C, 180 días y concentración inicial de K 1M. De igual manera se puede proceder para todas las demás condiciones, excepto para 60°C, pues no aparece relación de la sílice en solución con el tiempo. En la figura 14 se puede observar como las concentraciones de sílice bajan o permanecen constantes a partir de los 30 días de reacción para esta última temperatura, lo cual indica que la transformación o no se produce o es extremadamente lenta.

Los datos de difracción de rayos X de agregados orientados y tratados con etilén glicol mostraron, para 180 días, desde ausencia de transformación hasta transformaciones de un 15%, dependiendo de las demás condiciones de reacción. Semejante transformación en tan breve tiempo contradice de forma flagrante los datos conocidos de longevidad de las esmectitas (tabla 2). A la vista de ello, parece lógico atribuir el efecto de alejamiento de los picos 001/002 y 002/003 en los diagramas de rayos X a otras causas. Eberl y otros (1993) estudiaron reacciones entre 35 y 60°C con valores altos de pH y encontraron que los porcentajes de láminas no expandibles, medidos de igual forma que en el presente trabajo, no eran consistentes con las condiciones de reacción y no les fue posible hacer un estudio cinético de la transformación. Argumentaron en el mismo trabajo que el difractograma puede ser afectado por otras variables además de la proporción de láminas ilíticas: número de capas que difractan coherentemente el haz de rayos X, dimensiones laterales de los cristalitos (ejes *a* y *b*) y número de cristalitos que se apilan unos encima de otros en el agregado orientado. Concluyeron que el método utilizado no es útil para el seguimiento cuantitativo de la reacción. También Lanson y Velde (1992) aportan evidencias en este sentido, pues llegan a

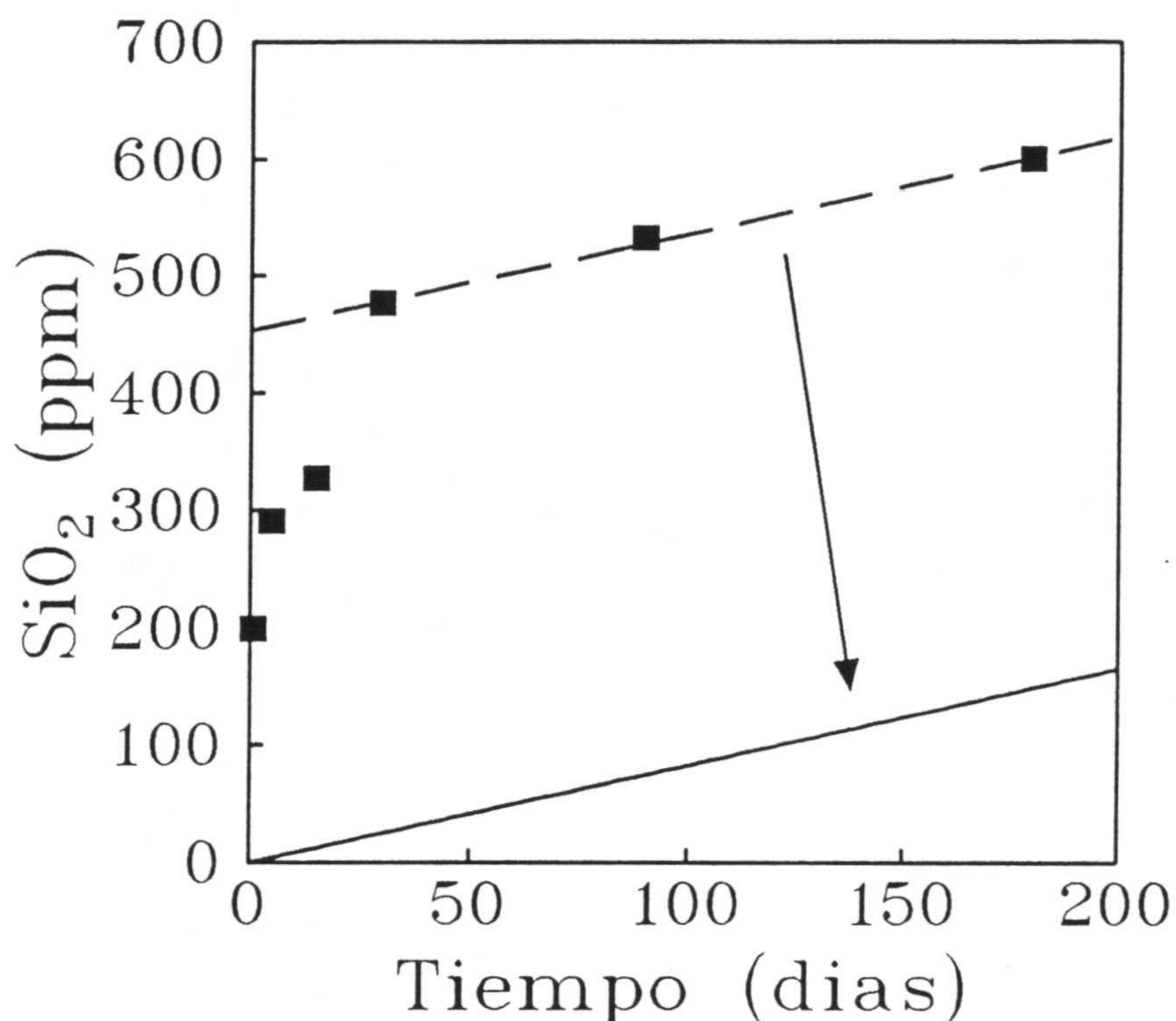


Figura 24. Concentración de sílice en solución frente a tiempo de reacción para concentración inicial de K 1M y 200°C. Se muestra como se ha calculado la ecuación que relaciona sílice en solución y tiempo, en el proceso de ilitización de la esmectita: los puntos correspondientes a tiempos más altos se ajustan a una recta y la ordenada en el origen se hace cero.

la conclusión de que la posición de la reflexión 002 de la esmectita depende de la población de partículas.

La determinación del porcentaje de láminas no hinchables en un interstratificado se basa en la idea de Méring (1949) de que las reflexiones propias de uno y otro mineral se influyen mutuamente si están suficientemente próximas, desplazándose la posición del máximo. Una mayor proporción de uno u otro tipo de lámina determina la posición de la reflexión. Ross (1968) realizó un estudio en micas, montmorillonita e interstratificados que mostró que el espaciado basal en el diagrama de rayos X depende del número de láminas que componen el cristalito coherente. Si el tratamiento llevado a cabo en el presente trabajo

modifica el tamaño de los cristalitas o su distribución de tamaños, tal como se desprende del ensanchamiento de los picos de difracción y de la pérdida de intensidad que se producen, se pueden modificar las posiciones de los máximos en el difractograma, sin que haya variado de forma significativa el número de capas expansibles.

Por otra parte, ni el análisis químico, ni los espectros de IR detectan cambio alguno en las muestras tratadas, mientras que los de ATD muestran un efecto debido sólo a la presencia de K en la interlámina, que desaparece al intercambiarlo por otro catión de mayor energía de hidratación. Los espectros de RMN sí manifiestan una leve transformación. No es posible cuantizar esa transformación por la importante presencia de Fe en el material estudiado, ya que los núcleos paramagnéticos reducen la resolución del espectro (Altaner y otros, 1990). Sin embargo, la transformación es muy leve según se observa en el espectro de ^{27}Al ; en el de ^{29}Si es más apreciable porque el efecto se multiplica por tres, ya que cada núcleo de Al en la capa tetraédrica afecta a tres núcleos de Si. El conjunto de estos datos, junto con los de concentración de sílice en solución llevan más bien a la conclusión de que la transformación producida ha sido mucho menor que la que indica la DRX, del 15%. Utilizando la ecuación (2) para calcular la cantidad de sílice liberada en la reacción es posible calcular la cantidad de esmectita transformada, a través de la estequiometría de la ecuación (1). Usando los valores de sílice liberada en las condiciones de reacción más favorables (concentración de K 1M, 200°C y 180 días), el cálculo indica que la transformación se sitúa sólo entre el 0,2 y 0,3% de la esmectita inicialmente presente.

Ecuación cinética

Mediante el uso de los datos de sílice en solución, que según la discusión anterior es el parámetro más preciso y fiable del progreso de la reacción, es posible obtener la ecuación cinética de la transformación de esmectita en illita. Dicha expresión es función de la fracción de esmectita en el material arcilloso y de la concentración de K en el medio (Eberl y Hower, 1976; Altaner, 1986; Pytte y Reynolds, 1989; Altaner, 1989; Elliott y otros, 1991; Linares y otros, 1992). Por tanto, la ecuación cinética puede escribirse:

$$dSiO_2/dt = k K^m S^n \quad (3)$$

donde k es la constante de velocidad, K es la concentración de potasio, S es la concentración de esmectita y m y n los correspondientes órdenes parciales de reacción. Se trata de una ecuación del proceso global, por tanto, los órdenes parciales no corresponden a la estequiometría de reacciones elementales verdaderas. Dicha expresión no tiene, por tanto, un significado físico. De acuerdo con la discusión previa, puesto que la reacción ha progresado muy poco, la concentración de esmectita puede considerarse constante en nuestras experiencias. Por ello es posible separar variables en (3) e integrar, con lo que se obtiene:

$$SiO_2 = k K^m S^n t \quad (4)$$

Este último paso no es matemáticamente riguroso, pues la concentración de sílice es función de la concentración de esmectita y debiera expresarse como tal antes de la integración. Sin embargo, la aproximación numérica es correcta. Puesto que consideramos la concentración de esmectita constante, se puede escribir:

Tabla 5. Valores del coeficiente a de la ecuación (2). Los espacios vacíos corresponden a valores anormales, que no se han incluido.

K (mol/l)	a		
	200°C	175°C	120°C
0,025	0,315	0,300	
0,05		0,449	0,120
0,1	0,355	0,443	0,135
0,3	0,643	0,528	0,146
0,5	0,803	0,706	0,133
1	0,826	0,621	0,153

$$SiO_2 = B K^m t \quad (5)$$

Donde B es una constante, producto de k y S^r . Para concentraciones de K constantes, como es nuestro caso, comparando (2) y (5) tenemos:

$$a = B K^m \quad (6)$$

Tomando logaritmos:

$$\log a = \log B + m \log K \quad (7)$$

Los valores de a son conocidos, pues se obtienen gráficamente de las representaciones de la figura 14, tal como se mostró en la figura 24. En la tabla 5 se muestran esos valores. También las concentraciones iniciales de K son conocidas.

Influencia del potasio en la transformación

De acuerdo con la ecuación (7), la representación de $\log a$ frente a $\log K$, para cada temperatura, es una recta cuya ordenada en el origen es el logaritmo de la constante B y cuya pendiente es el orden parcial de reacción del K. Esa representación aparece en la figura 25.

Los valores obtenidos son:

200°C	$m=0,30$	$\log B= -0,06$	($r=0,95$)
175°C	$m=0,19$	$\log B= -0,16$	($r=0,92$)
120°C	$m=0,06$	$\log B= -0,82$	($r=0,82$)

Entre paréntesis se muestran los coeficientes de correlación. En principio, m debería ser el mismo para todas las temperaturas, a no ser que la reacción siga mecanismos diferentes para cada una de ellas. Esto último no parece lógico, más bien la diferencia se deberá a que los valores de la constante a no son suficientemente precisos ya que se han obtenido mediante regresiones con sólo tres puntos. Los valores de la pendiente más correctos deben ser los de temperaturas altas, ya que las concentraciones de sílice son mayores y los errores relativos de los análisis son menores. De hecho, son mucho más parecidos entre sí los de 200 y 175°C. Un valor medio entre los dos es 1/4.

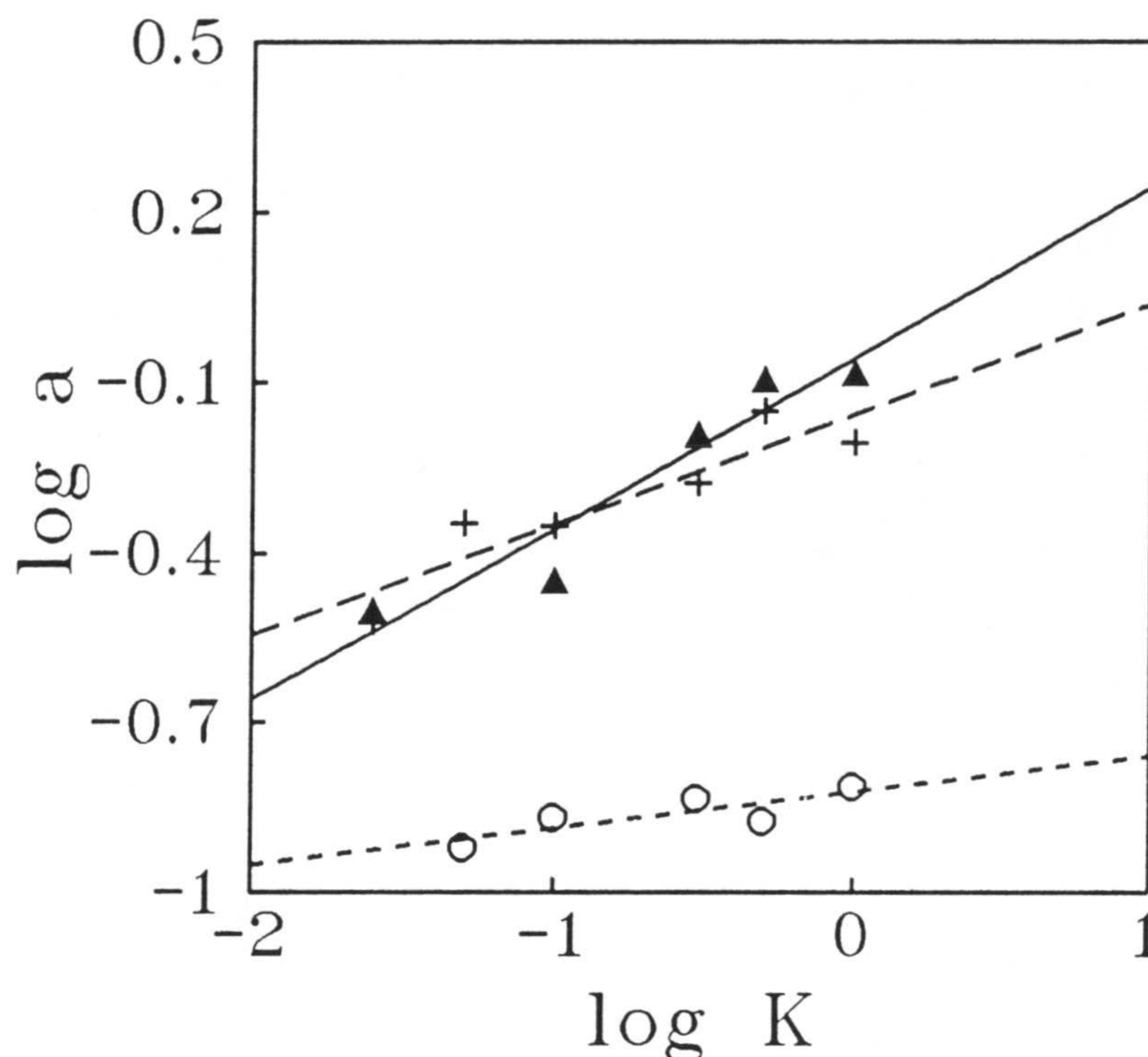


Figura 25. Representación logarítmica del valor experimental a , definido en la ecuación (2), frente a la concentración inicial de K. ○ 120°C, + 175°C, ▲ 200°C.

Para comprobar el orden parcial de reacción obtenido para el K sobre las representaciones de la figura 13, sería necesario restar a los valores totales de sílice en solución los que se deben al proceso rápido que opera hasta los primeros 30 días de reacción. Para restar esos valores se realizó la siguiente operación. La cantidad de sílice liberada en la solución por el proceso rápido se obtuvo de las gráficas de la figura 14, calculando la recta de regresión del proceso de ilitización (tiempos desde 30 a 180 días), pues la correspondiente ordenada en el origen es el valor de la cantidad de sílice liberada por el proceso rápido. Cada uno de los valores obtenidos se restaron a los correspondientes de la gráfica para 180 días de la figura 13 (se realizó la comprobación sólo sobre dicha gráfica por ser representativa y porque sus datos están afectados del menor error relativo). Con ello se obtuvo la gráfica de la figura 26.

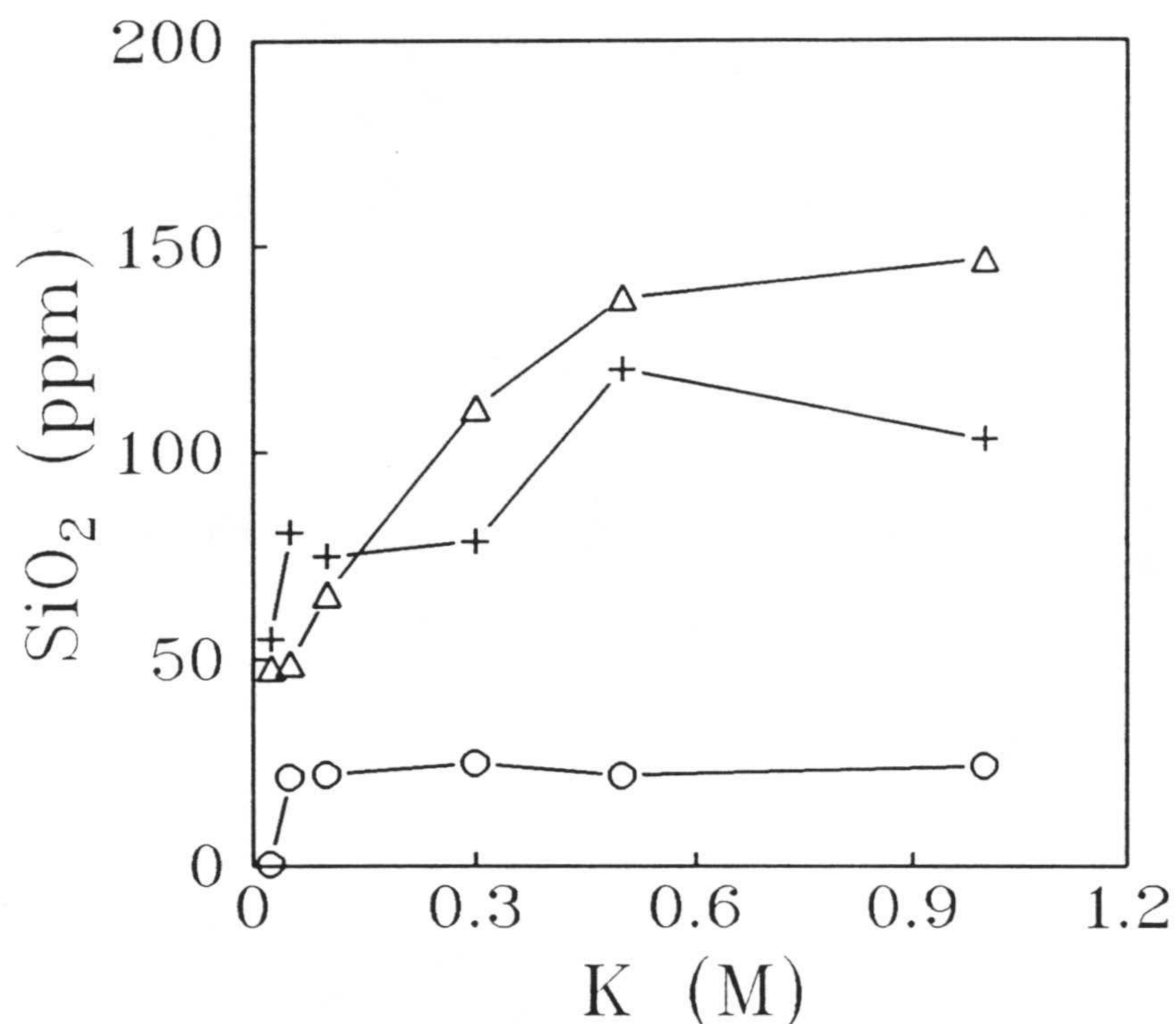


Figura 26. Sílice en solución correspondiente exclusivamente al proceso de ilitización de la esmectita, tras 180 días de reacción, frente a la concentración inicial de K. ○ 120°C, + 175°C, Δ 200°C.

Un orden parcial de reacción de 1/4 para el K está de acuerdo con la variación de sílice en solución con respecto a aquel, como se puede ver en la figura 26. La ecuación:

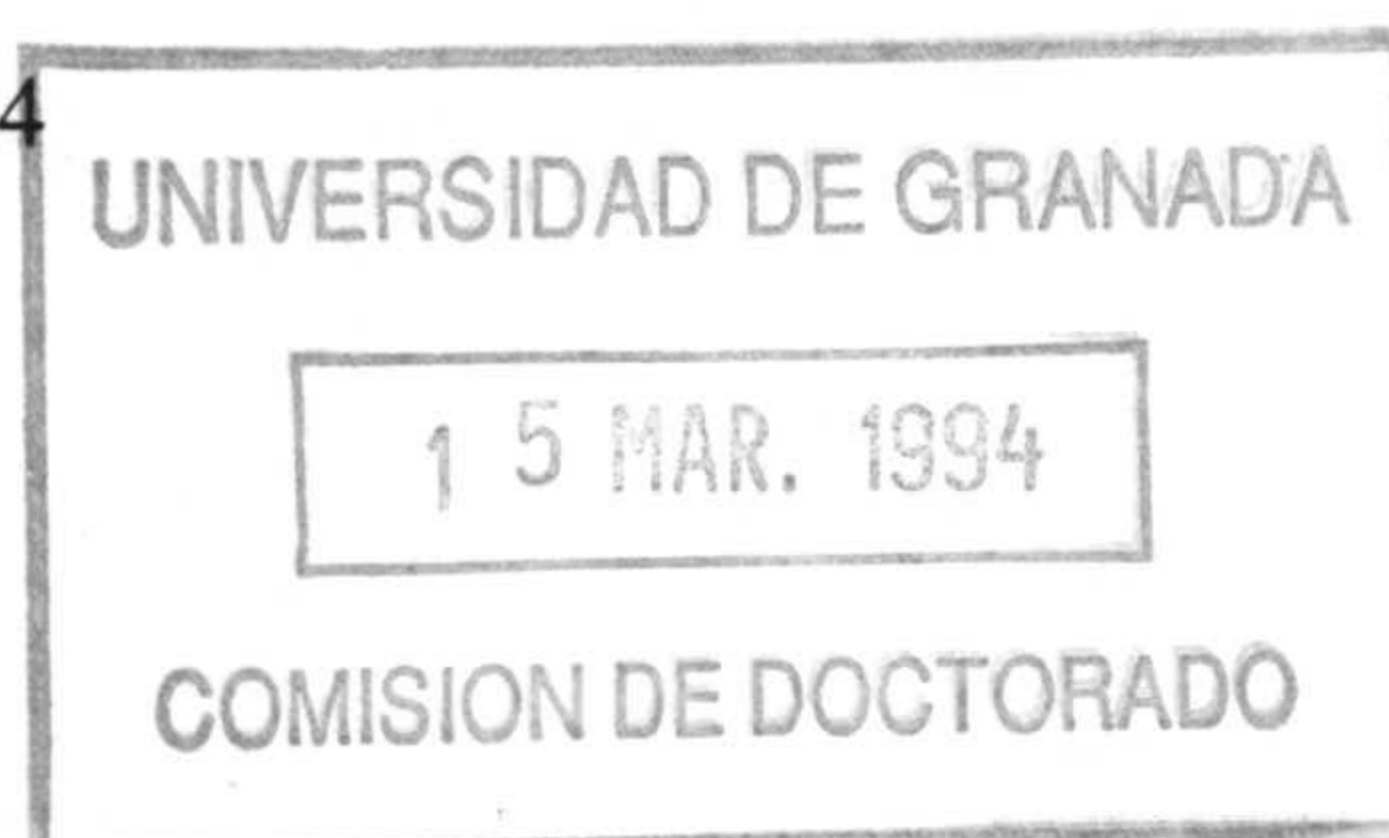
$$SiO_2 = i + j K^{1/4} \quad (8)$$

donde i es la ordenada en el origen y j el coeficiente de la variable independiente, se ajusta a los valores representados en la figura 26 con los coeficientes de correlación, r , que se muestran a continuación, siempre para 180 días de reacción:

200°C $r=0,98$

175°C $r=0,82$

120°C $r=0,64$



Como era de esperar, el coeficiente de correlación es mucho menor para 120°C, pues el cálculo del orden parcial de reacción del K a esta temperatura muestra un valor bastante menor que 1/4. El coeficiente de correlación es mayor para 200 que para 175°C quizás porque los datos de sílice en solución para la temperatura más alta se ven afectados de un menor error relativo, de forma que las ecuaciones y cálculos realizados son más precisos.

Interpretamos el valor de 1/4 para el orden parcial de reacción del K como un efecto de la forma logarítmica de las curvas de adsorción de K con respecto a su concentración inicial (figuras 10 y 11). La reacción de transformación se acelera a medida que aumenta la cantidad de K interlaminar, pero éste a su vez depende de la concentración inicial del catión de forma logarítmica. Puesto que nuestras expresiones son función de la concentración inicial de K, esa dependencia logarítmica se pone de manifiesto. A pesar de ello no cabe esperar que las gráficas de K adsorbido (figuras 10 y 11) y de sílice en solución (figura 13) frente a K inicial sean idénticas, puesto que éstas últimas están afectadas por la disolución de las fases no esmectíticas, que es un proceso distinto.

Huang y otros (1993) hallaron que el orden parcial de la reacción para el K es igual a uno. Sin embargo, hay en su trabajo, a nuestro juicio, dos dificultades. Ellos cuantificaron el progreso de la reacción mediante la medida de la expandibilidad de los productos sólidos de reacción mediante rayos X, medida que, como ya hemos discutido, no parece fiable en caso de experimentos de laboratorio. Pero, además, ellos comprobaron que gran parte de las láminas no expansibles de los productos de reacción volvían a ser hinchables tras su intercambio con Na, no obstante lo cual utilizaron para su estudio los productos tal como fueron extraídos de los reactores. A nuestro juicio, ello lleva a considerar como ilíticas

láminas que no han experimentado verdadera transformación, lo que invalida los cálculos posteriores.

La presencia de K en la zona interlaminar parece absolutamente imprescindible para que la transformación progrese, como han mostrado numerosos estudios experimentales (Blatter, 1974; Roberson y Lahann, 1981; Eberl y Hower, 1977; Yau y otros, 1987b, entre otros) y quizás incluso suficiente, tal como se desprende de su fijación en la esmectita durante procesos de humectación y secado (Eberl y otros, 1986). Este último proceso resulta sorprendente: el K queda fijado mediante algún tipo de *transformación* a temperatura ambiente, condiciones en las que es poco verosímil que se produzca cambio químico o estructural alguno que lleve consigo el intercambio de iones.

El aumento de temperatura hace pasar el sistema a las condiciones de estabilidad de la illita, pero quizás una illita sódica, cálcica, magnésica, etc., no es estable frente a la correspondiente esmectita, en cuyo caso la reacción no se produce. Sólo si existe K interlaminar (o amonio, o quizás algún otro catión de similar energía de hidratación, radio, etc.) la illita es una fase termodinámicamente estable. Peryea y Kittrick (1986), Kittrick y Peryea (1988) de forma experimental y Sposito (1986) mediante un modelo teórico, arguyen a favor de la influencia del catión de cambio en la estabilidad termodinámica de los minerales de la arcilla. Cuevas y Leguey (1992) han realizado experimentos de transformación hidrotermal en saponita y han encontrado que las reflexiones de la illita presente en el material original disminuían de intensidad si el medio era pobre en K y crecían en intensidad si existía una buena proporción de K en las soluciones de reacción. Bajo este punto de vista, la influencia del K es de tipo termodinámico.

Cabe pensar que el K tiene más bien un efecto cinético, es decir, su presencia en la interlámina disminuye la energía de activación de la reacción porque modifica su mecanismo, favorece de algún modo alguno de los procesos intermedios, etc. En este sentido Colten-Bradley (1987) propone que el efecto del K puede ser el de favorecer la presencia de una sola capa de agua interlaminar. Una monocapa de agua posee un mayor poder ácido de Brönsted (Mortland y Ramen, 1968) y es más reactiva, de forma que se puede favorecer el ataque químico de la red. En nuestra opinión no existen datos para decidir si el efecto es de tipo cinético o de estabilización termodinámica. El hecho de que el K sea casi exclusivamente el único catión interlaminar de las ilitas puede deberse no a su efecto estabilizador sino a que es el catión de baja energía de hidratación más abundante, con mucho, en la naturaleza. Quizás el Rb o el Cs sean capaces también de favorecer la formación de ilita. Sería interesante, en este sentido, comprobar si estos cationes pueden también fijarse mediante procesos de humectación y secado.

En cualquier caso, sea cual fuere el tipo de influencia del K, parece claro que la transformación química de la esmectita en ilita comienza en la zona interlaminar. A nuestro juicio este hecho tiene implicaciones en el mecanismo de la transformación y en la estructura real de lo que llamamos interestratificados, que se comentarán más adelante.

Constante de velocidad y orden parcial de reacción de la esmectita

Anteriormente se obtuvieron gráficamente los valores de $\log B$ -ecuación (7)- junto con los del orden parcial de reacción del K. Puesto que, según se definió en las ecuaciones (4) y (5) $B = kS^n$, y puesto que consideramos la concentración de esmectita como constante, la constante de reacción puede ser calculada de la ecuación (7):

$$\log B = \log k + n \log S \quad (9)$$

Donde $S=0,85$ puesto que existe un 15% de láminas ilíticas en el material de partida. En esta ecuación existen dos incógnitas: k y n , por lo que no es posible resolverla analíticamente. Para evitar este problema se ha resuelto para distintos valores de n , concretamente, entre 1 y 10. No parece que tenga sentido hacerlo para otros mayores. En la tabla 6, primera columna, se muestran los resultados obtenidos para ciertos valores de n , de forma que es posible apreciar su influencia sobre la constante de reacción. Se calcularon exclusivamente para 180 días de reacción y concentración inicial de K 1M, pues son las condiciones más fiables.

Los valores de las constantes de las otras columnas se calcularon de forma distinta, que se describe a continuación, para intentar verificar los anteriores y para obtener el valor de n . La ecuación cinética de la reacción se puede escribir:

$$-dS/dt = k K^m S^n \quad (10)$$

Es análoga a (3), salvo que en este caso en el primer término tenemos la derivada de la concentración de esmectita respecto del tiempo. Agrupando variables:

$$-dS/S^n = k K^m dt \quad (11)$$

Tabla 6. Constantes de velocidad obtenidas con los valores experimentales exclusivamente ($^{\circ}$), y a través de la estequiometría de la ecuación (1) para $n > 1$ ($^{\circ\circ}$) y $n=1$ ($^{\circ\circ\circ}$).

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		k° ($\text{M}^{1-m}/\text{días}$)	$k^{\circ\circ}$ ($\text{M}^m/\text{días}$)	$k^{\circ\circ\circ}$ ($\text{M}^m/\text{días}$)
120	$n=1$	$2,1 \cdot 10^{-6}$		$9,1 \cdot 10^{-4}$
	$n=2$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	
	$n=5$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	
	$n=10$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	
175	$n=1$	$9,4 \cdot 10^{-6}$		$9,2 \cdot 10^{-4}$
	$n=2$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	
	$n=5$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	
	$n=10$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	
200	$n=1$	$1,2 \cdot 10^{-5}$		$9,3 \cdot 10^{-4}$
	$n=2$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	
	$n=5$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	
	$n=10$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	

La integración de esa ecuación es, para $n=1$:

$$\log S_0 - \log S = k K^m t \quad (12)$$

y para $n > 1$:

$$(1/S^{n-1}) - (1/S_0^{n-1}) = (n-1) k K^m t \quad (13)$$

Donde S_0 es la concentración inicial de esmectita y S es la existente pasado un tiempo t . Los valores de S se calcularon partiendo de los datos de concentración de sílice en solución de la ecuación (2) a través de la estequiometría de la ecuación (1). Se consideró $m=1/4$. Al igual que en el caso anterior, sólo se utilizaron tiempos de reacción de 180 días y concentraciones iniciales de K 1M. Las constantes de reacción tienen distintas unidades según el método empleado para su cálculo. Ello se debe a que en el procedimiento de la columna (°) la concentración de esmectita no se expresó en términos de la concentración de sílice en solución en la ecuación (3), sino que se consideró independiente de ella. Sin embargo, puesto que nos encontramos en el comienzo de la reacción, esta manipulación no afecta a los resultados numéricos obtenidos, de forma que los valores de las diferentes columnas son comparables. Las concentraciones de esmectita se expresan como fracción, por tanto son adimensionales.

Cuando se considera el orden de reacción parcial de la esmectita, n , igual a uno, se obtienen valores de la constante de reacción muy dispares por uno y otro método (comparar, en la tabla 6, las columnas columnas ° y °°°), con diferencias alrededor de dos órdenes de magnitud. Más aún, los valores de $k^{°°°}$ para las distintas temperaturas son casi idénticos, lo cual no resulta verosímil. Sin embargo, las constantes de velocidad obtenidas para $n > 1$ mediante los dos procedimientos son semejantes, diferenciándose, en general, en un factor algo superior a 2 (comparar, en la tabla 6, las columnas ° y °°).

Estos datos llevan a la conclusión de que el valor del orden parcial de la esmectita en la ecuación cinética es mayor que uno, sin embargo no es posible determinarlo con precisión, ya que no se produce convergencia alguna entre los valores de las constantes de reacción para

ningún valor de n . Esta conclusión está de acuerdo con los resultados de Pytte y Reynolds (1989) y de Altaner (1989). Los primeros realizaron un estudio cinético sobre la transformación operada en una zona de metamorfismo de contacto, obteniendo como valor óptimo $n=5$. El segundo encontró, apoyado en datos mineralógicos y de difusión de K, que una ecuación cinética de orden quinto o sexto es la que mejor daba cuenta de la transformación operada en el sistema natural objeto de su estudio.

Energía de activación del proceso

Asumiendo el valor de cinco para el orden parcial de la esmectita se calcularon las energías de activación correspondientes a cada una de las constantes de velocidad. La ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (14)$$

relaciona la constante de velocidad de una reacción, k , con su energía de activación, E_a , a la temperatura a la que se produce, T . R es la constante de los gases y A el llamado factor preexponencial de la ecuación. Si tomamos el logaritmo neperiano de ambos términos:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (15)$$

La representación gráfica de $\ln k$ frente a $-1/RT$ origina una línea recta cuya pendiente es la energía de activación del proceso. Puesto que disponemos de los valores de las constantes de velocidad para tres temperaturas diferentes, se puede obtener esa representación, que aparece en la figura 27.

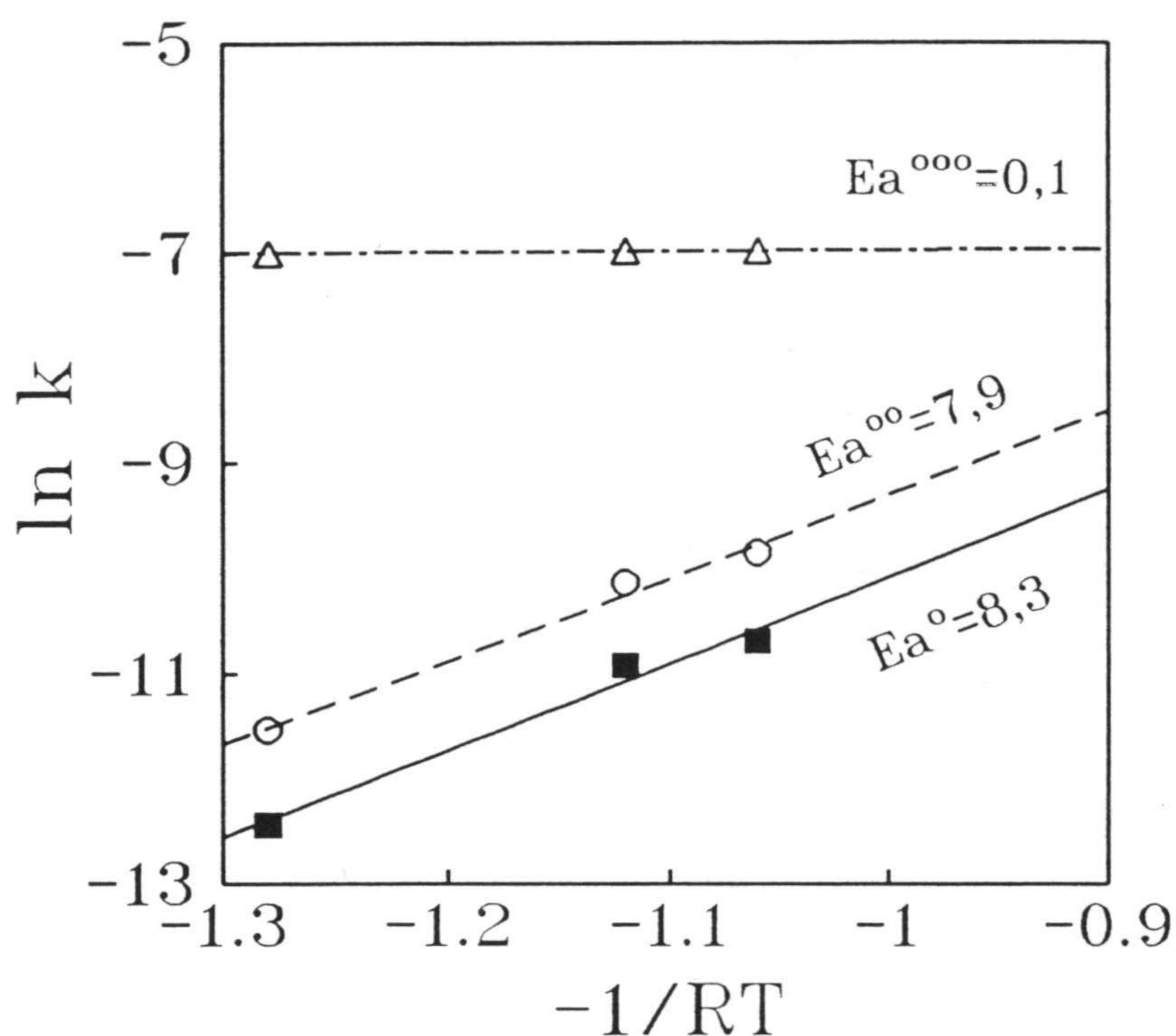


Figura 27. Cálculo de la energía de activación de la reacción de transformación de la esmectita en ilita mediante el uso de la ecuación de Arrhenius. k : constante de velocidad de la reacción; R : constante de los gases perfectos; T : temperatura (Kelvin); E_a : energía de activación (kcal/mol). Δ $n=1$; \blacksquare y \circ $n>1$ (ver texto).

Las energías de activación calculadas con las constantes de velocidad de las columnas ($^\circ$) y ($^\circ^\circ$) de la tabla 6 son iguales: $E_a^\circ = 8,3$ kcal/mol; $E_a^{\circ^\circ} = 7,9$ kcal/mol. La obtenida con las constantes de la columna ($^\circ^\circ^\circ$) es muy baja: $E_a^{\circ^\circ^\circ} = 0,1$ kcal/mol. Este valor invalida definitivamente el modelo correspondiente de orden parcial de la esmectita igual a uno.

Aunque las energías de activación obtenidas hasta el momento para el proceso de ilitización de la esmectita son en general más altas, no faltan valores muy cercanos al obtenido en este trabajo. En la tabla 1, al comienzo de este trabajo, aparecen recogidas las energías de activación de procesos tanto naturales como realizados en el laboratorio. Los

valores de Eberl y Hower (1976) y Roberson y Lahann (1981), correspondientes a experiencias de laboratorio, son muy altos. Unos y otros midieron el progreso de la reacción mediante el estudio del sólido por difracción de rayos X de agregados orientados. Sin embargo, ya se discutió más arriba que ese método no es fiable por su dependencia del tamaño del cristalito, apilamiento, etc. Más aún, sus medidas se pudieron ver afectadas por el hecho de que la esmectita con cationes interlaminares de baja energía de hidratación pierde su capacidad de hinchamiento. Whitney y Northrop (1988) y Huang y otros (1993) comprobaron que al intercambiar los sólidos productos de la reacción con Na muchas de las láminas no hinchables volvían a ser expandibles. Ese hecho pudimos también comprobarlo en este trabajo, y fue el que nos determinó a intercambiar los productos de reacción con Ca.

Por su parte, Howard y Roy (1985) realizaron sus experiencias con soluciones muy bajas en K, con lo que el efecto recién apuntado no se producía, obteniendo una energía de activación menor de 3 kcal/mol. Cathalieu (comunicación personal) ha realizado experiencias a 300°C y con tiempos de hasta 112 días; sobre la base del análisis químico de los productos sólidos de la reacción ha obtenido energías de activación entre 7 y 15 kcal/mol. Lahann y Roberson (1980) presentan los datos de sílice en solución de las mismas experiencias correspondientes a Roberson y Lahann (1981). El estudio de esos datos muestra una energía de activación entre 5 y 10 kcal/mol para el proceso de salida de sílice de la esmectita. Como ya se discutió más arriba, es más verosímil relacionar esa salida de sílice con la ilitización de la esmectita que con su disolución. Por tanto, esos datos apoyan también nuestros resultados. Finalmente, Bouchet y otros (1992) obtienen una energía de activación de 3 kcal/mol para el proceso de transformación de la caolinita/esmectita en esmectita, de similares características.

Una energía de activación tan baja como la obtenida no está de acuerdo con un mecanismo de reacción en el que se produzca la ruptura de gran cantidad de enlaces químicos. Más bien está en el rango de los valores de difusión de iones. Según esto, el proceso en sus inicios, o en las condiciones de nuestras experiencias, se produce a través de un mecanismo de transformación en estado sólido. Es posible que una vez avanzada la transformación se produzca un cambio en el mecanismo, y ocurra una verdadera disolución y reprecipitación. De hecho, existen ciertas evidencias de un cambio de mecanismo de reacción cuando ésta progresa (Whitney y Northrop, 1988; Jennings y Thompson, 1986). Ello explicaría que los valores de energía de activación de la transformación encontrados en la naturaleza, donde el proceso es avanzado, sean siempre altos, como los de Pytte y Reynolds (1989) e Inoue y otros (1992) que se muestran en la tabla 1.

Tiempo de conversión

Finalmente, suponiendo que todo el proceso se desarrolla mediante un único mecanismo, es posible hacer una evaluación del tiempo de conversión utilizando la ecuación (13). El cálculo se realizó para condiciones semejantes a las reinantes en un emplazamiento de residuos radiactivos de alta actividad. Los valores de las variables son los siguientes:

$$S_0=1$$

$S=0,2$; que corresponde a una transformación del 80%.

$K=1 \cdot 10^{-5}$ M; una concentración típica en aguas subterráneas de tipo granítico (Brookins, 1984).

$$m=1/4$$

$n=5$, de acuerdo con Altaner (1989) y Pytte y Reynolds (1989).

$k^\circ = 3,9 \cdot 10^{-6}$; $k^{\circ\circ} = 9,7 \cdot 10^{-6}$; estas dos constantes de velocidad corresponden a 120°C, temperatura próxima a la que se alcanzará en las paredes del contenedor de residuos radiactivos.

Los valores de tiempo de conversión del 80% del material esmectítico obtenidos en estas condiciones, para cada una de las constantes de velocidad son:

$$t^\circ = 1,9 \cdot 10^6 \text{ años}$$

$$t^{\circ\circ} = 7,9 \cdot 10^5 \text{ años}$$

La comparación de estos tiempos con los de la tabla 2, en la introducción de este trabajo, manifiesta que $t^{\circ\circ}$, que corresponde a la constante de velocidad calculada a través de la supuesta estequiometría de la reacción, es más próximo a los obtenidos por otros autores para semejantes temperaturas. En cualquier caso, uno u otro son suficientemente buenos con vistas a la utilización de bentonitas como material de sellado en depósitos de residuos radiactivos de alta actividad, ya que, como se apuntó en la introducción, la actividad de los desechos decaerá hasta los niveles naturales alrededor de los 10^5 años (Brookins, 1984).

Comentario general

Han sido los datos analíticos de sílice en disolución los que han permitido obtener valores para los parámetros cinéticos de la transformación de la esmectita en illita. En este capítulo se pretende tomar el conjunto de los resultados obtenidos y realizar algunos

comentarios que la conexión de todos ellos nos sugiere sobre el proceso de ilitización y la estructura de los interestratificados ilita/esmectita.

En primer lugar, merece cierto comentario la conclusión de que el método habitual de cuantización del porcentaje de láminas no expandibles, mediante estudio por difracción de rayos X de agregados orientados tratados con etilén glicol, no es válido para experiencias de laboratorio. En nuestra opinión el método debe ser válido en el caso de transformaciones naturales, donde las temperaturas alcanzadas no son altas o la duración del proceso es suficientemente larga como para que los cristalitas del interestratificado, de cualquier porcentaje ilitico, tengan el tamaño más estable que les corresponda. En los estudios de laboratorio las esmectitas son tratadas a altas temperaturas en breves espacios de tiempo, lo cual bien puede propiciar un efecto inicial de ruptura de los cristalitas en unidades más pequeñas, sin que este proceso tenga conexión alguna con la ilitización.

Por otra parte, no es posible decidir hasta qué punto la posición de los máximos de las reflexiones en los diagramas de agregados orientados depende de los efectos de tamaño de cristal, apilamiento de los cristales en el agregado orientado y de sus dimensiones, como sugieren Eberl y otros (1993) o de una verdadera contracción de las láminas sin transformación química, al estilo de la fijación de K en procesos de humectación y secado. Si se produce una contracción de la región interlaminar sin transformación será necesario estudiar este proceso en profundidad antes del posible empleo de las bentonitas en depósitos de residuos radiactivos de alta actividad. Sería la velocidad de dicho proceso y no la de ilitización la que determinaría su utilidad. Sin embargo, cabe añadir que los valores de análisis de K extraído de nuestras muestras tratadas al intercambiarlas con Ca eran iguales

a la capacidad de cambio del material original. Por tanto, no se producía fijación de K. No parece verosímil que interláminas contraídas puedan permitir el intercambio de cationes y no sean capaces de admitir la entrada de etilén glicol.

Parece claro que la transformación comienza en la zona interlaminar, con la entrada de K y los procesos que ésta, junto con las condiciones de temperatura, desencadena. Puesto que la energía de activación es mucho más baja que la que cabría esperar para una disolución general del mineral, es posible pensar en un proceso localizado. El K podría propiciar la transformación de las capas tetraédricas adyacentes. De acuerdo con lo que sabemos del proceso de ilitización, esto no ocurriría en todas las láminas a la vez, sino de forma progresiva y dando lugar a los interestratificados de distinto tipo. Una transformación así originaría *capas polares*, como Güven (1991b) propone denominarlas, cuyo modelo aparece en la figura 5,b. Es decir, parece lógico que, si la ilitización comienza en la interlámina y es un proceso que no lleva a una disolución extensa de la red, un interestratificado de bajo contenido en ilita tenga la estructura de dicho modelo.

En los diagramas de ATD (figura 20) se observa que el catión interlaminar afecta al pico de deshidroxilación de la ilita. Parece lógico que distintos cationes puedan interaccionar de forma distinta con los hidroxilos de la red, bien por un efecto estructural, porque su posición modifique la orientación del grupo OH, o bien electrostático, relacionado con la carga y el radio del catión. En cualquier caso, el catión ha de tener acceso a las cercanías de la capa octaédrica ilitica. Si suponemos que en el interestratificado ilita/esmectita las láminas TOT son simétricas (figura 5,a) existen dos posibilidades en cuanto al comportamiento de las interláminas que rodean a una lámina ilitica: (1) no son expandibles,

en cuyo caso sería imposible el efecto observado en nuestros análisis de ATD, en los que el pico de deshidroxilación ilítico sufre modificaciones, pues los nuevos cationes de cambio no tendrían acceso a las capas octaédricas ilíticas; (2) son expandibles en menor medida, lo cual permitiría el acceso de cationes de cambio, pero plantea problemas: ¿hasta qué espaciado expanden?. Se admite que existen sólo láminas totalmente expandibles y láminas no expandibles, y los modelos para cálculo de difractogramas usan exclusivamente esos dos tipos de láminas. Sin embargo, la estructura de capas polares (figura 5,b) permite siempre el acceso de nuevos cationes a través de la interlámina contigua, de tipo esmectítico, que pueden interaccionar con los hidroxilos de la capa octaédrica ilítica; a la vez queda siempre perfectamente definido el comportamiento de cada interlámina. Esta observación puede ser un apoyo experimental a la estructura polar de los interestratificados ilita/esmectita.

Puesto que la energía de activación calculada en nuestras experiencias no admite una disolución de toda la estructura esmectítica, nuestros resultados pueden considerarse como una evidencia en contraste con el concepto de *partícula fundamental* de Nadeau y otros (1984b y 1984c), a la que ya se hizo referencia en la introducción de este trabajo, en su *sentido fuerte*, puesto que es inseparable de un mecanismo de disolución de la esmectita con reprecipitación de la ilita, como fase distinta. Mediante *partícula fundamental*, en su *sentido fuerte* queremos expresar la idea de que *todo* interestratificado ilita/esmectita desde los tipo $R=1$, con $\sim 50\%$ ilita, hasta los tipo $R > 3$ casi exclusivamente ilíticos, es realmente una población de partículas fundamentales de ilita de diferente distribución de tamaños.

Es necesario puntualizar que los resultados de este trabajo corresponden al comienzo de la transformación, mientras que los estudios que apoyan la realidad de las partículas

fundamentales han tenido principalmente por objeto materiales naturales en avanzado estado de transformación (Eberl y otros, 1987; Eberl y Srodon, 1988; Nadeau y otros, 1985). En este sentido, sugerimos la posibilidad de que la reacción progrese mediante un mecanismo de transformación sólida, o semejante, que se discutirá a continuación, hasta bien avanzada la transformación, para cambiar en los últimos estadios a otro de disolución y precipitación. Por otra parte, el proceso de "maduración de Ostwald" (*Ostwald ripening*) detectado en interestratificados ilita/esmectita de alto contenido ilítico (Eberl y Srodon, 1988; Inoue y otros 1988) podría operar sobre los cristalitas de ilita ya formados mediante un mecanismo u otro. De esta forma, el proceso de crecimiento de los cristales de ilita estaría desligado del de transformación de la esmectita.

Finalmente, un comentario sobre cómo entendemos la *transformación en estado sólido* o *lámina a lámina*. En principio, se interpreta como un mecanismo por el que los iones, Al y Si, se desplazan dentro de la red o salen de ella, sin destruirla, hasta su conversión en una lámina de ilita. Sin embargo, no es posible semejante mecanismo sin una importante reorganización estructural. Por decirlo de una manera gráfica, no es suficiente trasladar ciertos iones Al desde sus posiciones octaédricas a las tetraédricas y expulsar los correspondientes iones Si; acto seguido es necesario reorganizar la red de aniones, también expulsando algunos de ellos. No obstante, la energía de activación de la reacción es la de la difusión de los iones Al y/o Si, ya que la reorganización posterior es el espontáneo resultado de la situación de inestabilidad creada por la migración de aquellos iones. En definitiva, el proceso de transformación en estado sólido debe llevar consigo una reorganización local importante de la red que, sin embargo, no afectaría a la morfología general de los cristales.

CONCLUSIONES

No es posible saber si los resultados obtenidos en este trabajo se aplican a todo el proceso de transformación o sólo a una primera parte de él. Por ello, si la reacción completa se compone de varios procesos, estas conclusiones se aplicarían sólo a la primera, con la única excepción de la referente a la longevidad mínima de la esmectita, que tiene una aplicación general, puesto que un mecanismo operante mediante la ruptura de la red cristalina total implicaría una mayor energía de activación y, por tanto, mayor tiempo de conversión.

Las conclusiones son las siguientes:

- 1) La sílice en solución es una variable muy sensible que permite el seguimiento de la reacción de transformación de la esmectita en ilita aún en sus etapas más iniciales. Hasta donde alcanza nuestro conocimiento, es la primera vez que se utiliza dicha

variable como base del estudio de la reacción.

- 2) La ecuación cinética de la transformación es: $-dS/dt = kK^{1/4}S^n$, donde n es mayor que 1, pero no puede determinarse con más precisión.
- 3) La energía de activación de la reacción se sitúa entorno a 8 kcal/mol.
- 4) La baja energía de activación obtenida, en el rango de la correspondiente a difusión iónica, sugiere un mecanismo de transformación en estado sólido en lugar de un mecanismo de disolución y precipitación.
- 5) La ecuación cinética obtenida en este trabajo junto con un valor del orden parcial de reacción para la esmectita tomado de la literatura, y consistente con nuestros resultados, proporciona un tiempo de conversión para el 80% del material esmectítico entre $7,9 \cdot 10^5$ y $1,9 \cdot 10^6$ años. Este tiempo es suficientemente superior al período de actividad de residuos radiactivos de alta actividad, de 10^5 años. Por tanto, las esmectitas tienen una longevidad suficiente para su uso como material de sellado en depósitos de dichos residuos.

APENDICE

Tabla I. pH de las soluciones finales, K adsorbido en el sólido, cationes originales desorbidos y concentración de sílice en solución tras la reacción. Las cantidades de K y cationes originales se expresan en número de meq totales. Las condiciones de reacción se muestran a la izquierda.

Muestra [K](M) / T(°C) / t(días)	pH	K ad (meq)	Cationes desorb. (meq)	SiO ₂ (ppm)
1 / 200 / 180	5,83	1,64	4,31	600,4
1 / 200 / 90	6,38	4,96	4,09	531,9
1 / 200 / 30	6,41	3,48	4,31	475,8
1 / 200 / 15	6,81	5,11	4,15	326,6
1 / 200 / 5	6,25	3,74	4,12	290,5
1 / 200 / 1	6,82	5,85	4,27	198,6
1 / 175 / 180	5,70	3,04	4,17	381,0
1 / 175 / 90	6,16	3,48	4,33	355,2
1 / 175 / 30	6,58	4,95	4,12	283,6
1 / 175 / 15	6,12	3,61	4,22	212,5
1 / 175 / 5	6,83	3,27	4,29	149,6
1 / 175 / 1	7,03	4,43	4,25	114,6
1 / 120 / 180	6,78	2,95	3,59	97,6
1 / 120 / 90	6,65	4,72	4,09	95,6
1 / 120 / 30	6,76	1,89	3,98	72,9
1 / 120 / 15	6,87	4,35	4,26	47,5
1 / 120 / 5	7,43	6,59	4,09	29,7
1 / 120 / 1	7,39	4,62	4,10	31,2
1 / 60 / 180	6,86	4,86	3,88	23,3
1 / 60 / 90	6,61	6,38	3,92	19,4
1 / 60 / 30	7,19	6,46	4,30	26,8
1 / 60 / 15	7,11	5,20	4,28	28,5
1 / 60 / 5	7,16	4,26	4,23	36,3
1 / 60 / 1	7,39	4,77	4,24	29,0
0,5 / 200 / 180	6,12	3,03	3,57	571,0
0,5 / 200 / 90	6,60	3,61	3,61	523,4
0,5 / 200 / 30	6,53	3,69	3,65	446,9
0,5 / 200 / 15	6,82	3,53	3,68	344,0

Tabla I. Continuación

[K](M) / T(°C) / t(días)	pH	K ad. (meq)	Cationes desorb. (meq)	SiO ₂ (ppm)
0,5 / 200 / 5	6,91	4,02	3,62	257,3
0,5 / 200 / 1	6,86	4,20	3,98	169,4
0,5 / 175 / 180	6,17	3,83	3,62	384,7
0,5 / 175 / 90	6,19	3,06	3,60	346,3
0,5 / 175 / 30	6,68	3,96	3,58	275,2
0,5 / 175 / 15	6,67	3,52	3,72	202,3
0,5 / 175 / 5	6,81	3,61	3,78	129,8
0,5 / 175 / 1	6,98	4,85	4,03	111,0
0,5 / 120 / 180	6,80	3,46	3,67	92,6
0,5 / 120 / 90	5,93	4,17	3,53	88,2
0,5 / 120 / 30	6,82	2,94	3,54	71,5
0,5 / 120 / 15	6,85	4,01	3,65	46,5
0,5 / 120 / 5	7,26	3,93	3,39	35,2
0,5 / 120 / 1	6,58	4,15	3,67	31,0
0,5 / 60 / 180	6,90	4,66	3,53	15,1
0,5 / 60 / 90	7,02	4,67	3,49	18,7
0,5 / 60 / 30	7,15	4,80	3,26	19,6
0,5 / 60 / 15	7,13	2,55	3,62	34,7
0,5 / 60 / 5	6,90	3,80	3,60	27,9
0,5 / 60 / 1	7,26	4,81	3,60	30,1
0,3 / 200 / 180	6,25	3,34	2,98	502,3
0,3 / 200 / 90	6,70	2,97	2,96	462,5
0,3 / 200 / 30	6,60	3,07	3,12	403,3
0,3 / 200 / 15	6,85	2,96	3,44	314,1
0,3 / 200 / 5	6,85	3,64	3,26	235,0
0,3 / 200 / 1	6,99	3,58	3,17	179,8
0,3 / 175 / 180	6,36	2,89	3,09	353,9
0,3 / 175 / 90	6,04	3,07	3,06	363,9
0,3 / 175 / 30	6,81	3,43	3,25	266,6
0,3 / 175 / 15	6,99	3,40	3,30	167,8
0,3 / 175 / 5	7,07	3,15	3,07	161,5

Tabla I. Continuación

[K](M) / T(°C) / t(días)	pH	K ad. (meq)	Cationes desorb. (meq)	SiO ₂ (ppm)
0,3 / 175 / 1	7,02	3,80	3,14	120,6
0,3 / 120 / 180	6,82	3,09	3,13	88,9
0,3 / 120 / 90	6,56	3,38	3,24	81,2
0,3 / 120 / 30	6,91	2,78	3,12	66,2
0,3 / 120 / 15	7,02	3,27	3,17	43,9
0,3 / 120 / 5	7,15	3,10	2,82	34,8
0,3 / 120 / 1	7,08	3,79	3,10	25,3
0,3 / 60 / 180	6,84	3,52	2,96	10,2
0,3 / 60 / 90	7,04	3,65	3,10	18,0
0,3 / 60 / 30	7,04	3,31	3,01	42,5
0,3 / 60 / 15	7,09	2,97	3,15	24,0
0,3 / 60 / 5	6,90	3,73	3,41	23,1
0,3 / 60 / 1	7,33	3,56	3,22	32,2
0,1 / 200 / 180	6,48	1,59	1,49	410,3
0,1 / 200 / 90	6,94	1,60	1,35	371,4
0,1 / 200 / 30	6,69	1,50	1,61	358,0
0,1 / 200 / 15	6,35	1,57	1,91	214,2
0,1 / 200 / 5	7,19	1,58	1,77	229,6
0,1 / 200 / 1	7,05	1,54	1,64	106,1
0,1 / 175 / 180	6,70	1,57	1,59	291,1
0,1 / 175 / 90	6,42	1,59	1,38	268,1
0,1 / 175 / 30	7,04	1,53	1,62	222,2
0,1 / 175 / 15	7,01	1,57	1,81	134,3
0,1 / 175 / 5	7,01	1,63	1,57	124,7
0,1 / 175 / 1	7,13	1,53	1,62	100,5
0,1 / 120 / 180	6,99	1,55	1,35	75,8
0,1 / 120 / 90	6,44	1,57	1,37	71,3
0,1 / 120 / 30	7,09	1,50	1,56	54,4
0,1 / 120 / 15	7,03	1,48	1,58	46,6
0,1 / 120 / 5	7,41	1,34	1,54	34,5
0,1 / 120 / 1	7,46	1,54	1,56	24,0

Tabla I. Continuación.

[K](M) / T(°C) / t(días)	pH	K ad. (meq)	Cationes desorb. (meq)	SiO ₂ (ppm)
0,1 / 60 / 180	7,03	1,76	1,41	7,8
0,1 / 60 / 90	7,29	1,79	1,57	11,9
0,1 / 60 / 30	7,32	1,67	1,43	15,9
0,1 / 60 / 15	7,17	1,59	1,66	18,3
0,1 / 60 / 5	7,29	1,66	1,78	18,4
0,1 / 60 / 1	7,31	1,65	1,67	26,2
0,05 / 200 / 180	6,66	1,01	1,03	315,0
0,05 / 200 / 90	7,14	0,99	0,97	282,7
0,05 / 200 / 30	6,83	0,97	0,98	277,7
0,05 / 200 / 15	6,87	0,97	1,09	197,3
0,05 / 200 / 5	6,96	0,97	1,05	196,2
0,05 / 200 / 1	7,16	0,96	1,02	62,9
0,05 / 175 / 180	6,76	0,99	1,07	251,2
0,05 / 175 / 90	6,90	0,98	1,00	211,2
0,05 / 175 / 30	7,24	0,96	1,02	183,7
0,05 / 175 / 15	7,01	0,98	1,08	141,7
0,05 / 175 / 5	7,19	0,98	0,94	103,6
0,05 / 175 / 1	7,21	0,95	1,00	100,5
0,05 / 120 / 180	7,18	0,96	1,04	66,0
0,05 / 120 / 90	6,41	1,01	1,01	55,7
0,05 / 120 / 30	7,23	0,97	1,01	47,9
0,05 / 120 / 15	7,19	0,96	0,96	39,7
0,05 / 120 / 5	7,36	0,90	0,95	29,8
0,05 / 120 / 1	7,59	0,93	0,97	25,2
0,05 / 60 / 180	7,12	1,02	0,84	8,8
0,05 / 60 / 90	7,39	1,04	0,79	6,7
0,05 / 60 / 30	7,37	0,97	0,89	15,7
0,05 / 60 / 15	7,36	0,97	1,01	19,1
0,05 / 60 / 5	7,15	0,98	1,03	18,5
0,05 / 60 / 1	7,43	0,97	0,92	23,8
0,025 / 200 / 180	6,88	0,56	0,59	282,6

Tabla I. Continuación.

[K](M) / T(°C) / t(días)	pH	K ad. (meq)	Cationes desorb. (meq)	SiO ₂ (ppm)
0,025 / 200 / 90	7,31	0,55	0,55	285,3
0,025 / 200 / 30	7,01	0,54	0,63	230,9
0,025 / 200 / 15	6,49	0,56	0,54	227,0
0,025 / 200 / 5	6,69	0,56	0,57	186,0
0,025 / 200 / 1	6,61	0,55	0,53	137,7
0,025 / 175 / 180	7,09	0,56	0,63	223,7
0,025 / 175 / 90	7,17	0,54	0,56	193,9
0,025 / 175 / 30	7,50	0,54	0,59	179,1
0,025 / 175 / 15	6,97	0,55	0,54	108,3
0,025 / 175 / 5	7,11	0,56	0,46	88,8
0,025 / 175 / 1	6,97	0,56	0,53	87,6
0,025 / 120 / 180	7,29	0,55	0,62	48,3
0,025 / 120 / 90	6,34	0,55	0,58	51,3
0,025 / 120 / 30	7,38	0,55	0,55	46,4
0,025 / 120 / 15	7,19	0,57	0,47	35,8
0,025 / 120 / 5	7,46	0,55	0,51	26,4
0,025 / 120 / 1	7,50	0,53	0,55	28,1
0,025 / 60 / 180	7,39	0,57	0,47	6,6
0,025 / 60 / 90	7,55	0,57	0,47	7,1
0,025 / 60 / 30	7,52	0,56	0,49	9,5
0,025 / 60 / 15	7,42	0,56	0,57	15,9
0,025 / 60 / 5	7,23	0,56	0,59	14,9
0,025 / 60 / 1	7,44	0,56	0,50	5,83

Tabla II. Análisis químicos de la esmectita original y del producto correspondiente al tratamiento con K 1M, 200°C y 180 días. "O" indica original y "T" tratada. Se muestran 4 análisis de la primera y 3 de la segunda.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
O 1	62,73	21,38	4,08	7,32	1,35	1,58	1,56
O 2	64,21	21,56	4,15	5,72	1,54	1,52	1,47
O 3	61,46	23,49	4,04	6,50	1,42	1,71	1,37
O 4	63,27	21,65	4,25	6,22	1,54	1,56	1,50
T 1	61,11	19,59	4,79	5,89	0	0,84	7,77
T 2	61,64	19,35	4,79	5,34	0	0,86	8,01
T 3	62,89	18,77	4,54	5,41	0	0,81	7,57

REFERENCIAS

- Aagaard, P. y Helgeson, H.C. (1983) Activity/composition relations among silicates and aqueous solutions: II. Chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atoms on homological sites in montmorillonites, illites, and mixed-layer clays. *Clays and Clay Minerals*, 31, 207-217.
- Ahn, J.H. y Peacor, D.R. (1986) Transmission electron microscope data for rectorite: implication for the origin and structure of «fundamental particles». *Clays and Clay Minerals*, 34, 180-186.
- Ahn, J.H. y Buseck, P.R. (1990) Layer-stacking sequences and structural disorder in mixed-layer illite/smectite: Image simulations and HRTEM imaging. *American Mineralogist*, 75, 267-275.
- Aja, S.U. (1991) Illite equilibria in solutions: III. A re-interpretation of the data of Sass et al. (1987) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3431-3435.
- Aja, S.U., Rosenberg, P.E. y Kittrick, J.A. (1991a) Illite equilibria in solutions: I. Phase relationships in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ between 25 and 250°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1353-1364.
- Aja, S.U., Rosenberg, P.E. y Kittrick, J.A. (1991b) Illite equilibria in solutions: II. Phase relationships in the system $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1365-1374.
- Aja, S.U. y Rosenberg, P.E. (1992) The thermodynamic status of compositionally-variable clay minerals: A discussion. *Clays and Clay Minerals*, 40, 292-299.

- Altaner, S.P., Hower, J., Whitney, G. y Aronson, J.L. (1984) Model for K-bentonite formation: evidence from zoned K-bentonites in the disturbed belt, Montana. *Geology*, 12, 412-415.
- Altaner, S. (1986) Comparison of rates of smectite illitization with rates of K-feldspar dissolution. *Clays and Clay Minerals*, 34, 608-611.
- Altaner, S.P. y Bethke, C.M. (1988) Interlayer order in illite/smectite. *American Mineralogist*, 73, 766-774.
- Altaner, S.P., Weiss, C.A. y Kirkpatrick (1988) Evidence from ^{29}Si NMR for the structure of mixed-layer illite/smectite clay minerals. *Nature*, 331, 699-702.
- Altaner, S.P. y Vergo, N. (1988) Sericite from the Silverton caldera, Colorado: Discussion. *American Mineralogist*, 73, 1472-1474.
- Altaner, S.P. (1989) Calculation of K diffusional rates in bentonite beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 923-931.
- Altaner, S., Kirkpatrick, R. y Weiss, C., jr. (1990) Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance investigation of phyllosilicates, pp. 159-168 en *Proceedings of the 9th International Clay Conference, Strasbourg, 1989*. Farmer y Tardy, editores. Strasbourg.
- Bell, T. (1986) Microstructure in mixed-layer illite/smectite and its relationship to the reaction of smectite to illite. *Clays and Clay Minerals*, 34, 146-154.
- Bethke, C.M. y Altaner, S.P. (1986) Layer-by-layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law. *Clays and Clay Minerals*, 34, 136-145.
- Bethke, C.M., Vergo, N. y Altaner, S.P. (1986) Pathways of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals*, 34, 125-135.

- Bish, D.L. y Duffy, C.J. (1990) Thermogravimetric analysis of minerals, (pp. 95-189) en *Thermal Analysis in Clay Science*. F.A. Mumpton, editor. CMS Workshop Lectures, vol. 3, Boulder, Colorado.
- Blatter, C.L. (1974) Interaction of clay minerals with saline solutions at elevated temperature (abstract). *Proceedings of the 23rd Annual Clay Minerals Conference*, 18.
- Boles, J.R. y Franks, S.G. (1979) Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, 55-70.
- Bouchet, A., Lajudie, A., Rassineux, F., Meunier, A. y Atabek, R. (1992) Mineralogy and kinetics of alteration of a mixed-layer kaolinite/smectite in nuclear waste disposal simulation experiment (Stripa site, Sweden). *Applied Clay Science*, 7, 113-123.
- Brookins, D.G. (1984) Radioactive Wastes (pp. 39-47), en *Geochemical Aspects of Radioactive Waste Disposal*. Springer-Verlag, New York.
- Brown, G. (1984) Crystal structures of clay minerals and related phyllosilicates (pp. 1-20), en *Clay Minerals: Their Structure, Behaviour and Use. Proceedings of a Royal Society Discussion Meeting, 9 and 10 November 1983*. Sir Leslie Fowden, R.M. Barrer y P.B. Tinker, editores. The Royal Society, London.
- Buatier, M.D., Peacor, D.R. y O'Neil, J.R. (1992) Smectite-illite transition in Barbados accretionary wedge sediments: TEM and AEM evidence for dissolution/crystallization at low temperature. *Clays and Clay Minerals*, 40, 65-80.
- Burst, J.F. (1959) Post-diagenetic clay mineral environment relationships in the Gulf Coast Eocene. *Clays and Clay Minerals*, 6, 327-341.

- Burst, J.F. (1969) Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 53, 73-93.
- Caballero, E. (1982) Composición química y mineralógica de las bentonitas de la Serrata de Níjar (Almería). Tesis Lic.
- Caballero, E., Fernandes Porto, M., Linares, J., Huertas, F. y Reyes, E. (1983) Las bentonitas de la Serrata de Níjar (Almería): Mineralogía, geoquímica y mineralogénesis. *Estudios Geológicos*, 39, 121-140.
- Caballero, E. (1985) Quimismo del proceso de bentonitización en la región volcánica de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doc.
- Cary, L.W., de Jong B.H.W.S. y Dibble, W.E. Jr. (1982) A ^{29}Si NMR study of silica species in dilute aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1317-1320.
- Colten-Bradley, V.A. (1987) Role of pressure in smectite dehydration--Effects on geopressure and smectite-to-illite transformation. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 71, 1414-1427.
- Corbató, C.E. y Tettenhorst, R.T. (1987) Analysis of illite-smectite interstratification. *Clay Minerals*, 22, 269-285.
- Crerar, D.A., Axtmann, E.V. y Axtmann, R.C. (1981) Growth and ripening of silica polymers in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1259-1266.
- Cuevas, J. y Leguey, S. (1992) Reactividad hidrotermal de la Saponita del Cerro del Aguila (Villanueva de La Sagra, Toledo). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 15, 41-52.

- Chapman, N.A. y McKinley, I.G. (1989) Deep Geological Disposal (pp. 49-64), en *The Geological Disposal of Nuclear Waste*. John Wiley & Sons.
- Dunoyer de Segonzac, G. (1970) The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: A review. *Sedimentology*, 15, 281-346.
- Eberl, D.D. y Hower, J. (1976) Kinetics of illite formation. *Geological Society of America Bulletin*, 87, 1326-1330.
- Eberl, D. y Hower, J. (1977) The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays and Clay Minerals*, 25, 215-227.
- Eberl, D. (1978) The reaction of montmorillonite to mixed-layer clay: the effect of interlayered alkali and alkaline earth cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1-7.
- Eberl, D., Whitney, G. y Khoury, H. (1978) Hydrothermal reactivity of smectite. *American Mineralogist*, 63, 401-409.
- Eberl, D.D., Srodon, J. y Northrop, H.R. (1986) Potassium fixation in smectite by wetting and drying (pp. 296-326), en *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. J.A. Davis y K.F. Hayes, editores. American Chemical Society, Washington, DC.
- Eberl, D.D., Srodon, J., Lee, M., Nadeau, P.H. y Northrop, H.R. (1987) Sericite from the Silverton caldera, Colorado: correlation among structure, composition, origin, and particle thickness. *American Mineralogist*, 72, 914-934.
- Eberl, D.D. y Srodon, J. (1988) Ostwald ripening and interparticle-diffraction effects for illite crystals. *American Mineralogist*, 73, 1335-1345.
- Eberl, D.D., Velde, B. y McCormick, T. (1993) Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals*, 28, 49-60.

- Elliott, W.C., Aronson, J.L., Matisoff, G. y Gautier, D.L. (1991) Kinetics of the smectite to illite transformation in the Denver basin: Clay mineral, K-Ar data, and mathematical model results. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 75, 436-462.
- Farmer, V.C. (1974) The layer silicates, (pp. 331-365) en *The Infrared Spectra of Minerals*. V.C. Farmer, editor. Mineralogical Society, London.
- Foscolos, A.E. y Kodama, H. (1974) Diagenesis of clay minerals from Lower Cretaceous shales of northeastern British Columbia. *Clays and Clay Minerals*, 22, 319-336.
- Freed, R.L. y Peacor, D.R. (1992) Diagenesis of the formation of authigenic illite-rich I/S crystals in Gulf Coast shales: TEM study of clay separates. *Journal of Sedimentary Petrology*, 62, 220-234.
- Garrels, R.M. (1984) Montmorillonite/illite stability diagrams. *Clays and Clay Minerals*, 32, 161-166.
- Giggenbach, W.F. (1985) Construction of thermodynamic stability diagrams involving dioctahedral potassium clay minerals. *Chemical Geology*, 49, 231-242.
- Goodman, B.A., Russel, J.D., Fraser, A.R. y Woodhams, F.W.D. (1976) A Mössbauer and IR spectroscopy study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, 24, 53-59.
- Güven, N. (1991a) Smectites (pp. 497-560), en *Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy*, vol 19. S.W. Bailey, editor. Mineralogical Society of America.
- Güven, N. (1991b) On a definition of illite/smectite mixed-layer. *Clays and Clay Minerals*, 39, 661-662.

- Hall, P.L. (1987) Clays: their significance, properties, origins and uses, (pp. 1-25) en *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. M.J. Wilson, editor. Blackie-Chapman and Hall.
- Harvey, C.C. y Browne, P.R.L. (1991) Mixed-layer clay geothermometry in the Wairakei geothermal field, New Zealand. *Clays and Clay Minerals*, 39, 614-621.
- Hoffman, J. y Hower, J. (1979) Clay minerals assemblages as low-grade metamorphic geothermometers: applications to the thrust faulted disturbed belt of Montana, USA. *Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ.* 26, 55.
- Howard, J.J. y Roy, D.M. (1985) Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration. *Clays and Clay Minerals*, 33, 81-88.
- Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M. y Perry, E.A. (1976) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: I. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin*, 87, 725-737.
- Huang, W.H., Longo, J.M. y Pevear, D.R. (1993) An experimental derived kinetic model for the smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. *Clays and Clay Minerals*, 41, 162-177.
- Huertas, F. y Linares, J. (1975) Métodos de análisis de rocas y minerales. Informe interno. Estación Experimental del Zaidín, Granada.
- Inoue, A. (1986) Morphological change in a continuous smectite-to-illite conversion series by scanning and transmission electron microscopies. *Journal of the College of Arts and Sciences, Chiba University*, B-19, 23-33.
- Inoue, A., Velde, B., Meunier, A. y Touchard, G. (1988) Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system. *American Mineralogist*, 73, 1325-1334.

- Inoue, A., Watanabe, T., Kohyama, N. y Brusewitz, A.M. (1990) Characterization of illitization of smectite in bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. *Clays and Clay Minerals*, 38, 241-249.
- Inoue, A., Utada, M. y Wakita, K. (1992) Smectite-to-illite conversion in natural hydrothermal systems. *Applied Clay Science*, 7, 131-145.
- Jennings, S. y Thompson, G.R. (1986) Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado river delta, southern California. *Journal of Sedimentary Petrology*, 56, 89-98.
- Jiang, W., Peacor, D.R., Merriman, R.J. y Roberts, B. (1990) Transmission and analytical microscopy study of mixed-layer illite/smectite formed as an apparent replacement product of diagenetic illite. *Clays and Clay Minerals*, 38, 449-468.
- Keeling, P.S. (1961). The examination of clays by IL/MA. *Transactions of The British Ceramic Society*, 60, 217-244.
- Kirkpatrick, R.J. (1988) MAS NMR spectroscopy of minerals and glasses (pp. 341-403) en *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. Reviews in Mineralogy, vol. 18.* Frank C. Hawthorne, editor. Mineralogical Society of America.
- Kittrick, J.A. (1971) Stability of montmorillonites: I. Belle Fourche and Clay Spur montmorillonites. *Soil Science Society of America Proceedings*, 35, 140-145.
- Kittrick, J.A. y Peryea, F.J. (1988) Experimental validation of the monophasic structure model for montmorillonite solubility. *Soil Science Society of America Journal*, 52, 1199-1201.
- Klimentidis, R.E. y Mackinnon, I.D.R. (1986) High-resolution imaging of ordered mixed-layer clays. *Clays and Clay Minerals*, 34, 155-164.

- Klingsberg, C. y Duguid, J. (1980) Status of Technology for Isolating High-Level Radioactive Wastes in Geologic Repositories. EPA Report TIC11207.
- Klug, H.P. y Alexander, L.E. (1954) Crystallite-size determination from line broadening (pp. 491-538) en *X-Ray Diffraction Procedures*. John Wiley and Sons. New York.
- Krauskopf, K.B. (1991) *Radioactive Waste Disposal and Geology*. Chapman and Hall.
- Lahann, R.W. y Roberson, H.E. (1980) Dissolution of silica from montmorillonite: effect of solution chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1937-1943.
- Lanson, B. y Velde, B. (1992) Decomposition of X-Ray diffraction patterns: a convenient way to describe complex I/S diagenetic evolution. *Clays and Clay Minerals*, 40, 629-643.
- Leone, G., Reyes, E., Cortecchi, G., Pochini, A. y Linares, J. (1983) Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: A stable isotope study. *Clay Minerals*, 18, 227-238.
- Linares, J., Huertas, F., Lachica, M. y Reyes, E. (1973) Geochemistry of trace elements during the genesis of coloured bentonites. *Proceedings of the International Clay Conference, 1972. Madrid*. 351-360.
- Linares, J., Huertas, F. y Barahona, E. (1992) Conversion time from smectite to illite. A preliminary study. *Applied Clay Science*, 7, 125-130.
- Linares, J., Huertas, F., Reyes, E., Caballero, E., Barahona, E., Guardiola, J., Yáñez, J., Romero, E. y Delgado, A. (1993) *Investigación de bentonitas como materiales de sellado para almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad*. ENRESA. publicación técnica nº 01/93.

- Lindgreen, H., Jacobsen, H. y Jakobsen, H.J. (1991) Diagenetic structural transformations in North Sea Jurassic illite/smectite. *Clays and Clay Minerals*, 39, 54-69.
- Lindgreen, H. y Hansen, P.L. (1991) Ordering of illite-smectite in Upper Jurassic claystones from the North Sea. *Clay Minerals*, 26, 105-125.
- Lippmann, F. (1981) The thermodynamic status of clay minerals. *Proceedings of the 7th International Clay Conference*, 475-485.
- Mackenzie, R.C. (1970) Simple phyllosilicates based on gibbsite- and brucite-like sheets, (pp. 498-538) en *Differential Thermal Analysis, vol. I*. R.C. Mackenzie, editor. Academic Press, London-New York.
- Malla, P.B., Robert, M., Douglas, L.A., Tessier, D. y Komarneni (1993) Charge heterogeneity and nanostructure of 2:1 layer silicates by High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *Clays and Clay Minerals*, 41, 412-422.
- Marshall, C. (1949) The structural interpretation of chemical analyses of the clay minerals (pp. 56-66), en *The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals*. Academic Press, New York.
- Matsuda, T. (1984) Mineralogical study of regularly interstratified dioctahedral mica-smectites. *Clay Science*, 6, 117-148.
- May, H.M., Kinniburgh, D.G., Helmke, P.A. y Jackson, M.L. (1986) Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: Kaolinite and smectites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1667-1677.
- Méring, J. (1949) L'Intérférence des Rayons X dans les systems à stratification désordonnée. *Acta Crystallogr.* 2, 371-377.

- Meunier, A. y Velde, B. (1989) Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist*, 74, 1106-1112.
- Moore, D.M. y Reynolds, R.C. (1989a) Structure and properties of clay minerals (pp. 102-178), en *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.
- Moore, D.M. y Reynolds, R.C. (1989b) Identification of mixed-layered clay minerals (pp. 202-240), en *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.
- Mortland, M.M. y Ramen, K.V. (1968) Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation, and structure. *Clays and Clay Minerals*, 16, 393-398.
- Nadeau, P.H. y Reynolds, R.C. (1981) Burial and contact metamorphism in the Mancos shale. *Clays and Clay Minerals*, 29, 249.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J. y Tait, J.M. (1984a) Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. *Clay Minerals*, 19, 67-76.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J. y Tait, J.M. (1984b) Interparticle diffraction; a new concept for interstratified clays. *Clay Minerals*, 19, 757-769.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J. y Tait, J.M. (1984c) Interstratified clays as fundamental particles. *Science*, 225, 923-925.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, M.J. y Tait, J.M. (1985) The conversion of smectite to illite during diagenesis: evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones. *Mineralogical Magazine*, 49, 393-400.

- Newman, A.C.D. y Brown, G. (1987) The chemical constitution of clays (pp. 2-128), en *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. A.C.D. Newman, editor. Mineralogical Society.
- Ostwald, W. (1900) Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie. Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, 34, 495-503.
- Pearson, M.J. y Small, J.S. (1988) Illite-smectite diagenesis and palaeotemperatures in northern North Sea Quaternary to Mesozoic shale sequences. *Clay Minerals*, 23, 109-132.
- Perry, E.A., jr. y Hower, J. (1970) Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays and Clay Minerals*, 18, 165-177.
- Perry, E.A. y Hower, J. (1972) Late-stage diagenesis dehydration in deeply buried pelitic sediments. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 56, 2013-2021.
- Peryea, F.J. y Kittrick, J.A. (1986) Experimental evaluation of two operational standard states for montmorillonite in metastable hydrolysis reactions. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 1613-1617.
- Pusch, R. (1982) Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na-bentonite. *Canadian Geotechnology Journal*, 19, 381-387.
- Pusch, R. y Carlsson, T. (1985) The physical state of Na-smectite used as a barrier component. *Engineering Geology*, 21, 257-265.
- Pytte, A.M. y Reynolds, R.C. (1989) The thermal transformation of smectite to illite, (pp. 133-140) en *The Thermal History of Sedimentary Basins*. N.D. Naeser y T.H. McCulloh, editores. Springer-Verlag, New York.

- Ransom, B. y Helgeson, H. (1993) Compositions end members and thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions. *Clays and Clay Minerals*, 41, 537-550.
- Rettke, R.C. (1981) Probable burial diagenetic and provenance effects on Dakota group clay mineralogy, Denver basin. *Journal of Sedimentary Petrology*, 51, 541-551.
- Reynolds, R. (1980) Interstratified clay minerals, pp. 249-303 en *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray identification*. G.W. Brindley y G. Brown, editores. Mineralogical Society, London.
- Reynolds, R.C. (1992) X-ray diffraction studies of illite/smectite from rocks, $< 1\mu\text{m}$ randomly oriented powders, and $< 1\mu\text{m}$ oriented powder aggregates: the absence of laboratory-induced artifacts. *Clays and Clay Minerals*, 40, 387-396.
- Roberson, H.E. y Lahann, R.W. (1981) Smectite to illite conversion rates: Effects of solution chemistry. *Clays and Clay Minerals*, 29, 129-135.
- Rosenberg, P.E. y Kittrick, J.A. (1985) Implications of illite/smectite stability diagrams: A dicussion. *Clays and Clay Minerals*, 33, 561-562.
- Rosenberg, P.E., Kittrick, J.A. y Aja, S.U. (1990) Mixed-layer illite/smectite: A multiphase model. *American Mineralogist*, 75, 1182-1185.
- Ross, M. (1968) X-ray diffraction effects by non-ideal crystals of biotite, muscovite, montmorillonite, mixed-layer clays, graphite, and periclase. *Zeitschrift für Kristallographie*, 126, 80-97.
- Russel, J.D. (1987) Infrared methods, (pp. 133-173) en *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. M.J. Wilson, editor. Blackie-Chapman and Hall.

- Sass, B.M., Rosenberg, P.E. y Kittrick, J.A. (1987) The stability of illite/smectite during diagenesis: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2103-2115.
- SCIFAX DTA file (1962) Cleaver-Hume Press.
- Shapiro, L. (1975) Rapid analysis of silicate, carbonate and phosphate rocks. *U.S. Geological Survey Bulletin* 1401. Washington.
- Soil Conservation Service (1972) Method 5A6. *Soil Survey Laboratory Methods and Procedure for Collecting Soil Samples*. U.S.D.A. Washington, D.F.
- Sposito, G. (1981) *The Thermodynamics of Soils Solutions*. Oxford University Press. Oxford.
- Sposito, G. (1986) The polymer model of thermochemical clay mineral stability. *Clays and Clay Minerals*, 34, 198-203.
- Srodon, J. y Eberl, D.D. (1984) Illite (pp. 495-544), en *Micas. Reviews in Mineralogy*, vol. 13. S.W. Bailey, editor. Mineralogical Society of America.
- Srodon, J., Andreoli, C., Elsass, S. y Robert, M. (1990) Direct high-resolution transmission electron microscope measurements of expandability of mixed-layer illite/smectite in bentonite rock. *Clays and Clay Minerals*, 38, 373-379.
- Sterne, E.J., Reynolds, R.C. y Santop, H. (1982) Natural ammonium illites from black shales hosting a stratiform base metal deposit, DeLong Mountains, Northern Alaska. *Clays and Clay Minerals*, 30, 161-166.
- Stoessell, R.K. (1979) A regular site-mixing model for illites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1151-1159.

- Sudo, T., Hayashi, H. y Shimoda S. (1962) Mineralogical problems of intermediate clay minerals. *Clays and Clay Minerals. Proceedings of the 9th National Conference*. 378-390.
- Tettenhorst, R.T., Corbató, C.E. y Haller, R.I. (1990) The I-S contact in 10Å-17Å interstratified clay minerals. *Clay Minerals*, 25, 437-445.
- Veblen, D.R., Guthrie, G.D., Livi, K.J.T. y Reynolds, R.C. (1990) High-resolution transmission electron microscopy and electron diffraction of mixed-layer illite/smectite: experimental results. *Clays and Clay Minerals*, 38, 1-13.
- Velde, B. y Vasseur, G. (1992) Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. *American Mineralogist*, 77, 967-976.
- Weaver, C.E., Beck, K.C. y Pollard, C.O. (1971) Clay water diagenesis during burial: How mud becomes gneiss. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper 134*, 78 págs.
- Weaver, C.E. y Pollard, C.O. (1973) *The Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier.
- Whitney, G. y Northrop, H.R. (1988) Experimental investigation of the smectite to illite reaction: Dual reaction mechanisms and oxygen-isotope systematics. *American Mineralogist*, 73, 77-90.
- Whitney, G. (1990) Role of water in the smectite-to-illite reaction. *Clays and Clay Minerals*, 38, 343-350.
- Whynot, J.D., Moore, D.W. y Thomas, T.T. (1984) Mineralogical and chemical alterations in illite/smectite from Wilcox shales during burial. *Transactions-Gulf Coast Association of Geological Societies*, 34, 287-292.
- Wilson, M.J. (1990) Fundamental particles and interstratified clay minerals: Current perspectives. *Mineralogica et Petrographica Acta*, 33, 5-14.

- Williams, L. y Crerar, D.A. (1985) Silica diagenesis, II. General mechanisms. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55, 312-321.
- Yau, Y., Peacor, D.R. y McDowell, S.D. (1987a) Smectite-to-illite reactions in Salton Sea shales: A transmission and analytical electron microscopy study. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57, 335-342.
- Yau, Y., Peacor, D.R., Essene, E.J., Lee, J.H., Kuo, L. y Cosca, M.A. (1987b) Hydrothermal treatment of smectite, illite and basalt to 460°C: Comparison of natural with hydrothermally formed clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 35, 241-250.