

Intercambio Na^+ - Ca^{2+} por mezcla en húmedo de montmorillonitas homoiónicas: refinamiento de los perfiles de DRX

Ana Beatriz Zabala (1), Jaime Cuevas (2*), María Victoria Villar (1)

(1) Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 28040, Madrid (España)

(2) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

* corresponding author: jaimе.cuevas@uam.es

Palabras Clave: Bentonita, Esmectita, Montmorillonita, Cationes intercambiables, Difracción de rayos-X

INTRODUCCIÓN

La determinación de la distribución de cationes intercambiables en los minerales del grupo de las esmectitas, que componen las bentonitas, es relevante para conseguir trazar el transporte e intercambio de cationes solubles, que inducirán cambios en la hidratación y el hinchamiento de estos materiales cuando se emplean compactados. Si bien existen experimentos de larga duración (i.e. 18 años; Villar et al., 2020) que confirman su estabilidad hidromecánica, el conocimiento de la evolución de estas propiedades con el tiempo es importante para establecer la longevidad de la bentonita como barrera de ingeniería en el almacenamiento a largo plazo (> 10000 años) de residuos radiactivos.

Establecer la distribución de cationes intercambiables en estas arcillas no está exento de dificultades. La presencia de minerales accesorios solubles como yeso, anhidrita, halita, o hasta los menos solubles como la calcita, aportan cationes a las disoluciones de desplazamiento al uso, que hacen difícil su interpretación. Algunos investigadores han desarrollado métodos para evitar esta interferencia en suelos con calcita (Dohrman y Kaufhold 2009), pero no son viables cuando existen sales más solubles.

Este estudio discute la viabilidad de determinar la distribución de cationes en dos montmorillonitas (FEBEX y tipo Wyoming) intercambiadas con sodio y calcio en fracción arcilla y posteriormente mezcladas en húmedo en distintas proporciones, mediante el refinamiento Rietveld de los difractogramas de polvo de dichas mezclas.

MATERIALES Y METODOS

Se tomaron como materiales de partida dos bentonitas compuestas por montmorillonita. La bentonita FEBEX procede del yacimiento de Cortijo de Archidona, situado en el SE de la Serrata de Níjar (Cabo de Gata, Almería, España) y contiene Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ como cationes intercambiables. La bentonita denominada MX-80, de tipo Wyoming, es comercializada por American Colloids Company y contiene Na^+ como principal catión intercambiable. Las bentonitas se dispersaron en agua destilada (10 g/5 L) y sedimentaron para extraer la fracción < 2 μm . Estas fracciones fueron floculadas con NaCl o CaCl_2 1 M, centrifugadas y lavadas para el exceso de sal, primero con agua y después en etanol. La bentonita MX-80 tratada con NaCl flocula con un gran volumen de gel en los lavados de etanol. Tuvo que secarse mediante vacío a 60 °C en estufa para seguir lavando, sin conseguir después de varios procesos que se eliminase toda la sal. Una vez secas en el ambiente de laboratorio, las arcillas homoiónicas en Na^+ y Ca^{2+} se mezclaron en proporciones 1,00, 0,75, 0,50, 0,25 y 0,00 (0,50 g totales) con respecto a la arcilla sódica. La mezcla fue posteriormente humectada y amasada con una humedad ligeramente superior a su límite plástico (50% en peso de agua), y posteriormente secada a 60 °C. Cada material fue molido en mortero de ágata, obteniéndose el registro de difracción en polvo sobre un portaobjetos de silicio de fondo cero. Este portaobjetos se registró vacío y su perfil se usó para refinar el fondo en el proceso de refinamiento RIETVED de los difractogramas empleando el software Profex©-BGMN (Doebelin & Kleeberg 2015). Se emplearon dos estructuras cristalográficas para el refinamiento de la esmectita di-octaédrica, basadas en la esmectita cálcica (Ufer et al. 2008). La estructura de la esmectita sódica fue amablemente compuesta por Kristian Ufer.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ajustes realizados mediante el refinamiento son coherentes con la existencia de una mezcla de dos estructuras discretas cuyo espaciado basal se sitúa a 1,5 nm (montmorillonita cálcica en las dos bentonitas) y a 1,25 nm (montmorillonita sódica FEBEX) o 1,25-1,10 (montmorillonita sódica MX-80). El ajuste está en los límites de convergencia dados como muy aceptables en función de un valor de $\chi^2 \leq 2$. Las montmorillonitas cálcicas se refinan como fases puras en los dos casos, presentando reflexiones más estrechas, mientras que la incorporación de sodio tiene efectos de desorden marcadamente diferentes en las dos montmorillonitas. La montmorillonita FEBEX mantiene como reflexión predominante el espaciado basal 1,5 nm hasta la mezcla en proporción 0,5 en Na⁺, incluso una contribución muy importante de esta reflexión hasta la proporción 0,75 en Na⁺. No hay correspondencia de la cuantificación con la composición teórica del componente de sodio (Fig. 1). En el caso de la montmorillonita MX-80, el predominio de la reflexión a 1,25 nm ya es evidente desde la proporción 0,25 en Na⁺. Esta reflexión sufre una contracción hacia 1,1 nm a medida que se incrementa la proporción de Na⁺.

El perfil de DRX de las muestras mezcla presenta dos efectos de desorden que se cifran en la aparición de una banda ancha entre 0,6 y 0,5 nm (espaciados (002) Na⁺ y (003) Ca²⁺), y una banda más estrecha a 0,30-0,31 nm, que se ha ajustado con la introducción de una estructura amorfa. Esto impediría la precisa cuantificación de la distribución de cationes intercambiables a falta de introducir mejores modelos estructurales que explicaran el desorden. No obstante, el análisis realizado pone de manifiesto características diferenciales en el comportamiento de las dos montmorillonitas, como la tendencia a presentar espaciados hidratados mayores en FEBEX o, al contrario, la tendencia a la contracción hacia espaciados inusualmente bajos en la MX-80 (< 1,1 nm). Este hecho se puede considerar un efecto memoria de la conformación original, con intercambio monovalente, en esta montmorillonita..

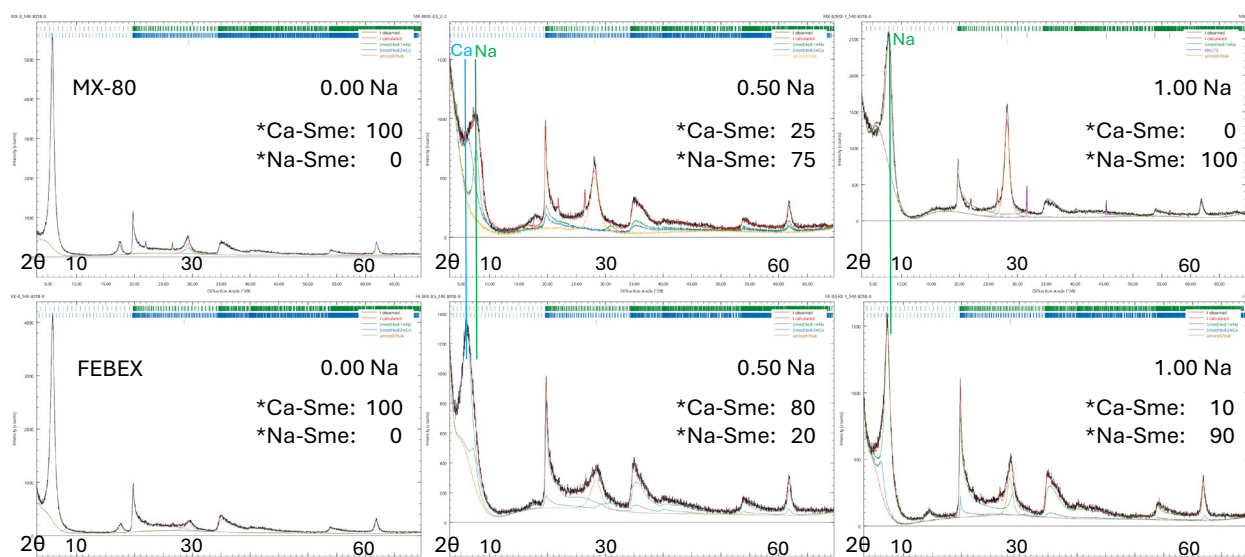


Fig 1. Difractogramas de polvo de rayos X de la fracción < 2 μ m de las bentonitas MX-80 y FEBEX. 0.00; 0.50 y 1.00Na, son las proporciones mezcladas. *: proporciones estimadas en el refinamiento. Las barras en azul y rojo marcan la reflexión del espaciado basal de la esmectita cálcica y sódica. Sme: esmectita.

REFERENCIAS

- Doebelin, N., Kleeberg, R. (2015): Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J. Appl. Cryst.*, **48**, 1573-1580.
- Dohrmann, R., Kaufhold, S. (2009): Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable calcium cations in calcareous clays. *Clays Clay Miner.*, **57**, 338-352.
- Ufer, K., Stanjek, H., Roth, G., Dohrmann, R., Kleeberg, R., Kaufhold, S. (2008): Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method. *Clays Clay Miner.*, **56**, 272-282.
- Villar, M.V., Iglesias, R.J., García-Siñeriz, J.L., Lloret, A., Huertas, F. (2020): Physical evolution of a bentonite buffer during 18 years of heating and hydration. *Eng. Geol.*, **264**, 105408.