



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

FACULTAD DE QUÍMICA

ÁREA DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DEL SISTEMA LUTITA-SOLUCIONES ACUOSAS ( $\text{Na}^+$  Y  $\text{Mg}^{2+}$ ) POR SIMULACIÓN MOLECULAR MONTE CARLO”**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA

**M. EN C. MARÍA GUADALUPE MIRANDA PASCUA**

TUTOR: DRA. MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

CD. UNIVERSITARIA, OCTUBRE DE 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Ma. De Lourdes Chávez García por su paciencia, dedicación, motivación, criterio. Ha sido un privilegio contar con su guía y ayuda.

Al Dr. Liberto de Pablo Galán, por su decisivo apoyo a este trabajo de investigación.

A la ingeniera María Cristina Avilés Alcántara, responsable del Laboratorio de Perforación, del IMP, su apoyo al proyecto.

A los miembros del jurado: Dr. Liberto de Pablo, Dra. María Elena Villafuerte, Dr. Jorge Balmaseda, Dr. Carlos Gómez y Dr. Gustavo Tavizón, por sus aportaciones en la revisión de este trabajo.

A la Facultad de Química y al Instituto de Geología de la UNAM por la facilidad para la realización de la tesis desarrollada en el Laboratorio de Cerámica y en el Departamento de Geoquímica, respectivamente.

Al PAED, por el apoyo económico con proyecto de tesis doctoral No. 108312.

Al CONACYT, por el apoyo económico de la beca No. 81635, del doctorado.

Al CONACYT, por el apoyo otorgado a través del proyecto CO46-A, 1997–2000.

Al IMP por el apoyo económico por medio de la beca por la participación el proyecto FIES-97-0401,1998–2001.

A la UPIICSA y a el IPN por su apoyo para la culminación de este proyecto.

Al Dr. Eduardo Jardón, por su colaboración.

## PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES EN CONGRESOS

### Publicaciones:

**M. G. Miranda-Pascual**, M. L. Chávez-García. Monte Carlo molecular simulation of the Na, Mg-, and mixtures of Na/Mg-montmorillonites systems, in function of the pressure, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, *Molecular Physics*, 113, 835-847, 2015.

### Publicación en Memoria

**M.G. Miranda-Pascual**, M.L. Chávez-García. Simulación Molecular Monte Carlo de la Hidratación de los Sistemas Montmorillonita- ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $4\text{NaMg}$ ). Memorias del IV Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, de la UAM, Atzacapotzalco, México, 7 pp., 2013.

**M. G. Miranda-Pascual**, M. L. Chávez-García, Dr. Liberto de Pablo, M en C. Raúl Monsalvo Vázquez, Ing. Cristina Avilés. Monte Carlo Simulation of the (Na, Mg) –Montmorillonite-Water interaction. Proceed. of the 1st Latin-American Clay Conference, Associação Portuguesa de Argilas. Madeira Tecnopolo, Funchal, Portugal, 245-247, 2000.

Monsalvo-Vázquez, R., de Pablo-Galán, L., Chávez-García, M.L, Avilés-Alcántara, C., **Miranda-Pascual, M.G.**, 2000. Molecular simulation studies on the (K-Ca) electrolytes-shale-water system, Proceed. of the 1st Latin American Clay Conference, 1, 201 – 204.

de Pablo-Galán, L., Aviles, C., Chávez-García M. L., Islas, C., Sánchez, M. A., **Miranda, M.G.**, Monsalvo, R., Modelado experimental de estabilidad física y química en pozos, Proceed. 3er INGEPET, Exploración y explotación de petróleo y gas. INGEPET'99, PERUPETRO, III INTERNATIONAL SEMINAR, EXPL- 4- MC 09, 1-17, 1999.

## PRESENTACIONES EN CONGRESOS

**M. G. Miranda-Pascual**, M. L. Chávez-García, Caracterización de Lutitas Provenientes de Yacimientos Petrolíferos del Sureste del Golfo de México. 1er. Coloquio Físico-Nano 2011, de la UAM. Benemérita Universidad de Puebla, Puebla, México, 2011.

**M. G. Miranda-Pascual**, M. L. Chávez-García, Dr. Liberto de Pablo. Simulación Monte Carlo De  $Mg^{+2}$ ,  $Na^{+}$  Y Agua En Una Estructura De Nano-Poros Entre Superficies (001) De Montmorillonita. Nanomex09. Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencia y Nanotecnología. UNAM, Consorcio Académico Nano, UNAM. Ensenada, Baja California, México, 2009.

**M. G. Miranda-Pascual**, M. L. Chávez-García, Descripción Microscópica del Espacio Interlaminar en la Hidratación de Montmorillonita Ca, Na y (Ca-Na). 43 Congreso Mexicano de Química, de la Sociedad Química de México, A.C. Tijuana, Baja California, México 2008.

**M. G. Miranda-Pascual**, M. L. Chávez-García, Dr. Liberto de Pablo, M en C. Raúl Monsalvo Vázquez. Estudio de la Interacción de Esmectitas con Soluciones Acuosa Diluidas de Cloruro de Calcio. Congreso de Estudiantes de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigación Materiales, UNAM, CD. Universitaria, México, 1998.

**M. G. Miranda-Pascual**, M. L. Chávez-García, Dr. Liberto de Pablo, M en C. Raúl Monsalvo Vázquez. Caracterización de Lutitas y su Comportamiento Frente a Calcio. XXXIII Congreso Mexicano de Química de la Sociedad Química de México, A. C. Oaxaca, Oax. México, 1998.

## CONTENIDO

<b>Agradecimientos</b>	<b>i</b>
<b>Publicaciones y presentaciones en Congresos</b>	<b>ii</b>
<b>Contenido</b>	<b>iv</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>vii</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>x</b>
<b>Índice de Imágenes</b>	<b>xi</b>
<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>1</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2 Objetivos</b>	<b>6</b>
<b>3 Antecedentes</b>	<b>6</b>
3.1 Montmorillonita	6
3.2 Mecanismo de expansión o hinchamiento en las arcillas	10
3.2.1 Efecto de los cationes	11
3.2.2 La presión	12
3.3 Estudios previos de simulación	12
3.4 Sistema Mont-Na	14
3.4.1 Mont-Na a condiciones de la cuenca	15
3.5 Sistema Mont-Mg	19
3.5.1 Mont-Mg a condiciones de la cuenca	21
3.6 Sistema de Mont-Na/Mg	22
3.7 Métodos de simulación	26
<b>4 Metodología</b>	<b>31</b>
4.1 Modelo de Simulación	31
4.1.1 Arcilla usada en la simulación	31
4.1.2 Celda de simulación	31
4.1.3 Representación del agua, los cationes y arcilla	32
4.2 Cálculo de la energía	36
4.3 Bases Teóricas de la técnica utilizada en la simulación del sistema MC	39
4.4 Aplicación de la técnica MC al sistema y cálculo de las propiedades	41
4.5 Cálculo del volumen de la celda de simulación	42
4.6 Cálculo de la simulación	44

<b>5 Resultados</b>	<b>44</b>
5.1 Sistema Mont-Na	46
5.1.1 Perfiles de densidad	46
5.1.2 Funciones de distribución radial para Mont-Na, gdr	49
5.1.3 Espacio interlaminar y resumen de resultados	50
5.2 Sistema Mont-Mg	52
5.2.1 Perfil de densidad	52
5.2.2 Función de distribución radial para Mont-Mg, gdr	54
5.2.3 Espacio interlaminar y resumen de resultados	55
5.2.4 Comparación de los Sistema Mont-Na y Mont-Mg	56
5.3 Sistema Mont-4NaMg	56
5.3.1 Perfil de densidad	56
5.3.2 Función de distribución radial para Mont-4NaMg, gdr	60
5.3.3 Espacio interlaminar	62
5.3.4 Comparación de los Sistema Mont-Na, Mont-Mg y Mont-4NaMg	62
5.3.5 Resumen de resultados	64
5.4 Sistema Mont-2Na2Mg	64
5.4.1 Perfil de densidad	65
5.4.2 Función de distribución radial, gdr	67
5.4.3 Espacio interlaminar	68
5.4.4 Comparación de los Sistema Mont-Na, Mont-Mg y Mont-2Na2Mg	69
5.4.5 Resumen de resultados	71
5.5 Energía	72
5.5.1 Sistema Mont-Na	72
5.5.2 Sistema Mont-Mg	72
5.5.3 Sistema Mont-mezclas	73
5.6 Discusión de resultados	73
5.6.1 Montmorillonita-Na, Mont-Na	73
5.6.2 Montmorillonita-Mg, Mont-Mg	76
5.6.3 Sistemas Mont. – Na/Mg (Mont. – 4NaMg y Mont – 2NaMg)	79
<b>6 Conclusiones</b>	<b>83</b>

<b>Bibliografía</b>	<b>89</b>
<b>Apéndice</b>	<b>96</b>
<b>Publicación</b>	<b>103</b>



## Índice de Figuras

### Capítulo 3

<b>Figura 3.1</b> Estructura de la montmorillonita (en color rojo los oxígenos, en color plata los hidrógenos, en amarillo los silicios, en morado los aluminios, en verde las sustituciones en la capa octaédrica) y los iones sodio (esferas azules), en el espacio interlaminar, rodeados de moléculas de agua. (Hensen y Smit, B., 2002).	<b>8</b>
<b>Figura 3.2</b> Distribución radial de la Mont-Na hidratada (Skipper <i>et al.</i> , 1991 <sup>b</sup> ).	<b>21</b>
<b>Figura 3.3</b> Estructura de la Mont-Mg- hidratada (Greathouse <i>et al.</i> , 2000).	<b>21</b>
<b>Figura 3.4</b> Distribución radial para la Mont-Mg, donde se observan las dos esferas de hidratación (Skipper <i>et al.</i> , 1991 <sup>b</sup> ).	<b>22</b>
<b>Figura 3.5</b> Diagrama esquemático del desarrollo general para la simulación molecular.	<b>28</b>
<b>Figura 3.6</b> Diagrama esquemático del funcionamiento general del método Monte Carlo.	<b>30</b>

### Capítulo 4

<b>Figura 4.1</b> Construcción del sistema Mont-Na con 48 moléculas de H <sub>2</sub> O: a) unidad de repetición; b) proyección desde los ejes X-Y de la celda desarrollada, con la sustituciones en amarillo y en azul, en la láminas T y O, respectivamente; c) celda de simulación inicial (los oxígenos se representan con las esferas rojas, los silicios en gris, los aluminios en rosa, los hidrógenos en blanco, los sodios en morado y los magnesios en verde).	<b>33</b>
<b>Figura 4.2</b> Diagrama esquemático del cálculo del volumen del sistema en función de la presión.	<b>43</b>
<b>Figura 4.3</b> Diagrama esquemático de la simulación.	<b>45</b>

### Capítulo 5

<b>Figura 5.1</b> Perfil de densidad de la Mont-Na para 48 moléculas de H <sub>2</sub> O, mostrando la disposición en el espacio interlaminar de, A) los oxígenos del H <sub>2</sub> O, B) los Na <sup>+</sup> en el plano central en función de la presión (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>48</b>
<b>Figura 5.2</b> Perfil de densidad para la Mont-Na con 64 moléculas de H <sub>2</sub> O mostrando la disposición de, A) los oxígenos en el H <sub>2</sub> O y B) los cationes Na <sup>+</sup> en el plano medio con variación de la presión (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>49</b>
<b>Figura 5.3</b> Perfil de densidad para Mont-Na con 96 moléculas de H <sub>2</sub> O, con la distribución de, A) los oxígenos en el H <sub>2</sub> O y B) los cationes Na <sup>+</sup> en el plano medio, en función de la presión (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>49</b>
<b>Figura 5.4</b> Funciones de distribución radial Na-O en Mont-Na para A) 48 moléculas de agua, B) 64 moléculas de agua y C) 96 moléculas de agua, (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra) .	<b>50</b>
<b>Figura 5.5</b> Espacio interlaminar, $d_{001}$ , para la Mont-Na con 48, 64 y 96 moléculas de H <sub>2</sub> O, a 225, 300 y 340 bar.	<b>51</b>

<b>Figura 5.6</b> Perfil de densidad para el sistema Mont-Mg con 48 moléculas de H <sub>2</sub> O mostrando: A) los oxígenos del H <sub>2</sub> O, B) los cationes Mg <sup>2+</sup> (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>53</b>
<b>Figura 5.7</b> Perfil de densidad para Mont-Mg para 64 moléculas de H <sub>2</sub> O mostrando la disposición de: A) los oxígenos, B) los cationes Mg <sup>2+</sup> (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>53</b>
<b>Figura 5.8</b> Sistema Mont-Mg con 96 moléculas de H <sub>2</sub> O mostrando: A) los oxígenos, B) los Mg <sup>2+</sup> (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>53</b>
<b>Figura 5.9</b> Función de distribución radial Mg-O en Mont-Mg con la adsorción de las moléculas de H <sub>2</sub> O para: A) 48, B) 64, C) 96 (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>54</b>
<b>Figura 5.10</b> Espacio interlaminar, $d_{001}$ , para la Mont-Mg con 48, 64 y 96 moléculas de H <sub>2</sub> O, a 225, 300 y 340 bar.	<b>55</b>
<b>Figura 5.11</b> Perfil de densidad para el sistema Mont-4NaMg, para 48 moléculas de H <sub>2</sub> O, con: A) los oxígenos de las moléculas de H <sub>2</sub> O, B) Na <sup>+</sup> , C) Mg <sup>2+</sup> , (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>58</b>
<b>Figura 5.12</b> Perfil de densidad para el sistema Mont-4NaMg con 64 moléculas de H <sub>2</sub> O, con: A) los oxígenos, B) Na <sup>+</sup> , C) Mg <sup>2+</sup> , (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>59</b>
<b>Figura 5.13</b> Perfil de densidad para el sistema Mont-4NaMg con 96 moléculas de H <sub>2</sub> O, con: A) los oxígenos, B) Na <sup>+</sup> , C) Mg <sup>2+</sup> , (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>60</b>
<b>Figura 5.14</b> Función de distribución radial, $g_{dr}$ , para Mg-O, en el sistema Mont-4NaMg para A) 48 moléculas de H <sub>2</sub> O, B) 64 moléculas de H <sub>2</sub> O y C) 96 moléculas de agua, (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>61</b>
<b>Figura 5.15</b> Función de distribución radial, $g_{dr}$ , para Na-O, en el sistema Mont-4NaMg, con los contenidos de moléculas de H <sub>2</sub> O, de: A) 48, B) 64, C) 96, (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>62</b>
<b>Figura 5.16</b> Espacio interlaminar, $d_{001}$ , para la Mont-Na, Mont-Mg y Mont-4NaMg (a 300 bar).	<b>63</b>
<b>Figura 5.17</b> Perfil de densidad del sistema Mont-2Na2Mg, con 48 moléculas de H <sub>2</sub> O, A) Oxígeno de las moléculas de H <sub>2</sub> O, B) Na <sup>+</sup> , C) Mg <sup>2+</sup> (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>66</b>
<b>Figura 5.18</b> Perfil de densidad del sistema Mont-2Na2Mg, para 64 moléculas de H <sub>2</sub> O, A) Oxígeno de las moléculas de H <sub>2</sub> O, B) Na <sup>+</sup> , C) Mg <sup>2+</sup> (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>67</b>
<b>Figura 5.19</b> Perfil de densidad del sistema Mont-2Na2Mg, para 96 moléculas de H <sub>2</sub> O, A) Oxígeno de las moléculas de H <sub>2</sub> O, B) Na <sup>+</sup> , C) Mg <sup>2+</sup> , (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).	<b>68</b>
<b>Figura 5.20</b> Función de distribución radial, $g_{dr}$ , para Mg-O, en el sistema Mont-2Na2Mg, con: A) 48 moléculas de H <sub>2</sub> O, B) 64 moléculas de H <sub>2</sub> O y C) 96 moléculas de agua, (340 bar línea	<b>69</b>

gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

**Figura 5.21** Función de distribución radial, gdr, del Na-O, en el sistema Mont-2Na2Mg, en función de las moléculas de H<sub>2</sub>O: A) 48, B) 64, C) 96, (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra). **70**

**Figura 5.22** Comparativo del espacio interlamilar,  $d_{001}$ , con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O y 225 bar, para los sistemas: Mont-Na, Mont-Mg, Mont-4NaMg, y Mont-2Na2Mg. **71**

**Figura 5.23** Perfil de densidad para Mont-Na con 64 moléculas de H<sub>2</sub>O a 225 bar, mostrando la distribución de los oxígenos de las moléculas de H<sub>2</sub>O (línea negra) y los cationes Na<sup>+</sup> (línea gris). **76**

**Figura 5.24** Sistema Mont-Mg para 96 moléculas de H<sub>2</sub>O a 225 bar; con el oxígeno del H<sub>2</sub>O (línea negra) y los cationes los Mg<sup>2+</sup> (línea gris). **78**

**Figura 5.25** Función de distribución radial, gdr, para el sistema Mot-2Na2Mg, con 64 moléculas de H<sub>2</sub>O a 340 bar, (donde línea negra corresponde al Mg<sup>2+</sup> y línea gris al Na<sup>+</sup>). **81**

### Apéndice

**Figura A 1** Capas que construyen a la arcilla: A) capa tetraédrica *T*, y B) capa octaédrica, *O*<sup>2</sup>. **96**

**Figura A 2** Estructura de la montmorillonita: unión de tetraedros y octaédrica<sup>2</sup>. **96**

**Figura A 3** Estructura de la montmorillonita <sup>1y2</sup>. **97**

**Figura B 1** Esquema de visualización de los complejos de adsorción catión-agua-superficie: A) Complejo de esfera interna B) Complejo de esfera externa (Anderson *et al.*, 2010). **98**

**Figura C 1** Esquema de la interacción de los pares de moléculas para el cálculo de la gdr (Allen y Tildesley, 1987). **99**

**Figura C 2** Esquema en tres dimensiones de las interacciones, de los pares de las moléculas, para el cálculo de la gdr (<http://player.slideplayer.es/7/1721476/data/images/img0.jpg>). **100**

**Figura C 3** Gráfica de la función de distribución radial, gdr, para Mont-2Na2Mg, con 64 moléculas de H<sub>2</sub>O/g de arcilla y una presión de 340 bar, (donde línea negra corresponde al Mg<sup>2+</sup> y línea gris al Na<sup>+</sup>). **101**

**Figura C 4** Representación de la probabilidad o del perfil de densidad, para la ubicación de las moléculas de H<sub>2</sub>O y los cationes presentes en la capa interlamilar. **102**

**Figura C 5** A) Representación de una configuración en el equilibrio, para el sistema Mont-Na con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O/g de arcilla. En donde los oxígenos están en color rojo; el silicio en gris; el aluminio, tanto en la hoja *O* y en la sustitución en la hoja *T* en rosa; los hidrógenos de color blanco; las sustitución iónica del Mg<sup>2+</sup> en la lámina *O* en verde. Los cationes Na<sup>+</sup> interlaminares en morado. B) Perfil de densidad para el sistema Mont-Na para 48 moléculas de H<sub>2</sub>O/g de arcilla. **102**

## Índice de Tablas

### Capítulo 3

<b>Tabla 3.1</b> Resumen de trabajos de simulación y experimentales para Mont-Na hidratada (de Pablo <i>et al.</i> , 2004 y Shahriyari <i>et al.</i> , 2013).	<b>18</b>
<b>Tabla 3.2</b> Resumen de trabajos de simulación y experimentales para Mont-Mg hidratada.	<b>20</b>
<b>Tabla 3.3</b> Resumen de trabajos de simulación para la Mont hidratada con mezcla de cationes.	<b>24</b>

### Capítulo 4

<b>Tabla 4.1</b> Coordenadas atómicas ( <i>X</i> , <i>Y</i> , <i>Z</i> ), cargas y números atómicos de la celda unitaria de la pirofilita (Skipper <i>et al.</i> , 1995; Chávez-Páez <i>et al.</i> , 2001).	<b>34</b>
<b>Tabla 4.2</b> Cargas y coordenadas de sitios de interacción para el modelo del agua (Matsuoka <i>et al.</i> , 1976, Skipper <i>et al.</i> , 1995).	<b>35</b>
<b>Tabla 4.3</b> Parámetros para el potencial MCY (Bounds, 1985; Skipper <i>et al.</i> , 1995).	<b>37</b>

### Capítulo 5

<b>Tabla 5.1</b> Resultados de la simulación para el sistema Mont-Na.	<b>51</b>
<b>Tabla 5.2</b> Sistemas Mont-Mg, resultados de la simulación	<b>55</b>
<b>Tabla 5.3</b> Espacio interlaminar y número de coordinación para los sistemas Mont-Na y Mont-Mg.	<b>56</b>
<b>Tabla 5.4</b> Espacio interlaminar simulado, $d_{001}$ , para Mont-Na, Mont-Mg, y Mont-4NaMg.	<b>63</b>
<b>Tabla 5.5</b> Número de coordinación para $Mg^{2+}$ y $Na^{+}$ en los sistemas Mont-Na, Mont-Mg, y Mont-4NaMg.	<b>64</b>
<b>Tabla 5.6</b> Sistemas -Mont-4NaMg, resultados de la simulación.	<b>64</b>
<b>Tabla 5.7</b> Espacio interlaminar, $d_{001}$ , para los sistemas Mont-Na, Mont-Mg, Mont-4NaMg y Mont-2Na2Mg.	<b>70</b>
<b>Tabla 5.8</b> Número de coordinación para $Mg^{2+}$ y $Na^{+}$ en los sistemas Mont-Na, Mont-Mg, y Mont-4NaMg.	<b>71</b>
<b>Tabla 5.9</b> Sistema Mont-2Na2Mg, resultados de la simulación molecular.	<b>72</b>
<b>Tabla 5.10</b> Valores de energía potencial total promedio para Mont.	<b>73</b>
<b>Tabla 5.11</b> Comparativo de los valores del espaciado interlaminar para el sistema Mont-Na.	<b>74</b>
<b>Tabla 5.12</b> Valores de la distancia Na-O, en la Mont-Na.	<b>77</b>
<b>Tabla 5.13</b> Valores del espaciado para Mont-Mg.	<b>77</b>
<b>Tabla 5.14</b> Valores de la distancia Mg-O, en la Mont-Mg.	<b>79</b>

## Índice de Imágenes

- Imagen 5.1** Representación inicial de la celda o caja de simulación para Mont-Na con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O (los oxígenos en color rojo; el silicio en la lámina *T* en gris; el aluminio tanto en la lámina *O* y en la sustitución en la *T*, en rosa; los hidrógenos en color blanco; el Mg<sup>2+</sup> en sustitución por el Al<sup>3+</sup> en la lámina *O*, en verde y los Na<sup>+</sup> en morado). **47**
- Imagen 5.2** Instantánea de la configuración de equilibrio para el sistema Mont-Na con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O (la representación de los átomos es idéntica a la imagen 5.1). **47**
- Imagen 5.3** Instantánea de la caja de simulación final para Mont-Mg con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O (los oxígenos en color rojo; el silicio en la lámina *T* en gris; el aluminio tanto en la lámina *O*, como en la sustitución en la *T*, en rosa; los hidrógenos en blanco; el Mg<sup>2+</sup>, tanto la sustitución en la lámina *O* por Al<sup>3+</sup>, como en el espacio interlaminar, en verde). **52**
- Imagen 5.4** Instantánea de la caja de simulación final para Mont-4NaMg con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O, (el oxígeno en color rojo; el silicio en la lámina *T* en gris; el aluminio tanto en la lámina *O*, como en la sustitución en la lámina *T*, en rosa; los hidrógenos en blanco; el Mg<sup>2+</sup>, tanto la sustitución en la lámina *O* por Al<sup>3+</sup>, como en el espacio interlaminar, en verde y el Na<sup>+</sup> en morado). **57**
- Imagen 5.5** Instantánea de la caja de simulación final para Mont-2Na2Mg con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O, (se identifica a los oxígenos en color rojo; al silicio en la lámina *T* en gris; al aluminio tanto en la lámina *O*, como en la sustitución en la lámina *T*, en rosa; los hidrógenos en blanco; el Mg<sup>2+</sup>, tanto la sustitución en la lámina *O* por Al<sup>3+</sup>, como en el espacio interlaminar, en verde, y el Na<sup>+</sup> en morado). **65**

## RESUMEN

En este trabajo se investiga la estabilidad de hidratación de los sistemas de la montmorillonita con  $\text{Na}^+$  (Mont-Na),  $\text{Mg}^{2+}$  (Mont-Mg) y la mezcla de ambos cationes Na/Mg (Mont-4NaMg; Mont-2NaMg), por medio de simulación molecular Monte Carlo (MC) a masa, volumen y temperatura constantes, o conjunto NVT, a la temperatura normal de 300 K y a las presiones de 225, 300 y 340 bar, con un contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  de 48, 64 y 96 moléculas (147, 196 y 294 mg de  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ -arcilla). A estas condiciones, la simulación predice para la adsorción del agua y las propiedades de hinchamiento, en cada uno de los sistemas Mont-Na, Mont-Mg y Mont-Na/Mg, la transformación a dos-etapas de hidratación (o etapa 1,2-). La simulación reproduce el patrón de hinchamiento para Mont-Na y Mont-Mg. La predicción de los espaciamientos para las mezclas de la Mont-Na/Mg es similar al comportamiento para Mont-Mg y confirma estudios previos para Mont-rica en Na/pobre en Mg. Los resultados muestran para la probabilidad de coordinación para los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y la mezcla de ambos, que tiende a aumentar con el incremento de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , mientras disminuye con el aumento de la presión. Y, para los contenidos de agua, considerados en el trabajo, se tiene para cada sistema el desarrollo de dos esferas de hidratación en torno a cada catión, los que forman, principalmente, complejos externos hidratados. Este trabajo permite abordar el efecto de la variación de la presión sobre la estructura de la montmorillonita con la mezcla de cationes.

## ABSTRACT

In this work, the swelling stability behavior of montmorillonite with  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and the cations mixture Na/Mg (Mont-4NaMg; Mont-2NaMg) is investigated by Monte Carlo (MC) simulation at constant mass, volume and temperature, in the NVT ensemble, at normal temperature of 300 K, and 225, 300 and 340 bars over an  $\text{H}_2\text{O}$  content of 48, 64 and 96 molecules (147, 196 y 294 mg de  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ -clay). At these conditions, simulation predict to water adsorption and swelling behavior, to each system Mont-Na, Mont-Mg and Mont-Na/Mg, the transformation to two-hydrate stages or the stage 1,2-. The simulations reproduce the swelling behavior of Mont-Na and Mont-Mg. The predicted spacing of the Mont-Na/Mg mixtures is closely related to that of Mont-Mg and confirms

the results reported in the literature for Mont-Na-rich/Mg-poor. The probability of the coordination number of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and their mixtures tends to increase with an increasing amount of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules, while decreases with increasing pressure. And, for the contents of water, considered in the work, each system has to develop two hydration shells around each cation, which are mainly external hydrated complexes. This work can address the effect of pressure variation on the structure of montmorillonite with cation mixture.

## 1 INTRODUCCIÓN

La lutita es la roca sedimentaria más abundante que existe en la Tierra. Sirve como roca generadora de los hidrocarburos, la cual migra hacia los yacimientos permeables y actúa como sello para el entrapamiento de petróleo y gas en los sedimentos infrayacentes (Allix *et al.*, 2011; Boyer *et al.*, 2011). La lutita petrolífera es abundante, aunque la extracción del petróleo que aloja resulta complicada.

La lutita es una roca de grano fino, se forma por la compactación de partículas de limos y arcillas, las cuales son de tamaño pequeño que son difíciles de identificar sin aumentos grandes, por lo que es complicado su estudio y análisis, en comparación con la mayoría de otras rocas sedimentarias. El sesenta por ciento de la corteza sedimentaria de la Tierra está compuesta por lutita, y es la roca madre más importante de la mayoría de los depósitos convencionales de hidrocarburos en todo el mundo. La lutita está laminada en estratificaciones finas y es fisible, lo que significa que se separa o quiebra en láminas en el sentido de la estructura laminar. Y dependiendo de su madurez y mineralogía, se fractura con facilidad (Alexander *et al.*, 2011).

Las arcillas son las componentes principales que conforman a la lutita y en donde predominan los minerales esmectíticos o montmorilloníticos y la illita, junto con los minerales asociados no arcillosos de tipo feldespáticos, plagioclasas y cuarzo. Los sedimentos en donde predomina la esmectita presentan inestabilidad mecánica. Estas arcillas son comunes en la Cuenca del Golfo de México y tienen una incidencia grande en la operación de los pozos petroleros y en la recuperación del petróleo de los fondos de la Cuenca del Golfo de México (de Pablo *et al.*, 1999).

El comportamiento de la esmectita a condiciones geotérmicas y de presión que se desarrolla en el subsuelo, no es el mismo que a condiciones atmosféricas o de superficie. La adsorción de cationes modifica las propiedades y el comportamiento de los minerales arcillosos (de Pablo *et al.*, 1999).

La investigación que aquí se plantea es el estudio del comportamiento de las arcillas por simulación molecular, para conocer los mecanismos que influyen en un medio ambiente severo, en la estabilidad y la retención de cationes. Por lo que, en esta investigación se considera el estudio de una esmectita o montmorillonita tipo, comparable a la que ocurre en la lutita del fondo de la Cuenca del Golfo. La simulación presenta la oportunidad de desarrollar modelos aptos a las condiciones físicas y químicas, que ocurren a profundidad en estos yacimientos.

La simulación molecular proporciona información sobre el comportamiento del mineral. Estos datos han sido probados en modelos de funciones de potencial con interacciones



moleculares para reproducir el desarrollo de la expansión de equilibrio en las arcillas y aquellas que no son fáciles de estudiar experimentalmente, para establecer los mecanismos de hidratación en la esmectita.

Los constituyentes del modelo seleccionado para la arcilla hidratada y los cationes son: la montmorillonita, el H<sub>2</sub>O y los cationes: Mg<sup>2+</sup> o Na<sup>+</sup> solos o en mezclas. El catión Na<sup>+</sup> provoca expansión en la arcilla, de radio iónico alto y energía de hidratación baja frente al catión Mg<sup>2+</sup>, considerado estabilizador de la expansión de la arcilla, de radio iónico menor y energía de hidratación alta, lo que supondría un sistema estable para para el desarrollo de la arcilla. El comportamiento de montmorillonita-Na<sup>+</sup>-agua ha sido estudiado ampliamente, ésta es la arcilla prototipo, por ser la más abundante (Bridley y Brown, 1980; Sposito y Prost, 1982; Chilingarian y Wolf, 1988; De la Calle y Suquet, 1988; Chang *et al.*, 1995; Refson *et al.*, 1993; Skipper *et al.*, 1995; Leote de Carvalho y Skipper, 2001; Odriozola *et al.*, 2004; de Pablo 2004; Shahriyari *et al.*, 2013). No así el sistema montmorillonita-Mg<sup>2+</sup>-agua, el cual ha sido menos estudiado y los trabajos se han encaminado más a condiciones de superficie (Brindley y Brown, 1980; Suquet *et al.*, 1975; de la Calle y Suquet, 1988; Cases *et al.*, 1997; Skipper *et al.*, 1991<sup>a</sup>, 1993; Basset *et al.*, 1998; Greathouse *et al.*, 2000; Berghout *et al.*, 2010; Dontsova y Norton, 2002; Keren, 1991; Yilmaz *et al.*, 2005; De Sutter *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2000; Cofie y Pleysier, 2004; Sinanis *et al.*, 2003; Bol *et al.*, 1970). El magnesio es un componente importante del intercambio en los suelos, por lo que su estudio ha llamado la atención hacia el comportamiento en la estabilidad de la arcilla, en comparación al efecto de los iones grandes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>), debido a que éstos quedan confinados a la región interlamilar, mientras que se ha sugerido que el magnesio migra hacia el anillo del silicato y a veces hacia los sitios octaédricos, a presiones atmosféricas y presiones relativamente altas (Koster y Guggenheim, 1987, 1984); además, el magnesio ha mostrado un comportamiento único de hidratación-deshidratación (Cases *et al.*, 1997; Koster y Guggenheim, 1987, 1984). El estudio del efecto del magnesio en la estabilidad de suelos arcillosos es controvertido, mientras algunos investigadores opinan que la estabilidad de la montmorillonita saturada por el magnesio se ve favorecida con respecto al calcio (Thenoux y Vera, 2002), algunos han planteado la selectividad de Ca<sup>2+</sup> sobre la adsorción de Mg<sup>2+</sup> en montmorillonita (Rytwo *et al.*, 1996; Sposito, 1983); otros mencionan que la montmorillonita con magnesio presentan floculación menor, pérdida y aumento en la erosión del suelo (De Sutter *et al.*, 2006; Dontsova y Norton, 2002; Yilmaz *et al.*, 2005) y otros más, opinan que no hay diferencia en el comportamiento entre ambos cationes (Oerter *et al.*, 2014), por lo que se vuelve importante el estudio del sistema con magnesio.

Para este trabajo es doblemente interesante, la investigación del sistema de montmorillonita-magnesio-H<sub>2</sub>O y la consideración de cómo, en qué extensión y qué tanto afecta la presencia de Mg<sup>2+</sup> en el patrón de hinchamiento de la montmorillonita saturada con sodio. Debido a ésto, se propone el estudio por medio de la simulación molecular con el método Monte Carlo sobre la adsorción e hidratación de Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y la mezcla de ambos cationes en la superficie interlaminar de la montmorillonita, en un sistema de masa, volumen y temperatura constantes (NVT).

La montmorillonita tipo Wyoming es una las arcillas más estudiadas y tiene similitud con las características de las arcillas de la Cuenca del Golfo de México, en donde la sustitución isomórfica se da en las capas octaédrica y tetraédrica, en la que, los átomos de aluminio y silicio son reemplazados por magnesio y aluminio, respectivamente. Produciendo una carga negativa en la superficie del espacio interlaminar de la montmorillonita, que a su vez se compensa con cationes, como son el sodio y el magnesio que se encuentran de forma natural.

El estudio de arcillas con mezclas de cationes es pobre (Keren y Shainberg, 1997; Yilmaz *et al.*, 2005; Marry y Turq, 2003; Malikova *et al.*, 2004; Meleshyn y Bunnenberg, 2005; Na *et al.*, 2006; Meleshyn, 2008; Hedström *et al.*, 2011; Bourg y Sposito, 2011; Tao y Yu-Qing, 2013; Zhang *et al.*, 2014), mientras que a las condiciones de la cuenca son prácticamente nulos (Miranda y Chávez, 2014; de Pablo *et al.*, 2004, 2005, 2007; Skipper *et al.*, 1993 ). La estructura y la composición de las arcillas minerales y sus propiedades físicas y químicas a presiones y temperaturas altas hace aún más interesante su estudio, por lo que hay un interés creciente en el intento por desarrollar modelos de predicción de estos sistemas (de Pablo *et al.*, 2004, 2005; Zheng *et al.*, 2007; Anderson *et al.*, 2010; Holmboe y Bourg, 2014; Shahriyari *et al.*, 2013).

La simulación molecular ha probado ser una herramienta útil en el pronóstico de propiedades de las arcillas, como son: la estabilidad y el hinchamiento intracristalino; el espaciamiento y el contenido de agua en el espacio interlaminar; el efecto de la naturaleza y los estados de hidratación del catión o de los cationes interlaminares (Skipper *et al.*, 1995; Shahriyari *et al.*, 2013); las cuáles no se obtienen por métodos experimentales.

## 2 OBJETIVOS

El interés de este estudio se basa en el hinchamiento y la sobre presión de una lutita de una fuente de petróleo, la cual está asociada con minerales arcillosos en la lutita. La lutita estudiada se localiza al Sur del Golfo de México, del Oligoceno, a 2465 m de profundidad, y con un contenido del 50.8 % de minerales arcillosos. Para lo cual, la investigación de la estabilidad y el desarrollo del hinchamiento se realizará, con simulación molecular en los sistemas acotados, por: Mont-Na, Mont-Mg y las mezclas Mont-Na/Mg, por medio de Mont-rica en  $\text{Na}^+$ /pobre en  $\text{Mg}^{2+}$  (Mont-4NaMg) y Mont- con una cantidad similar de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (Mont-2Na2Mg). Las condiciones de estudio, en primera instancia, son temperatura ambiente, a las presiones de 225, 300 y 340 bar; equivalentes a las profundidades de 1000, 2000 y 2270 m, respectivamente y para contenidos de  $\text{H}_2\text{O}$  de 48, 64 y 96 moléculas/g-arcilla. De ésto se desprenden los objetivos particulares siguientes:

- Desarrollar la programación necesaria para la simulación molecular por el método de Monte Carlo bajo condiciones de masa, volumen y temperatura constantes o conjunto NVT.
- Conocer los mecanismos de hidratación para los cationes sodio, magnesio y sus mezclas en la montmorillonita, por medio de:
  - El cálculo de los espaciados interlaminares.
  - La función de distribución radial de cada catión para conocer la distancia, el número y las esferas de coordinación con las moléculas de agua.
  - El perfil de densidad, que aporta información de la distribución de los cationes y de las moléculas de agua en el espacio interlaminar; la formación de complejos y las etapas de hidratación.

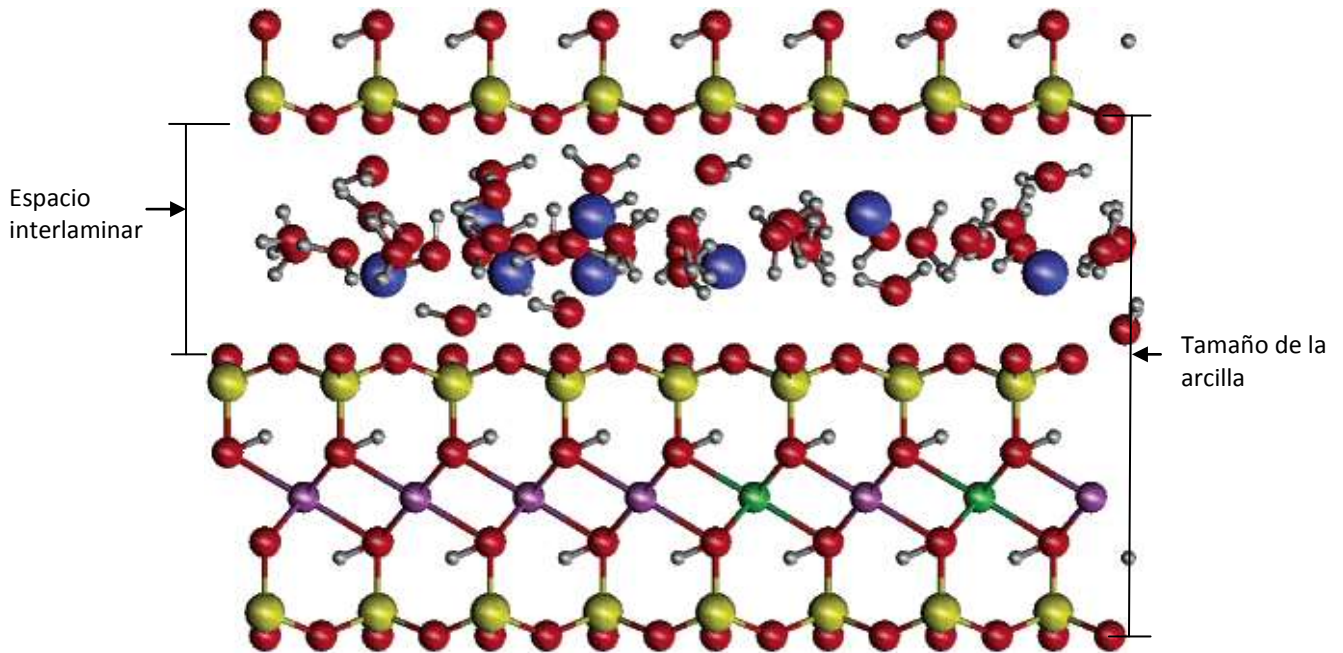
## 3 ANTECEDENTES

### 3.1 Montmorillonita

Los estudios sobre el comportamiento de los minerales arcillosos relacionados a los yacimientos del petróleo bajo las condiciones de la cuenca, en donde se ubican los pozos, son escasos. Las características químicas y físicas de este comportamiento se han investigado por técnicas diversas

(Anderson *et al.*, 2010), las cuales se establecen en dos categorías: aquellas que miden las propiedades macroscópicas, como son el volumen y el contenido de agua y las que evalúan las propiedades microscópicas como son el espaciamiento (Bailey *et al.*, 1994; Zhang y Sun, 1999; Besq *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2004; Christidis *et al.*, 2006; Anderson *et al.*, 2010) y las interacciones específicas entre las lámina de las arcillas y cualquier especie intercalada en ellas (Brown, 1984). La información obtenida ha sido tanto por medios experimentales (Montes *et al.*, 2003; Díaz-Pérez *et al.*, 2007; Guggenheim y Koster van Groos, 2001; Petit, 2006; Jamei, 2008), como por métodos semiempíricos (Monte Carlo y Dinámica Molecular) (Chang *et al.*, 1995, Boek *et al.*, 1995<sup>a,b</sup>; 2003; Skipper *et al.*, 1995; Chávez-Páez *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2012; Zheng *et al.*, 2011; de Pablo *et al.*, 2004, 2005; Shahriyari *et al.*, 2013). De los estudios experimentales de algunos yacimientos de petróleo se ha investigado la mineralogía y su transformación con otros minerales, en función de la presión y la temperatura (Hower 1976; Larsen y Chilingar, 1983; Totten *et al.*, 2013). Dentro de éstos, se ha discutido la estabilidad en particular de: la montmorillonita, la clorita y la illita en cuencas antiguas y estables, llegando a la conclusión que la montmorillonita es un factor importante en el control y la estabilidad de los yacimientos (Anderson *et al.*, 2010; Ngouana y Kalinichev, 2014; Pradhan *et al.* 2014).

La montmorillonita, Mont, es el mineral predominante observado en las cuencas jóvenes, asociada a contenidos menores de minerales arcillosos interestratificados, illita, plagioclasa, feldespato-K y cuarzo. Las Mont es un mineral arcilloso expansible del tipo 2:1, del grupo de los silicatos y subgrupo de los filosilicatos. Su bloque de construcción consiste en dos hojas de tetraedros ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup>, con una capa intermedia de octaedros  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , Fig. 3.1. La hoja de tetraedros (*T*) posee dos acomodos del oxígeno, los basales y los apicales, estos últimos apuntan hacia la hoja de octaedros (*O*). De esta forma las hojas *T* y *O* se combinan por medio de los átomos de oxígeno y los iones  $\text{OH}^-$  de los octaedros, formando un plano común (Shahriyari *et al.*, 2013, ver Apéndice A y Fig. 3.1). La unidad estructural de la Mont se forma con una lámina (*T-O-T* o 2:1), más la interlámina. Sus características principales son: los cationes interlaminares naturales en las arcillas son  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Las fuerzas que unen la lámina, con la interlámina son débiles en comparación con las existentes entre los iones de una misma lámina, por este motivo las montmorillonitas tienen una dirección de exfoliación clara, paralela a las láminas. Su tamaño de partícula es menor a las 2  $\mu\text{m}$ . La sustitución isomórfica se da en la lámina *T*, en la *O*, o en ambas, con la aparición de carga en sus láminas y la presencia de cationes unidos débilmente en el espacio interlaminar.



**Figura 3.1.** Estructura de la montmorillonita (en color rojo los oxígenos, en color plata los hidrógenos, en amarillo los silicios, en morado los aluminios, en verde las sustituciones en la capa octaédrica) y los iones sodio (esferas azules), en el espacio interlaminar, rodeados de moléculas de agua (Hensen y Smit, B., 2002).

Las dimensiones de la celda cristalina de la montmorillonita son:  $a = 2.58 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.14 \text{ \AA}$ , con  $c$  variable. Lo que implica una superficie  $ab$  de  $48.25 \text{ \AA}^2$ , relativamente mayor al espesor  $c$  del cristal (Chávez-Páez *et al.*, 2001). En esta superficie  $ab$  se desarrolla heterogeneidad; sitios anómalos; fuerzas débiles de van der Waals; atracción-repulsión hacia superficies iguales de otros cristales y hacia especies químicas. El resultado será de estructuras químicas, con actividad superficial grande (Chávez-Páez, *et al.*, 2001). La heterogeneidad se refiere a las sustituciones catiónicas en las arcillas, que no se producen de forma ordenada y a la deshidroxilación un defecto común (Bleam, 1993). Por lo general se trabaja con sistemas idealizados, con homogeneidad en las láminas de la arcilla y en sus estados de hidratación; lo cual no existe para los sistemas reales (Skipper *et al.*, 2006; Bérend *et al.*, 1995; Cases *et al.*, 1997); además de las condiciones de humedad, hay que tomar en cuenta la historia del sistema arcilla-agua (Wilson *et al.*, 2006). Los sitios anómalos se deben al traslape y a las cargas catiónicas en las arcillas sustituidas, calculadas por Bleam y Hoffman (1988), los que sustentaron la conclusión, de que la sustitución catiónica es una perturbación altamente localizada (Aronowitz *et al.*, 1982; Bleam, 1993).

La propiedad más importante de la Mont es su expansión o contracción perpendicular a lo largo del eje z del cristal, la cual depende de las especies químicas que se adsorben directamente sobre su región interlaminar, en forma de iones simples o hidratados, estableciéndose competencia entre esta región y los iones por las moléculas de agua, los que se orientan en la superficie, generando espaciamentos diferentes. Lo anterior es consecuencia de la sustitución isomórfica, que se da en las capas de la arcilla, produciendo un exceso de carga negativa, compensada por los cationes del medio circundante, tales como  $\text{Na}^+$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , y que son adsorbidos en el espacio interlaminar de la arcilla.

La sustitución isomórfica se da en la capa *T*, en la capa *O*, o en ambas; por otros cationes de características similares y de carga diferente. Cuando se da el reemplazamiento en el sitio *T* del  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , se tiene la arcilla tipo beidellita; si es en los sitios *O* del  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ , se tiene a la arcilla tipo Otay y si ambos sitios son sustituidos, se tiene la montmorillonita tipo Wyoming. La sustitución isomórfica le confiere a la arcilla la capacidad de adsorber agua y cationes en el espacio interlaminar, provocando propiedades de intercambio y de expansión, debida a los efectos combinados de la localización y la cantidad de carga, Fig. 3.1 (ver Apéndice A) (Boulet *et al.*, 2006; Shahriyari *et al.*, 2013; Zhou, 2011; Bergaya *et al.*, 2013; Meunier, 2005; Sato *et al.*, 1992; Brigatti *et al.*, 2006; Lantenois *et al.*, 2008).

Con la adsorción de agua, los cationes de compensación de carga en la arcillas tienden a hidratarse y fuerzan a la arcilla a expandirse o hincharse. Ésto presenta algunos inconvenientes, como son el daño estructural y la degradación de la estabilidad en las operaciones de perforación de los pozos de petróleo, y algunos beneficios como en la actividad catalítica; las operaciones de filtrado y los desechos industriales. Por lo tanto, la comprensión de la naturaleza de la estructura interlaminar en los minerales arcillosos es de vital importancia (Shahriyari *et al.*, 2013). En la industria petrolera, durante la operación de la perforación de un pozo, los costos se elevan entre un 10 % y un 15 % del presupuesto inicial cuando la composición de la formación perforada es arcillosa. Para disminuir este problema, la industria ha invertido muchos recursos económicos en investigación y en el desarrollo de mecanismos que brinden control y estabilidad en estos sistemas (Amarocho y Badillo, 2012).

Las arcillas, en general, presentan aplicaciones en un sin número de procesos tecnológicos y bioquímicos, tales como son: la capacidad catalítica (Ugochukwu *et al.*, 2014; Hui, 2011; Tertre *et al.*, 2006); la filtración de fluidos (Barry *et al.*, 2015); la disposición de desechos radiactivos y

tóxicos (Boek, 2014; Slavutsky *et al.*, 2014; Fedel *et al.*, 2014); la liberación de fármacos y agroquímicos (Galán-Jiménez *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2011); los aditivos para materiales poliméricos (Kunz *et al.*, 2013); los cosméticos (Patel *et al.*, 2006) y las arenas de fundición (Siddique *et al.*, 2008), por mencionar algunos (Anderson *et al.*, 2010; Shahriyari *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2011; Golubev *et al.*, 2006). La capacidad de las arcillas para incorporar agua y otros compuestos químicos en su estructura continúa siendo el interés central.

### **3.2 Mecanismo de expansión o hinchamiento en las arcillas**

Los estudios experimentales sobre adsorción de arcillas incluyen técnicas de termogravimetría para establecer los mecanismos de deshidratación y la influencia de la microporosidad en el intercambio catiónico. De transmisión de luz para establecer el tamaño y la forma de las partículas en suspensión. La difracción de rayos X, DRX, es, posiblemente, la técnica más empleada en la identificación del mineral, la expansión y los mecanismos de hidratación. Y, los de microscopía electrónica, en el análisis morfológico de los cristales, entre otras muchas (Grim, 1968; Brindley y Brown, 1980).

La hidratación de las arcillas tipo Mont provoca hinchamiento o expansión. El responsable de esta hidratación es la solvatación de los cationes. La investigación experimental ha demostrado que el hinchamiento en las arcillas se da por dos vías diferentes. La de corto alcance o cristalino, por medio de etapas sucesivas, en donde el espaciamento aumenta desde aproximadamente 10 Å en el estado deshidratado hasta aproximadamente 19 Å; y la del comportamiento osmótico, en donde el espaciamento va desde aproximadamente 40 Å hacia adelante (Anderson *et al.*, 2010).

En la hidratación cristalina, experimentalmente, se ha observado la formación de un número entero de estados sucesivos, por medio de la adsorción de agua en una-, dos-, tres- y cuatro-etapas de hidratación (Suquet *et al.*, 1975; Cases *et al.*, 1992), o mezclas entre éstas (Meleshyn y Bunnenberg, 2005; Na *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2014). Estas mezclas, existentes entre las etapas de hidratación, son transiciones que suceden en el espaciamento interlaminaar y son análogas termodinámicamente a las transiciones de fase. En dónde, varias etapas de agua se alinean y forman una estructura semi cristalina entre las celdas unitarias, produciendo el aumento en el espacio interlaminaar (Cuadros *et al.*, 2013; Ferrage *et al.*, 2005; Laird *et al.*, 2006; Chávez-Páez *et al.*, 2001). La expansión en la arcilla, en general, no es uniforme, se da en incrementos en el espaciado basal, diferente al esperado en función del contenido de agua, produciendo una

configuración estable intermedia, como las que se da en las transiciones entre una- y dos-etapas de hidratación, denominada 1,2-, o entre dos- y tres, denominada 2,3- (de Pablo *et al.*, 2004; Shahriyari *et al.*, 2013).

### **3.2.1 Efecto de los cationes**

El tipo, tamaño y carga de los cationes de compensación tiene un impacto marcado en la magnitud del hinchamiento en las arcillas. Cuando los cationes están en presencia de agua, se hidratan y fuerzan a las láminas de la arcilla a expandirse. Los cationes tienden a intercambiarse dotando a las arcillas de la capacidad para el intercambio catiónico, el cual se representa por los miliequivalentes intercambiados por una cantidad en gramos de arcilla (Lagaly, 1981; Ulery y Drees, 2008), para la montmorillonita Wyoming su valor es de 80 a 150 meq/100 g de arcilla (Brow, 1984, Grim, 1968).

La influencia del carácter del cation sobre la hidratación y el subsecuente hinchamiento de la arcilla ha sido demostrada experimentalmente. Las isoterms de desorción de las montmorillonitas intercambiadas, con los cationes monovalentes alcalinos, revelaron que los de tamaño mayor adsorbieron agua en cantidad menor; con DRX se comprobó la correlación entre el grado de hinchamiento y las energías de hidratación. Así, las arcillas con cationes monovalentes y energías de hidratación altas parecieron hidratarse a una extensión menor, que aquellas con energías bajas. Los estudios no fueron reveladores para los cationes polivalentes, en donde no se observó el aumento en las energías de hidratación de forma clara. Esto se atribuyó a la constante dieléctrica, experimentada en la vecindad de los cationes (Anderson *et al.*, 2010).

La presencia de los cationes en el espacio interlaminar de la arcilla, afecta el comportamiento de las moléculas de agua cercanas al catión, debido a la formación de las esferas de solvatación (Anderson *et al.*, 2010) (ver Apéndice B). Los cationes sufren orientación por efecto de las fuerzas electrostáticas de atracción, provocadas por las láminas arcillosas y las interacciones con las moléculas del agua (Enderby y Neilson, 1981; Gruen *et al.*, 1981; Bounds, 1985; Boek *et al.*, 1995; Jardón y Costas 2004; Gurney, 1953; Collins, 1995; Hribar *et al.*, 2002; Chaplin, 2004). Los cationes hidratados se acomodan, en el espacio interlaminar, en coordinación de esfera externa o de esfera interna. Una coordinación de esfera interna o complejo de superficie no presenta moléculas de agua interpuestas, entre la superficie de la arcilla y el catión. Mientras que un complejo de esfera externa tiene, por lo menos una molécula de agua interpuesta (Apéndice B)



(Sposito y Prost, 1982). Estudios experimentales y por simulación sugieren diferencias en el desarrollo de cationes monovalentes y divalentes. En donde se ha demostrado, que los cationes con valencias altas, se asocian, con más fuerza a la superficie de la arcilla, que los de valencia menor (Young y Smith, 2000; Chávez-Páez *et al.*, 2001).

### **3.2.2 La presión**

En la perforación de los pozos petroleros, la presión es un factor importante. Un yacimiento de petróleo ha pasado por diferentes acomodados durante miles de años, verificándose procesos diversos sobre las fuerzas geológicas hasta la formación de las rocas. Cuando se introduce un fluido de perforación, como es uno en base a H<sub>2</sub>O, las fuerzas generadas en las rocas del pozo, desarrollan desequilibrios. Debido a que las arcillas que constituyen a la roca, expulsan o adsorben agua y cationes; producen cambios en la expansión y en consecuencia, generan cambios en la presión del sedimento (de Pablo *et al.*, 1999).

La determinación experimental del comportamiento del hinchamiento de las arcillas en las condiciones del pozo, sigue siendo escasa (Shahriyari *et al.*, 2013; de Pablo *et al.*, 2004, 2005, 2007; Chávez *et al.*, 2004; Monsalvo *et al.*, 2006; de Siqueira *et al.*, 1997, 1999; Skipper *et al.*, 1993). Algunos estudios han evaluado el desarrollo de la hidratación de varias arcillas a temperatura y presión elevadas (Shahriyari *et al.*, 2013; de Pablo *et al.*, 2004, 2005, 2007; Chávez *et al.*, 2004; Monsalvo *et al.*, 2006; de Siqueira *et al.*, 1997; 1999; Skipper *et al.*, 1993; Koster y Guggenheim, 1987, 1989). Y otros trabajos han estudiado por DRX, con una fuente de sincrotrón, el espaciamento  $d_{001}$  en función de la influencia de la temperatura y la presión para Mont con Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> (Wu *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 1994).

### **3.3 Estudios previos de simulación**

Por un lado se tiene, para las arcillas, que la caracterización experimental del mecanismo del hinchamiento y la acción de los inhibidores sobre de ésta cambian frecuentemente. Por el otro, es difícil, reproducir experimentalmente las interacciones del hinchamiento de las arcillas a las condiciones de profundidad del pozo. Con los avances en cómputo y el desarrollo de algoritmos eficientes, la simulación molecular no sólo ha sido extremadamente útil, sino que es la herramienta esencial en la comprensión de los principales desarrollos del hinchamiento, y en la determinación de cómo los inhibidores de hinchamiento interactúan en las arcillas minerales

(Shahriyari *et al.*, 2013; de Pablo *et al.*, 2004, 2005; Zheng *et al.*, 2011; Chang *et al.*, 1995; Boek *et al.*, 1995<sup>a,b</sup>, 2003; Skipper *et al.*, 1995; Chávez-Páez *et al.*, 2001).

Bleam (1993), desarrolló los primeros trabajos en Mont, por medio de la simulación molecular, en el cual se revisaron los conceptos básicos de la simulación Monte Carlo, MC, en la descripción de la estructura molecular en el espacio interlamina. Observó, en primer lugar, que los sistemas son sensibles a la elección de la función potencial, la cual describe las interacciones entre las partículas. En segundo, el problema en la combinación de las condiciones periódicas y las interacciones de corto y largo alcance (Skipper *et al.*, 1993; Allen y Tildesley 1987; Delville, 1991; Delville y Sokolowski 1993).

Boek (*et al.*, 1995), demostraron la utilidad de las técnicas de simulación molecular al detallar, tanto el desarrollo de los cationes interlaminares, como el contenido de sus moléculas de agua. Observaron, para tres tipos de cationes interlaminares, un comportamiento similar con relación a sus moléculas de agua para hidrataciones bajas, las moléculas de H<sub>2</sub>O tienden a estar casi planas con la superficie de la arcilla y en donde el área de contacto con la arcilla es máxima y la energía de interacción es mínima. Ésto explica las dificultades experimentales en la remoción de las últimas moléculas de agua en la deshidratación de la arcilla. La hidratación causó que los dipolos rotaran gradualmente, hasta que la mitad de los vectores del agua se acomodaran perpendicularmente a la superficie, formando enlaces de hidrogeno con los oxígenos de la superficie de siloxano. Posteriormente, se demostró que esto sucede cuando se ha formado el hidrato de dos etapas (Chang *et al.*, 1995).

La simulación molecular con el método Monte Carlo, en montmorillonita, ha confirmado los mecanismos de hidratación cristalina y la ubicación de los cationes y del H<sub>2</sub>O en el espacio interlamina y la coordinación de los cationes y su disposición en la arcilla (Chang *et al.*, 1995; Boek *et al.*, 1995<sup>a,b</sup>, 2003; Skipper *et al.*, 1995; Chávez-Páez *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2012; Zheng *et al.*, 2011; de Pablo *et al.*, 2004, 2005; Shahriyari *et al.*, 2013). Con simulación molecular se investigaron las características de Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> en Mont- de tipo Wyoming, a 300 K y 1 bar, se observó que con el aumento en el contenido de agua en la Mont-Li- y -Na se formaron una, dos y finalmente tres etapas de hidratación. La Mont-K mostró la formación de sólo una y dos etapas, mientras que la tercera no se observó aún con el aumento que se dio en la cantidad de agua. Y, en la Mont-Na se observaron hasta cuatro etapas (Chávez-Páez *et al.*, 2001).

Los estudios, de simulación y experimentales, sugieren diferencias en el desarrollo del hinchamiento intercrystalino o expansión interlaminar entre las arcillas sustituidas con cationes monovalente o divalentes. Los cationes, con valencias altas han mostrado estar más asociados a la superficie de la arcilla, que los cationes de valencia baja. La simulación del hinchamiento de Mont tipo Wyoming, con cationes bivalentes presenta un expansión menor, que la correspondiente a la de los cationes monovalentes, de hasta 1 Å o menos. Ésto sugirió, que Mont-cación bivalente tiene una estructura compacta y estable, lo que se atribuyó al aumento en la carga y no al peso atómico (Cases *et al.*, 1992, 1997; Dontsova *et al.*, 2004).

### 3.4 Sistema Mont-Na

La montmorillonita saturada con sodio es el prototipo de las arcillas expansivas y es el modelo para los estudios experimentales y de simulación (Delville *et al.*, 1997, 1992, 1993, 1991; de Siqueira *et al.*, 1997; Skipper *et al.*, 1990-1995; Sposito *et al.*, 1999; Karaborni *et al.*, 1996; Brindley *et al.*, 1980; de la Calle *et al.*, 1988; Cases *et al.*, 1992; Chang *et al.*, 1995; Boek *et al.*, 1995<sup>a,b</sup>, 2003; Young *et al.*, 2000; Chávez-Páez *et al.*, 2001; Bérend *et al.*, 1995; Chen *et al.*, 2012; Zheng *et al.*, 2011; de Pablo *et al.*, 2004, 2005; Shahriyari *et al.*, 2013; Cases *et al.*, 1997, 1992; Slade *et al.*, 1991, 1985; Cedula *et al.*, 1979; Sato *et al.*, 1992, 1996). Un número extenso de estudios sobre la habilidad del hinchamiento de la Mont-Na en ambientes húmedos, demuestran que se produce hidratación cristalina múltiple, reflejado en el aumento de su espaciamento interlaminar cercano a los 10 Å en el estado deshidratado hasta casi los 19 Å, con la presencia en una-, dos- y tres-etapas (Tabla 3.1). Cuando Mont-Na está inmersa en agua, produce suspensiones coloidales y desarrolla expansión macroscópica u osmótica, con espaciamentos arriba de los 40 Å (de Pablo *et al.*, 2004; Boek y Sprik, 2003; Titiloye y Skipper, 2000; Witley y Smith, 2004; Anderson *et al.*, 2010).

En la Mont-Na deshidratada, los cationes están unidos a la superficie y el espaciamento interlaminar de  $d_{001}$  es pequeño (cercano a 9.6 Å). En la primera etapa los iones sodio se hidratan con un número limitado de moléculas de agua, lo que implica un aumento en el espaciamento interlaminar  $d_{001}$ . Una vez alcanzada ésta, se continúa con el ingreso de agua hasta lograr la formación de dos-etapas de hidratación y de forma sucesiva hasta formar tres-. Con los aumentos en la distancias  $d_{001}$  cercanos a 2.56 Å por etapa y la suma del tamaño del cristal de 9.6 Å, se producen distancias interlaminares de: 12.4-12.6 Å, 15.3-15.7 Å, y 18-18.9 Å, para 1, 2, y 3 etapas de agua, respectivamente (Bérend *et al.*, 1995; Mooney *et al.*, 1952<sup>a y b</sup>, 1989; Ferrage *et al.*, 2005;

Calvet *et al.*, 1973; Keren *et al.*, 1975; Watanabe *et al.*, 1988; Cases *et al.*, 1992; Grim, 1968; Caglar *et al.*, 2009).

La cantidad de agua necesaria para formar la primera etapa de hidratación en Mont-Na es cuando se tienen 32 moléculas de H<sub>2</sub>O/g-arcilla (100-120 mg/g-arcilla); para 2 etapas, 64 moléculas de H<sub>2</sub>O (200-220 mg/g-arcilla) y para 3 etapas, 96 moléculas de H<sub>2</sub>O (300-320 mg/g-arcilla) (Cases *et al.*, 1992; Bérend *et al.*, 1995; Skipper *et al.*, 1995; Ferrage *et al.*, 2005; Caglar *et al.*, 2009).

### **3.4.1 Mont-Na a condiciones de la cuenca**

El desarrollo de hinchamiento de Mont ha sido estudiado de forma extensa a condiciones ambientes de aproximadamente 300 K y 1 bar de presión. Menos información está disponible con relación a presiones y temperaturas altas, las que son frecuentemente encontradas cuando se perforan las rocas sedimentarias a profundidades grandes. Una visión de lo que sucede con el aumento en la temperatura sobre el hinchamiento de la arcilla, se realizó en bentonita compacta por medio de pruebas hidromecánicas desde 20 °C a 80 °C. A temperatura elevada se redujeron la capacidad de retención y la presión de hinchamiento (Anderson *et al.*, 2010) (Tabla 3.1).

Los trabajos sobre la determinación experimental del hinchamiento a condiciones de la cuenca son escasos. Estudios térmicos a presión alta mostraron que en un medio de H<sub>2</sub>O-Ar a 1 kbar Mont-Na se deshidrató a 40 °C y 100 °C sobre la temperatura de ebullición del agua (Koster y Guggenheim, 1984). Estudios de deshidratación con el sincrotrón revelaron para Mont-Na la formación de hidratos de dos- y tres- etapas e indicaron que Mont-Na de tres-etapas de 18.3 Å, inmersa en agua en contenedores sellados y presurizados en un recipiente Anvil, se deshidrató a 44°C y 1.1 bar o, a 163 °C y 6.2 bar a una Mont de 2,3- etapas de 17.82 Å, estable a 313 °C y 1096 bar.

Entre 313 °C y 1096 bar y 385 °C y 2850 bar, se forma el hidrato de dos-etapas a 15.35 Å, estable desde 385 °C a 477 °C a 4200 bar, antes de que se deshidrate a una etapa 12.4 Å. a 525 °C y 5 kbar. Con la rehidratación, el hidrato de una-etapa, se transforma en un hidrato de dos- a 60-88 °C y 1-1.6 bar y forma el de 2,3-etapas a 40 °C y 200 °C. El complejo de tres etapas se sabe que es estable entre 9 a 12 km (Huang *et al.*, 1994; Wu *et al.*, 1997).

El comportamiento de las arcillas a condiciones de la cuenca no es fácil de reproducir experimentalmente. El cálculo de las interacciones entre las moléculas es el corazón de la

simulación atomística. Así que la predicción de las propiedades y la estructura de sistemas de arcillas hidratadas se han realizado con estudios computacionales. Los resultados obtenidos para el sistema Mont-Na, por medio de los cálculos realizados con simulación MC en los conjuntos NPT y Gran canónico a temperaturas entre 333 K y 533 K y 300 bar a 625 bar, en términos del gradiente geostático de 150 bar/km, equivalentes a profundidades máximas de 2 a 4 km, mostraron que el agua adsorbida en el espacio interlaminar de la arcilla disminuyó conforme la temperatura y la presión aumentaron, por lo que la formación del hidrato de dos-etapas no es la fase más estable. Mont-Na, a 353 K y 625 bar, revela, a condiciones de hidratación baja (32 moléculas de H<sub>2</sub>O), una configuración interlaminar similar a la conocida a condiciones ambientes aproximadamente a 300 K y 1 bar, en la cual las moléculas de agua se acomodan en cúmulos a la mitad del espacio interlaminar, solvatando a la mayoría de los iones Na<sup>+</sup> en esferas externas de hidratación en coordinación octaédrica, con unos cuantos iones cercanos a la superficie de la arcilla formando esferas internas de solvatación. A estados de hidratación altos (64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O), se vacía la mitad del espacio interlaminar y las moléculas de agua se distribuyen en dos-etapas cercanas a la superficie. Las moléculas en exceso residen entre las láminas exteriores. Algunos de los iones Na<sup>+</sup> forman complejos de esfera interna con los átomos del siloxano, aunque en su mayoría se encuentran formando complejos de esfera externa con las moléculas de agua adsorbidas. Esta información y derivado del perfil de densidad se demostró la transición de una a dos etapas, 1,2-, con las moléculas de agua distribuidas cercanas al plano medio interlaminar, simétricas y orientadas a ambos lados; mientras que los protones se encuentran cercanos a la superficie de siloxano, con los iones Na<sup>+</sup> totalmente hidratados. El hidrato 1,2- se forma por la adsorción de 53.37 moléculas de agua, con un espaciado a 12.72 Å y una densidad de 0.324 g/mL, sin la formación de otros hidratos (de Pablo *et al.*, 2004; Anderson *et al.*, 2010).

Un resumen, de los principales trabajos experimentales y de simulación para el sistema Mont-Na hidratada, se dan en la Tabla 3.1.

El estado de hidratación de una-etapa es la fase estable a 333 K a 300 atm, 353K a 625 atm y 533 K a 1,300 atm (de Pablo *et al.*, 2004). El desarrollo de la transición del hidrato de 1,2-etapas, se observó, también, para una profundidad de 5 km ó 423 K a 750 atm (Shahriyari *et al.*, 2013). Esta transición no se produjo a profundidades de 7 km ó 483 K y 1050 atm, en donde si se diera este comportamiento sería muy raro y con el desarrollo, sólo, del hidrato de una etapa. Se ha sugerido que esta hidratación no es la única que podría formarse a esas condiciones, por lo que se

necesitan desarrollar más estudios (de Pablo *et al.*, 2004, 2005; Shahriyari *et al.*, 2013). Estos resultados son los más sobresalientes, el efecto de las condiciones buriales sobre el hinchamiento de las montmorillonitas, han sido considerados en otros trabajos (Chávez *et al.*, 2004; Odriozola *et al.*, 2004).

La simulación molecular permite el cálculo de la función de distribución radial: esta función es una medida de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia ( $r$ ) desde una partícula dada de referencia. La gráfica de la gdr (ordenada) con la distancia (abscisa), despliega señales en forma de máximos en función de su distancia, las que indican, para el caso del H<sub>2</sub>O, las esferas de hidratación y su localización. Por medio de estos cálculos se ha demostrado la formación de dos esferas de hidratación, representadas por la distribución radial para el par Na-O (Fig. 3.2) (ver Apéndice C). La primera esfera se observó entre 2.3 Å a 2.5 Å para condiciones atmosféricas (Sposito *et al.*, 1999<sup>a y b</sup>; de Pablo *et al.*, 2004; Shahriyari *et al.*, 2013) (Fig. 3.2). Con el aumento en la presión y la temperatura, estos valores se modificaron alrededor de 2.35 Å a 2.8 Å, lo cual indicó, que la unión Na-O se debilitó (de Pablo *et al.*, 2005; Shahriyari *et al.*, 2013). La segunda se relacionó a la señal débil entre 4.31 Å a 4.43 Å, observada tanto a condiciones ambientes, como a temperatura y presión altas (de Pablo *et al.*, 2005; Shahriyari *et al.*, 2013).

**Tabla 3.1.** Resumen de los trabajos de experimentales y de simulación para Mont-Na hidratada (de Pablo *et al.*, 2004 y Shahriyari *et al.*, 2013).

Autor	T (K)	Presión (bar)	Espaciado (Å)	U (kcal/mol)	r <sub>NaO</sub> (Å)	g(r)
Pezerat y Mering 1967	300	1	12.40			
Bridley y Brown 1980	300	1	12.20–12.50			
Sposito y Prost 1982	300	1	12.4			
Sposito <i>et al.</i> , 1983	300	1	12.10			
Ben Brahim <i>et al.</i> , 1984	300	1	12.1			
De la Calle y Suquet 1988	300		11.78–11.85			
Skipper y Neilson 1989	300	1			2.35	
Teng 1974	300	1	14.2			
Skipper <i>et al.</i> , 1991	300		14.20	-11.77		
Chang <i>et al.</i> , 1995	300	1	12.08 15.28 18.77	-12.77 -8.00 -7.71	2.30	
Chang <i>et al.</i> , 1995	300	1	12.32. 14.96.			
Refson <i>et al.</i> , 1993	300	1	12.32–17.07			
Refson <i>et al.</i> , 1993		1	12.64			
Skipper <i>et al.</i> , 1994			11.78–11.85			
Skipper <i>et al.</i> , 1995			12.10			
Skipper <i>et al.</i> , 1995	300	1	11.70			
Boek <i>et al.</i> 1995	300	1	12.32 14.96 17.07	13.85 -11.86 -11.45		
Skipper <i>et al.</i> , 1995	300	1	11.60–12.55	-11.10 a -13.50	2.3	6
Berend <i>et al.</i> , 1995	300	1	15.6			
Bounds 1985	3000	1			2.3	
Sposito <i>et al.</i> , 1999	300	1	15.40			
Young y Smith 2000	300	1	12.00–12.50			4.0–5.5
Chavez-Paez <i>et al.</i> , 2001	300	1	12.42–18.19 12.57–16.8			
Tchoubar y Cohaut 2006, Exp Sim.	3000	1	12.32–17.07 12.64			
Lock y Skipper 2007	300	1	11.60–12.55		2.30	
Botan <i>et al.</i> , 2010 Exp. Sim.	300 300	1 1	12.10 11.7			
Botan <i>et al.</i> , 2011	300	1	12.08 15.28 18.77.		2.3	
Koster van Groos y Guggenheim 1984	333 353 533	300 625 1300	12.64 12.62 12.38 14.8		2.845	
Siqueira <i>et al.</i> , 1997	756 658. 317 436–658 583–653	4400 4200 1.1 2.2–2850 1350–1800	12.56 15.35 18.56 17.36 15.15			
Huang <i>et al.</i> , 1994	756 658 317 436–658	4400 4200 1.1 2.2–2850	12.56 15.35 18.56 17.36			
Siqueira <i>et al.</i> , 1999		450–900	18.21			
Leote de Carvalho y Skipper 2001	583–653	1350–1800	15.15			
L. de Pablo 2004	353 32 64 96	625			2.30, 2.32 2.33 2.33	
G. Odriozola, 2004	353 K 364 454	1atm 450 900			2.35	
De Pablo <i>et al.</i> , 2005	333 353	300 625			2.84 2.845	
Segad <i>et al.</i> , 2010	353	625	12.57 14.92 17.37		2.30 2.32 2.33	
Shahriyari <i>et al.</i> , 2013	423 483	750 1050	11.45 14.04 16.40 11.67 14.37 16.99		2.34 2.36 2.36 2.33 2.35 2.36	

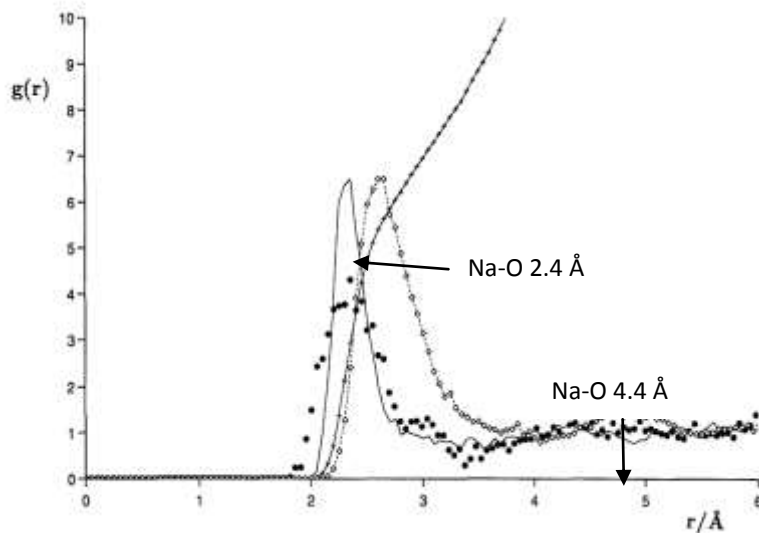


Figura 3.2. Distribución radial de la Mont-Na hidratada (Skipper *et al.*, 1991<sup>b</sup>).

### 3.5 Sistema Mont-Mg

Estudios de hidratación de Mont- tipo Wyoming, saturada por cationes alcalinos y alcalinotérreos a 30 °C, desarrollaron una variación gradual de la adsorción de H<sub>2</sub>O y del hinchamiento en función de la energía de solvatación de los cationes y del método de preparación de las muestras. Los cationes divalentes, a presiones de 1 atm, muestran tres estados de hidratación discretos a 12.5 Å, 15 Å y 19 Å (1-, 2- y 3-etapas, respectivamente), dependiendo de la actividad del H<sub>2</sub>O en el sistema. Los estudios del hinchamiento de montmorillonitas homioónicas, a presiones relativamente bajas, mostraron evidencia de estas etapas o estados de hidratación para el sistema Mont-Mg, con la sucesión clásica de 0-, 1-, 2- y 3-; y durante la adsorción observaron el reemplazo del hidrato de una etapa por formas interestratificadas (la arcilla interestratificada es una arcilla mineral, cuya estructura se compone de unidades estructurales intercaladas de dos o más silicatos laminares, dispuestas en forma regular) (Cases *et al.*, 1997). El Mg<sup>2+</sup> se ha distinguido como un catión con energía de hidratación alta y coordinación octaédrica, lo que conduce a un estado de hidratación predominante de dos etapas, sobre un intervalo extenso de humedad relativa (Cases *et al.*, 1997) (Tabla 3.2). En algunos casos, el estado de dos etapas en Mont-Mg, exhibe un tercer espaciamiento relacionado a tres-etapas, a diferencia de otros cationes bivalentes, en donde sólo se determinaron dos- (Cases *et al.*, 1997). Los resultados de los análisis por DRX para Mont mostraron una tendencia, en su distancia interlaminar, en aumento con el tamaño de los cationes



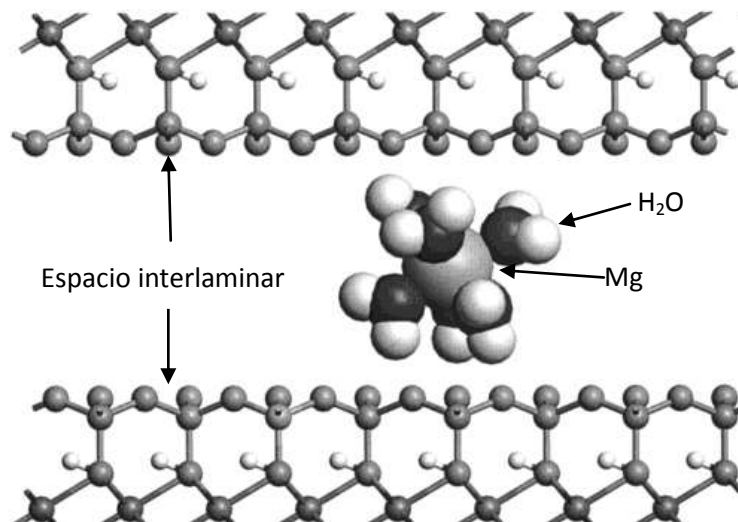
divalentes en el estado seco (sin moléculas de H<sub>2</sub>O o estado deshidratado), que a diferencia de otros cationes el Mg<sup>2+</sup> que permanecen hidratados (Berghout *et al.*, 2010; Cases *et al.*, 1997). Por lo general, durante la desorción el espacio interlaminar se vacía, aunque el espaciamiento basal permanece casi constante, debido a que los cationes mantienen su primera esfera de hidratación, sobre un dominio grande de la presión relativa. El valor del espaciamiento está relacionado al hinchamiento de la capa interlámina y con el tamaño, correspondiente, del catión de intercambio (Cases *et al.*, 1997).

Los estudios de la Mont con el catión magnesio son menos numerosos, en comparación a los realizados para el ion sodio (Tabla 3.2).

**Tabla 3.2.** Resumen de trabajos de simulación y experimentales para Mont-Mg hidratada.

Autor	T (K)	Presión (bar)	Espaciado (Å)	U (kcal/mol)	r <sub>NaO</sub> (Å)	g(r)	
Brindley y Brown, 1980;	300	1	14.7 Å 14.9				
Suquet de la Calle, 1975			0%, 11.2 15%, 14.4 50%, 14.6				
de la Calle y Suquet, 1988			14.3 14.7				
Cases <i>et al.</i> , 1997			11.1 <sup>a</sup> 14.7 <sup>a</sup>				
Skipper <i>et al.</i> , 1991	300	1	0, 11.1 64, 14.7	-1150500 -2278800	2.01	15	
Skipper <i>et al.</i> , 1993 <sup>a y b</sup>		0	0, 11.1 32, 14.0 64, 14.7	20110 34409 39885	2.01	15 8.5	
		1	0, 11.1 32, 14.0 64, 14.7	20127 34354 39885			
	8500		0, 11.1 32, 14.0 64, 14.7	20160 34409 39902	1.8 1.90	11.0 6.0	
		10 000	0, 11.1 32, 14.0 64, 14.7	16015 31327 33182	1.83		
	Bernal-Uruchurtu y Ortega 1995					2.12	20
	Basset <i>et al.</i> , 1998			12.5 15.0			
	Greathouse <i>et al.</i> , 2000	300	1	14.29			
		400		14.52			
Berghout <i>et al.</i> , 2010			14.45				

El Mg<sup>2+</sup> con una carga más alta que la del ion Na<sup>+</sup>, favorece fuertemente una coordinación seis con las moléculas de H<sub>2</sub>O, a la cual el hidrato de 2-etapas de 15 Å debe su espaciamiento. Esta coordinación se ve favorecida para muchos óxidos y silicatos, en donde el magnesio es el componente principal (Wu *et al.*, 1997, Fig. 3.3).



**Figura 3.3.** Estructura de la Mont-Mg- hidratada (Greathouse *et al.*, 2000).

### 3.5.1 Mont-Mg a condiciones de la cuenca

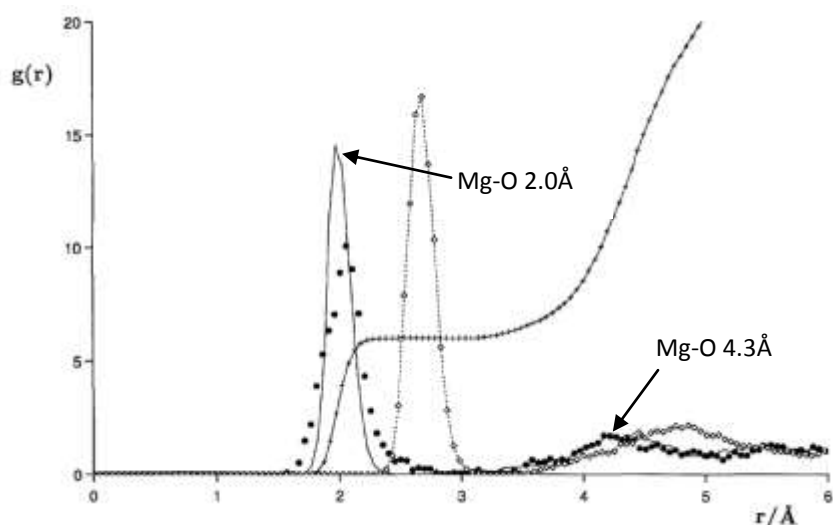
En las investigaciones con variación de temperatura y presión, se estudió la deshidratación de Mont-Mg, a lo largo de las isocoras de H<sub>2</sub>O en una celda anvil de diamante hidrotermal con DRX *in situ* utilizando una fuente de radiación sincrotrónica (Wu *et al.*, 1997), la isocora conocida también como una curva de isodensidad o temperatura de homogeneización, se utiliza para determinar la densidad sobre la base de la relación presión-temperatura-volumen PVT de H<sub>2</sub>O (Wagner y Pruss, 1993). A presiones de H<sub>2</sub>O entre la frontera líquido-vapor y aproximadamente 10 kbar, se observó que la temperatura de deshidratación se presentó de 200 °C a 250 °C, para la conversión desde el estado de hidratación de 19 Å a 15 Å, con un ligero incremento de la presión. La rehidratación de 15 Å a 19 Å se dio a las mismas temperaturas a lo largo de la frontera L-V. La deshidratación, a lo largo de las isocoras de 1.024 g/cm<sup>3</sup> y 0.75 g/cm<sup>3</sup>, mostró la conversión desde el hidrato de 15 Å hasta el de 12.5 Å entre 590 °C y 605 °C. El estado de 12.5 Å se hidrató sólo parcialmente después de un enfriamiento a temperatura ambiente a lo largo de las isocoras (Wu *et al.*, 1997).

Por medio de simulación molecular se confirmaron los mecanismos de las distintas etapas de hidratación en el espacio interlaminar de Mont-Mg. Skipper (*et al.*, 1993), investigaron con simulación MC, en Mont-Mg de tipo Otay, los estados de deshidratación y de hidratación para 0, 32 y 64 moléculas de agua/g-arcilla, con una distancia interlaminar de 11.1 Å, 14.0 Å y 14.7 Å respectivamente; en condiciones atmosféricas. Estos valores se compararon con los

experimentales de 11.2 Å, 14.4 Å y 14.6 Å para saponita, con los mismos contenidos de agua (Suquet *et al.*, 1975). Se observó, que la Mont-Mg en ambientes húmedos se expande rápidamente a 14 Å, hacia dos-etapas de hidratación (Skipper *et al.*, 1993,1991).

La simulación molecular mostró para el catión  $Mg^{2+}$  en la Mont-Mg, una estructura con un número de coordinación de seis, con relación a las moléculas de  $H_2O$ , las cuales se ubicaron a la mitad del espacio interlaminar, con una distribución de los hidrógenos orientados hacia los oxígenos basales de la superficie de la arcilla. Los cálculos mostraron la formación del complejo  $[Mg^{2+} 6(H_2O)]$  (Skipper *et al.*, 1991, 1995, 1993; Montes *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2011; Ohtaki y Radnai, 2001); el cual ayuda a mantener las láminas de la arcilla separadas (Bernal-Uruchurtu y Ortega-Blake, 1995; Skipper *et al.*, 1993, 1991) (Tabla 3.3).

El cálculo de la función de distribución radial,  $g(r)$  (Apéndice C), obtenida por medio de los datos de simulación molecular MC y su gráfica en función de la probabilidad de encontrar una partícula, mostraron, para la relación magnesio-agua en Mont-Mg representada por la distancia Mg-O, dos señales relacionadas con la formación de dos esferas de hidratación, Fig. 3.4 (Skipper *et al.*, 1991, 1993; da Paz *et al.*, 2012; Reynolds y Johnston, 2012). La primera señal se localizó alrededor de 2.0 Å a 2.12 Å y la segunda, en 4.3 Å a 4.4 Å (Bernal-Uruchurtu y Ortega-Blake, 1995; Skipper *et al.*, 1991<sup>b</sup>, 1993<sup>a y b</sup>; Greathouse *et al.*, 2000).



**Figura 3.4.** Distribución radial para la Mont-Mg, donde se observan las dos esferas de hidratación (Skipper *et al.*, 1991<sup>b</sup>).

El comportamiento de la Mont-Mg con variación de la presión y la temperatura, es prácticamente nulo. Con simulación molecular se observó que, con el aumento de la presión a

8500 bar para un contenido de 32 moléculas de H<sub>2</sub>O/g-arcilla, el espacio interlaminar disminuyó a 12.9 Å y para 64 moléculas de H<sub>2</sub>O/g-arcilla, a 14.2 Å; comparados con una presión de 1 atm de 14.0 Å y 14.7 Å respectivamente. Además, se observó que el complejo [Mg<sup>2+</sup> 6(H<sub>2</sub>O)] se distorsionó con el aumento de la presión (Skipper *et al.*, 1993). Para presiones arriba de 10000 bar, el complejo de [Mg<sup>2+</sup> 6(H<sub>2</sub>O)] se modificó y la distancia del espacio interlaminar disminuyó a 10.9 Å y 11.5 Å para 32 y 64 moléculas H<sub>2</sub>O/g-arcilla, respectivamente. La coordinación de seis cambió a cuatro, en donde el ión Mg<sup>2+</sup> adquirió una geometría plana (Skipper *et al.*, 1993).

### 3.6 Sistema de Mont-Na/Mg

Los cationes presentes en una Mont típica en la naturaleza son: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y/o Ca<sup>2+</sup>, los cuales compensan la carga negativa. Estudios por simulación molecular de arcillas, con un tipo de catión, han sido capaces de reproducir las propiedades de hinchamiento, proporcionando resultados estructurales y dinámicos, comparables con los experimentales. Son menos conocidos los estudios de simulaciones en la reproducción de situaciones en donde la mezcla de cationes se presenta en el espacio interlaminar de la arcilla, con el fin de observar si uno de ellos es indicador del comportamiento del otro y de esta forma comprender el desarrollo del H<sub>2</sub>O y los cationes en arcillas heteroiónicas. Un resumen de los trabajos de simulación para el sistema Mont con mezcla de cationes se observa en la Tabla 3.3.

Investigaciones de la distribución de Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> sobre el espacio interlaminar de esmectitas y esmectita-ilita, revelaron que los cationes se presentan en diferentes interláminas permitiendo la presencia de dominios de segregación (Ferrage *et al.*, 2005, 2007; Iwasaki y Watanabe, 1998; Keren y Shainberg, 1979). Estos dominios son reminiscencias del estado de desmezcla que se presenta en las arcillas heteroiónicas (Glaeser y Mering, 1954; Levy y Francis, 1975; Ferrage *et al.*, 2005). En otras investigaciones se observó el comportamiento contrario, para el sistema Mont-Na/Ca, al variar la concentración de los cationes y la humedad, no se observó la segregación en las interláminas de Ca<sup>2+</sup> o Na<sup>+</sup>, sino la mezcla de ambos y sin que el Ca<sup>2+</sup> previniera la formación del hinchamiento ilimitado de Mont-Na (Hedström *et al.*, 2011).

**Tabla 3.3.** Resumen de los trabajos de simulación para la Mont hidratada con una mezcla de cationes.

Sistema	T (K)	Presión (bar)	Distancia, $d_{001}$ (Å)	-U (kcal/mol)	$r_{X-O}$ (Å)	gd(r)
Na/Mg Meleshyn y Bunnenberg, 2005	300	1	32-H <sub>2</sub> O, 12.2 64-H <sub>2</sub> O, 14.6 96-H <sub>2</sub> O, 18.1	17.50 20.50 22.60	$r_{NaO}$ , 2.37 $r_{MgO}$ , 2.03	35 15
Na/Cs Marry y Turq, 2003	298	1	12.0 15.5-15.35			
Na/Cs Malikova <i>et al.</i> , 2004	0-423			50.24 62.81 58.62 79.55		
Na/Mg Na Ping <i>et al.</i> , 2006	300	1	32-H <sub>2</sub> O, 12.69 48-H <sub>2</sub> O, 13.52 64-H <sub>2</sub> O, 15.86 96-H <sub>2</sub> O, 18.39		$r_{MgO}$ , 2.17 $r_{NaO}$ , 2.31	
Na/Cs Liu Tao <i>et al.</i> , 2013			24 64 128		$r_{NaO}$ , 2.34 $r_{CsO}$ , 2.52	
Na/Ca Lihu Zhang <i>et al.</i> , 2014.	298	1	12.2 14.8 16.6		$r_{NaO}$ , 2.35 $r_{CaO}$ , 2.43	

Un estudio de simulación molecular, con respecto a la difusión de Cs<sup>+</sup> en el espacio interlamilar de Mont-Na, mostró que algunos cationes Na<sup>+</sup> fueron reemplazados por Cs<sup>+</sup>, en donde el ion permaneció cercano a la superficie de la arcilla. En cambio, el desarrollo de los cationes Na<sup>+</sup> y el H<sub>2</sub>O estuvo en función de las sustituciones que se presenten en la arcilla. Así, para una arcilla con sustituciones tetraédricas, el comportamiento del Na<sup>+</sup> fue similar al mostrado en las arcillas homioónicas, en donde se posicionó por debajo de dichas sustituciones. Cuando la sustitución fue diferente, los cationes se establecieron en el espacio interlamilar, rodeados por moléculas de H<sub>2</sub>O (Marry y Turq, 2003; Gaultier y Mamy, 1979). Para estudiar las diferencias en una Mont con -Na<sup>+</sup> y -Cs<sup>+</sup>, se realizó la simulación MC con la mezcla de Mont- rica en Na<sup>+</sup>/pobre en Cs<sup>+</sup>, el comportamiento de hinchamiento de Cs<sup>+</sup> mostró una hidratación menor a la de Mont-Na, debido a su energía de hidratación menor. Además, se observó la influencia marcada del Cs<sup>+</sup>, al disminuir el desarrollo del hinchamiento del Na<sup>+</sup>. Mientras que en el caso de la arcilla hidratada, los cationes solvatados se difundieron entre las galerías de la arcilla formando dos- y tres-etapas de hidratación, similares al comportamiento del líquido en el bulto (Tao Yu *et al.*, 2013).

Meleshyn y Bunnenberg (2005), investigaron por simulación MC el patrón de hinchamiento en el sistema Mont-rica en  $\text{Na}^+$ /pobre en  $\text{Mg}^{2+}$ , con el objetivo de investigar las diferencias en los patrones de hinchamiento entre un catión monovalente y uno divalente. Sus resultados comprobaron estas diferencias, en coincidencia con los de los estudios experimentales, en los que se observó que los cationes interlaminares son los responsables principales de las distintas estructuras del agua interlaminar y en el bulto (Sposito y Prost, 1982). Adicionalmente, los estados de hidratación estuvieron influenciados por la superficie del mineral, la geometría y la orientación de las esferas de hidratación de los cationes interlaminares. Las diferencias en el hinchamiento observado por Meleshyn y Bunnenberg (2005) para el sistema Mont-rica en  $\text{Na}^+$ /pobre en  $\text{Mg}^{2+}$ , mostraron un comportamiento similar a la de Mont-Mg, más que a la de Mont-Na. Estos investigadores sugirieron, que ésto se debe a las diferencias en el tamaño y la energía de hidratación de los cationes, los cuales tienen implicaciones fuertes en la estructura del agua interlaminar. Otra diferencia fue la presencia de las esferas de hidratación para uno y otro catión. En el caso del  $\text{Mg}^{2+}$  se observaron sólo dos esferas compactas, en comparación al  $\text{Na}^+$ , con sólo una. Con el aumento del agua interlaminar, el comportamiento mostró un desarrollo similar al agua en el bulto, por lo que sugirieron más estudios para una explicación adecuada. Posteriormente, por dinámica molecular se investigaron las propiedades de difusión, en el mismo sistema (Mont-rica en  $\text{Na}^+$ /pobre en  $\text{Mg}^{2+}$ ) (Na *et al.*, 2006). Estos estudios mostraron, que el hinchamiento fue más grande al de Mont-Na, debido a que el agua interlaminar tuvo una tendencia a aumentar la solvatación de  $\text{Mg}^{2+}$  en comparación con el  $\text{Na}^+$  (Na *et al.*, 2006). Y para cantidades pequeñas de agua, se dio la formación de complejos de esfera interna y externa para  $\text{Mg}^{2+}$ , mientras que para  $\text{Na}^+$ , sólo, de solvatación interna. Se expusieron los modos de difusión distintos, en donde el  $\text{Na}^+$  permaneció cercano a las superficies, mientras que el  $\text{Mg}^{2+}$ , debido a su tamaño y a la facilidad de su hidratación, se localizó en la mitad de la interlámina. Los valores más grandes de difusión para el  $\text{Na}^+$  les mostró, que este catión presenta un intervalo de movimiento mayor, que en el caso del  $\text{Mg}^{2+}$  para los mismos contenidos de agua (Na *et al.*, 2006). Los resultados se explicaron en términos de la solvatación fuerte que presenta el  $\text{Mg}^{2+}$  con las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y las diferentes influencias del  $\text{Mg}^{2+}$  y del  $\text{Na}^+$  en la estructura de la interlámina. Por lo que, propusieron que el intercambio con una cantidad relativa menor de cationes interlaminares, de  $\text{Na}^+$  por  $\text{Mg}^{2+}$  en Mont-Na, durante el estado inicial modifica, sustancialmente, el patrón de hinchamiento y las propiedades de difusión en el espacio interlaminar.

Malikova (*et al.*, 2004) estudiaron, por simulación MC y dinámica molecular, la temperatura de activación para la difusión de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cs}^+$  en Mont. Observaron diferencias marcadas en los modos de difusión de los iones  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Na}^+$ , en donde  $\text{Cs}^+$  exhibió una difusión clara de sitio a sitio entre la coordinación permitida de seis átomos en la interlámina de la arcilla, la cual persistió a temperatura alta, y para el  $\text{Na}^+$  sus sitios preferenciales estuvieron significativamente menos definidos a temperaturas bajas. El desarrollo de la fase del agua, en función de la temperatura, fue similar al comportamiento observado en los sistemas, con los dos iones en los estados de una hidratación. Las moléculas de agua, a diferencia de los cationes, entraron en las cavidades hexagonales de las capas adyacentes, en donde su difusión fue deslocalizada, de forma similar a la del  $\text{Na}^+$ .

### 3.7 Métodos de simulación

La energía potencial de la superficie de un sistema, describe la manera en la cual la energía del sistema cambia con la configuración y juega un papel importante en las técnicas de simulación. La energía estará determinada por la descripción de la interacción entre las partículas individuales (Allen y Tildesley, 1987; Frenkel, 2002).

La simulación molecular a nivel atómico ayuda en la comprensión de las propiedades microscópicas y la estructura de los conjuntos moleculares. La modelación molecular es una herramienta que hace posible comparar las propiedades de un sistema experimental con aquellas calculadas. Éstas, al ser comparadas con los datos experimentales, representarán un método de validación de los modelos utilizados en la simulación (Greenwell *et al.*, 2006).

Los modelos de simulación en base a la mecánica clásica considera a cada átomo como una entidad sencilla y las fuerzas entre ellas son modeladas por funciones de potencial basadas en la física clásica. Para esto, se provee de un conjunto de parámetros útiles para la interacción de las funciones de potencial (en inglés es conocido como *force-field*), los cuales son derivados de datos experimentales y/o cálculos de mecánica cuántica, sobre un conjunto finito de sistemas. Para calcular sus propiedades se usan potenciales inter-atómicos sencillos y se modela el sistema que será representativo de la realidad (Greenwell *et al.*, 2006).

La energía de una configuración de átomos se minimiza con respecto a la geometría (minimización de la energía u optimización geométrica), al variar de forma iterativa los parámetros de unión, de manera sistemática, para seguir la curvatura de un potencial de energía hasta que el

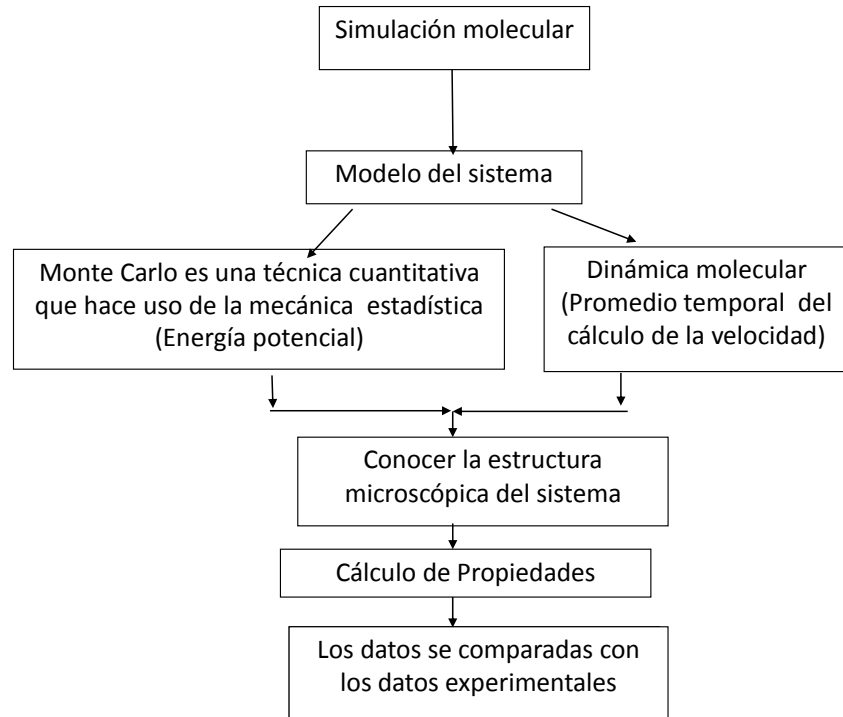
mínimo sea alcanzado. En teoría, éste deberá corresponder con la estructura molecular observada (Greenwell *et al.*, 2006).

Los dos métodos, principales, en el desarrollo de la simulación molecular, para sistemas clásicos de varios cuerpos, son: el de dinámica molecular DM y el de Monte Carlo MC, los cuales se basan en la dinámica clásica y la mecánica estadística, respectivamente (Fig. 3.5) (Allen y Tildesley 1987; Frenkel 2002) y son los más utilizados para el estudio de la expansión en las arcillas minerales (Anderson *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2007; Katti *et al.*, 2015).

En la simulación Monte Carlo se hace uso del método de Monte Carlo en el desarrollo de una simulación molecular, Fig. 3.6, el que incluye la aplicación de un procedimiento elemental. Primero, se genera una configuración de prueba, por medio de la perturbación a una configuración inicial. Después, se calcula la relación de probabilidad para las configuración inicial o de prueba y la original, sobre esta cantidad se toma una decisión de aceptación o rechazo. Si la prueba es aceptada, la configuración nueva se tomará, como el estado siguiente en el cálculo, conocido como la cadena de Márkov, de otra forma la configuración original lo será. Los promedios se realizan con los datos coleccionados sobre las configuraciones generadas y de ahí el cálculo de propiedades para el sistema. En teoría de la probabilidad, la cadena de Márkov es un proceso estocástico discreto, en el que la probabilidad de que ocurra un evento dependerá del evento inmediato anterior. Para un proceso en general, los valores del paso enésimo (N) dependerán, sólo, de los valores del paso inmediato (N-1) y no de los anteriores. La característica en la propiedad de Márkov es esta falta de memoria o de memoria corta (Allen y Tildesley, 1987).

El cálculo de Monte Carlo, en un inicio, se realizaba con las partículas distribuidas en una configuración desordenada dentro de una caja de simulación, se movían para cada etapa de la simulación, generando una cadena de configuraciones de tipo Márkov, con probabilidades de transición adecuadas al sistema deseado (Doucet *et al.*, 2002; Rubinstein y Kroese, 2008). Tras un número determinado de pasos de relajación, el sistema continuaba su trayectoria, para de esta forma medir las propiedades asociadas a las posiciones de las partículas. La simulación se volvía ineficiente para un muestreo infinito de configuraciones disponibles en un material. Por lo que, Metrópolis en 1949, implementó el método Monte Carlo, para minimizar las etapas de cálculo en la obtención del promedio de las propiedades (Allen y Tieldesley, 1987; Knuth, 1997; Greenwell *et al.*, 2006).





**Figura 3.5.** Diagrama esquemático del desarrollo general para la simulación molecular.

El método Metrópolis en una simulación MC, Fig. 3.6, requiere de un algoritmo para generar una configuración nueva al cambiar una configuración previa (vieja), elegida aleatoriamente (azar). La energía total para ese estado se calcula con la suma de todas las interacciones de los pares del sistema. Una configuración nueva se desarrolla al elegir, de forma aleatoria, una molécula, la cual se mueve una cantidad mínima proporcional al tamaño de la molécula. Cualquier perturbación en la configuración dará un cambio en la energía potencial. La energía potencial de este estado se compara con la de la configuración original y, si es menor, el movimiento se aceptará automáticamente. Si la energía es mayor, se aceptará con un factor de probabilidad ponderado de Boltzman:  $\exp^{-\Delta U/kBT}$ . Este procedimiento se repetirá para un número de etapas grande, permitiendo una evolución del conjunto a través del espacio. Al final, las propiedades serán calculadas como el promedio de todas las configuraciones aceptadas (Skipper *et al.*, 1995<sup>b</sup>; Rubinstein y Kroese, 2008; Greenwell *et al.*, 2006).

Las interacciones de cálculo y los recursos de cómputo crecen, al intentar representar la estructura de un material ( $> 10^{23}$  átomos). Una forma de restringir los efectos de un conjunto de partículas grande es el uso de modelos relativamente pequeños (aproximadamente a  $10^5$  átomos) y el aplicar condiciones de frontera periódicas al sistema. Lo anterior consiste en hacer réplicas de

la celda de simulación de forma infinita en el espacio. Durante el transcurso de la simulación, cuando una partícula se mueva, también las imágenes periódicas de estas partículas lo harán en las celdas vecinas. Si alguna partícula abandona la caja que la contiene, entrará en la contigua y de un modo análogo, otra partícula entrará en la caja para restablecer la densidad del sistema. De esta forma se eliminan los efectos de superficie en el sistema de estudio (Delville, 1991; Skipper *et al.*, 1995; Allen y Tildesley, 1987; Frenkel, 2002; Greenwell *et al.*, 2006).

En el cálculo de la energía y las propiedades del sistema, sujeto a las condiciones periódicas de frontera, una parte importante se desarrolla, por medio de las interacciones electrostáticas de largo alcance en sistemas periódicos, calculadas con el método de la suma de Ewald (Skipper *et al.*, 1993, 1995); con la evaluación de la interacción de todos los pares de los átomos a una distancia infinita, lo cual suprime los efectos de frontera, en la caja de simulación. La suma de Ewald se compone de dos partes: una real o suma directa, la cual tiene una distancia de corte (*cut off*) para las interacciones y una suma recíproca, la cual usa transformadas de Fourier para calcular los componentes infinitos y captura las interacciones perdidas por la suma directa. En el cálculo las dos partes deberán converger, razonablemente, rápido (Boek *et al.*, 1995; Bleam, 1993; Allen y Tildesley, 1987; Skipper *et al.*, 1995<sup>a y b</sup>; Chávez – Páez *et al.*, 2001).

Las simulaciones MC de las arcillas, por lo general, se desarrollan manteniendo la estructura rígida y el espaciado interlaminar fijo, lo que permite un cálculo rápido del arreglo de las especies interlaminares (Skipper *et al.*, 1995; Rotenberg *et al.*, 2010).

Los conjuntos estadísticos para investigar la energía potencial de la superficie se desarrolla para las condiciones impuestas, sobre el conjunto de microestados, que se definen colectivamente y entre otras condiciones se mantienen fijas: el número de partículas (la masa)  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura (conjunto canónico o NVT) y el de número de partículas (la masa)  $N$ , la presión  $P$  y la temperatura  $T$  (conjunto isobárico isotérmico o NPT) (Greenwell *et al.*, 2006).

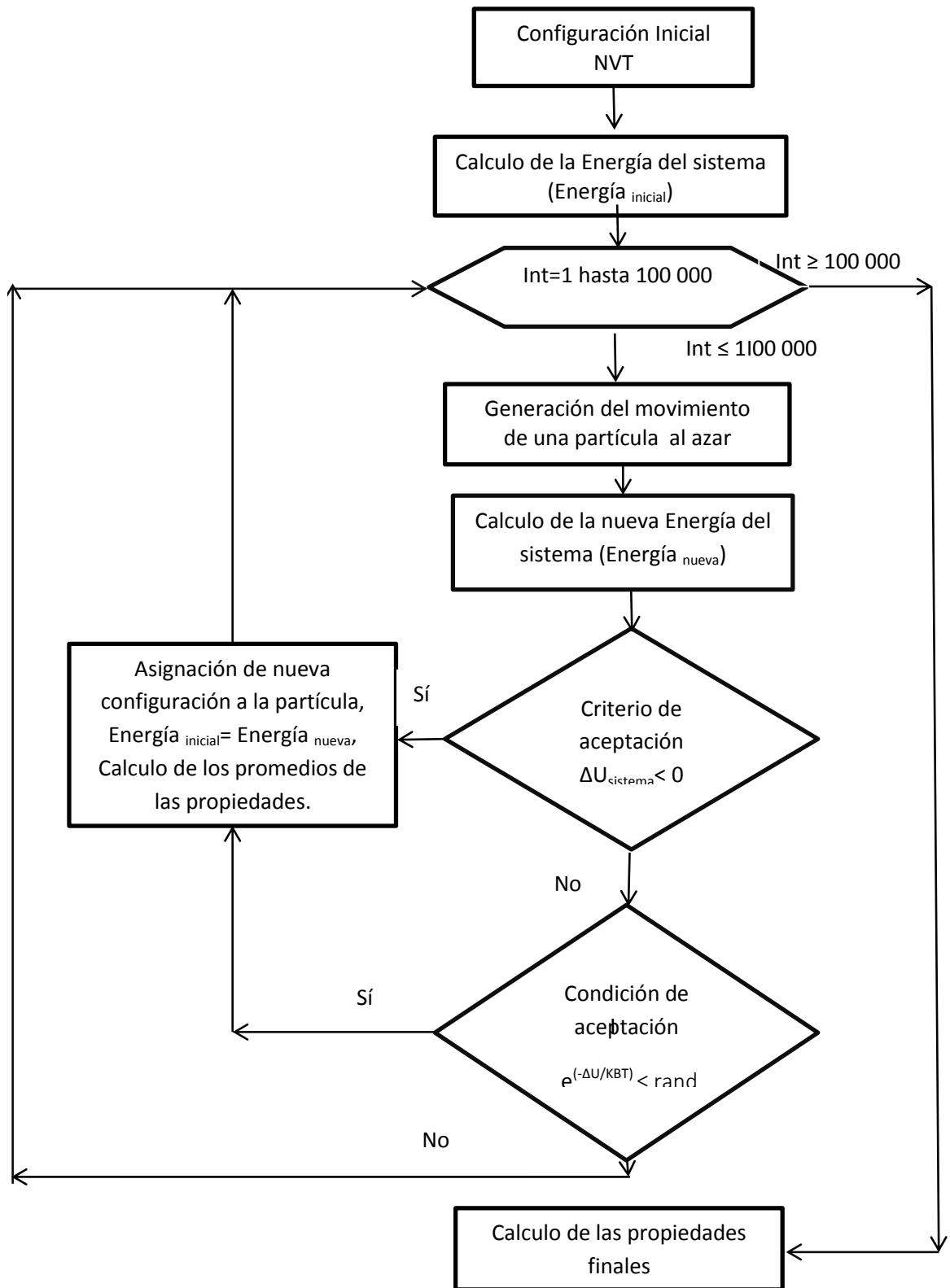


Figura 3.6. Diagrama esquemático del funcionamiento general del método Monte Carlo.

Las simulaciones por cómputo proveen de cantidades grandes de información sobre la estructura electrónica, atómica y molecular (Greenwell *et al.*, 2006). Con el método de simulación MC, se extrae información posterior para calcular la función de distribución radial y el perfil de densidad (Greenwell *et al.*, 2006). La primera muestra el ambiente de coordinación de los átomos, la segunda, la localización promedio del tipo de átomos individuales, que ayudarán a elucidar la estructura de la interlámina en la arcilla. Los datos calculados se comparan, de forma más o menos directa, con las mediciones experimentales (Greenwell *et al.*, 2006; Skipper *et al.*, 1995; Young y Smith, 2000).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Modelo de Simulación

#### 4.1.1 Arcilla usada en la simulación

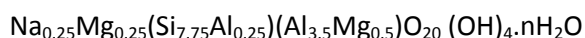
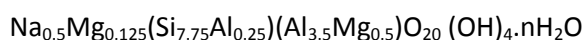
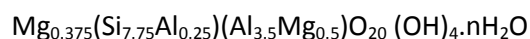
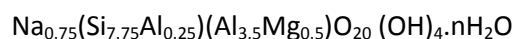
En el desarrollo de la simulación Monte Carlo para la hidratación de montmorillonita saturada con  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y las mezclas de Na/Mg, se considera la montmorillonita tipo Wyoming. La Mont Wyoming es de estructura monoclinica, grupo espacial C2/m y de composición:  $\text{X}_{0.75}(\text{Si}_{7.75}\text{Al}_{0.25})(\text{Al}_{3.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con una carga de 0.75, en donde el 33 % corresponde a la carga de la hoja tetraédrica. La simulación emplea condiciones periódicas para un sistema de dos láminas de arcilla, con dimensiones para cada celda de 21.12 Å x 18.28 Å, en los ejes x y y, respectivamente. Lo que representa un contenido de ocho celdas unitarias, con 640 átomos (Tabla 4.1, Fig.4.1). El espesor inicial de la arcilla perpendicular a una lámina es de 6.56 Å (eje z), con una distancia interlaminar inicial  $d_{001}$  de 12.0 Å (Shahriyari *et al.*, 2013; Tambach *et al.*, 2004; Tertre, *et al.*, 2006).

#### 4.1.2 Celda de Simulación

La simulación de la Mont Wyoming se basa en la celda de la pirofilita, un filosilicato de estructura 2:1, electrostáticamente neutra, sin actividad superficial. La celda de simulación se construye por réplicas de las coordenadas atómicas de la celda unitaria de la pirofilita (Chávez-Páez *et al.*, 2001). La actividad se genera por sustitución isomórfica de cuatro sitios octaédricos de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  y dos sitios tetraédricos del  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ . Las sustituciones tetraédricas se eligen de forma aleatoria, sin

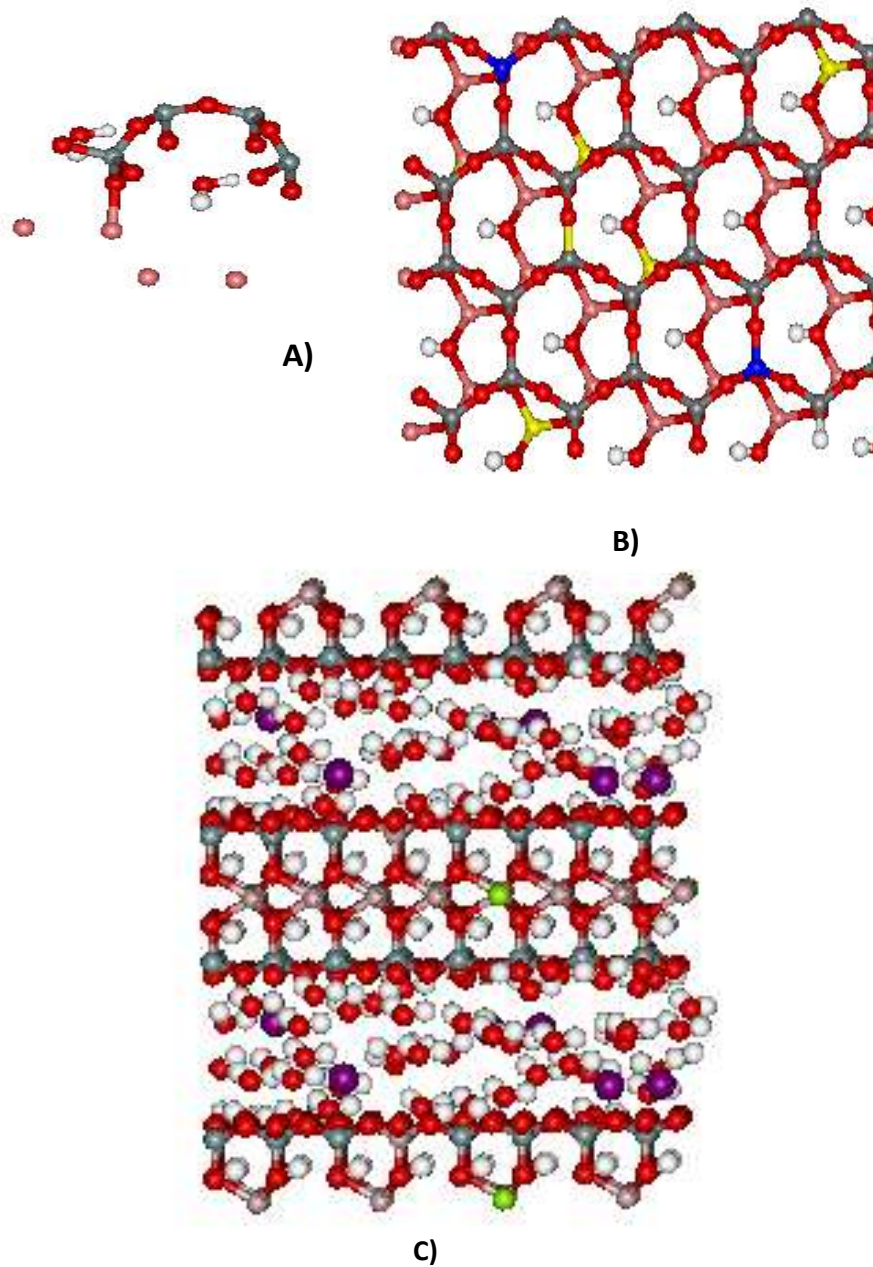
que coincidan con los átomos vecinos, debido a la regla empírica de Lowenstein, en donde se señala que no está permitido enlazar dos tetraedros que tengan un átomo central de aluminio cada uno, por lo que, dos tetraedros de aluminio se unirán a través de un tetraedro intermedio a base de silicio (García-Pérez, 2006). Excepto para los sitios de sustitución, las dos láminas de arcilla son imágenes de espejo. Esto deja una diferencia de carga de 0.75 e, que se compensa con los iones interlaminares, de la forma siguiente: 6 Na<sup>+</sup> en Mont-Na; 3 Mg<sup>2+</sup> en Mont-Mg; 4Na<sup>+</sup> y 1Mg<sup>2+</sup> en Mont-4NaMg, o 2Na<sup>+</sup> y 2Mg<sup>2+</sup> en Mont-2Na2Mg; con un contenido de H<sub>2</sub>O de 48, 64 y 96 moléculas (147, 196 y 294 mg/ g-arcilla). Por lo que, el sistema de simulación considera dos láminas de Mont, formando dos sistemas de poros o canales interlaminares, en donde se ubican los cationes Na<sup>+</sup> y Mg<sup>2+</sup> y el H<sub>2</sub>O (Fig. 4.1). En la modelación del sistema macroscópico se utilizan condiciones periódicas a la frontera en tres dimensiones.

Las composiciones de las montmorillonitas corresponden a las fórmulas:



#### 4.1.3 Representación del agua, los cationes y arcilla

La molécula de agua se considera según el modelo de Matsuoka, Clementi y Yoshimire, MCY (Matsuoka *et al.*, 1976). Este modelo fue validado con cálculos cuánticos de la energía potencial (*ab initio*), de varias configuraciones de los dímeros del agua (Matsuoka *et al.*, 1976). Es adecuado para simular la estructura del agua perturbada en ambientes limitados geoméricamente, como lo es, el espacio interlaminar de la arcilla, para dar la aproximación de una estructura rígida. El modelo MCY, por medio de la simulación molecular MC, cumple los criterios prácticos de simplicidad matemática, rapidez en la evaluación numérica y precisión en la representación de la estructura del agua, lo que ha permitido el cálculo de: el espaciado interlaminar; la función de la distribución y la energía potencial en los sistemas de montmorillonitas hidratadas con buena precisión (Zhang *et al.*, 2014; Skipper *et al.*, 1995<sup>a, b</sup>; Greathouse *et al.*, 1998).



**Figura 4.1.** Construcción del sistema Mont-Na con 48 moléculas de  $H_2O$ : A) unidad de repetición; B) proyección desde los ejes X-Y de la celda desarrollada, con la sustituciones en amarillo y en azul, en la láminas T y O, respectivamente; C) celda de simulación inicial (los oxígenos se representan con las esferas rojas, los silicios en gris, los aluminios en rosa, los hidrógenos en blanco, los sodios en morado y los magnesios en sustitución octaédrica en la lámina, en verde).

El modelo del potencial agua-arcilla considera a la hoja de la arcilla como un conjunto discreto de moléculas de agua, en donde los átomos de oxígeno se sitúan en los sitios del oxígeno en la hoja y los hidrógenos dirigidos, directamente, hacia los sitios del silicio (Skipper *et al.*, 1989,

1991<sup>b</sup>). Ésto, en base a la suposición de que un átomo de oxígeno unido a uno de silicio, en la capa de SiO<sub>2</sub>, tiene un ambiente electrónico similar al oxígeno unido al hidrógeno en el agua, debido a la aproximación de las electronegatividades de Pauling (silicio y el hidrógeno, 1.8 e<sup>-</sup> y 2.1 e<sup>-</sup>, respectivamente). El grupo hidroxilo está representado, por la mitad de una molécula de agua, sin tomar en cuenta cuando se tiene magnesio octaédrico (Skipper *et al.*, 1989, 1991<sup>b</sup>). Los oxígenos basales tienen una carga de -0.8 e<sup>-</sup>, valor obtenido de las estimaciones semi-empíricas de la carga atómica (Hass *et al.*, 1981; Delville 1992; Skipper *et al.*, 1989, 1991<sup>b</sup>) y es adoptado para las simulaciones MC en el sistema arcilla-agua. La hoja O tiene iones Al<sup>+3</sup>, que serán sustituidos parcialmente por el Mg<sup>+2</sup>, reduciendo la carga. A los átomos de oxígeno apicales de los tetraedros de SiO<sub>4</sub> o AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, se les asigna una carga de -1 e<sup>-</sup> y a los oxígenos de los iones oxhidrilo de -1.7175 e<sup>-</sup>. En la hoja T al silicio se le asigna una carga de 1.2 e<sup>-</sup>, obtenida de la electro-neutralidad en la capa y cuando se sustituye por aluminio de 0.2 e<sup>-</sup>, Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Coordenadas atómicas (x, y, z), cargas y números atómicos de la celda unitaria de la pirofilita (Skipper *et al.*, 1995; Chávez-Páez *et al.*, 2001).

No.	Elemento	x Å	y Å	z Å	Carga (e)	No. Atómico
1	Al	4.4	1.52	0	3	13
2	Al	4.4	-1.52	0	3	13
3	Si	0	3.03	2.73	1.2	14
4	Si	0	6.09	2.73	1.2	14
5	Si	2.64	1.52	2.73	1.2	14
6	Si	2.64	7.62	2.73	1.2	14
7	Ob	2.64	0	3.28	-0.8	8
8	Ob	1.32	2.28	3.28	-0.8	8
9	Ob	3.96	2.28	3.28	-0.8	8
10	Ob	0	4.57	3.28	-0.8	8
11	Ob	3.96	6.85	3.28	-0.8	8
12	Ob	1.32	6.85	3.28	-0.8	8
13	Oa	2.64	1.52	1.06	-1	8
14	Oa	0	3.05	1.06	-1	8
15	Oa	0	0	1.06	-1.7175	8
16	Oa	2.64	4.57	1.06	-1.7175	8
17	Oa	0	6.09	1.06	-1	8
18	Oa	2.64	7.62	1.06	-1	8
19	H	0.8818	0	1.434	0.7175	1
20	H	3.5215	4.57	1.434	0.7175	1

Ob, oxígenos basales y Oa, oxígenos apicales.

Para el agua interlaminar, los átomos de oxígeno tiene una carga de (0.0 e<sup>-</sup>), enlazan a dos átomos de hidrógeno (0.7175 e<sup>-</sup>) y el dipolo tendrá un valor de -1.435 e<sup>-</sup> (Skipper *et al.*, 1989, 1991<sup>b</sup>). Las interacciones agua-agua, por lo tanto, son reducidas a la suma de cuatro sitios de interacción, para la utilización del potencial MCY (Matsuoka *et al.*, 1976). Este modelo fue utilizado, con éxito, en el estudio de agua líquida (Skipper *et al.*, 1989, 1991<sup>b</sup>; Wojcik, 1985).

**Tabla 4.2.** Cargas y coordenadas de los sitios de interacción para el modelo del H<sub>2</sub>O (Matsuoka *et al.*, 1976; Skipper *et al.*, 1995).

Especie	Carga (e <sup>-</sup> )	x (Å)	y (Å)	z (Å)
O	0	0	0	0
H	0.717484	0.757	0	-0.5859
H	0.717484	-0.757	0	-0.5859
Sitio de carga	-1.434968	0	0	-0.2677

El cálculo del número de moléculas de H<sub>2</sub>O, contenidas en la caja de simulación, se realizó con la relación de Newman (1987):

$$\text{número de moléculas de H}_2\text{O} = \frac{(\text{mg}_{\text{agua}})(M_{\text{arcilla/caja}})}{(M_{\text{agua}})(1000)} \quad 1)$$

donde, mg es la masa de agua adsorbida por la arcilla según los valores estequiométricos experimentales de 147, 196 y 294 mg de H<sub>2</sub>O por g de arcilla, relacionados a la formación de una, dos- y tres- etapas de hidratación (48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, respectivamente), M<sub>arcilla</sub> es el peso molecular de la Mont (de cálculos estequiométricos considerando los átomos en la caja de simulación) y M<sub>agua</sub> es el peso molecular del agua. Así, el número de moléculas de agua adsorbidas en el espacio interlaminar corresponde a diferentes estados de hidratación (Newman, 1987).

La ubicación de los cationes adsorbidos, Na<sup>+</sup> para Mont-Na y Mg<sup>2+</sup> para Mont-Mg y las mezclas de Na/Mg para Mont-Na/Mg, se hizo de forma aleatoria en el espacio interlaminar. Su configuración inicial muestra solvatación nula, valor de carga y tamaño de acuerdo al catión considerado. El número de los cationes está en relación directa con la fórmula de la Mont para la simulación empleada. De esta forma, en la simulación las láminas de la Mont se mantienen rígidas, con las moléculas de agua y los cationes en movimiento.



## 4.2. Cálculo de la energía

El cálculo de las interacciones entre las moléculas es el corazón de una simulación atomística, en la predicción de las propiedades y estructura en los sistemas de arcillas hidratadas; depende del potencial interatómico usado en la simulación. En el trabajo presente, se utiliza el modelo MCY, éste contiene dos términos, el primero representa las contribuciones coulombicas, mientras que el segundo las atracciones van der Waals. Con la función potencial MCY se evalúa la energía de la interacción de todos los pares moleculares posibles, mediante el empleo de seis: arcilla-arcilla, arcilla-agua, arcilla-catión, agua-agua, agua-catión y catión-catión (Tabla 4.3, Skipper *et al.*, 1995). Con estas consideraciones la energía potencial entre cualquier par de especies  $i$  y  $j$  es:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_j \left( \frac{q_j q_i}{r_{ij}} - A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} + C_{ij} e^{-D_{ij} r_{ij}} \right) \quad 2)$$

En donde los índices  $i$  y  $j$  se relacionan a cuatro sitios sobre cada molécula del  $H_2O$ ;  $q_i$  es la carga efectiva sobre un sitio  $i$ ,  $r_{ij}$  es la separación intermolecular. Y los parámetros A, B, C y D son los sitios específicos, los que ajustan en función de las interacciones entre los sitios pertenecientes a las especies diferentes (Tabla 4.3.).

Los parámetros de interacción de la función potencial MCY, para la solvatación acuosa de sodio considera el modelo *ab initio* de Bounds (1985) y para el magnesio los de Skipper (*et al.*, 1991) (Tabla 4.3).

En las simulación MC, la representación de la contribución para las interacciones, entre los cationes-cationes:  $Na^+ - Na^+$ ,  $Mg^{2+} - Mg^{2+}$ ,  $Na^+ - Mg^{2+}$  y las, de la arcilla-arcilla, se considera de tipo electrostático, por la ventaja de su uso con las condiciones periódicas y la técnica de la suma de Edwald. Lo cual ha dado una buena correlación para los sistemas talco-agua y Na-agua-esmectitas dioctaédrica y trioctaédrica, entre sus datos experimentales y las predicciones basadas en este modelo (Skipper *et al.*, 1989, 1991<sup>b</sup>, 1993).

**Tabla 4.3.** Parámetros para el potencial MCY, el modelo arcilla-H<sub>2</sub>O-catión (Bounds, 1985; Skipper *et al.*, 1995).

Sitio	A (kcal/mol)	B (Å <sup>-1</sup> )	C (kcal/mol)	D (Å <sup>-1</sup> )
<b>Agua – Agua</b>				
H-H	0.0	1.0	666.33	2.760
H-O	273.59	2.233	1455.4	2.961
O-O	0.0	1.0	1088213.	5.1520
<b>Agua – Arcilla</b>				
O-Si	1345.8	2.2671	13061.	3.2037
O-Al	1345.8	2.2671	13061.	3.2037
H-Si	2.137	1.22	577.23	2.15646
H-Al	2.137	1.22	577.23	2.15646
<b>Agua – Catión</b>				
O-Mg	6801.5	2.1037	11767.2	2.393
O-Na	25.948	0.7746	61888	4.0849
H-Mg	0.0	1.0	742.0	1.681
H-Na	884.23	1.9349	2051.9	2.360
<b>Catión – Arcilla</b>				
Si-Mg	186446.	4.827	6938.73	2.009
Al-Mg	186446.	4.827	6938.73	2.009
Si-Na	1505.4	1.8652	2164.54	2.1209
Al-Na	1505.4	1.8652	2164.54	2.1209

$\Delta U$  es conocido como una aproximación de pares aditivos, establece el comportamiento de la energía en función de la distancia entre un par de partículas,  $r$ . El cálculo deberá incluir las interacciones entre una molécula  $i$  en la caja de simulación y todas las interacciones entre ella y sus imágenes  $i_A, i_B, \dots$ , situadas en las cajas contiguas. Lo que dará un número infinito de términos y desde el punto de vista práctico, su cálculo resultaría infinito. Una aproximación para esta situación es introducir la convención de imagen mínima. Las interacciones de los pares aditivos involucra el término ( $\frac{1}{2}N(N-1)$ ), lo que significa que se toman en cuenta la mitad del producto de las interacciones de las partículas totales,  $N$ , con respecto al resto de las partículas sin tomar en cuenta a la considerada,  $N-1$ . Este criterio de imagen mínima se aplica para las fuerzas de corto alcance de van der Waals, al que se le aplica un corte esférico con un radio de corte,  $r_c$ , su dimensión será la mitad más pequeña de la caja de simulación,  $\frac{1}{2} L$ , lo que significa que al potencial del par  $U(r)$  se le asignará el valor de cero para cuando la distancia  $r \geq r_c$ . Las moléculas que se encuentren a mayor distancia de este corte no contribuirán.

$$U_{\text{total}} = U_c + U_{\text{LRC}} = U_c + 2\pi N \int_{r_c}^{\infty} r^2 U(r) dr \quad 3)$$

donde:

$U_{total}$  = energía total

$U_c$  = energía hasta el radio de corte

$U_{LRC}$  = energía después del radio de corte

El criterio de corte de imagen mínima causa dificultades a las interacciones de Coulomb en las distribuciones iónicas. Para tratar de forma adecuada, las interacciones de largo alcance se calculan con la suma de Ewald, en combinación con las condiciones periódicas límite (Boek, 1995; Skipper *et al.*, 1995; Bleam, 1993; Allen y Tildesley, 1987). Esta suma introduce una función convergente y la separa en la suma en dos componentes. En el cálculo del potencial electrostático, debido a las series que convergen lentamente, en el cálculo del potencial electrostático, se incluyen a las imágenes de partícula, tanto dentro, como fuera de la caja de simulación. La energía de Coulomb total del sistema, incluye la interacción con las imágenes de las partículas, con  $r_{i,j_n} = |\mathbf{r}_{j_n} - \mathbf{r}_i|$ , en donde  $r_{i,j_n}$  es la distancia entre una partícula  $i$  desde la celda original, a una partícula  $j_n$ , y está dada por:

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_n \frac{z_i z_j}{r_{i,j_n}} \quad 4)$$

Las series de convergencia lenta son reemplazadas por dos series que lo hacen rápidamente, las que estarán dispuestas en el espacio real y la otra en el espacio recíproco, para un total de tres contribuciones a la energía coulombica, de la forma siguiente:

$$U(r) = U^r + U^q + U^c \quad 5)$$

En el espacio real:

$$U^r = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_n q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{i,j_n})}{r_{i,j_n}} \quad 6)$$

Para el espacio recíproco:

$$U^q = \frac{2\pi}{L^3} \sum_{i,j} q_i q_j \sum_q A(q) \cos(qr_{ij}) \quad 7)$$

Y, un término constante:

$$U^c = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i,j}^N q_i^2 \quad 8)$$

En donde la función de error complementaria es:

$$\operatorname{erfc}(x) = \left( \frac{2}{\pi^{1/2}} \right) \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad 9)$$

el factor  $A(q)$  es:

$$A(q) = -\frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\alpha^2}\right) \quad 10)$$

en donde  $\alpha$  es el parámetro de convergencia de Ewald, con un valor de  $\alpha = 5/L$  y  $q$  es el vector espacial recíproco.

La técnica de Ewald elimina la discontinuidad presentada por el corte de fuerzas de largo alcance. De esta forma el cálculo de las interacciones electrostáticas comprenderá una suma en el espacio real, una suma de auto-término y una suma en el espacio recíproco.

#### 4.3 Bases Teóricas de la técnica utilizada en la simulación del sistema MC

La simulación MC se desarrolló en el conjunto NVT a: masa, volumen y temperatura constantes. Esta simulación de sistemas macroscópicos genera configuraciones representativas promedios de sistemas atómicos y moleculares, a través de movimientos al azar. Se calculan promedios de la energía potencial y la presión de equilibrio, los perfiles de densidad interlaminar y las funciones de distribución radial para los sistemas: Mont-Na-agua, Mont-Mg-agua y Mont-Na/Mg-agua.

La metodología MC utiliza la probabilidad estadística para encontrar las posibles configuraciones del sistema y la transición entre los diferentes estados que se alcanzan al generar aleatoriamente un arreglo molecular y evaluar, bajo un criterio de aceptación, el cambio de energía y otras propiedades. La comparación se hace contra un número aleatorio para, entonces aceptar o rechazar el intento de configuración. El conjunto promedio, de la propiedad estimada  $A$ , se determina al integrar las posibles configuraciones del sistema con un número  $t$  de intentos.

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} A(\tau) \exp\left(-U(\tau) \frac{1}{k_{\phi} T}\right)}{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \exp\left(-U(\tau) \frac{1}{k_{\phi} T}\right)} \quad 11)$$

donde,  $K_{\beta}$  es la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura y  $U$  la energía del sistema.

Las configuraciones se obtienen por medio del desplazamiento, el que involucra la probabilidad de transición de acuerdo al valor de la energía asociada al arreglo y se compara con la energía del estado anterior.

$$\Delta U = \left( \sum_{j=1}^N \text{MCY}(\mathbf{r}_{ij}^n) - \sum_{j=1}^N \text{MCY}(\mathbf{r}_{ij}^m) \right) \quad 12)$$

Donde:  $\text{MCY}(\mathbf{r}_{ij}^n)$  y  $\text{MCY}(\mathbf{r}_{ij}^m)$  son las energías par de interacción de las especies desde el estado  $m$  al  $n$  evaluadas, con la función potencial de MCY (Matsuoka *et al.*, 1976). Si el intento en el cambio es rechazado, entonces el estado anterior se registra, como un estado nuevo. No todos los estados tienen una contribución significativa a las propiedades configuracionales del sistema, por ello es necesario el muestreo, con exactitud, de los estados que presentan contribuciones representativas, de aquí, se deriva la característica de la técnica MC, con el uso de la cadena de Márkov. De tal manera que, sólo, los movimientos que producen energías mínimas son almacenados mediante las coordenadas que les dan origen y los movimientos subsecuentes son comparados para admitir o desistirse del evento producido. Así, la energía del movimiento de las especies, son aceptadas o rechazadas bajo el criterio de la energía mínima obtenida y, con una probabilidad de aceptación utilizando el principio de Boltzman.

Si  $\Delta U_m \leq 0$  la configuración se acepta y si  $\Delta U_m \geq 0$ , entonces el movimiento se acepta con una probabilidad de  $\frac{P_n}{P_m} = \exp\left(-\frac{1}{k_{\phi} T} \Delta U_{nm}\right)$ , para admitirlo se genera un número aleatorio

entre (0,1). Este número se compara con  $\exp\left(-\frac{1}{k_{\phi} T} \Delta U_{nm}\right)$ , si es menor que

$\exp\left(-\frac{1}{k_{\phi} T} \Delta U_{nm}\right)$  el movimiento se acepta y si se rechaza, la configuración anterior se

contabiliza como un estado nuevo en la cadena. Este muestreo de experimentos, involucra la generación de números aleatorios, seguido por un número limitado de operaciones aritméticas y lógicas, que son a menudo las mismas a cada paso.

El objetivo de MC es generar una trayectoria en la fase espacial de prueba del conjunto estadístico escogido.

#### 4.4 Aplicación de la técnica MC al sistema y cálculo de las propiedades

La obtención de propiedades, por medio de la simulación MC aplicada al conjunto NVT, se realizó sobre las configuraciones del sistema  $(x, y, z)$ , por medio del cálculo del promedio de las variables  $[P, W, U, (x, y, z)]$ , por métodos estadísticos. Los movimientos que producen energías mínimas se colectan y almacenan, con las coordenadas que le dan origen y los movimientos subsecuentes son comparados para admitir o rechazar el evento producido. La convergencia o equilibrio de la simulación es monitoreada, examinando la estabilidad de las propiedades calculadas, como es la energía entre las especies consideradas, así como la presión ejercida en el espacio interlaminar.

Las simulaciones se efectuaron a temperatura ambiente de 300 K, presiones de 225, 300 y 340 bar, para 640 partículas, correspondientes a la Mont, seis cationes monovalentes  $\text{Na}^+$ , o tres divalentes  $\text{Mg}^{2+}$  o/y la mezcla de los mismos, con la cantidad de 48, 64, 96 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , formando el sistema Mont-agua-cationes. Para el cálculo de las propiedades se consideraron las interacciones Mont-agua, agua-agua, cation-agua, cation-cation, Mont-cation, Mont-Mont. La distancia para el desplazamiento de las moléculas de agua y los cationes se escoge, de tal manera que se produzca una adaptación del 50 %.

La energía inicial es evaluada con la posición de los átomos de Mont, las moléculas de agua y los cationes, con el potencial MCY, para interacciones pares, con un radio de corte,  $r_c$ , correspondiente a la mitad de la dimensión más pequeña de la caja de simulación. En estos cálculos se incluyen las correcciones de largo alcance con la expresión:

$$U(\mathbf{r})_{\text{LRC}} = 2\pi\pi N \int_{r_c}^{\alpha} r^2 \left[ -A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) + C_{ij} \exp(-D_{ij} r_{ij}) \right] dr \quad 13)$$

donde,  $2\pi$  corresponde al corte esférico, N al número de moléculas,  $\rho$  es la densidad del sistema. La expresión, de las fuerzas atractivas y repulsivas de la simulación MCY, se describe entre los paréntesis cuadrados.

La presión dentro del espacio interlaminar de Mont se evaluó con la función de la presión instantánea (programas F.11 y F.12 de Allen y Tildesley, 1987), con la ecuación siguiente:

$$P = \rho k_B T + \frac{W}{V} \quad 14)$$

Donde,  $\rho$  es la densidad molar,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $W$  es la función del virial total y  $V$  es el volumen del sistema.

La función viral total se evaluó con:

$$\begin{aligned} W &= -\frac{1}{3} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \nabla_{r_{ij}} U(r_{ij}) \\ &= -\frac{1}{3} \sum_i \sum_{j>i} w(r_{ij}) \end{aligned} \quad 15)$$

En donde  $r_{ij}$  representa la separación intermolecular; los índices  $i$  y  $j$  se refieren a los cuatro sitios de cada molécula de  $H_2O$ ; el  $\nabla_{r_{ij}}$  es el gradiente con respecto a la posición molecular;  $U(r_{ij})$  es el potencial del par  $ij$ , y  $w(r_{ij})$  es la función viral intermolecular, representada por:

$$W(r) \text{ es } w(r_{ij}) = r_{ij} \frac{dU(r_{ij})}{dr} \quad 16)$$

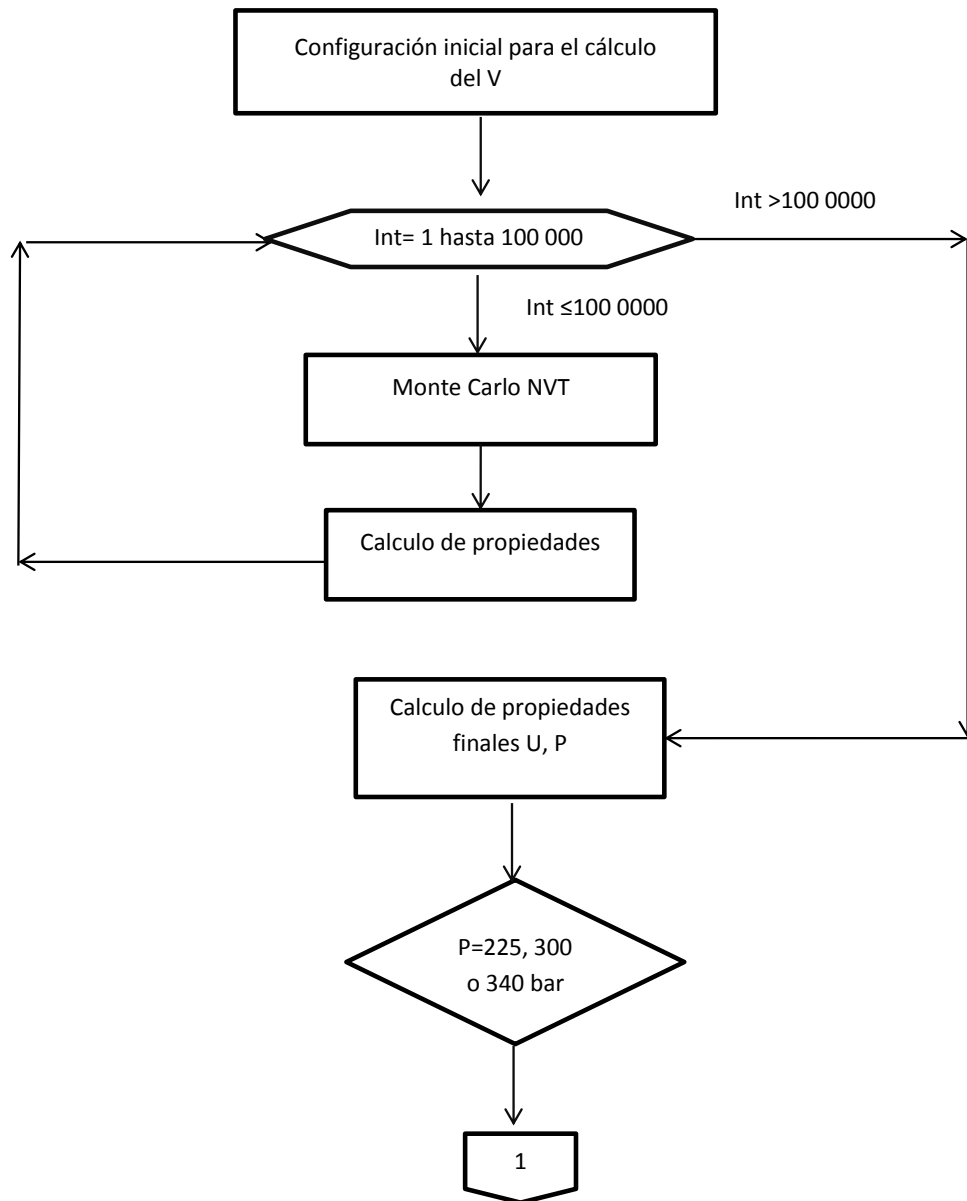
La ecuación para el cálculo del virial considerando la función MCY es:

$$W(r) = \frac{1}{3} \left( \left( \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) r_{ij} (B_{ij} A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - D_{ij} C_{ij} \exp(-D_{ij} r_{ij})) \right) \quad 17)$$

#### 4.5 Cálculo del volumen de la celda de simulación

En el desarrollo de la simulación MC, con el fin de mantener el volumen constante y variar la presión, se propone un volumen inicial en función del valor el eje-z de la celda, para calcular el potencial total en el espacio interlaminar de la caja de simulación para cada valor de presión (225, 300 y 340 bar) y la cantidad de agua asignada (48, 64 y 96 moléculas/g-arcilla), Fig. 4. 2. A continuación, se calcula la presión por medio de la ecuación del virial (ec. 15,16 y 17). Los valores de las presiones se analizan y procesan, se ajusta el valor del eje-z y el volumen de la caja, para tener la presión deseada (225, 300 o 340 bar). De tal forma, que valor el eje-z y el volumen

calculado estén en función de la presión asignada y de la configuración dentro del espacio interlaminar. A continuación, se acomodan las partículas en el espacio interlaminar; se obtiene el promedio de la energía y se calcula la presión del sistema cada 100 000 intentos. De esta forma, si la presión inicial es igual a la calculada se acepta, junto con la configuración (x, y, z) y el volumen, V, con los cuales se alimenta, inicialmente, la simulación Monte Carlo en el conjunto NVT, Fig. 4. 2.



**Figura 4. 2.** Diagrama esquemático del cálculo del volumen del sistema en función de la presión.



#### 4.6 Cálculo de la simulación

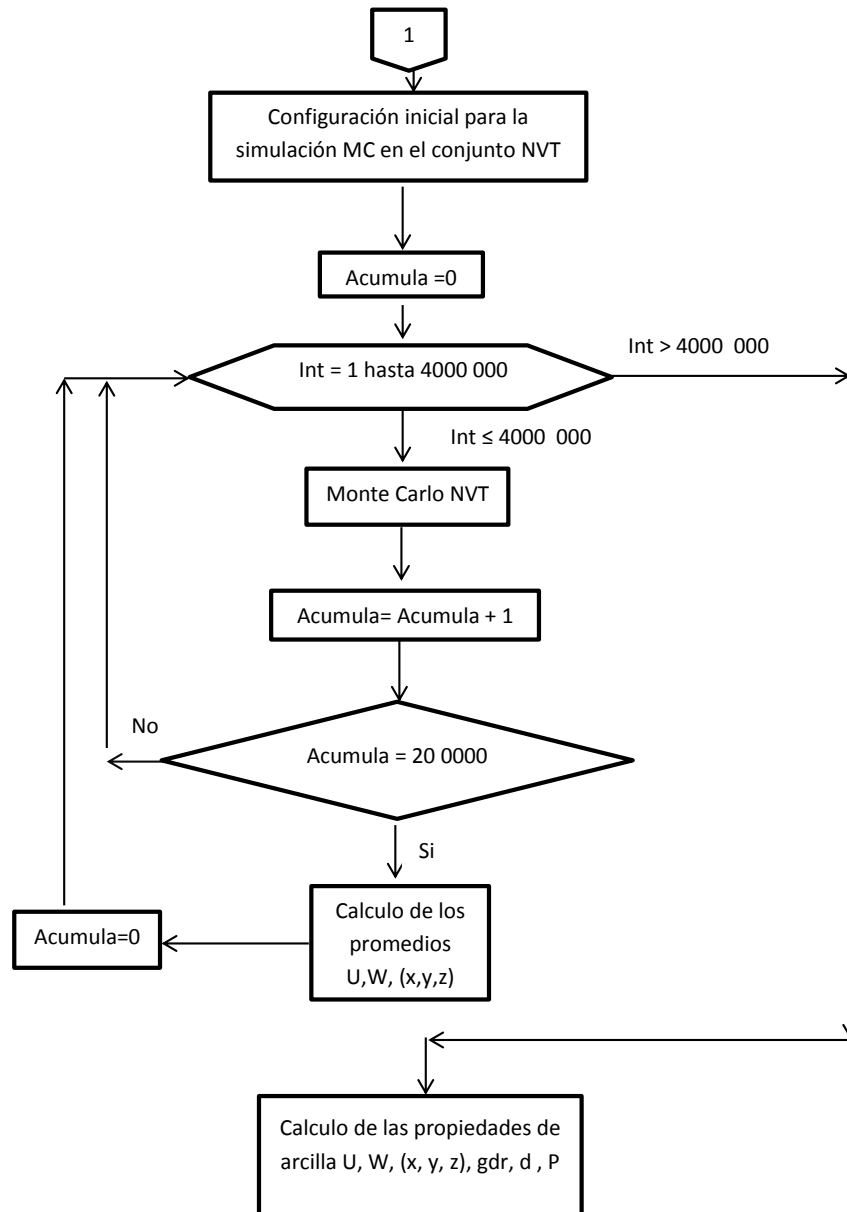
La simulación Monte Carlo en el conjunto NVT (Fig. 4.3) se desarrolla una vez establecido el valor del eje-z, con el cálculo del volumen de la celda de simulación para cada sistema: Mont-Na, Mont-Mg, Mont-4NaMg y Mont2Na2Mg; el valor de presión (225, 300 y 340 bar) y el contenido de agua (48, 64 y 96 moléculas/g-arcilla).

La simulación se calculó con 100 000 pasos MC para cada presión y volumen, con un desarrollo total de 4 000 000 pasos para cada sistema. Los datos se colectaron cada 20 000 pasos, con ellos se calcularon los promedios y se construyeron las interacciones del espacio interlaminar. El lenguaje de programación utilizado fue Fortran 77, con base en los programas de Allen y Tildesley, (1987), (Fig. 4.3).

### 5 RESULTADOS

En este estudio, la simulación Monte Carlo se realizó, en el conjunto NVT para los sistemas Mont-Na, Mont-Mg, Mont-4NaMg y Mont-2Na2Mg, con una variación de presión (225, 300 y 340 bar) y contenidos de agua diferentes de 147, 200 y 300 mg /g-arcilla (48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O). Se realizaron 36 simulaciones en total, 9 para cada sistema. Los pasos seguidos en el algoritmo MC, (Fortran 77), fueron: a) la generación de las posiciones atómicas para la estructura de la Mont; b) la elección del movimiento aleatorio para los cationes y las moléculas de H<sub>2</sub>O; c) el cálculo de la energía del sistema para la configuración nueva; d) la decisión de aceptación de la configuración nueva al comparar las energías; e) el almacenamiento de la configuración nueva; f) el cálculo continuo hasta alcanzar la energía mínima ; g) el cálculo del volumen de la caja de simulación para cada presión y cantidad de agua asignada; h) el cálculo del promedio de las propiedades en función de la repetición del cálculo y el almacenamiento de datos.

Los resultados de los cálculos, de la interacción arcilla-cationes-agua en el espacio interlaminar, se obtienen del promedio termodinámico de la energía potencial total y las posiciones de los átomos (Skipper *et al.*, 1991).



**Figura 4. 3.** Diagrama esquemático de la simulación.

Esta información se analiza, por medio de:

- a) la función de distribución radial,  $g_{dr}$ , catión-moléculas de  $H_2O$ , para proporcionar la distancia (M-O), el número y la posición de las esferas de hidratación,
- b) la construcción de los perfiles de densidad, que muestren la distribución de los cationes y las moléculas de  $H_2O$ , dentro del espacio interlaminar y el número de etapas de hidratación.

La finalidad de la simulación MC es la descripción del comportamiento de los cationes sodio, magnesio y sus mezclas dentro de las superficies sólidas del siloxano, las etapas de hidratación, la presión y la energía, según el número de H<sub>2</sub>O adicionada. Los resultados obtenidos, se comparan con los de trabajos similares.

La aportación de este trabajo es proporcionar información para que se establezcan los mecanismos necesarios, en montmorillonitas homoiónicas y heteroiónicas, como es el caso presente de los cationes sodio, magnesio y sus mezclas, para contribuir a elaborar el modelo teórico - experimental en el control de pozos de perforación ubicados en la Cuenca del Sureste de México.

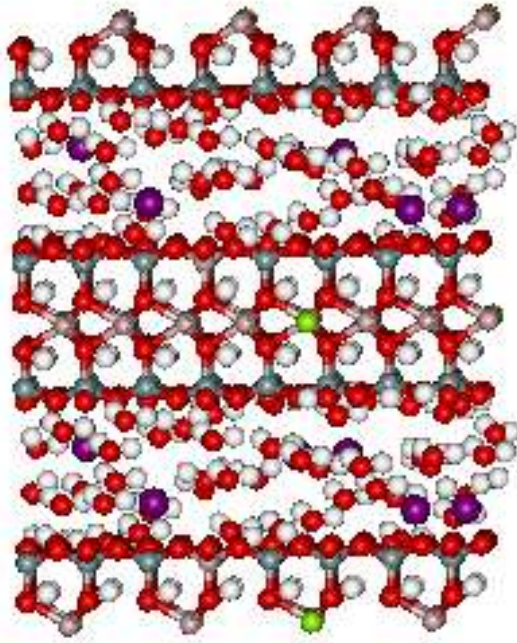
El comportamiento y distribución de los cationes y las moléculas de agua, se describe para cada sistema a continuación.

## **5.1 Sistema Mont-Na**

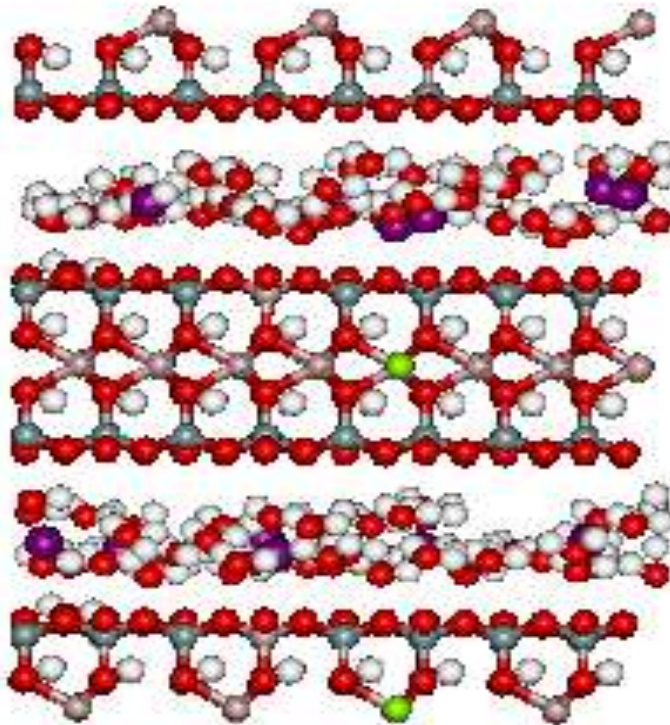
### **5.1.1 Perfiles de densidad**

En el sistema Mont-Na, la distribución inicial de los cationes Na<sup>+</sup> y las moléculas de H<sub>2</sub>O, se ha realizado de forma aleatoria, dentro de la estructura rígida de la arcilla. La distribución del agua se da en todo el volumen del espacio interlaminar (Imagen inicial 5.1). Las sustituciones consideradas en las láminas *T* y *O* están ubicadas en la estructura de la Mont.

En el sistema Mont-Na, los resultados al final de la simulación, con la adsorción de 48 moléculas de H<sub>2</sub>O a 225 bar, exhibe una estructura diferente de la inicial, con el desarrollo de dos etapas de hidratación, localizadas en el plano medio del espacio interlaminar (Imagen 5.2).



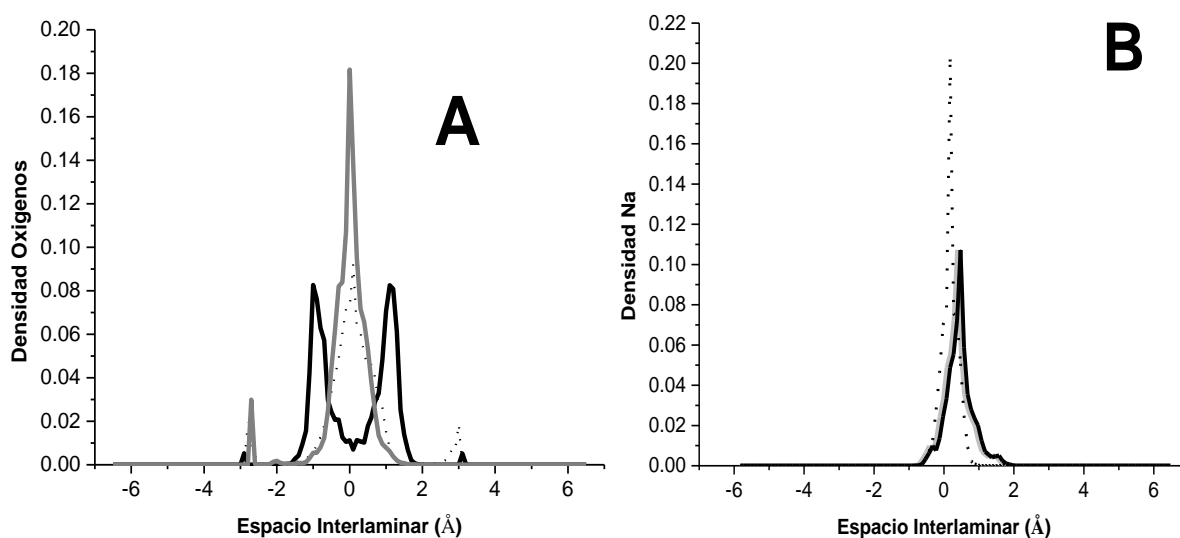
**Imagen 5.1.** Representación inicial de la celda o caja de simulación para Mont-Na con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O (los oxígenos en color rojo; el silicio en la lámina *T* en gris; el aluminio tanto en la lámina *O* y en la sustitución en la *T*, en rosa; los hidrógenos en color blanco; el Mg<sup>2+</sup> en sustitución por el Al<sup>3+</sup> en la lámina *O*, en verde y los Na<sup>+</sup> en morado).



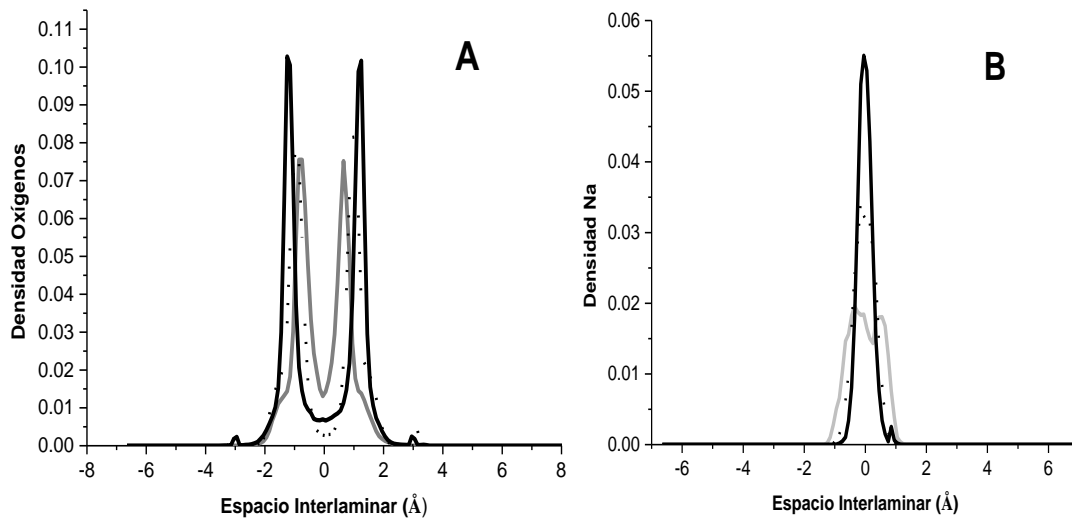
**Imagen 5.2.** Instantánea de la configuración de equilibrio para el sistema Mont-Na con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O (la representación de los átomos es idéntica a la imagen 5.1).

El perfil de densidad refleja las etapas de hidratación, su distribución se muestra a través de dos máximos simétricos cada uno al lado del plano medio del espacio interlaminar. Con una cantidad mínima de H<sub>2</sub>O, que ha migrado a la superficie de la arcilla y se muestra en forma de dos pequeños hombros hacia los extremos a partir del plano medio (Fig. 5.1 A). La Mont-Na, con el aumento de la presión a 300 y 340 bar, sufre una contracción y la modificación consiguiente de su espacio interlaminar,  $d_{001}$  de 13.05 Å a 12.03 Å, (Tabla 5.1). Y el perfil de densidad, Fig. 5.1 A, desarrolla un máximo localizado a lo largo del plano medio del eje z, relacionado a la formación de una etapa de hidratación; con una cantidad pequeña de moléculas de H<sub>2</sub>O cercanas a la superficie de la arcilla. Así, en la Mont-Na a 225, 300 y 340 bar, los iones Na<sup>+</sup> se sitúan a la mitad del espacio interlaminar, rodeados por las moléculas de H<sub>2</sub>O (Fig. 5.1 A y 5.1 B).

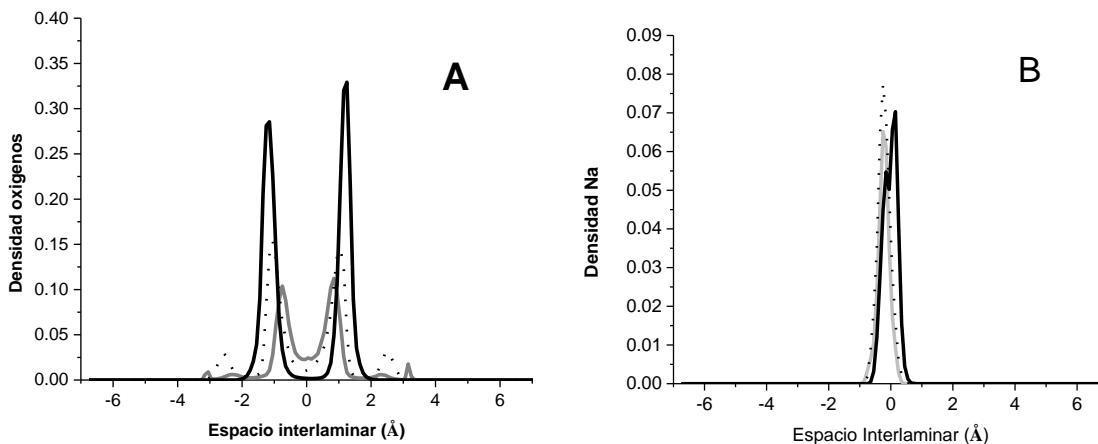
En el sistema Mont-Na, la adición de 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, a 225, 300 y 340 bar desarrolla dos etapas definidas de H<sub>2</sub>O, acomodadas cada una al lado del plano medio del espacio interlaminar. Con algunas moléculas de H<sub>2</sub>O próximas a las superficies (Fig. 5.2 A y 5.2 B). El perfil de densidad para los iones Na<sup>+</sup> muestra su permanencia a la mitad del espacio interlaminar (Fig. 5.1 B y 5.2 B), entre las distribuciones de las moléculas del H<sub>2</sub>O (Fig. 5.1 A y 5.2 A). Para 96 moléculas de H<sub>2</sub>O los cationes han sufrido un ligero desplazamiento del plano medio (Fig. 5.3 A y 5.3 B). Los cationes Na<sup>+</sup> se encuentran solvatados.



**Figura 5.1.** Perfil de densidad de la Mont-Na para 48 moléculas de H<sub>2</sub>O, mostrando la disposición en el espacio interlaminar de, A) los oxígenos del H<sub>2</sub>O, B) los Na<sup>+</sup> en el plano central en función de la presión (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).



**Figura 5.2.** Perfil de densidad para la Mont-Na con 64 moléculas de H<sub>2</sub>O mostrando la disposición de, A) los oxígenos en el H<sub>2</sub>O y B) los cationes Na<sup>+</sup> en el plano medio con variación de la presión (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

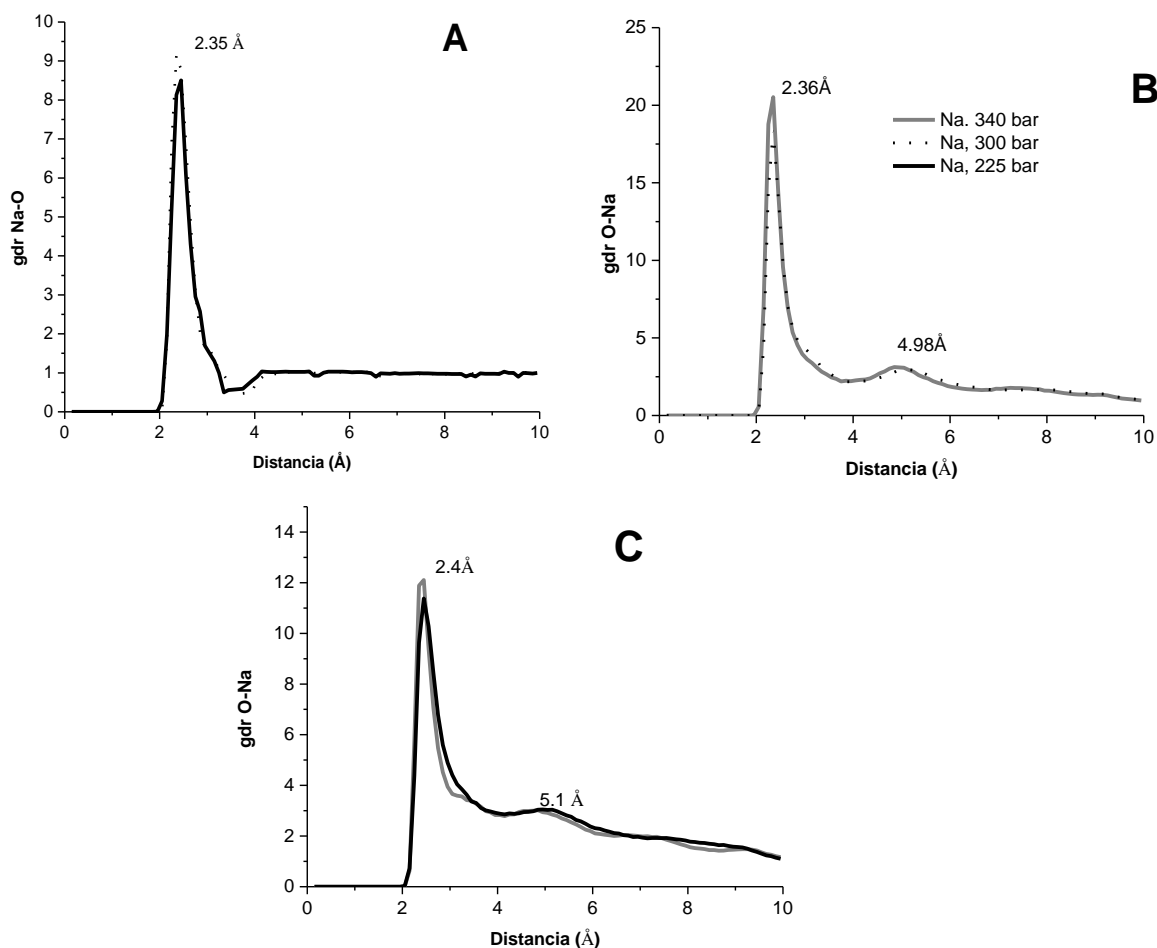


**Figura 5.3.** Perfil de densidad para Mont-Na con 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, con la distribución de, A) los oxígenos en el H<sub>2</sub>O y B) los cationes Na<sup>+</sup> en el plano medio, en función de la presión (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

### 5.1.2 Funciones de distribución radial para Mont-Na, gdr

La información sobre la estructura local para el sistema Mont-Na se refleja por medio de la función de distribución radial,  $g_{\text{Na-O}}$ , entre los átomos de oxígeno de las moléculas de H<sub>2</sub>O y los cationes Na<sup>+</sup>, Fig. 5.4. La distancia principal para la función de distribución radial Na-O se presenta a 2.39, 2.36 y 2.4 Å, cuando la cantidad de H<sub>2</sub>O es 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, respectivamente, Fig. 5.4. Para la primera cresta indicativa de la formación de una esfera de coordinación. Una segunda se forma, sólo, para 64 y 96 contenidos de H<sub>2</sub>O, en 4.98 y 5.1 Å, respectivamente. Estos valores

indican la formación de dos esferas de coordinación, lo que representa un arreglo mayor con el aumento de las moléculas de H<sub>2</sub>O (Fig. 5.4 A, 5.4 B y 5.4C).



**Figura 5.4.** Funciones de distribución radial Na-O en Mont-Na para A) 48 moléculas de agua, B) 64 moléculas de agua y C) 96 moléculas de agua, (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

### 5.1.3 Espacio interlaminar y resumen de resultados

En este estudio, la simulación Monte Carlo se inició con el cálculo del volumen de la caja de simulación para cada sistema, en función de la presión y del contenido de agua. La simulación se continuó, con el cálculo y almacenamiento de la energía y de las propiedades, para finalizar con los promedios de las mismas.

El sistema Mont-Na, con la adsorción de 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O y a las presiones estudiadas a 225, 300 y 340 bar, modifican su espacio interlaminar, el que tiende a crecer con la disminución de la presión, mientras que aumenta con la cantidad de agua, (Fig. 5.5, Tabla 5.1).

Las condiciones de trabajo y los resultados de la simulación del sistema Mont-Na, con seis cationes Na<sup>+</sup>, se muestran en la Tabla 5.1, con el desarrollo del espaciado interlaminar simulado de Mont-Na, con: el número de moléculas de H<sub>2</sub>O; la distancia Na-O; el número de coordinación para el Na<sup>+</sup> y la localización del número de etapas y de las esferas de hidratación.

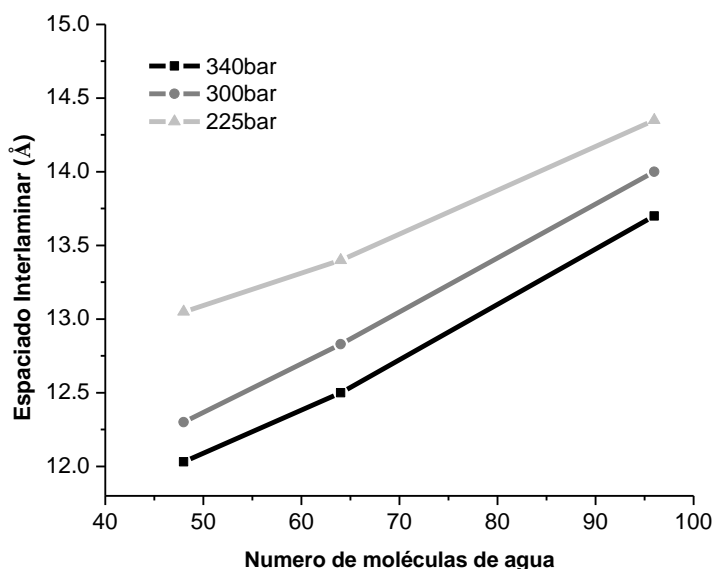


Figura 5.5. Espacio interlaminar,  $d_{001}$ , para la Mont-Na con 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, a 225, 300 y 340 bar.

Tabla 5.1. Resultados de la simulación para el sistema Mont-Na.

Presión (bar)	Distancia Interlaminar $d_{001}$ (Å)	Número de etapas de hidratación	Distancia la primera esfera de hidratación (Å)	Distancia la segunda esfera de hidratación (Å)	Número de coordinación
<b>48 moléculas de agua</b>					
340	12.03	1	2.35	4.27	4.20
300	12.30	1	2.36	4.27	5.86
225	13.05	2	2.45	4.15	6.30
<b>64 moléculas de agua</b>					
340	12.50	2		4.84	6.06
300	12.83	2		5.10	6.15
225	13.40	2		5.10	6.70
<b>96 moléculas de agua</b>					
340	13.70	2	2.44	4.80	7.20
300	14.00	2	2.44	5.10	7.70
225	14.35	2	2.45	5.20	7.80

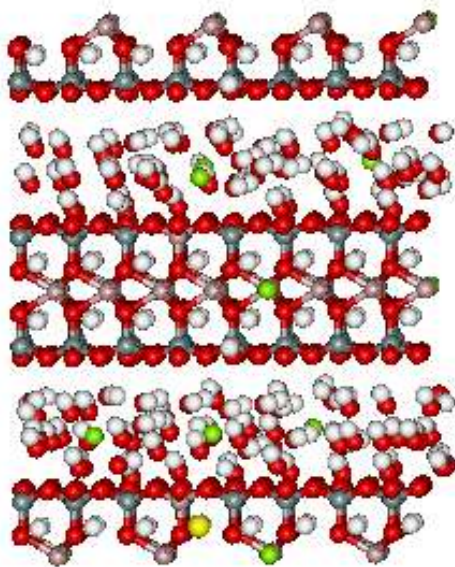


## 5.2 Sistema Mont-Mg

### 5.2.1 Perfil de densidad

La simulación para el sistema Mont-Mg, utiliza tres cationes  $Mg^{2+}$  para representar la celda de la Mont. Los cationes y las moléculas de agua, inicialmente, se colocan en el espacio interlaminar de forma aleatoria. Los resultados de la configuración de equilibrio obtenida se ilustran en la gráfica del perfil de densidad para la adición de 48, 64 y 96 moléculas de  $H_2O$ , a 225, 300 y 340 bar (Fig. 5.6 A, 5.7 A y 5.8 A). En el sistema con 48 moléculas de  $H_2O$ , la disposición del oxígeno del  $H_2O$  muestra dos señales simétricas dispuestas a lo largo del plano medio del eje c, lo que refleja la formación de dos etapas de hidratación. Para 64 y 96 moléculas las señales se han definido, las moléculas de  $H_2O$  forman cúmulos distribuidos hacia los lados del plano medio de la interlámina. Algunas moléculas de  $H_2O$  han migrado hacia la superficie de la arcilla (Fig. 5.7A, 5.8A, Imagen 5.3) Los cationes  $Mg^{2+}$  se encuentran distribuidos en el plano medio, entre las dos etapas de  $H_2O$ .

En el sistema Mont-Mg, para la adsorción de 48 y 64 moléculas de  $H_2O$  a 225, 300 y 340 bar, el perfil de densidad muestra una cresta, indicando la localización de los cationes  $Mg^{2+}$  en la mitad del espacio interlaminar (Fig. 5.6 B y 5.7 B). Con el aumento en la cantidad de agua a 96 y la presión a 340 bar, los cationes se desplazan ligeramente del centro de la interlámina, formando dos capas (Fig. 5.8 F). En donde el  $Mg^{2+}$ , para todos los sistemas, se encuentra rodeado de moléculas de  $H_2O$  (Fig. 5.6 B, 5.7 D, 5.8 F).



**Imagen 5.3.** Instantánea de la caja de simulación final para Mont-Mg con 48 moléculas de  $H_2O$  (los oxígenos en color rojo; el silicio en la lámina T en gris; el aluminio tanto en la lámina O, como en la sustitución en la T, en rosa; los hidrógenos en blanco; el  $Mg^{2+}$ , tanto la sustitución en la lámina O por  $Al^{3+}$ , como en el espacio interlaminar, en verde).

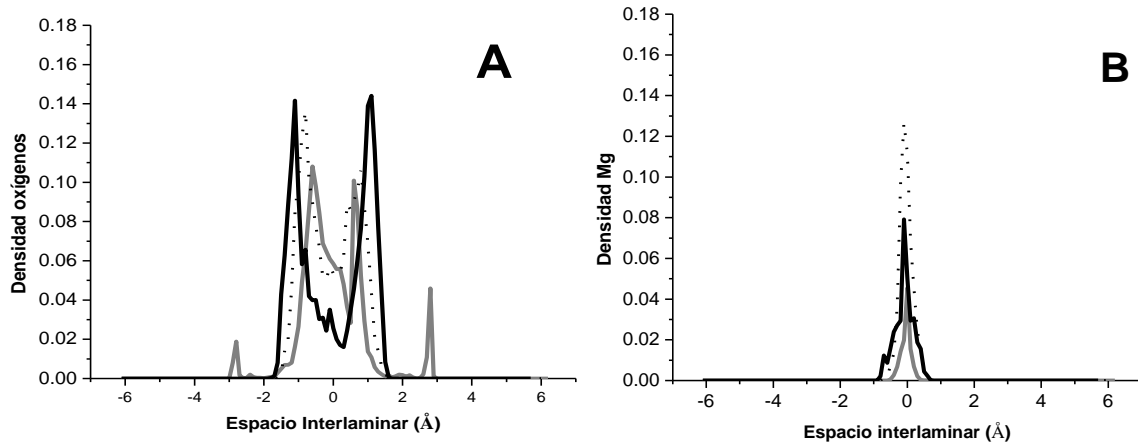


Figura 5.6. Perfil de densidad para el sistema Mont-Mg con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O mostrando: A) los oxígenos del H<sub>2</sub>O, B) los cationes Mg<sup>2+</sup> (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

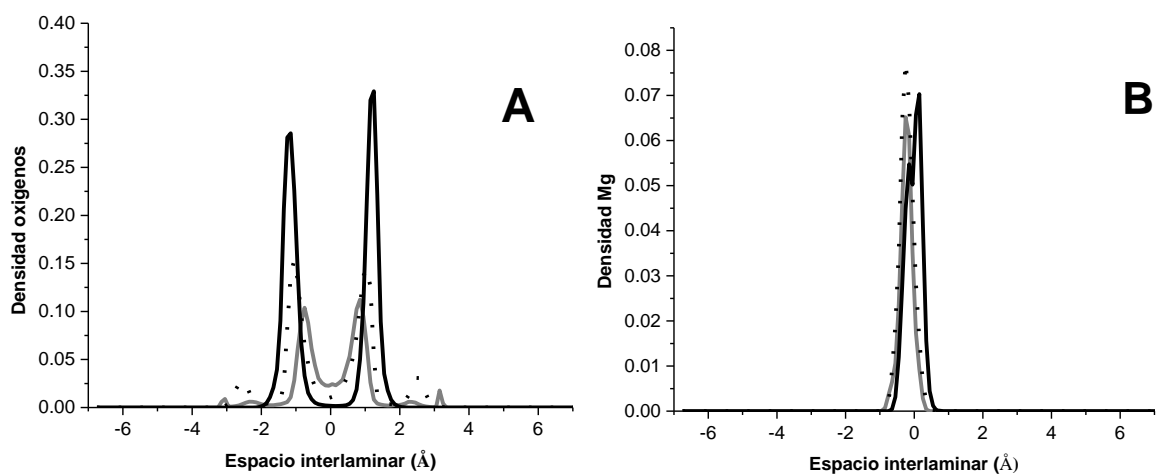


Figura 5.7 Perfil de densidad para Mont-Mg para 64 moléculas de H<sub>2</sub>O mostrando la disposición de: A) los oxígenos, B) los cationes Mg<sup>2+</sup> (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

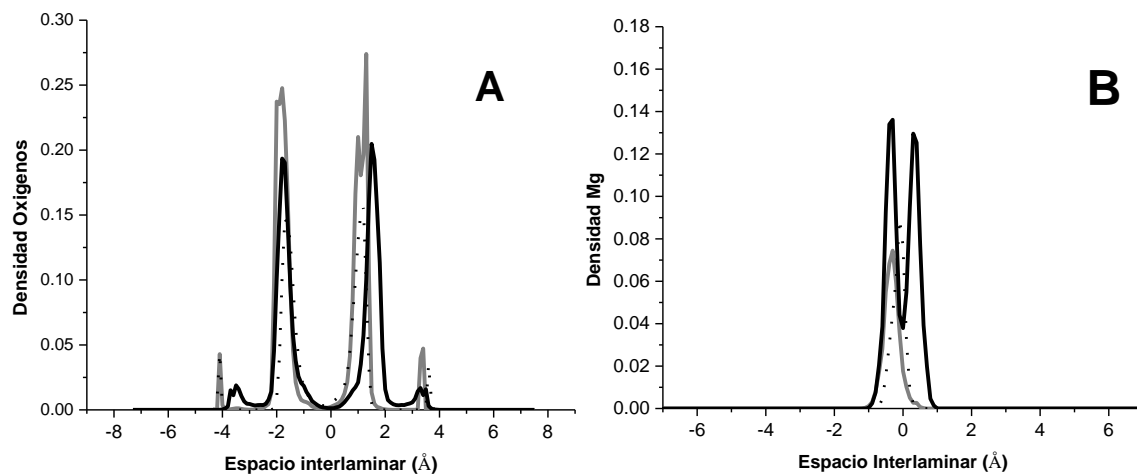
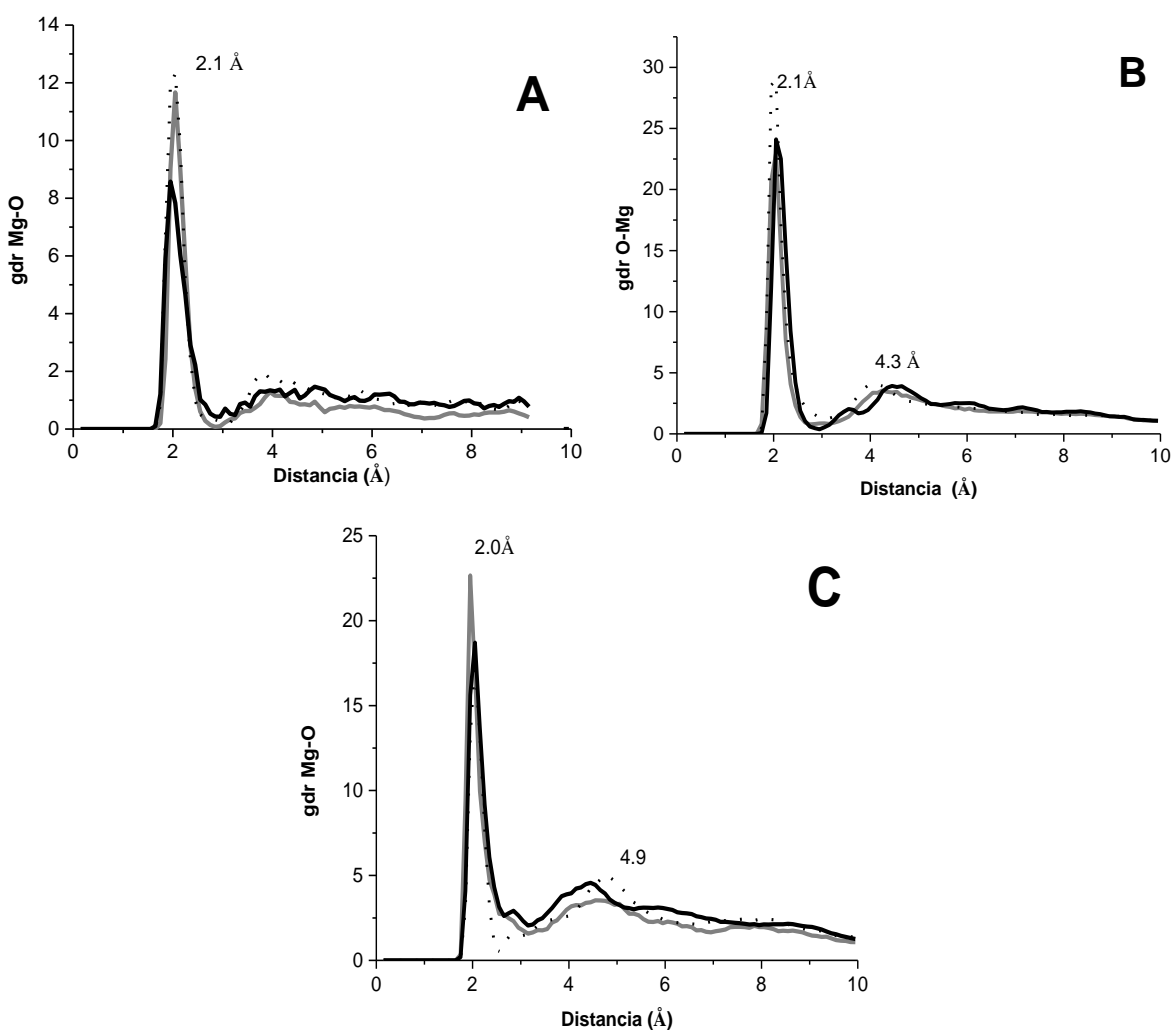


Figura 5.8. Sistema Mont-Mg con 96 moléculas de H<sub>2</sub>O mostrando: A) los oxígenos, B) los Mg<sup>2+</sup> (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

### 5.2.2 Función de distribución radial para Mont-Mg, gdr

En el sistema Mont-Mg con la adsorción de 48 moléculas de H<sub>2</sub>O, a 225, 300 y 340 bar, la función de distribución radial muestra un máximo con una distancia de separación del Mg-O de 2.0 a 2.1 Å en función de la presión (Fig. 5.9 A, B y C). La cual refleja la formación de una esfera de coordinación. La adición de 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, a 225, 300 y 340 bar, genera dos crestas, indicando la formación de dos esferas de hidratación, la primera alta y definida, relacionada a la primera esfera de coordinación y la segunda ancha alrededor de 4.3 a 4.9 Å, identifica a la segunda esfera de coordinación (Tabla 5.2).



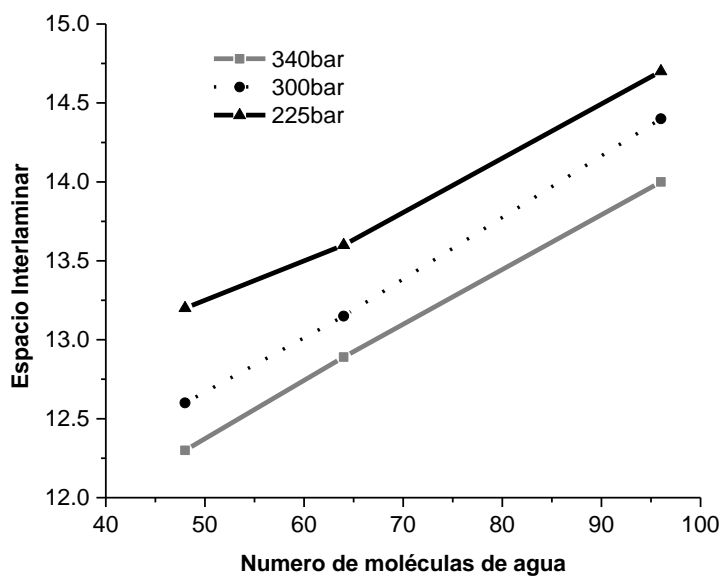
**Figura 5.9.** Función de distribución radial Mg-O en Mont-Mg con la adsorción de las moléculas de H<sub>2</sub>O para: A) 48, B) 64, C) 96 (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

### 5.2.3 Espacio interlaminar y resumen de resultados

Los resultados de la simulación MC para el sistema Mont-Mg, con la adsorción de 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, la variación de la presión a 225, 300 y 340 bar y con tres cationes de Mg<sup>2+</sup> se muestran en la Tabla 5.2 y Fig. 5.10, para: el número de moléculas de H<sub>2</sub>O; la distancia Mg-O; el número de coordinación para el Mg<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O y la localización, con el número de etapas y de esferas de hidratación.

**Tabla 5.2.** Resultados de la simulación para el sistemas Mont-Mg.

Presión (bar)	Distancia Interlaminar $d_{001}$ (Å)	Número de etapas de hidratación	Distancia la primera esfera de hidratación (Å)	Distancia la segunda esfera de hidratación (Å)	Número de coordinación
<b>48 moléculas de agua</b>					
340	12.30	2	2.04	3.80	5.80
300	12.60	2	1.94	4.00	6.30
225	13.20	2	1.94	4.00	6.40
<b>64 moléculas de agua</b>					
340	12.89	2	2.04	4.17	6.56
300	13.15	2	2.04	4.43	6.90
225	13.60	2	2.04	4.43	7.05
<b>96 moléculas de agua</b>					
340	14.00	2	1.95	4.65	7.00
300	14.40	2	2.04	4.81	7.10
225	14.70	2	2.05	4.48	8.02



**Figura 5.10.** Espacio interlaminar,  $d_{001}$ , para la Mont-Mg con 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, a 225, 300 y 340 bar.

### 5.2.4 Comparación de los Sistema Mont-Na y Mont-Mg

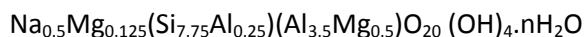
En los sistemas Mont-Na y Mont-Mg, sus valores del espacio interlaminar y el número de coordinación para los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , se muestran en la Tabla 5.3.

**Tabla 5.3.** Espacio interlaminar y el número de coordinación para los sistemas Mont-Na y Mont-Mg.

Cantidad de Moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ . Presión (bar)		Distancia interlaminar		Número de coordinación	
		Mont-Na $d_{001}$ (Å)	Mont-Mg $d_{001}$ (Å)	Mont-Na	Mont-Mg
48	340	12.03	12.30	4.20	5.80
	300	12.30	12.60	5.86	6.30
	225	13.05	13.20	6.30	6.40
64	340	12.50	12.89	6.06	6.56
	300	12.83	13.15	6.15	6.90
	225	13.40	13.60	6.70	7.05
96	340	13.70	14.00	7.20	7.00
	300	14.00	14.40	7.70	7.10
	225	14.35	14.70	7.80	8.02

### 5.3 Sistema Mont-4NaMg

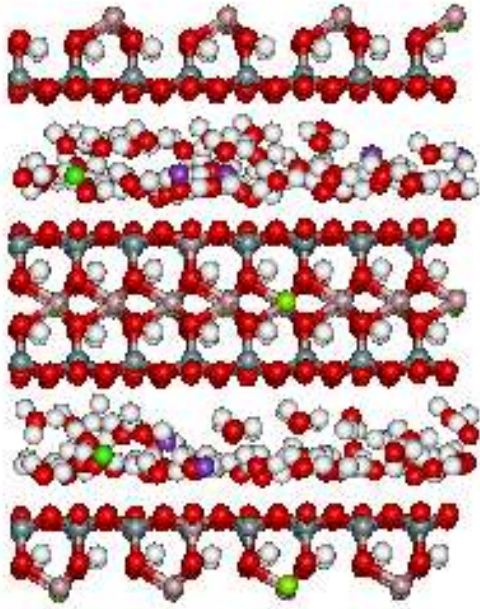
La simulación molecular MC del sistema Mont-4NaMg en el conjunto NVT, con la adsorción de 48, 64 y 96 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , a 225, 300 y 340 bar para un contenido de cuatro sodios y un magnesio, en orden a conservar la neutralidad del sistema, según la fórmula:



El desarrollo del hinchamiento interlaminar del sistema se muestra en la Tabla 5.6.

#### 5.3.1 Perfil de densidad

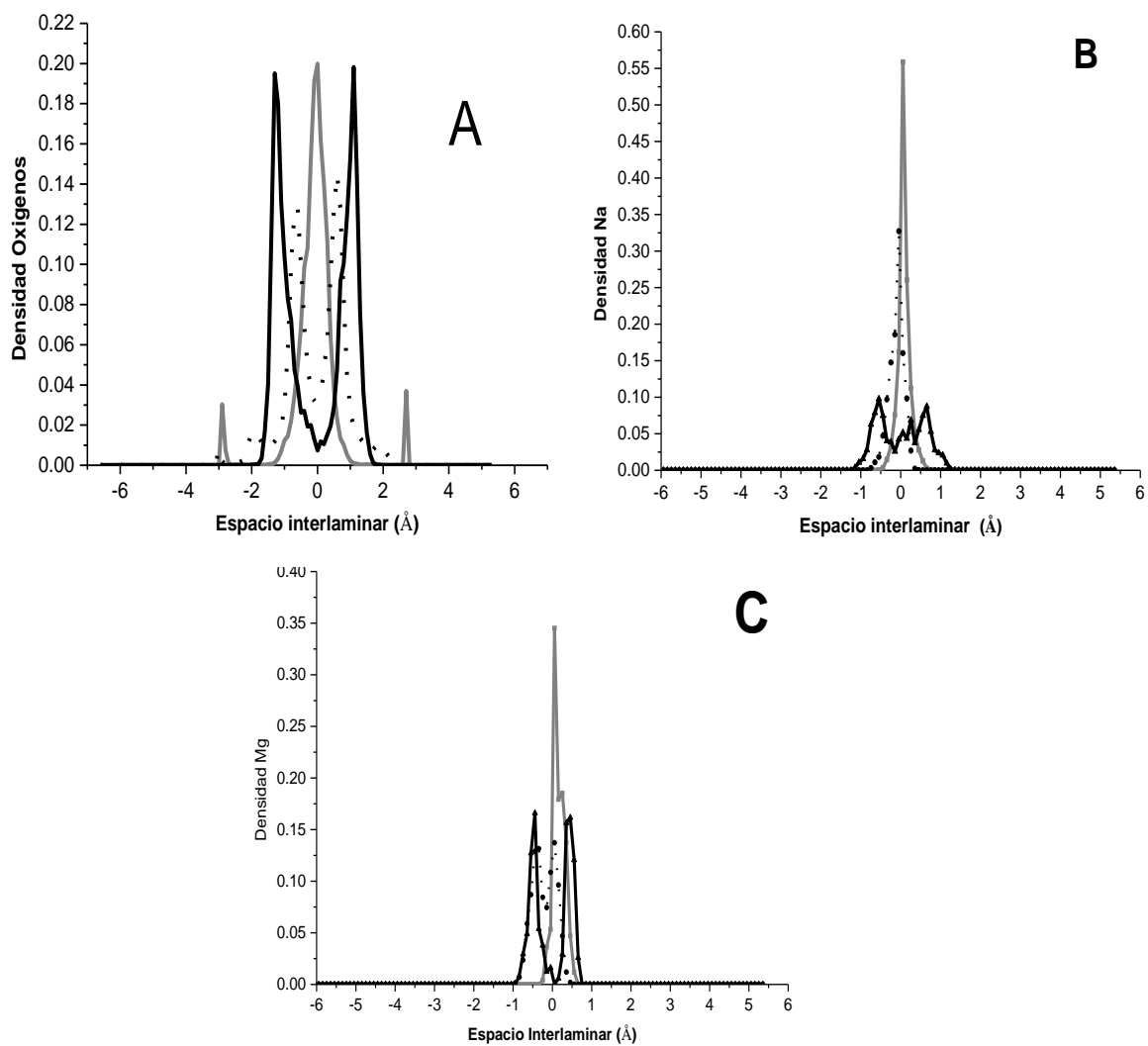
El perfil de densidad para el oxígeno del  $\text{H}_2\text{O}$  en el sistema Mont-4NaMg con adsorción de 48 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , a 225 y 300 bar, desarrolla dos señales definidas a cada lado de la mitad del espacio interlaminar, ésto se traduce en una distribución homogénea de la mayoría de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , conformando dos etapas de hidratación definidas, con una cantidad mínima de moléculas, que han migrado a la superficie de la arcilla (Fig. 5.11 A, Imagen 5.4). Con el aumento de la presión a 340 bar, se produce una señal indicativa de una etapa de hidratación (Fig. 5.11 A).



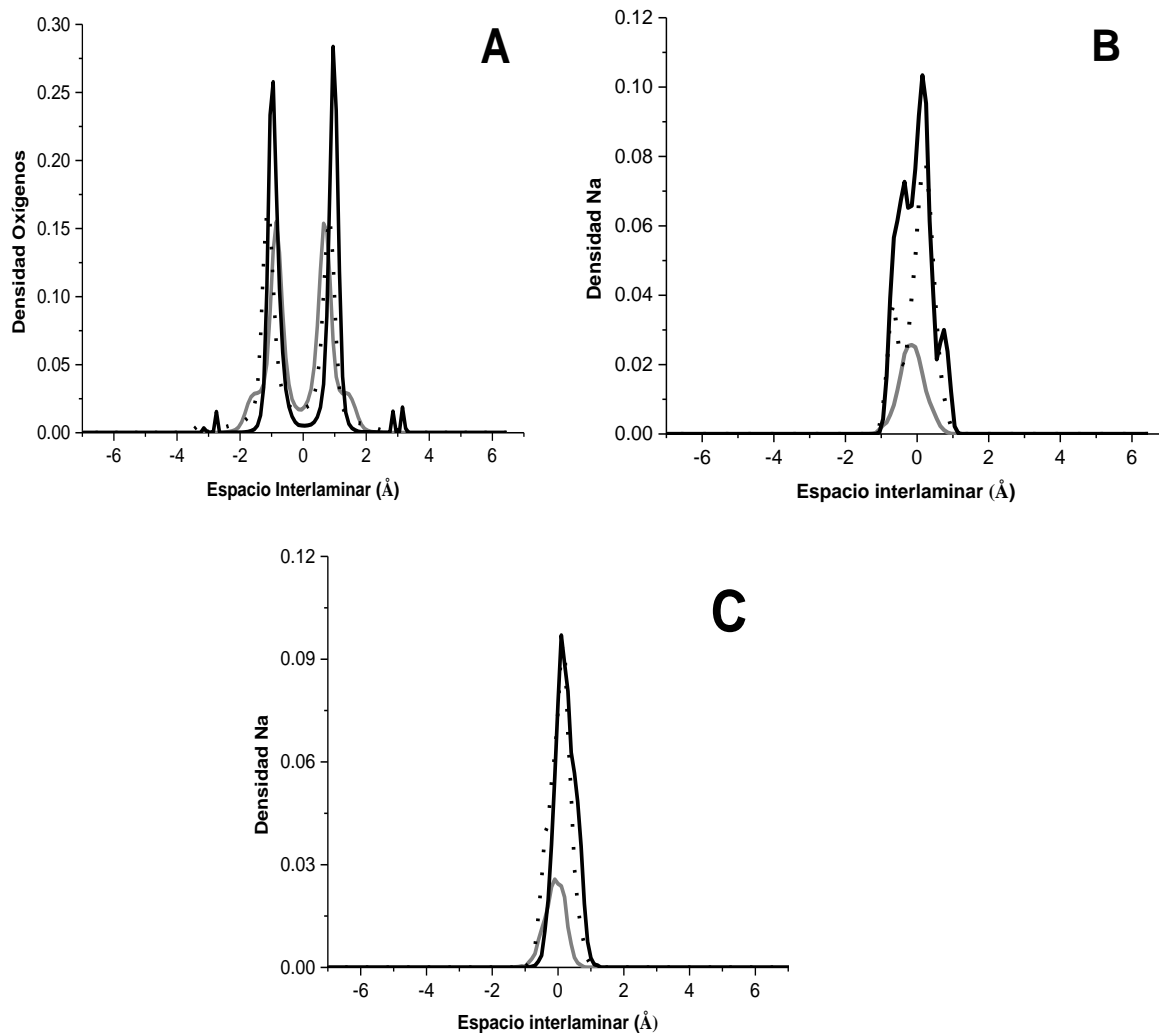
**Imagen 5.4.** Instantánea de la caja de simulación final para Mont-4NaMg con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O, (el oxígeno en color rojo; el silicio en la lámina *T* en gris; el aluminio tanto en la lámina *O*, como en la sustitución en la lámina *T*, en rosa; los hidrógenos en blanco, el Mg<sup>2+</sup>, tanto la sustitución en la lámina *O* por Al<sup>3+</sup>, como en el espacio interlaminar, en verde, y el Na<sup>+</sup> en morado).

El sistema Mont-4NaMg, con 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O a 225, 300 y 340 bar, conservan la configuración de dos etapas de hidratación (Fig. 5.12 A y 5.13 A, Tabla 5.6). Con la mayoría de las moléculas de H<sub>2</sub>O en racimos acomodadas a los lados y cercanos a la mitad del espacio interlaminar y una cantidad mínima de moléculas han migrado y agrupado en la superficie de la superficie de siloxano de la Mont.

El perfil de densidad para el Mg<sup>2+</sup> y el Na<sup>+</sup>, con 48 moléculas de agua, muestra la influencia de la presión en el movimiento de los cationes para 225 y 300 bar, los cuales se sitúan cercanos a la mitad del espacio interlaminar (Fig. 5.11 B y C). Cuando la presión aumenta a 340 bar, los cationes se posicionan en una capa en el plano medio del espacio interlaminar (Fig. 5.11 B y C). Con el aumento en la cantidad de H<sub>2</sub>O (64 y 96 moléculas de agua), a 225, 300 y 340 bar, el movimiento de los cationes disminuye y se acomodan en el plano medio del espacio interlaminar (Fig. 5.12 B y C, 5.13 B y C). Lo cual indica, que los cationes Na<sup>+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, se ubican entre dos etapas de hidratación (Fig. 5.11, 5.12 y 5.13), rodeados de las moléculas de H<sub>2</sub>O, formando complejos de esfera externa.

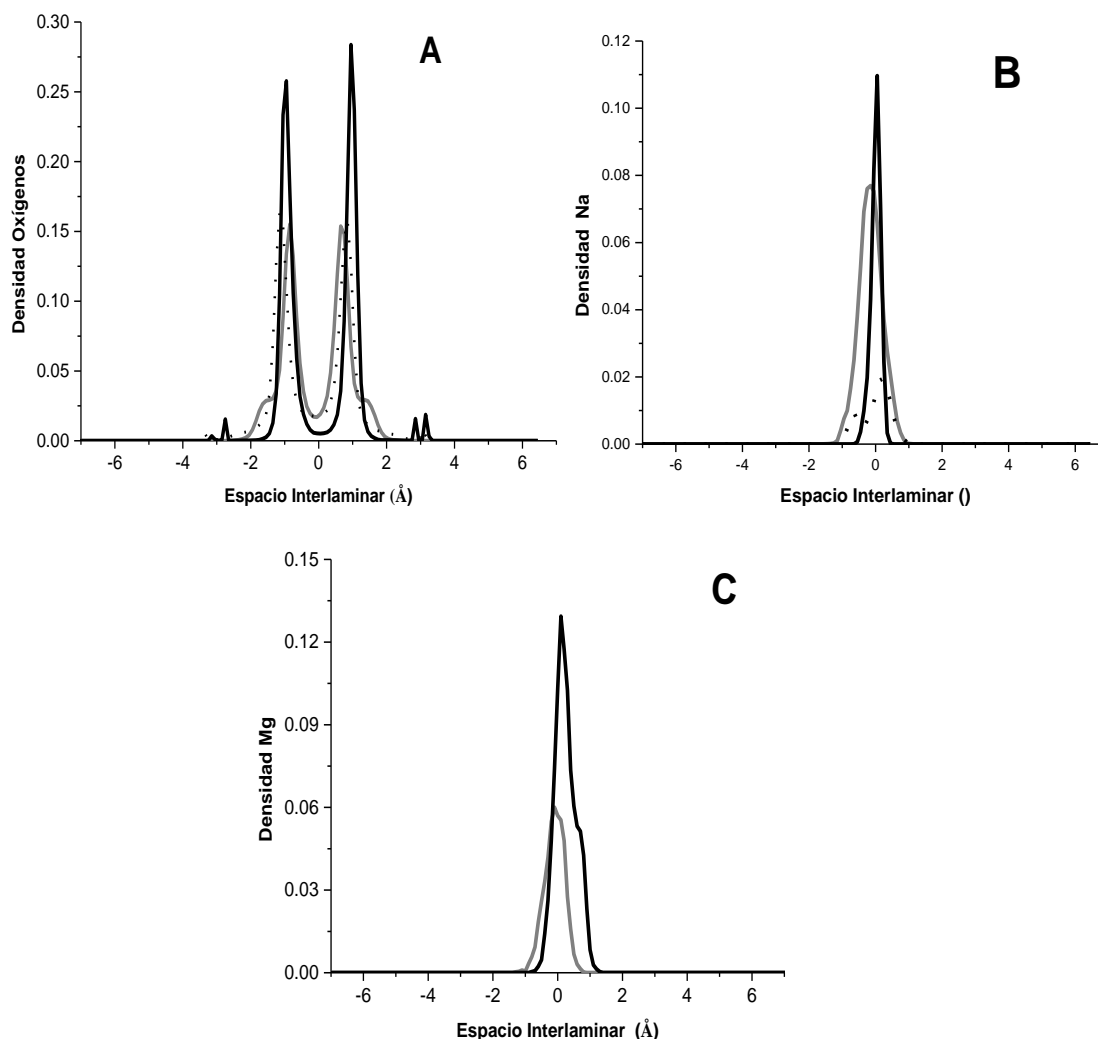


**Figura 5.11** Perfil de densidad para el sistema Mont-4NaMg, para 48 moléculas de H<sub>2</sub>O, con: A) los oxígenos de las moléculas de H<sub>2</sub>O, B) Na<sup>+</sup>, C) Mg<sup>2+</sup>, (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).



**Figura 5.12.** Perfil de densidad para el sistema Mont-4NaMg con 64 moléculas de H<sub>2</sub>O, con: A) los oxígenos, B) Na<sup>+</sup>, C) Mg<sup>2+</sup>, (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

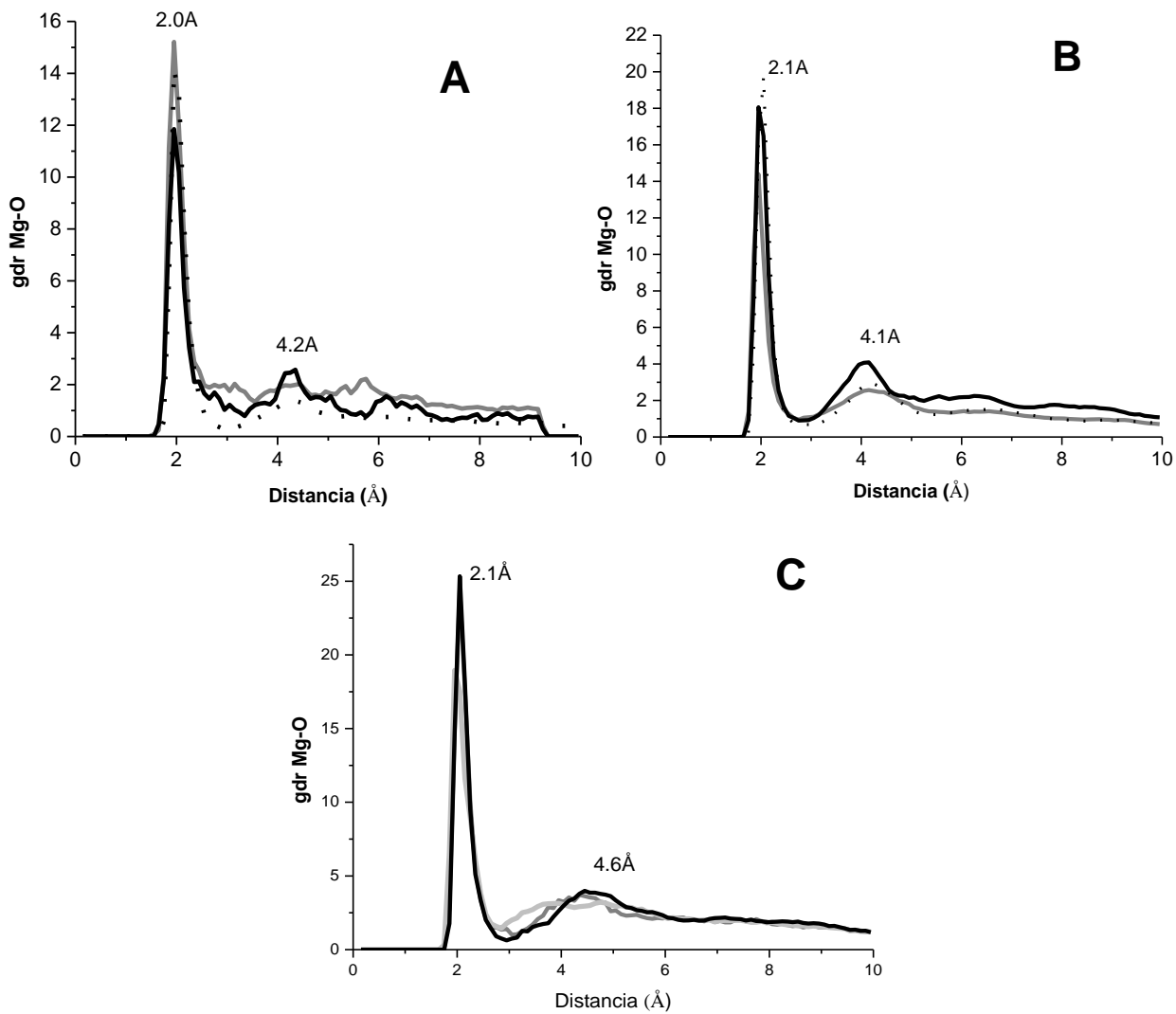




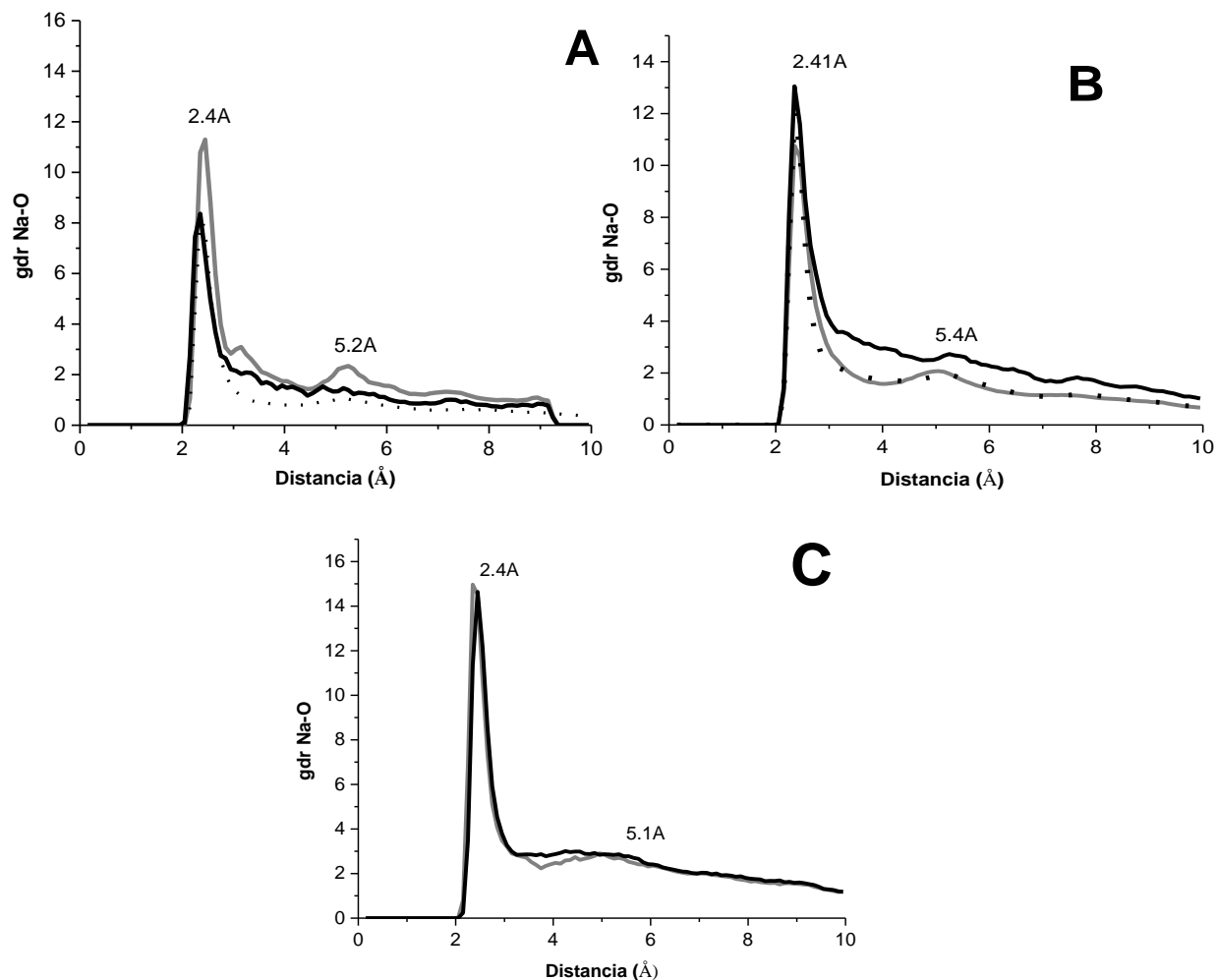
**Figura 5.13.** Perfil de densidad del sistema Mont-4NaMg para 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, con A) Oxígeno, B) Na<sup>+</sup>, C) Mg<sup>2+</sup>, (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

### 5.3.2 Función de distribución radial para Mont-4NaMg, gdr

La función de distribución radial en el sistema Mont-4NaMg, con 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O adsorbidas, a 225, 300 y 340 bar, muestra valores para la distancia de separación del Mg-O de 1.95 a 2.05 Å (Fig. 5.14 A, 5.14B y 5.14 C). Y, la distancia Na-O de 2.34 a 2.44 Å (Fig. 5.15 A, 5.15 B, 5.15 C), se observa que en el caso del Mg-O, la señal principal es un máximo definido, con la señal del primer mínimo más acentuada, que para el caso del Na-Mont; con la existencia de un segundo un máximo que se relaciona, con una segunda esfera de coordinación para el este catión.



**Figura 5.14.** Función de distribución radial, gdr, para Mg-O, en el sistema Mont-4NaMg para A) 48 moléculas de H<sub>2</sub>O, B) 64 moléculas de H<sub>2</sub>O y C) 96 moléculas de agua, (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).



**Figura 5.15** Función de distribución radial, gdr, para Na-O, en el sistema Mont-4NaMg, con los contenidos de moléculas de H<sub>2</sub>O, de: A) 48, B) 64, C) 96, (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

### 5.3.3 Espacio interlaminar

La simulación MC para el sistema Mont-4NaMg, con la adición de 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O y para las presiones estudiadas de 225, 300 y 340 bar, muestra que el espacio interlaminar, de la Mont con la mezcla de cationes, se modifica a valores intermedios, en comparación con los valores obtenidos para las simulaciones de los sistemas con los iones individuales Mont-Mg y Mont-Na.

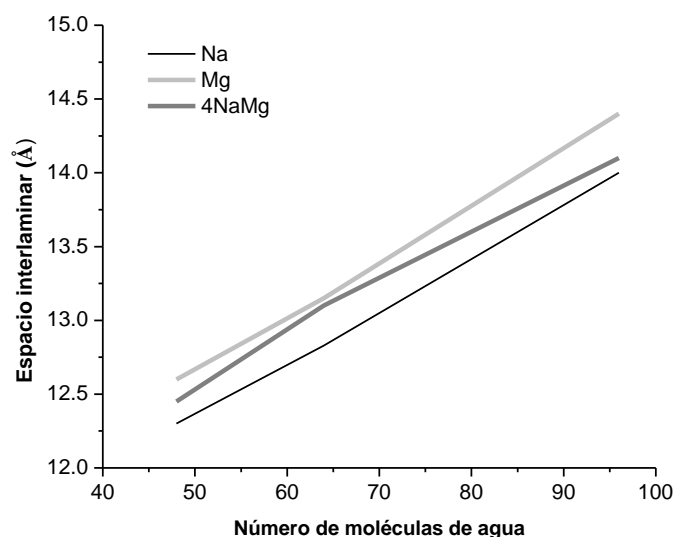
### 5.3.4 Comparación de los Sistema Mont-Na, Mont-Mg y Mont-4NaMg

Los valores del espacio interlaminar para el sistema Mont-4NaMg se presentan en la Tabla 5.4, Fig. 5.16 para una presión de 300 bar, en función del contenido del agua y el aumento del espacio interlaminar para los sistemas Mont-Na, Mont-Mg y Mont-4NaMg. En el caso, particular, de la Mont-

4NaMg se observa una tendencia similar a la del sistema homoiónico de Mont-Mg. El comportamiento en la variación de su espacio interlaminar aumenta con la adición del número de las moléculas de H<sub>2</sub>O, desde 12.45 Å para 48 moléculas de H<sub>2</sub>O hasta 14.10 Å para 96.

**Tabla 5.4** Espacio interlaminar simulado,  $d_{001}$ , para los sistemas: Mont-Na, Mont-Mg y Mont-4NaMg

Cantidad de Moléculas de H <sub>2</sub> O	Presión (bar)	Distancia interlaminar		
		Mont-Na $d_{001}$ (Å)	Mont-4NaMg $d_{001}$ (Å)	Mont-Mg $d_{001}$ (Å)
48	340	12.03	12.15	12.30
	300	12.30	12.45	12.60
	225	13.05	13.19	13.20
64	340	12.50	12.75	12.89
	300	12.83	13.10	13.15
	225	13.40	13.60	13.60
96	340	13.70	14.00	14.00
	300	14.00	14.10	14.40
	225	14.35	14.70	14.70



**Figura 5.16.** Espacio interlaminar,  $d_{001}$ , para la Mont-Na, Mont-Mg y Mont-4NaMg (a 300 bar).

La coordinación para cada catión ( $Mg^{2+}$  y  $Na^+$ ), en el sistema Mont-4NaMg, Tabla 5.5. La cual para el  $Mg^{2+}$  crece, ligeramente, en función del aumento en la cantidad de H<sub>2</sub>O y disminuye con el aumento de la presión, la que es casi similar a la obtenido para la simulación del sistema homoiónico del magnesio. Mientras que el valor para la coordinación del  $Na^+$  se mantiene cercano al de Mont-Na (Tabla 5.5).

**Tabla 5.5.** Número de coordinación para Mg<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> en los sistemas Mont-Na, Mont-Mg, y Mont-4NaMg.

Cantidad de Moléculas de H <sub>2</sub> O	Presión (bar)	Número de coordinación			
		Na-O		Mg-O	
		Mont-Na	Mont-4NaMg	Mont-Mg	Mont-4NaMg
48	340	4.20	5.50	5.80	5.70
	300	5.86	5.20	6.30	6.20
	225	6.30	5.40	6.40	6.90
64	340	6.06	6.05	6.56	6.90
	300	6.15	6.34	6.90	7.30
	225	6.70	6.30	7.05	7.60
96	340	7.20	7.00	7.00	6.60
	300	7.70	7.30	7.10	8.33
	225	7.80	7.45	8.02	9.30

### 5.3.5 Resumen de resultados

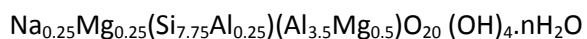
Los resultados de la simulación MC, en el conjunto NVT, del comportamiento de la expansión del sistema Mont-4NaMg para la adsorción de 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, a 225, 300 y 340 bar, en la Tabla 5.6, indica: la modelación del espacio de Mont con 4Na<sup>+</sup> y Mg<sup>2+</sup>; el número de moléculas de H<sub>2</sub>O; la distancia Na-O y Mg-O; las etapas de hidratación y el número de coordinación para cada catión.

**Tabla 5.6.** Sistemas -Mont-4NaMg, resultados de la simulación.

Presión (bar)	Distancia Interlaminar d <sub>001</sub> (Å)	Número de etapas de hidratación	Distancia primera esfera de hidratación (Å)		Distancia segunda esfera de hidratación (Å)		Número de coordinación	
			Na	Mg	Na	Mg	Na	Mg
<b>48 moléculas de agua</b>								
340	12.15	1	2.44	1.95	5.2	4.25	5.5	5.7
300	12.45	2	2.35	1.96	5.2	4.30	5.2	6.2
225	13.19	2	2.34	1.96	4.8	4.30	5.4	6.9
<b>64 moléculas de agua</b>								
340	12.75	2	2.34	1.95	4.8	4.2	6.05	6.9
300	13.10	2	2.35	2.04	4.9	4.2	6.34	7.3
225	13.60	2	2.35	1.96	5.4	4.1	6.30	7.6
<b>96 moléculas de agua</b>								
340	14.0	2	2.34	2.04	5.05	3.8	7.00	6.60
300	14.1	2	2.44	1.95	5.05	4.3	7.30	8.33
225	14.7	2	2.44	2.05	4.35	4.4	7.45	9.0

### 5.4 Sistema Mont-2Na2Mg

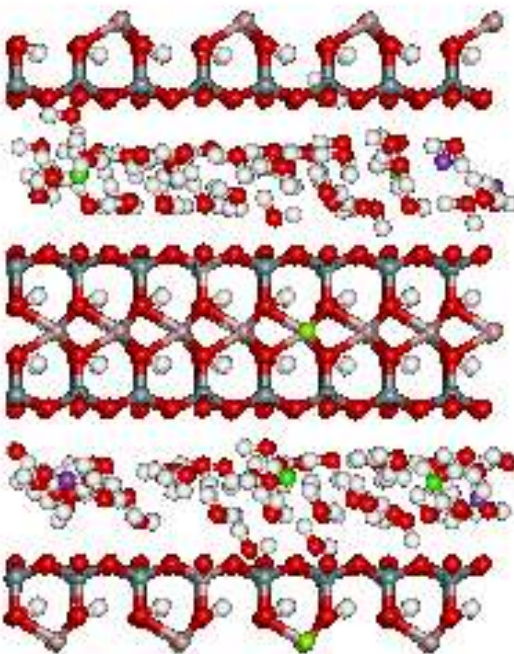
La simulación molecular MC, en el conjunto NVT, para el sistema Mont-2Na2Mg, con la adsorción de 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, a las presiones de 225, 300 y 340 bar. Utiliza dos cationes sodio y dos magnesios, preservando la neutralidad del sistema, con la siguiente fórmula:



Los resultados de la modificación de la expansión se indican en la Tabla 5.9.

#### 5.4.1 Perfil de densidad

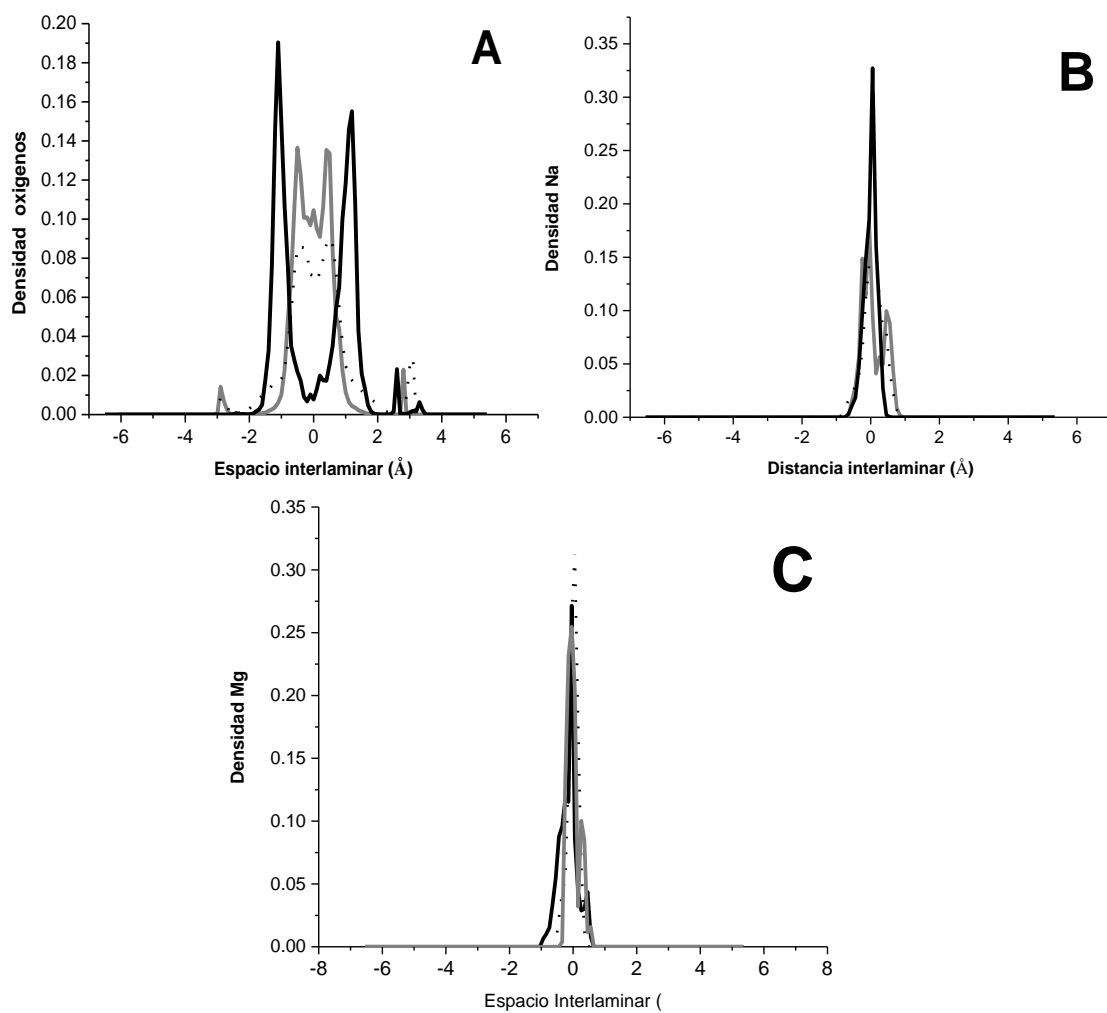
El sistema Mont-2Na2Mg, con la adsorción de 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, a 225, 300 y 340 bar, muestra un perfil de densidad para el oxígeno del H<sub>2</sub>O con dos crestas definidas, acomodadas a los lados del plano medio del espacio interlaminar, lo que indica la formación de dos etapas de hidratación (Fig. 5.17 A, 5.18 A y 5.19 A). Una cantidad mínima de agua ha migrado hacia los extremos, cercana a la superficie de siloxano de la montmorillonita (Fig. 5.17 A, 5.18 A y 5.19 A, Imagen 5.5).



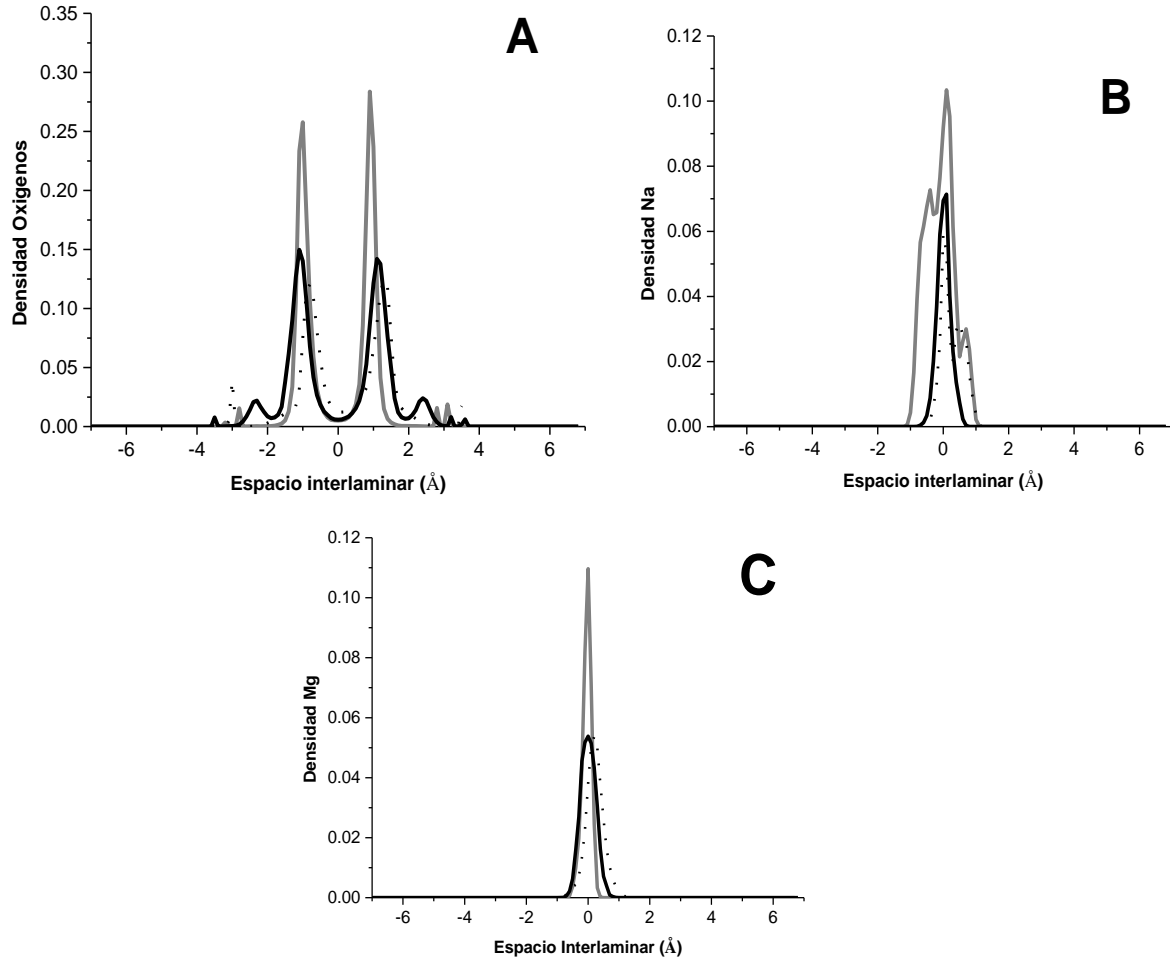
**Imagen 5.5** Instantánea de la caja de simulación final para Mont-2Na2Mg con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O, (se identifica a los oxígenos en color rojo; al silicio en la lámina *T* en gris; al aluminio tanto en la lámina *O*, como en la sustitución en la lámina *T*, en rosa; los hidrógenos en blanco; el Mg<sup>2+</sup>, tanto la sustitución en la lámina *O* por Al<sup>3+</sup>, como en el espacio interlaminar, en verde, y el Na<sup>+</sup> en morado).

El perfil de densidad para los cationes Mg<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup>, en el sistema Mont-2Na2Mg con la adsorción de 48 y 64 moléculas de H<sub>2</sub>O, muestra una señal cercana a la mitad del espacio interlaminar (Fig. 5.17 B y C, Fig. 18 B y C). El sistema, con la adición de 96 moléculas, muestra un perfil de densidad para el Na<sup>+</sup>, con dos señales cercanas a la mitad de la interlámina, que indica el

acomodo de dos capas de cationes a los lados del plano central de la interlámina (Fig. 5.19 A). El perfil de densidad para el  $Mg^{2+}$  revela una señal, con la ocupación cerca del plano medio del espacio interlamilar (Fig. 5.19 C). Así, los cationes se establecen entre los oxígenos del  $H_2O$ , con coordinación en complejos de esfera externa.



**Figura 5.17.** Perfil de densidad del sistema Mont-2Na2Mg, con 48 moléculas de  $H_2O$ , A) Oxígeno de las moléculas de  $H_2O$ , B)  $Na^+$ , C)  $Mg^{2+}$  (340 bar línea gris, 300 línea punteada, 225 línea negra).

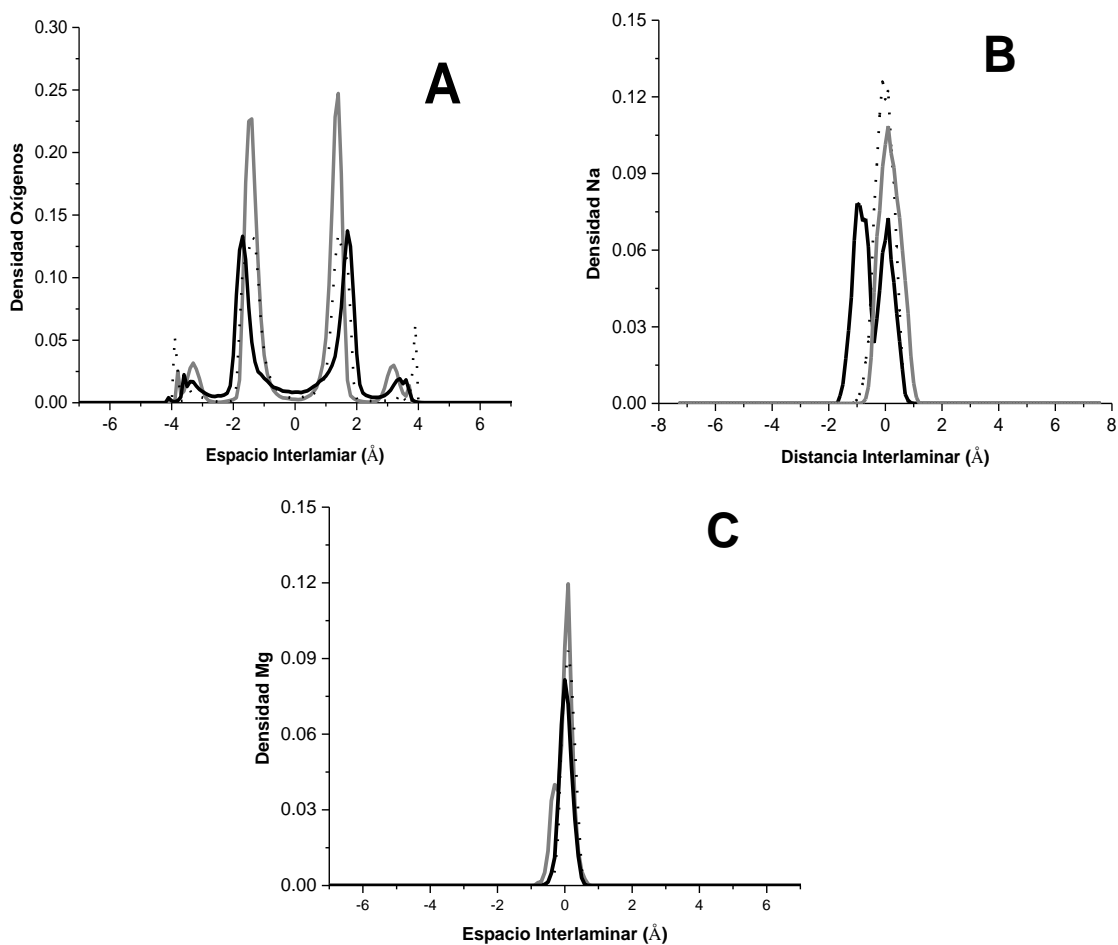


**Figura 5.18.** Perfil de densidad del sistema Mont-2Na2Mg, para 64 moléculas de H<sub>2</sub>O, A) Oxígeno de las moléculas de H<sub>2</sub>O, B) Na<sup>+</sup>, C) Mg<sup>2+</sup> (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

#### 5.4.2 Función de distribución radial, gdr

Para el sistema Mont-2Na2Mg, las gráficas de la gdr para 48, 64 y 96 moléculas de agua, a 225, 300 y 340 bar, muestran la distancia de separación del Mg-O de 1.95 a 2.06 Å (Fig. 5.20 A, 5.20 B y 5.20C) y para el Na-O de 2.35 a 2.45 Å (Fig. 5.21 A, 5.21 B y 5.21 C). Los valores son similares a los obtenidos en los sistemas de la montmorillonita homioiónica para los iones individuales Mont-Mg y Mont-Na. La presencia de dos máximos para Mg<sup>2+</sup>, en este sistema Mont-2Na2Mg, muestra la semejanza con el sistema Mont-4NaMg, relacionada con la existencia de dos esferas de hidratación.

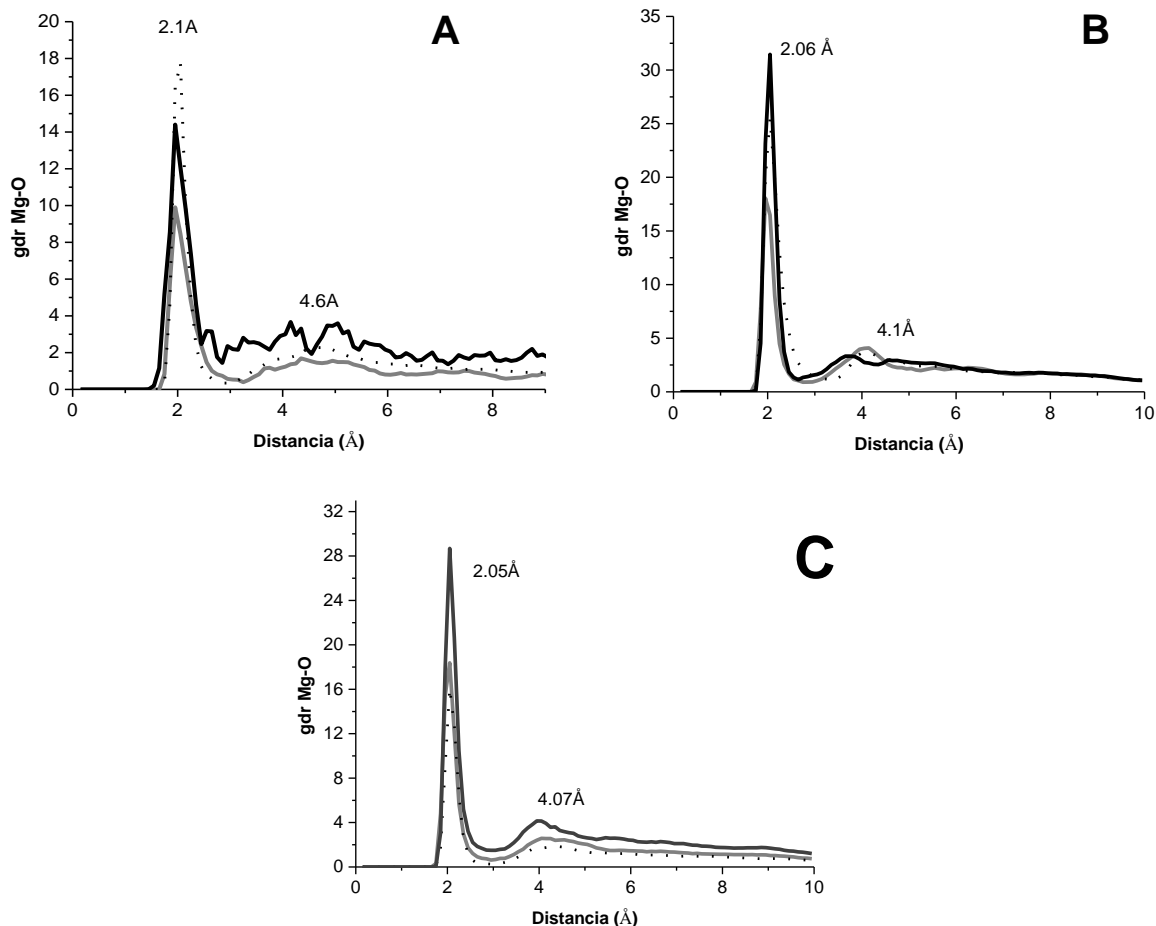




**Figura 5.19.** Perfil de densidad del sistema Mont-2Na2Mg, para 96 moléculas de H<sub>2</sub>O, A) Oxígeno de las moléculas de H<sub>2</sub>O, B) Na<sup>+</sup>, C) Mg<sup>2+</sup>, (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

### 5.4.3 Espacio interlaminar

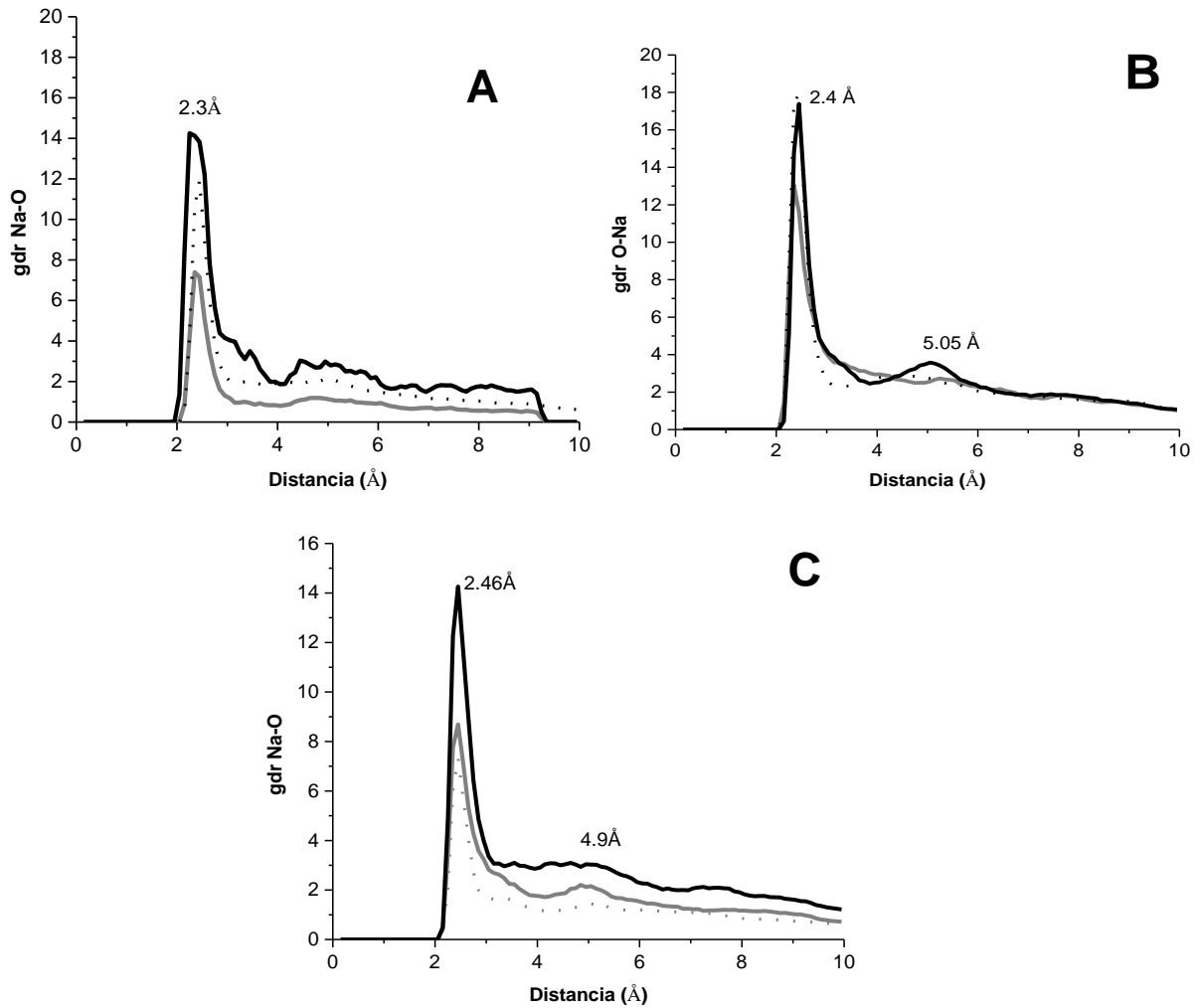
La simulación MC para el sistema Mont-2Na2Mg, con la adición de 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O y para las presiones estudiadas de 225, 300 y 340 bar, muestra que el espacio interlaminar de la Mont, con la mezcla de cationes se modifica a valores intermedios, en comparación con los valores obtenidos para las simulaciones de los sistemas con los iones individuales Mont-Mg y Mont-Na. (Tabla 5.7).



**Figura 5.20.** Función de distribución radial, gdr, para Mg-O, en el sistema Mont-2Na2Mg, con: A) 48 moléculas de H<sub>2</sub>O, B) 64 moléculas de H<sub>2</sub>O y C) 96 moléculas de agua (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

#### 5.4.4 Comparación de los Sistema Mont-Na, Mont-Mg y Mont-2Na2Mg

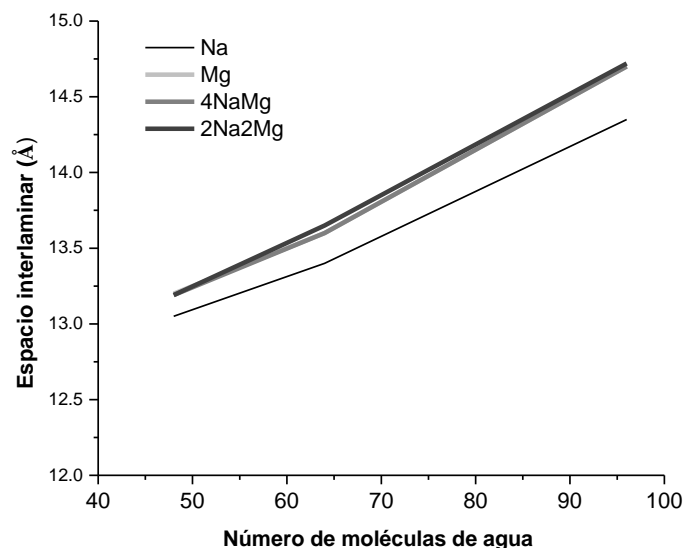
Los valores del espacio interlamilar en función de la presión y el contenido de las moléculas de H<sub>2</sub>O de la Tabla 5.7. En el sistema Mont-2Na2Mg, a 225 bar, la variación del espacio interlamilar muestra en la Fig.5.22, una tendencia similar al de los sistemas homoiónicos, el que es casi idéntico al de Mont-Mg. Y se aprecia, que su espacio interlamilar aumenta, con el incremento en la adición del número de las moléculas de H<sub>2</sub>O, desde 13.19 Å para 48 moléculas de H<sub>2</sub>O hasta 14.70 Å para 96.



**Figura 5.21.** Función de distribución radial, gdr, del Na-O, en el sistema Mont-2Na2Mg, en función de las moléculas de H<sub>2</sub>O: A) 48, B) 64, C) 96 (340 bar línea gris, 300 bar línea punteada, 225 bar línea negra).

**Tabla 5.7.** Espacio interlaminar,  $d_{001}$ , para los sistemas Mont-Na, Mont-Mg y Mont-2Na2Mg.

Cantidad de moléculas de H <sub>2</sub> O	Presión (bar)	Espaciado interlaminar		
		Mont-Na	Mont-2Na2Mg	Mont-Mg
48	340	12.03	12.25	12.30
	300	12.30	12.61	12.60
	225	13.05	13.19	13.20
64	340	12.50	12.98	12.89
	300	12.83	13.19	13.15
	225	13.40	13.65	13.60
96	340	13.70	14.00	14.00
	300	14.00	14.30	14.40
	225	14.35	14.72	14.70



**Figura 5.22.** Comparativo del espacio interlaminar,  $d_{001}$ , con 48 moléculas de  $H_2O$  y 225 bar, para los sistemas: Mont-Na, Mont-Mg, Mont-4NaMg, y Mont-2Na2Mg.

En el sistema Mont-2Na2Mg se muestra que el valor de la coordinación, para los cationes  $Mg^{2+}$  y  $Na^+$ , crece ligeramente para  $Mg^{2+}$  con relación al de la simulación de la Mont-Mg, mientras que el valor para la coordinación del  $Na^+$ , se mantienen cercano al de Mont-Na (Tabla 5.8).

**Tabla 5.8.** Número de coordinación para  $Mg^{2+}$  y  $Na^+$  en los sistemas Mont-Na, Mont-Mg y Mont-2Na2Mg.

Cantidad de moléculas de $H_2O$	Presión (bar)	Número de coordinación			
		Na-O		Mg-O	
		Mont-Na	Mont-2Na2Mg	Mont-Mg	Mont-2Na2Mg
48	340	4.20	5.50	5.80	5.8
	300	5.86	6.00	6.30	6.2
	225	6.30	6.00	6.40	7.9
64	340	6.06	6.30	6.56	6.1
	300	6.15	6.34	6.9	6.1
	225	6.70	6.34	7.05	8.5
96	340	7.20	7.00	7.00	8.5
	300	7.70	7.10	7.10	8.5
	225	7.80	7.50	8.02	8.5

#### 5.4.5 Resumen de resultados

Los resultados de la simulación MC, en el conjunto NVT, del comportamiento de la expansión del sistema Mont-2Na2Mg para la adsorción de 48, 64 y 96 moléculas de  $H_2O$ , a 225, 300 y 340 bar, muestra la: la modelación del espacio de Mont con 2  $Na^+$  y 2  $Mg^{2+}$ ; el número de moléculas de  $H_2O$ ; la distancia Na-O y Mg-O; las etapas de hidratación y el número de coordinación para cada catión, Tabla 5.9.

**Tabla 5.9.** Resumen de resultados para el Sistema Mont-2Na2Mg.

Presión (bar)	Distancia Interlaminar $d_{001}$ (Å)	Número de etapas de hidratación	Distancia primera esfera de hidratación (Å)		Distancia segunda esfera de hidratación (Å)		Número de coordinación	
			Na	Mg	Na	Mg	Na	Mg
<b>48 moléculas de agua</b>								
340	12.25	2	2.35	1.95	4.7	4.5	5.5	5.8
300	12.61	2	2.44	2.05	5.0	4.5	6.0	6.2
225	13.19	2	2.45	1.96	4.6	4.5	6.0	7.9
<b>64 moléculas de agua</b>								
340	12.98	2	2.35	1.95	5.05	4.1	6.30	6.1
300	13.19	2	2.44	2.05	5.10	4.1	6.34	6.1
225	13.65	2	2.45	2.05	5.05	4.1	6.34	8.5
<b>96 moléculas de agua</b>								
340	14.00	2	2.45	2.05	5.0	4.20	7.0	8.5
300	14.30	2	2.45	2.06	5.0	4.20	7.1	8.5
225	14.72	2	2.45	2.06	5.0	4.07	7.5	8.5

## 5.5 Energía

### 5.5.1 Sistema Mont-Na

En el sistema de Mont-Na, el promedio de la energía potencial total para un contenido de H<sub>2</sub>O de 48 moléculas de agua a 225 bar es -19.65 MJmol<sup>-1</sup>. Cuando la presión aumenta a 300 y 340 bar, la energía potencial total se convierte en -19.77 y -19.83 MJmol<sup>-1</sup>, respectivamente. La adsorción de un contenido de H<sub>2</sub>O de 64 moléculas de agua a 225 bar disminuye la energía potencial total de -19.37 MJmol<sup>-1</sup>. Cuando la presión aumenta a 300 y 340 bar, la energía se convierte en -19.42 y -19.47 MJmol<sup>-1</sup>, respectivamente, con un cambio casi imperceptible. Para un contenido mayor de agua, por ejemplo, con la adsorción de 96 moléculas H<sub>2</sub>O a 225, 300 y 340 bar, la energía potencial es -19.00, -19.16 y -19.31 MJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Se observa, que la energía potencial del H<sub>2</sub>O entre las láminas, con el aumento de la presión, se mantiene casi sin cambio (Tabla 5.10).

### 5.5.2 Sistema Mont-Mg

En el sistema Mont-Mg, la adsorción de un contenido de H<sub>2</sub>O de 48 moléculas a 225 bar produce un promedio de energía potencial total de -39.33 MJ mol<sup>-1</sup>, con el aumento de la presión a 300 y 340 bar, el promedio de energía potencial total es -39.38 y -39.77 MJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. El promedio de la energía potencial total para la adsorción de un contenido de H<sub>2</sub>O de 64 moléculas es -38.45, -38.70 y -39.03 MJ mol<sup>-1</sup>. Con la adsorción de una cantidad mayor de moléculas de H<sub>2</sub>O en Mont-Mg, por ejemplo, para 96 moléculas, a todas las presiones, el promedio de la energía potencial total permanece casi constante: -37.51, -38.70 y -39.03 MJmol<sup>-1</sup>, respectivamente a 225,

300 y 340 bar. Para todos los casos, el efecto en el promedio de la energía potencial total de la arcilla y el espacio interlaminar, es prácticamente sin cambios.

### 5.5.3 Sistema Mont-mezclas

La energía de los sistemas Mont-4NaMg y 2Na2Mg se comporta de manera similar a la de Mont-Na<sup>+</sup> y -Mg<sup>2+</sup>, Tabla 5.10. Los valores del promedio de la energía potencial total de las mezclas de Mont-4NaMg- y 2Na2Mg dan valores similares a los obtenidos para los, de Mont-Na<sup>+</sup> y -Mg<sup>2+</sup>, Tabla 5.10.

Los resultados de la energía presentan una tendencia similar a los obtenidos por Skipper (*et al.*, 1993), quienes observaron, que el aumento de la presión no tuvo un efecto, significativo, en la energía potencial del agua de la capa intermedia. Aunque a presiones mayores de 10 000 MPa, observaron una disminución en el valor de la energía.

Los valores de la energía, para Mont-Na, Mont-Mg y las mezclas Mont-Na/Mg, muestran una tendencia hacia valores positivos con el crecimiento de la hidratación y el aumento en  $d_{001}$ , de acuerdo con los resultados, de Pablo (*et al.*, 2005) para Mont-Ca y los de Boek, (1995), para los sistemas de Mont-cationes alcalinos.

Tabla 5.10. Valores de energía potencial total promedio para Mont.

	Na	4NaMg	2Na2Mg	Mg	Na	4NaMg	2Na2Mg	Mg	Na	4NaMg	2Na2Mg	Mg
Presión (bar)	48 moléculas de H <sub>2</sub> O (MJ/mol)				64 moléculas de H <sub>2</sub> O (MJ/mol)				96 moléculas de H <sub>2</sub> O (MJ/mol)			
225	-19.65	-23.38	-28.81	-39.33	-19.37	-23.00	-28.57	-38.45	-19.00	-22.53	-28.28	-37.51
300	-19.77	-23.55	-29.50	-39.38	-19.42	-23.01	-28.68	-38.70	-19.16	-22.59	-28.32	-38.70
340	-19.83	-23.76	-29.58	-39.77	-19.47	-23.03	-28.84	-39.03	-19.31	-22.66	-28.42	-39.03

## 5.6 Discusión de resultados

### 5.6.1 Montmorillonita-Na, Mont-Na

En este trabajo, para el sistema Mont-Na, se consideró un espaciado interlaminar simulado,  $d_{001}$ , de 12.03 a 13.05 Å para 48 moléculas de H<sub>2</sub>O; de 12.5 a 13.4 Å para 64 moléculas de H<sub>2</sub>O y de 13.70 a 14.35 Å para contenidos de 96 moléculas de H<sub>2</sub>O (Tabla 5.1). Estos resultados muestran el desarrollo de una y dos etapas de hidratación, afines con los datos conocidos a condiciones atmosféricas (Tabla 5.1, Fig.5.1 A, 5.2 A, 5.3 A). Los cuales están de acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente de 11.78 a 11.85 Å para vermiculita de Na (Brindley *et al.*, 1980; de

la Calle *et al.*, 1988), y de 11.60 a 12.50 Å para Mont-Na (Cases *et al.*, 1992; Cebula *et al.*, 1979). Y con aquellos obtenidos a través de la simulación molecular Monte Carlo, por medio del potencial MCY, con valores de 12.10 y 14.20-15.28 Å para una y dos etapas de hidratación, respectivamente (Skipper *et al.*, 1995<sup>a y b</sup>; Chang *et al.*, 1995; Karaborni *et al.*, 1996; Boek *et al.*, 1995; Chavez-Paez *et al.*, 2001). Y con los resultados de las simulaciones MC, variando presión y temperatura en el conjunto NPT, con los espaciados de 11.9 y 14.2 Å (300 K y 10 bar) y de 11.7 y 13.9 Å (300 K y 8500 bar), para una- y dos- etapas de hidratación, respectivamente, (Skipper *et al.*, 1993<sup>b</sup>). Para el conjunto gran canónico o  $\mu VT$ , se obtuvieron espaciados de 12.52 y 14.82 Å (353 K y 625 bar) para una- y dos-etapas de hidratación, respectivamente, (de Pablo *et al.*, 2004) y los valores de 12.54 Å para la llamada 1,2- etapas de hidratación (423 K, 750 bar) y el valor de 12.44 Å para una etapa de hidratación (483 K y 1050 bar), (Shahriyari *et al.*, 2013), Tablas 3.1 y 5.11.

Los estudios de la hidratación de la Mont, en condiciones de la cuenca, son excepcionales (Shahriyari *et al.*, 2013; de Pablo *et al.*, 2004, 2005, 2007; Chávez *et al.*, 2004; Monsalvo *et al.*, 2006; de Siqueira *et al.*, 1997; 1999; Skipper *et al.*, 1993). Trabajos experimentales realizados en sincrotrón para el sistema Mont-Na, revelaron la formación de la llamada etapa 2,3- de hidratación estable desde 483 K y 6.2 bar a 586 K y 1096 bar; una etapa de hidrato estable desde 750 K y 4200 bar hasta 798 K y 5000 bar, y la transformación de la etapa 1,2- de hidratación para el intervalo 333-361 K y 1-1.6 bar (de Siqueira *et al.*, 1999), condiciones que difieren de las empleadas en este trabajo. Dado que el interés, del trabajo presente, reside en las lutitas del sureste del Golfo de México, profundidad de 2465 m.

**Tabla 5.11.** Comparativo de los valores del espaciado interlaminar para el sistema Mont-Na.

Cantidad de moléculas de H <sub>2</sub> O / Presión	Distancia Interlaminar, $d_{001}$ , obtenida en este trabajo (Å)	Distancia Interlaminar, $d_{001}$ , de trabajos previos (Å)
48 moléculas de H <sub>2</sub> O / 225, 300 y 340 bar 64 moléculas de H <sub>2</sub> O / 225, 300 y 340 bar 96 moléculas de H <sub>2</sub> O / 225, 300 y 340 bar	12.03 a 13.05 12.50 a 13.40 13.70 a 14.35	<p><b>A condiciones atmosféricas</b></p> 11.78 a 11.85 Å (Brindley <i>et al.</i> , 1980, de la Calle <i>et al.</i> , 1988) 11.60 a 12.50 Å (Cases <i>et al.</i> , 1992, Cebula <i>et al.</i> , 1979). 12.10 (Skipper <i>et al.</i> , 1995) 14.20-15.28 (Skipper <i>et al.</i> , 1995) <p><b>A condiciones diferentes a las atmosféricas</b></p> 11.9 y 14.2 Å (300 K y 10 bar) y 11.7 y 13.9 Å (300 K y 8500 bar, Skipper <i>et al.</i> , 1993 <sup>b</sup> ) 12.52 y 14.82 Å (353 K y 625 bar, de Pablo <i>et al.</i> , 2004) 12.54 Å (423 K, 750 bar) y 12.44 Å (483 K y 1050 bar, Shahriyari <i>et al.</i> , 2013).

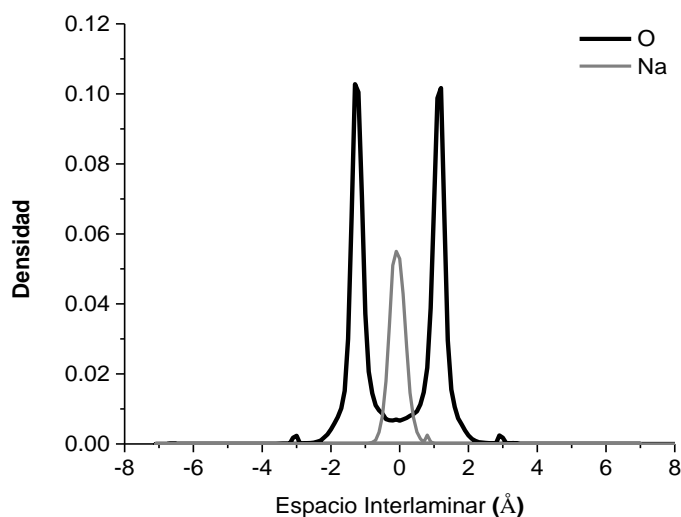
Los resultados del sistema Mont-Na para 300 K y 225, 300 y 340 bar indican que la adsorción de 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O aumenta la separación del espacio interlaminar  $d_{001}$ . Y, éste disminuye con el aumento de la presión (Tabla 5.1). Los resultados del estudio presente para Mont-Na, a presiones moderadas y temperatura normal, coinciden con el trabajo de Pablo (*et al.*, 2004 (a 333 K, 300 bar y 335 K, 635 bar), en dónde por medio de cálculos de simulación MC, con el conjunto gran canónico, concluyó que la Mont-Na se encuentra en un estado de transición de una a dos etapas de hidratación o estado 1,2-, como el único hidrato estable (de Pablo *et al.*, 2004). El cual fue confirmado por Shahriyari (*et al.*, 2013) a 423 K y 750 bar. A profundidades mayores de la cuenca (aproximadamente 7 km), se observó el desarrollo de una etapa de hidratación estable (de Pablo *et al.*, 2004), aunque se detectó que no sería la fase única que se formaría (Shahriyari *et al.*, 2013).

La coordinación de los cationes de sodio y de las moléculas de H<sub>2</sub>O, en este trabajo, se describen de forma similar a la coordinación mostrada por Hensen (*et al.*, 2002), quienes encontraron que para valores de presión de vapor de agua bajos, el hidrato de una- etapa para el sodio forma complejos de esfera interna sobre la superficie de la arcilla y las moléculas de agua se disponen en el centro del espacio interlaminar con una relación, H<sub>2</sub>O/Na<sup>+</sup>, de 3 a 4. Estos resultados coinciden, con los del trabajo presente, para Mont-Na con contenidos de 48 moléculas de H<sub>2</sub>O a 300 y 340 bar (Tabla 5.1). Para cantidades de agua mayores, la arcilla se expande y fuerza a las moléculas de H<sub>2</sub>O hacia la formación de dos- etapas. Así, algunos de los cationes de sodio se mueven hacia el plano central de la interlaminar, con el desarrollo de complejos de esfera externa, con una relación H<sub>2</sub>O/Na<sup>+</sup>, la cual crece a 6 (Tabla 5.1, Fig. 5.2, 5.3). La expansión sucesiva de la arcilla, en función de la adición de las moléculas de H<sub>2</sub>O, aumenta el número de sodios que se hidratan totalmente y provoca complejos de esfera externa (Fig. 5.23), arreglados en el plano medio del espacio interlaminar con una relación H<sub>2</sub>O/Na<sup>+</sup> de 8 a 9 (Fig. 5.3B, Tabla 5.1; Shahriyari *et al.*, 2013; de Pablo *et al.*, 2001, 2005; Titiloye y Skipper, 2005; Hensen y Smit, 2002; Sposito, y Prost, 1982). Con estos resultados se comprueba la facilidad, con la que se hidratan los cationes Na<sup>+</sup> (entalpía de hidratación: -389 kJ mol<sup>-1</sup>, Skipper *et al.*, 1993<sup>a, b</sup>), lo cual provoca que éstos se alejen de la superficie de la arcilla (Chávez-Páez *et al.*, 2001) y se ubiquen con las moléculas de H<sub>2</sub>O, cercanos al plano medio de la interlámina (de Pablo *et al.*, 2004).

La distribución radial,  $g_{\text{Na-O}}$ , con valores de 2.36 a 2.45 Å se relaciona a los de Na<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O para dos esferas de solvatación (Tabla 5.1), los que coinciden con los experimentales para las soluciones acuosas diluidas de NaCl a condiciones ambientes (Jardón y Costas, 2004); los calculados por simulaciones a 300



K y 1 bar (Skipper *et al.*, 1995<sup>a y b</sup>; Chang *et al.*, 1995; Karaborni *et al.*, 1996, Boek *et al.*, 1995; Chavez-Paez *et al.*, 2001) y los valores simulados a presiones altas, realizados por de Pablo (*et al.*, 2004), a 353 K y 625 bar (4 km de profundidad), son de 2.30 Å - 2.33 Å y los de Shahriyari (*et al.*, 2013), a 423 K y 760 bar (5 km de profundidad), de 2.34 Å a 2.36 Å, Tablas 3.1 y 5.12.



**Figura 5.23.** Perfil de densidad para Mont-Na con 64 moléculas de H<sub>2</sub>O a 225 bar, mostrando la distribución de los oxígenos de las moléculas de H<sub>2</sub>O (línea negra) y los cationes Na<sup>+</sup> (línea gris).

### 5.6.2 Montmorillonita-Mg, Mont-Mg

En este trabajo para el sistema Mont-Mg, la adsorción de 48, 64 y 96 moléculas de H<sub>2</sub>O crea espaciamientos,  $d_{001}$ , de 12.30 a 14.70 Å, propios para dos etapas de hidratación, en donde el Mg<sup>2+</sup> reside en el plano intermedio entre estas etapas (Tabla 5.3, Fig. 5.6, 5.7, 5.8). Estos resultados son consistentes con simulaciones previas realizadas en un ambiente atmosférico de 300 K y 1 bar para la simulación MC de beidellita-Mg, en donde se obtuvo un espaciamiento en el equilibrio de 14.29 Å (Greathouse *et al.*, 2000) y con Mont-Mg tipo Otay de 14.7 Å (Skipper *et al.*, 1991). Y con la simulación DM para dos sistemas de beidellita, con el espaciamiento de 14.3 Å (a 300 K) y 14.52 Å (a 400 K, Greathouse *et al.*, 2000); con los cálculos de la teoría de funcional de la densidad (DFT), para Mont-Mg de 14.45 Å (Berghout *et al.*, 2010). Los resultados de la simulación presente son consistentes con los datos experimentales para vermiculita-Mg, con espaciados de 14.3-14.7 Å (Brindley y Brown, 1980; de la Calle y Suquet, 1988; Suquet *et al.*, 1977) y 14.71 Å a 14.9 Å para Mont-Mg (Brindley y Brown, 1980; da Paz *et al.*, 2012), Tablas 3.2 y 5.13.

**Tabla 5.12.** Valores de la distancia Na-O, en la Mont-Na.

Distribución radial, $g_{dr_{Na-O}}$ , obtenida en este trabajo (Å)	Distribución radial, $g_{dr_{Na-O}}$ , publicada previamente (Å)
2.36 a 2.45	A condiciones atmosféricas 2.35 (Skipper y Neilson 1989; Jardón y Costas, 2004) 2.30 (Chang <i>et al.</i> , 1995; Skipper <i>et al.</i> , 1995; Bounds 1985) A condiciones diferentes a las atmosféricas 2.30 - 2.33 (de Pablo <i>et al.</i> , 2004), a 353 K y 625 bar, (con 4 km de profundidad) 2.34 a 2.36 (Shahriyari <i>et al.</i> , 2013), a 423 K y 760 bar, (con 5 km de profundidad)

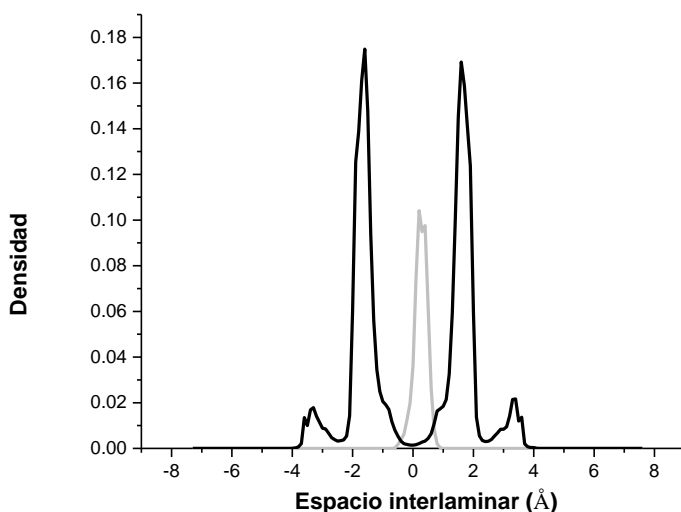
**Tabla 5.13.** Valores del espaciado para Mont-Mg.

Distancia interlaminar obtenida en este trabajo, $d_{001}$ (Å)	Distancia interlaminar obtenida en trabajo previos, $d_{001}$ (Å)
12.30 a 14.70	A condiciones atmosféricas 14.29 , beidelita-Mg, (Greathouse <i>et al.</i> , 2000) 14.7 , Mont-Mg tipo Otay (Skipper <i>et al.</i> , 1991) 14.3 (a 300 K) y 14.52 (a 400 K), beidellita (Greathouse <i>et al.</i> , 2000) 14.45, Mont-Mg (Berghout <i>et al.</i> , 2010) 14.3-14.7, vermiculita-Mg (Brindley y Brown, 1980; de la Calle y Suquet, 1988; Suquet <i>et al.</i> , 1977) 14.71 a 14.9, Mont-Mg (Brindley y Brown, 1980; da Paz <i>et al.</i> , 2012) A condiciones diferentes a las atmosféricas 12.5 y 15, Mont a presiones altas (~ 10 000 bar, Basset <i>et al.</i> , 1998) 14 a 12.9 y de 14.7 a 14.2 , Esmectita-Mg 32 y 64 moléculas de H <sub>2</sub> O, 8 500 bar (Skipper <i>et al.</i> , 1993 <sup>b</sup> )

Los resultados de esta investigación coinciden con las observaciones realizadas por Skipper (*et al.*, 1991), para Mont-Mg tipo Otay por cálculos MC, en donde sugieren que la solvatación de los cationes es el proceso principal de organización de la estructura del agua entre las láminas (Ferrage *et al.*, 2005). Así, el desarrollo promedio para la coordinación octaédrica en el sistema Mont-Mg<sup>2+</sup> aumenta en función al contenido del H<sub>2</sub>O desde 6 a 8 (Tabla 5.2 y 5.3). Greathouse (*et al.*, 2000), para la simulación MC de Mont-Mg encuentran, al ion Mg<sup>2+</sup>, localizado entre seis moléculas de H<sub>2</sub>O, lo que sugiere la formación de un complejo, entre el magnesio-agua [Mg<sup>2+</sup> 6(H<sub>2</sub>O)] (Skipper *et al.*, 1993<sup>a</sup>; 1991; Greathouse *et al.*, 2000). Y la influencia estabilizadora de la carga negativa de las láminas de la arcilla, observado en beidelita-Mg<sup>+2</sup>, con simulación DM, donde los cationes solvatados permanecen cercanos a los sitios de las cargas (Greathouse *et al.*, 2000). Los resultados, también, coinciden con los de Mont-Mg derivados de los cálculos *ab initio* y DFT (Tongraar y Michael, 2001; Berghout *et al.*, 2010).

El valor de 12.30 Å para contenidos de 48 moléculas de H<sub>2</sub>O, en el sistema Mon-Mg, corresponde a la transición a dos- etapas de hidratación (Tabla 5.2, Skipper *et al.*, 1991). Los

perfiles de densidad de los iones  $Mg^{2+}$ , muestran la formación de complejos de esfera externa, conectados entre las dos etapas de hidratación, situadas en el plano medio de la interlámina (Fig. 5.6, 5.7 y 5.8) y con una cantidad mínima de moléculas de agua, las cuales han migrado a la superficie de la arcilla. Estos resultados son semejantes a los experimentales, en donde se observa la formación inicial de dos etapas de  $H_2O$  en el espacio interlámina para valores de presión de vapor bajos (Cases *et al.*, 1997; Suquet *et al.*, 1975; Ferrage *et al.*, 2005) y con los que se demuestra la facilidad de hidratación del magnesio, debido a su valor de energía de hidratación alto (entalpía de hidratación  $-1889 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Skipper *et al.*, 1993), Fig. 5.24.



**Figura 5.24** Sistema Mont-Mg para 96 moléculas de  $H_2O$  a 225 bar; con el oxígeno del  $H_2O$  (línea negra) y los cationes los  $Mg^{2+}$  (línea gris).

Los resultados de Mont-Mg a 300 K y 225, 300 y 340 bar indican que la adsorción de 48, 64, y 96 moléculas de  $H_2O$ , aumenta la separación del espacio interlamilar,  $d_{001}$ ; mientras disminuye con el aumento de la presión, Tabla 5.3. Estos resultados son similares con los trabajos experimentales a presiones altas ( $\sim 10\,000$  bar), en donde Basset (*et al.*, 1998), encontró que los productos finales, en la deshidratación de la Mont, desarrollaron dos estados de hidratación a 12.5 Å y 15 Å. En otras simulaciones MC para esmectita-Mg con 32 y 64 moléculas de  $H_2O$ , a una presión de 8 500 bar, las especies desarrollaron una disminución del espacio interlamilar de 14 Å a 12.9 Å y de 14.7 Å a 14.2 Å, respectivamente; mientras la coordinación seis del  $Mg^{2+}$  se mantuvo constante, con el aumento de la presión a 10 000 bar, el complejo de  $Mg^{2+}-H_2O$  disminuyó su coordinación a cuatro (Skipper *et al.*, 1993<sup>b</sup>).

La distribución radial, *gdr*, muestra dos máximos relacionados a dos esferas de hidratación,  $Mg^{2+}-H_2O$ , el primero se localiza entre 1.94 Å a 2.05 Å, y el segundo de 4 a 5 Å, similares a los valores obtenidos para las simulaciones MC, sólo para magnesio-agua de 2.12 Å y 4.4 Å, respectivamente (Bernal-Uruchurtu y Ortega, 1995) y con las simulaciones MC y DM para esmectita-Mg y la beidelita-Mg bajos para aproximadamente 2.01 Å y 4.3 Å, respectivamente (Skipper *et al.*, 1991, 1993<sup>a y b</sup>; Greathouse *et al.*, 2000), Tablas 3.2 y 5.14.

**Tabla 5.14.** Valores de la distancia Mg-O, en la Mont-Mg.

Distribución radial, $gdr_{Na-O}$ , calculada en este trabajo (Å)	Distribución radial, $gdr_{Na-O}$ , obtenidos en trabajos previos (Å)
1.94 a 2.05	2.12 (Bernal-Uruchurtu y Ortega, 1995) 2.01 esmectita-Mg y la beidelita-Mg (Skipper <i>et al.</i> , 1991, 1993 <sup>a y b</sup> ; Greathouse <i>et al.</i> , 2000)

### 5.6.3 Sistemas Mont-Na/Mg (Mont-4NaMg y Mont-2Na2Mg)

En el sistema Mont-4NaMg la adsorción con contenidos de 48, 64 y 96 moléculas  $H_2O$  produce espaciamentos de 12.15-14.7 Å para dos etapas de hidratación (Tabla 5.6). Las curvas reflejan la adsorción del agua y las propiedades de hinchamiento de la Mont, características de la transformación a dos hidratos (Fig. 5.11). En el sistema Mont-4NaMg, una cantidad mínima de iones  $Mg^{2+}$  reemplaza a sodio. El espaciamento simulado para  $Na^+$  y  $Mg^{2+}$ , en función del contenido del agua se observa en la Fig. 5.16, la cual muestra que la presencia de los iones  $Mg^{2+}$  cambia el espaciamento interlaminar de  $Na^+$  y se confirma que el contenido de  $H_2O$ , la carga y el tamaños de los iones afectan el desarrollo del sistema (Tao *et al.*, 2010; Ferrage *et al.*, 2005). Los resultados del estudio presente, realizados en el sistema Mont-4NaMg, confirma los resultados del patrón de hinchamiento de la Mont rica en  $Na^+$  y pobre en  $Mg^{2+}$ , con los observados para la simulación MC de Mont-NaMg de Meleshyn y Bunnenberg, (2005, Fig. 5.16).

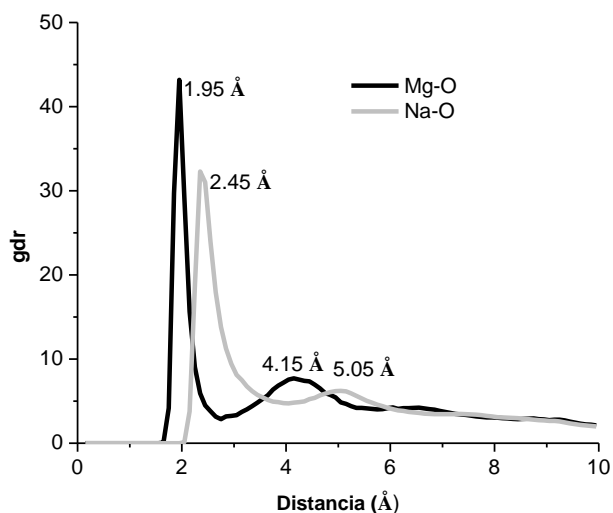
En el sistema Mont-2Na2Mg, la Mont contiene una cantidad similar de cationes  $Na^+$  y  $Mg^{2+}$ , con el reemplazo de dos iones  $Mg^{2+}$  por cuatro de  $Na^+$  (Tabla 5.9), las distancias interlaminares,  $d_{001}$ , son ligeramente mayores a los mostrados por el sistema Mont-4NaMg, con contenidos similares de  $H_2O$  para 48, 64 y 96 moléculas; los cuales corresponden a espaciados desde 12.25 Å a 14.72 Å. Lo que sugieren, que el catión  $Mg^{2+}$  limita la distancia entre las láminas

de la Mont con la mezcla de cationes Na/Mg (Marry *et al.*, 2002; Na Ping *et al.*, 2006); ésto se compara con el comportamiento de la Mont con mezclas de cationes:  $\text{Na}^+/\text{Cs}^+$  y  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ . En donde, la expansión es similar a la de Mont-Cs o Mont-Mg, respectivamente, aun cuando los cationes  $\text{Cs}^+$  ó  $\text{Mg}^{2+}$  se encuentren en proporción menor al ion  $\text{Na}^+$  (Berghout *et al.*, 2010; Meleshyn y Bunnenberg, 2005; Malikova *et al.*, 2004).

El perfil de densidad para el sistema 4NaMg-Mont, con un contenido de 48 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a 225 y 300 bar, muestra una configuración de dos etapas de  $\text{H}_2\text{O}$ , y los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  forman complejos de esfera externa. Con el aumento de la presión a 340 bar, el sistema cambia su comportamiento a una etapa de hidratación y la disposición de los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  en el centro del espacio interlaminar, Fig. 5.11. Con la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  en proporción mayor (64 y 96 moléculas) para todas las presiones estudiadas, el hidrato conserva la configuración de dos etapas, Fig. 5.12 y 5.13. Y los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  se acomodan junto al plano medio en complejos de coordinación de esfera externa, localizados entre las dos capas de agua, Fig. 5.12 y 5.13. En el sistema Mont-2Na2Mg, el perfil de densidad muestra a los iones hidratados en dos etapas, Fig. 5.17 a 5.19, lo que se atribuye a la cantidad de cationes  $\text{Mg}^{2+}$  presentes en el espacio interlaminar.

La distribución radial, *gdr*, para los sistemas Mont-Na/Mg conserva el número y la posición de los máximos característicos para cada catión, lo cual coincide con el comportamiento a condiciones ambientales para los datos obtenidos por simulación de Mont-Na (Skipper *et al.*, 1995<sup>a</sup>; Chavez-Paez *et al.*, 2001; Lock y Skipper, 2007; Shahriyari *et al.*, 2013) y los de Mont-Mg (Skipper *et al.*, 1991 y 1993; Bernal-Uruchurtu y Ortega, 1995). La distribución radial para Mont-4NaMg muestra la ubicación de dos máximos para el  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ; el primero a 2.34 Å para  $\text{Na}^+$  y 1.96 Å para  $\text{Mg}^{2+}$ , cuyo valor se relaciona con el experimental de 2.35 Å para  $\text{Na}^+$  (Skipper y Neilson, 1989) y 2.06 Å para  $\text{Mg}^{2+}$ , respectivamente (Ohtaki y Radnai, 1993) y con los teóricos obtenidos por medio de la simulación de Mont-Na/Mg de 2.3 a 2.37 Å para  $\text{Na}^+$  y 2.03 Å para  $\text{Mg}^{2+}$  (Skipper *et al.*, 1995; Na *et al.*, 2006; Meleshyn y Bunnenberg, 2005). El segundo máximo para el Mg-O en 4.3 Å coincide con el valor de 4.4 Å obtenido, con simulación MC, para magnesio-agua (Bernal y Ortega-1995); con simulación DM el valor aproximadamente 4 Å para hidratos de Mg (Tongraar y Michael, 2005) y con el, de 4.7 Å para Mont-Na/Mg (Na *et al.*, 2006). Para el Na-O, el segundo máximo se encuentra en 5.05 Å (Tabla 5.6 y 5.9; Fig. 5.25), el cual está relacionado con el, de Mont-Na, con simulación MC, de 4.5 a 5.6 Å de (Skipper *et al.*, 1995; Greathouse *et al.*, 2000); y para el sistema Mont-Na/Mg por medio de la simulación de DM, con un valor cercano a 5 Å (Na *et*

al., 2006). Meleshyn y Bunnberg (2005) explicaron para el sistema Mont- Na/Mg, que sólo una esfera de hidratación se desarrolló alrededor del  $\text{Na}^+$ , ya que la segunda no logró definirse.



**Figura 5.25.** Función de distribución radial, gdr, para el sistema Mot-2Na2Mg, con 64 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a 340 bar, (donde línea negra corresponde al  $\text{Mg}^{2+}$  y línea gris al  $\text{Na}^+$ ).

La distribución radial, gdr, Fig. 5.25, muestra la relación del magnesio y sodio con respecto al oxígeno. El primer máximo, con una señal casi simétrica y estrecha para el Mg-O, mientras que para el Na-O la señal es menos simétrica y ancha. La forma estrecha de la señal indican que, las moléculas de agua con el  $\text{Mg}^{2+}$  tienen una movilidad menor en la primera capa de solvatación, en comparación con la señal ancha del  $\text{Na}^+$  (Park y Sposito, 2000). La densidad relativa, reflejada en la altura, de la primera señal, es mayor en el caso del Mg-O, que para el del Na-O, debido al aumento de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  localizadas alrededor del  $\text{Mg}^{2+}$  (Skipper *et al.*, 1995). La existencia de un mínimo profundo para el Mg-O (alrededor de 3Å), representa un intercambio menor de moléculas de agua entre la primera y la segunda etapa de hidratación (Sposito *et al.*, 1999<sup>b</sup>), lo que indicaba que el  $\text{Mg}^{2+}$  representa un caso de solvatación más intenso comparado con el de sodio (Skipper *et al.*, 1989; Capparelli, 2013; Jardon *et al.*, 2005).

Los resultados presentados en esta trabajo (Tabla 5.6 y 5.9), muestran que la Mont- con la mezcla de cationes  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$  y con el aumento de la presión disminuye su espaciado interlaminar, tendencia similar a los datos obtenidos con simulación MC. En donde la Mont-Na y Mont-Ca, están expuestas al aumento presión y temperatura, a 333-533 K y 300-1300 bar y el espaciado disminuye de 12.64 Å a 12.38 Å, y de 12.48 Å a 12.32 Å, respectivamente (de Pablo *et al.*, 2005).

Estudios de simulación del comportamiento de las arcillas con mezcla de cationes son prácticamente nulos a condiciones de la cuenca (Rotenberg *et al.*, 2010; Tao *et al.*, 2013, Meleshyn y Bunnenberg, 2005). Los resultados del trabajo presente intentan ser una contribución a este tipo de sistemas. Cuando se emplean fluidos de perforación con base agua, la expansión de la arcilla provoca un impacto negativo en las operaciones de perforación e inestabilidad en el pozo. Los costos en las pérdidas de producción se estiman en más de 500 millones de dólares por año (Bloys *et al.*, 1994; Boek *et al.*, 1995; Anderson *et al.*, 2010).

## 6 CONCLUSIONES

La simulación molecular con el método de Monte Carlo fue desarrollada para estudiar los mecanismos en la estabilidad de hidratación en los sistemas de la montmorillonita con los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y las mezclas de ambos  $\text{Na/Mg}$ , a la temperatura de 300 K, a las presiones de 225, 300 y 340 bar y contenidos de  $\text{H}_2\text{O}$  de 48, 64 a 96 moléculas/g-arcilla.

Los cálculos se desarrollaron con un total de 36 simulaciones a masa, volumen y temperatura constantes o el conjunto NVT. De los que se concluye, que:

- En el sistema Mont-Na, el espaciamiento  $d_{001}$  aumenta, con el incremento en la adsorción del contenido de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ; mientras disminuye, con el aumento en la presión. La configuración desarrollada, en el sistema, es la denominada transición de una a dos etapas de hidratación (ó 1,2-), la cual coincide con los resultados publicados por de Pablo (*et al.*, 2004) y Shahriyari (*et al.*, 2013).

-En el sistema Mont-Mg la adsorción de 48, 64 y 96 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , reproduce un patrón de hinchamiento de dos etapas de hidratación, relacionado a la coordinación octaédrica del  $\text{Mg}^{2+}$ , dispuesto entre las dos etapas desarrolladas y distribuido en el plano medio del espacio interlaminar, en coincidencia con los resultados de Skipper (*et al.*, 1991).

-En los sistemas de las mezclas, Mont-Na/Mg, se consideraron dos: Mont-2Na2Mg y Mont-4NaMg (Mont-rica en  $\text{Na}^+$ /pobre en  $\text{Mg}^{2+}$ ), se muestra, que la presencia del ion  $\text{Mg}^{2+}$  afecta el desarrollo de la hidratación en el espaciamiento interlaminar de la arcilla. En el sistema Mont-4NaMg, en donde la arcilla se encuentra enriquecida con  $\text{Na}^+$ , se observa un espaciamiento similar al de la Mont con magnesio y no a la, de sodio. Y, cuando en el sistema de la Mont-2Na2Mg se reemplazan cuatro cationes de  $\text{Na}^+$  por dos de  $\text{Mg}^{2+}$ , se desarrolla un patrón de hinchamiento casi idéntico al de la Mont-Mg, lo que es consistente con los resultados de Meleshyn y Bunnenberg, 2005. Y, se demuestra que el comportamiento de los cationes está influenciada por el efecto del confinamiento del espacio interlaminar de la arcilla. La presencia del catión divalente, provoca hidrataciones controladas hacia el estado estable de una a dos etapas de  $\text{H}_2\text{O}$  (ó etapa 1,2-), en donde el  $\text{Na}^+$  está limitado por los complejos de hidratación del  $\text{Mg}^{2+}$ . Con lo cual se obtienen expansiones conocidas en la esmectita y en consecuencia en la lutita.



De los resultados de los sistemas individuales y de sus mezclas: Mont-Na; Mont-Mg; Mont-2Na2Mg; Mont-4NaMg, se concluye, que:

+ El estado de transición uno- dos (ó etapa de hidratación 1,2-) es estable para todos los sistemas, en coincidencia con de Pablo (*et al.*, 2004) y Shahriyari (*et al.*, 2013). En el caso particular de las mezclas, este estado se reprodujo independiente de las proporciones  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ .

+ El número de coordinación de los cationes aumenta con el ingreso de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en el sistema, mientras disminuye con el aumento en la presión.

+ El comportamiento de hidratación de los cationes interlaminares, a medida que aumenta el contenido de  $\text{H}_2\text{O}$ , es similar al encontrado en cationes en solución acuosa. Aunque las interacciones fuertes agua-arcilla y las encontradas entre los cationes de compensación, inducen arreglos de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , confinadas entre las capas de arcilla cargadas, produciendo mayor orden que aquellos observados en bulto.

+ Las distancias catión-oxígeno mostraron el desarrollo de dos esferas de coordinación para ambos cationes. Al comparar el desempeño del catión magnesio, con respecto al sodio, se encontró: una distancia Mg-O mejor definida, con un valor menor y el desarrollo de un mínimo profundo (en sus valores de  $g_{\text{dr}_{\text{Mg-O}}}$ ). Lo cual indica, una fuerza de atracción mayor en su primera esfera de coordinación, con moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  enlazadas fuertemente, lo que sugiere un valor de solvatación mayor en Mont-Mg que la encontrada para Mont-Na.

+ Los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  formaron, principalmente, complejos de esfera externa. En donde, el número de coordinación de la primera esfera de hidratación, aumenta gradualmente a medida que crece el contenido de  $\text{H}_2\text{O}$ .

En resumen, los datos obtenidos en el trabajo presente, aportan información de lo que sucede en la roca con la mezcla de cationes en la arcilla, lo que es de interés industrial amplio, en mecánica de suelos y en la tecnología de perforación de pozos, debido a que los procesos de hidratación y deshidratación de la lutita, están dictados por el comportamiento del espacio interlaminar de las arcillas, lo cual afecta a la presión y la resistencia de los poros en las rocas y contribuye a la migración de los fluidos en el subsuelo. Una lutita, que constituye la pared de un pozo de perforación, es sometida a la acción de los lodos de perforación y a los fluidos confinados en el poro, hasta alcanzar el equilibrio, con el desarrollo de las diferentes etapas de hidratación de

las arcillas, influidas por el tipo de cation o cationes en el medio; que en el caso presente la mezcla Na/Mg logra estabilizar el medio, debido a la presencia de los cationes divalentes,  $Mg^{2+}$ .

El interés químico y económico, en este tipo de sistemas arcillas expansivas- cationes-  $H_2O$ , persiste, por lo que, se sugiere investigar: el estudio de la influencia de la variación con la presión y la temperatura alta; el estudio en el conjunto Gran Canónico a condiciones de la cuenca; simular el patrón de difusión de los cationes en el espacio interlaminar, por dinámica molecular y otros métodos de cómputo y, el cálculo y el estudio de las propiedades termodinámicas, entre otros.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alexander T., J. Baihly, C. Boyer, B. Clark, G. Waters, V. Jochen, J. Le Calvez, R. Lewis, (2011). Shale gas revolution, *Oilfield Rev.*, 23, 40-55.
- Allen M.P. and D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids (Clarendon, Oxford, 1987).
- Allix P., A. Burnham, T. Fowler, M. Herron, R. Kleinberg, B. Symington, (2011). Extracción del petróleo contenido en las lutitas, *Oilfield Rev.*, 22, 4-15.
- Amorocho P. R.; Juan Badillo, (2012). Influencia de la Composición Mineral de Rocas Arcillosas en la Estabilidad de Pozos Petroleros, *Boletín de Geología*, 34, 81-94.
- Anderson R.L., I. Ratcliffe, H.C. Greenwell, P.A. Williams, S. Cliffee, y P.V. Coveney, (2010). Clay swelling - A challenge in the oilfield, *Earth Sci. Rev.* 98, 201-216.
- Aronowitz, S., Coyne, L., Lawless, J., Rishpon, J., (1982). Quantum-chemical modeling of smectite clays. *Inorg. Chem.*, 21, 3589-3593.
- Bailey L., M. Keall, A. Audibert, J. Lecourtier, (1994). Effect of Clay/Polymer Interactions on Shale Stabilization during Drilling, *Langmuir*, 10, 1544-1549.
- Barry M.M., Jung Y., Lee J-K., Phuoc T.X., (2015). Fluid filtration and rheological properties of nanoparticle additive and intercalated clay hybrid bentonite drilling fluids, *J.Petrol. Sci.Engineeri.*, 127, 338-346.
- Bassett W.A., A. H. Shen, M. J. Bucknum, I.M. Chou, (1993). A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190 to 1200 °C, *Rev. Sci. Instrum.*, 64, 2340 – 2345.
- Bassett, W. A., Wu, T. C. (1998). Stability of hydration states and hysteresis of rehydration in montmorillonites as a function of temperature, H<sub>2</sub>O pressure, and interlayer cations. *Prop. Earth Planetary Mat. High Pres. Temp.*, 507-516.
- Ben Brahim J., G. Besson C. Tchoubar, (1984). Etude des Profils des Bandes Diffraction X d'une Beidellite-Na Hydratée á Deux Couches d'Eau. Détermination du Mode d'Empilement des Feuillettes et des Sites Occupés par l'Eau, *J. Appl.Cryst.*, 17, 179-188.
- Bérend I, Cases J.M., Francois, M., Uriot J.P., Michot L., Masion, A., Thomas F., (1995). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> - exchanged forms, *Clays Clay Miner*, 43, 324-336.
- Bergaya F., G Lagaly, Handbook of clay science, Amsterdam, The Netherlands The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Elsevier, 148-174 (Oxford, UK Second edition, 2013).
- Bergaya, F., Lagaly, G. (2006). General introduction: clays, clay minerals, and clay science, *Develop. Clay Sci.*, 1, 1-18.
- Berghout, A., Tunega, D., Zaoui A. (2010). Density functional theory (DFT) study of the hydration steps of Na<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>/Sr<sup>2+</sup>/Ba<sup>2+</sup>-exchanged montmorillonites, *Clays Clay Miner.*, 58, 174-187.
- Bernal-Uruchurtu M.I., I. Ortega-Blake, (1995). A refined Monte Carlo study of Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> hydration, *J. Chem. Phys.* 103, 1588-1598.
- Besq, A., Malfroy, C., Pantet, A., Monnet, P., Righi, D., (2003). Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds, *Appl. Clay Sci.*, 23, 275-286.
- Bleam, W. F. (1993). Atomic theories of phyllosilicates: Quantum chemistry, statistical mechanics, electrostatic theory and crystal chemistry, *Rev.Geophys.*, 31, 51-73.
- Bleam, W. F., Hoffmann, R. (1988). Isomorphous substitution in phyllosilicates as an electronegativity perturbation: its effect on bonding and charge distribution, *Inorg. Chem.*, 27, 3180-3186.
- Bloys, B., Davis, N., Smolen, B., Bailey, L., Houwen, O., Reid, P., Montrouge, F., (1994). Designing and managing drilling fluid, *Oilfield Rev.*, 6, 33-43.
- Boek E. S., M. Sprik, (2003). Ab initio molecular dynamics study of the hydration of a sodium smectite clay, *J. Phys. Chem. B*, 107, 3251-3256.

- Boek E.S., (2014). Molecular dynamics simulations of interlayer structure and mobility in hydrated Li-, Na- and K- montmorillonites clays, *Mol. Phys.: An Internal. J. Interface Between Chem. Phys.*, 112, 1472-1483.
- Boek E.S., P.V. Coveney, N.T. Skipper, (1995)<sup>a</sup>. Monte Carlo Molecular Modeling Studies of Hydrated Li-, Na-, and K-Smectites: Understanding the Role of Potassium as a Clay Swelling Inhibitor, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 12608-12614.
- Boek, E.S., Coveney, P.V. Skipper, N.T., (1995)<sup>b</sup>. Molecular modeling of clay hydration: A study of hysteresis loops in the swelling curves of sodium montmorillonites, *Langmuir*, 11, 4629-4631.
- Bol, W., Gerrits, G. J. A., van Panthaleon Eck, C. L., (1970). The hydration of divalent cations in aqueous solution. An X-ray investigation with isomorphous replacement, *J. Appl. Crystallog.*, 3, 486-492.
- Boulet, P., Greenwell, H. C., Stackhouse, S., Coveney, P. V. (2006). Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations, *J. Molec. Struct.: THEOCHEM*, 762, 33-48.
- Bounds D.G., (1985). A molecular dynamics study of the structure of water around the ions Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup> and Cl<sup>-</sup>, *Mol. Phys.*, 54, 1335-1355.
- Bourg I. C., Sposito G., (2011).Molecular dynamics simulations of the electrical double layer on smectite surfaces contacting concentrated mixed electrolyte (NaCl–CaCl<sub>2</sub>) solutions, *J. Colloid Interf. Sci.*, 360, 701–715.
- Boyer C., B. Clark, V. Joches, C. K. Miller, R. Lewis, (2011). Shale gas: A global resource, *Oilfield Rev.*, 23, 28-40.
- Brice F., W.Ngouana, A. G. Kalinichev, (2014). Structural Arrangements of Isomorphous Substitutions in Smectites: Molecular Simulation of the Swelling Properties, Interlayer Structure, and Dynamics of Hydrated Cs–Montmorillonite Revisited with New Clay Model, *J. Phys. Chem. C*, 118, 12758–12773.
- Brigatti M.F., E. Galan, B.K.G. Theng, Volume 1, 19–86, Handbook of Clay Sci., (Newnes, 2006).
- Brindley G.W., G. Brown, Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification (Mineralogical Society, London, U.K., 1980).
- Brown, G. Crystal-structures of clay-minerals and related phyllosilicates. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 311, 221-240, (1984).
- Caglar B., B. Afsin, A. Tabak, E. Eren, (2009).Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement, *Chem. Engineeri. J.*, 149, 242–248.
- Calvet, R., (1973). Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs I: Etude de l'hydratation de la montmorillonite saturée par des cations monovalents, *Ann. Agron.* 24 (1), 77-133.
- Capparelli, Alberto Luis, Fisicoquímica básica. 1a ed. (La Plata: Universidad Nacional de La Plata, 2013.)
- Cases M., I. Bérend, M. Francois, J.P. Uriot, L.J. Michot, F. Thomas, (1997). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 3 the Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Sr and Ba<sup>+2</sup> exchanged forms, *Clays Clay Miner.*, 45, 8-22.
- Cases M., L. Bérend, G. Besson, M. Francois, J.P. Uriot, F. Thomas, J.E. Poirier, (1992). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form, *Langmuir*, 8, 2730-2739.
- Cebula D.J., R.K. Thomas, S. Middleton, R.H. Ottewil, J.W. White, (1979). Neutron diffraction from clay-water systems, *Clays Clay Miner.*, 27, 39-52.
- Chang F.R.C., N.T. Skipper, G. Sposito, (1995). Computer Simulation of Interlayer Molecular Structure in Sodium Montmorillonite Hydrates, *Langmuir*, 11, 2734-2741.
- Chaplin F. M. *Water Structure and behavior*, London South bank University, United Kingdom, (2004).
- Chávez, M. de Lourdes, de Pablo, L., de Pablo, J. J., (2004). Monte Carlo molecular simulation of the hydration of K-montmorillonite at 353 K and 625 bar, *Langmuir*, 20, 10764-10770.

- Chávez-Páez M., K. Van Workum, L. de Pablo, J. J. de Pablo, (2001). Monte Carlo simulations of Wyoming sodium montmorillonite hydrates, *J. Chem. Phys.*, 114, 1405-1413.
- Chen H. B., Y. Z. Wanga, M. Sánchez-Soto, D. A. Schiraldib, (2012). Low flammability, foam-like materials based on ammonium alginate and sodium montmorillonite clay, *Polym.*, 53, 5825–5831,
- Chilingarian G.V., Wolf K.H. Developments in sedimentology. Digeneis, II. Elsevier. Amsterdam (1988).
- Christidis, G. E., Blum, A. E., Eberl, D. D., (2006). Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites, *Appl. Clay Sci.*, 34(1), 125-138.
- Cofie, O.O., Pleysier, J., (2004). Ion exchange involving potassium–calcium and magnesium–calcium in soil and organic matter fractions, *Commun Soil Sci. Plant Anal.*, 35, 2417–2431.
- Collins D. K., (1995). *Sticky ions in biological systems*, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 92, 5553-5557.
- Coronado, M., Segadães, A. M., Andrés, A., (2014). Combining mixture design of experiments with phase diagrams in the evaluation of structural ceramics containing foundry by-products, *Appl. Clay Sci.*, 101, 390-400.
- Cuadros J., J. R. Michalski, V. Dekov, J. Bishop, S. Fiore, M. D. Dyar, (2013). Crystal-chemistry of interstratified Mg/Fe-clay minerals from seafloor hydrothermal sites, *Chem. Geology*, 18, 142–158.
- da Paz S.P.A., R.S. Angélica y R. de F. Neves, (2012). Mg-Bentonite in the parnaíba paleozoic basin, northern Brazil, *Clays Clay Miner.*, 60, 265-277.
- Dazas B., B. Lanson, A. Delville , J.-L. Robert, S. Komarneni, L. J. Michot, E. Ferrage, (2015). Influence of Tetrahedral Layer Charge on the Organization of Interlayer Water and Ions in Synthetic Na-Saturated Smectites, *J. Phys. Chem. C*, 119, 4158-4172.
- de la Calle C., H. Suquet, (1988). Vermiculite, *Rev. Miner.*, 19, 455-496.
- de Pablo L., M.L. Chávez, J. J. de Pablo, (2005). Stability of Na-, K-, and Ca-Montmorillonite at High Temperatures and Pressures: A Monte Carlo Simulation, *Langmuir*, 21, 10874-10884.
- de Pablo L., C. Avilés, M. de L. Chávez, C. Islas, M. G. Miranda, R. Monsalvo, (1999). Proceedings INGEPET 99, III International Seminar. *Exploration and Exploitations Petroleum and Gas, EXPL-4-MC-09*, 1-17.
- de Pablo L., M.L. Chávez, R. Monsalvo, (2007). The state of hydration of Ca-exchanged montmorillonite at a depth of 2–2.7 kilometers, *The Canadian Mineralogist.*, 45, 281-292.
- de Pablo L., M. L. Chávez, A. K. Sum, J. J. de Pablo, (2004). Monte Carlo molecular simulation of the hydration of Na–montmorillonite at reservoir conditions, *J. Chem. Phys.*, 120, 939-946.
- de Siqueira, A. V., Lobban, C., Skipper, N. T., Williams, G. D., Soper, A. K., Done, R., Bones, J. A. (1999). The structure of pore fluids in swelling clays at elevated pressures and temperatures, *J. Phys.: Condensed Matter*, 11, 9179-9189.
- de Siqueira A. V. C., N. T. Skipper, P. V. Coveney, E. S. Boek, (1997). Computer simulation evidence for enthalpy driven dehydration of smectite clays at elevated pressures and temperatures, *Mol. Phys.*, 92, 1-6.
- De Sutter, T. M., Pierzynski, G. M., Baker, L. R., (2006). Flow-through and batch methods for determining calcium-magnesium and magnesium-calcium selectivity, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70, 550-554.
- Delville A., J. M. Pellenq, J. M. Caillol, (1997). A Monte Carlo (N, V, T) study of the stability of charged interfaces: A simulation on a hypersphere, *J. Chem. Phys.*, 106, 7275-7283.
- Delville, A., Sokolowski, S., (1993). Adsorption of vapor at a solid interface: a molecular model of clay wetting., *The J.Phys. Chem.*, 97, 6261-6271.
- Delville A., (1993). Structure and properties of confined liquids: A molecular model of clay wetting. *J. Chem. Phys.*, 97, 9703-9712.
- Delville, A., (1992). Structure of liquid at a solid interface: an application to the swelling of clay by water. *Langmuir*, 8, 1796-1805.
- Delville A., (1991). Modeling the clay-water interface, *Langmuir*, 7, 547-555.

- Diaz-Perez, A., Cortes-Monroy, I., Roegiers, J. C., (2007). The role of water/clay interaction in the shale characterization, *J. Petrol. Sci. Engin.*, 58, 83-98.
- Dontsova, K.M., L.D. Norton, C.T. Johnston, J.M. Bigham, (2004). Influence of exchangeable cations on water adsorption by soil clays, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 1218-1227.
- Doucet A., S. J. Godsill, Robert C. P., (2002). Marginal maximum a posteriori estimation using Markov chain Monte Carlo, *Stat.Comput.*, 12, 77–84.
- Enderby J. E., G. W Neilson, (1981).The structure of electrolyte solutions, *Rep. Prog. Phys.* 44, 593.
- Fedel, M., Callone, E., Diré, S., Deflorian, F., Olivier, M. G., Poelman, M., (2014). Effect of Na-Montmorillonite sonication on the protective properties of hybrid silica coatings, *Electrochim. Acta*, 124, 90-99.
- Ferrage E., B. Lanson, B. A. Sakharov, N. Geoffroy, E. Jacquot, V. A. Drits, (2007). Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location, *Am. Mineral.*, 92, 1731-1743.
- Ferrage E., B. Lanson, N. Malikova, A. Plançon, B. A. Sakharov, V. A. Drits, (2005). New Insights on the Distribution of Interlayer Water in Bi-Hydrated Smectite from X-ray Diffraction Profile Modeling of 00l Reflections, *Chem. Mater.* 17, 3499-3512.
- Frenkel D., B Smit, Understanding Molecular Simulation, 2nd ed. (Academic Press, San Diego, CA, 2002).
- Galán-Jiménez M.C., Mishael Y.G., Nir S., Morillo E., Undabeytia T., (2013). Factors affecting the design of slow release formulations of herbicides based on clay-surfactant systems. A methodological approach. *PLOS ONE*. 8: e59060.
- García-Pérez, E., Dubbeldam, D., Maesen, T. L., Calero, S. (2006). Influence of cation Na/Ca ratio on adsorption in LTA 5A: a systematic molecular simulation study of alkane chain length, *The J. Phys. Chem. B*, 110, 23968-23976.
- Gaultier, J. P., Mamy, J. (1979). Evolution of Exchange Properties and Crystallographic Characteristics of Bionic K-Ca Montmorillonite Submitted to Alternate Wetting and Drying, *Develop. Sediment.*, 27, 167-175.
- Giese, R. F., (1979). Hydroxyl orientations in 2:1 phyllosilicates, *Clays Clay Miner.*, 27; 213-223.
- Glaeser, R., Mering, J. (1954). Hydration isotherms of bi-ionic montmorillonites (Na:Ca), *Clay Miner. Bull.*, 2, 188-193.
- Golubev S. V., A. Bauer, O. S. Pokrovsky, (1979). Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 4436–4451.
- Greathouse J., Sposito G., (1998). Monte Carlo and Molecular Dynamics studies of interlayer structure in Li(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-smectites, *J. Phys. Chem. B*. 102, 2406-2414.
- Greathouse J., Refson K., Sposito G., (2000). Molecular Dynamics simulation of water mobility in magnesium-smectites hydrates, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 11459-11464.
- Greenwell H. C., W. Jones, P. V. Coveney, S. Stackhouse, (2006). On the application of computer simulation techniques to anionic and cationic clays: A materials chemistry perspective, *J. Mater. Chem.*, 16, 708–723.
- Grim R.E., Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill Book Company, New York, (1968).
- Gruen D. W. R., (1985). A model for the chains in amphiphilic aggregates. 1. Comparison with a molecular dynamics simulation of a bilayer, *J. Phys. Chem.*, 89, 146–153.
- Guggenheim S., A. F. Koster van Groos, (2001). Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Thermal Analysis, *Clays Clay Miner.*, 49, 433-443.
- Gurney W. R., Ionic Processes in Solution, New York, Dover Publications, INC, (1953).
- Hass, E. C., P. J. Mezey, P. J. Plath, (1981). A nonempirical molecular orbital study on Lowenstein's rule and zeolite composition, *J. Mol. Struc.* 76, 389-399.
- Hedström, M., Birgersson, M., Nilsson, U., Karnland, O., (2011). Role of cation mixing in the sol formation of Ca/Na-montmorillonite, *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*, 36, 1564–1571.

- Hensen E.J.M., B. Smit, (2002). Why Clays Swell, *J. Phys. Chem. B.*, 106, 12664-12667.
- Holmboe M., Bourg I. C., (2014). Molecular Dynamics Simulations of Water and Sodium Diffusion in Smectite Interlayer Nanopores as a Function of Pore Size and Temperature, *J. Phys. Chem. C*, 118, 1001–1013.
- Hower J., E. V. Eslinger, M. E. Hower, E.A. Perry, (1976). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 87, 725–737.
- Hribar, B., Southall, N. T., Vlachy, V., Dill, K. A. (2002). How ions affect the structure of water. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12302-12311.
- Huang L., W.A. Bassett, T.C. Wu, (1994). Dehydration and hydration of montmorillonite at elevated temperatures and pressures monitored using synchrotron radiation, *Am. Mineral*, 79, 683-690.
- Hui C.Z., (2011). An overview on strategies towards clay-gated designer catalyst for green and sustainable catalysis, *App. Clay Sci.*, 53, 87-96.
- Iwasaki, T., Watanabe, T. (1988). Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectites. *Clays Clay Miner.*, 36, 73-82.
- Jamei, M., Guiras, H., Hamouda, K., Hatira, M., Olivella, S. (2008). A study of the slope stability in unsaturated marly clay soil. *Studia Geotech. Mechan.*, 30, 95-106.
- Jardón Valadez E., (2005). Tesis Doctoral: Simulación Monte Carlo de la disolución de agua y NaCl con el modelo de cargas fluctuantes TIP4P-FQ.
- Jardón Valadez E., M. E. Costas, (2004). Solvation properties of a polarizable water model in a NaCl solution: Monte Carlo isothermal at isobaric ensemble simulations, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*. 677, 277-236.
- Karaboni S., Smit B., Urai J., (1996). The swelling of clays simulation of the hydration of montmorillonite., *Sci.*, 271, 1102-1104.
- Katti, D. R., Srinivasamurthy, L., y Katti, K. S., (2015). Molecular Modeling of Initiation of Interlayer Swelling in Na-Montmorillonite Expansive Clay, *Canadian Geotech. J.*, 52, 1385-1395.
- Keren R., I. Shainberg, (1975). Water vapor isotherms and heat of immersion Na/Ca-montmorillonite systems I: homoionic clay, *Clays Clay Miner.*, 23, 193-200.
- Keren, R., Shainberg, I., (1979). Water vapor isotherms y heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systemsII: Mixed systems, *Clays and Clay Miner.*, 27, 145-151.
- Keren, R. (1991). Specific effect of magnesium on soil erosion and water infiltration, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 783-787.
- Knuth D., *The Art of Computer Programming*, vol. 1. Reading, MA: Addison-Wesley Professional, (1997).
- Koster van Groos, S. Guggenheim, (1984). The effect of pressure on the dehydration reaction of interlayer water in Na-montmorillonite (SWy-1), *Am. Mineral.*, 69, 872-879.
- Koster van Groos, A., Guggenheim, S., (1987). Deshydration of a Ca-Mg-exchanged montmorillonite (SWyl) at elevated pressures, *Am. Mineral.*, 72, 292-298.
- Koster van Groos, A., Guggenheim, S., (1989) Dehydroxylation of a Ca- and Mg-exchanged montmorillonite, *Am. Mineral.*, 74, 627 -636.
- Kunz, D. A., Schmid, J., Feicht, P., Erath, J., Fery, A., Breu, J. (2013). Clay-based nanocomposite coating for flexible optoelectronics applying commercial polymers. *ACS Nano*, 7, 4275-4280.
- Lagaly G., (1981). Characterization of clays by organic compounds, *Clay Miner.*, 16, 1-21.
- Laird A., (2006). Influence of layer charge on swelling of smectites, *Appl. Clay Sci.*, 34, 74–87.
- Lantenois S., R. Champallier, J. M. Bény, F. Muller, (2008). Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series, *Appl. Clay Sci.*, 38, 165–178.
- Larsen G., G. V. Chilingar *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*. Elsevier, New York, (1983).

- Leote de Carvalho R.J.F., N.T. Skipper, (2001). Atomistic computer simulation of the clay–fluid interface in colloidal laponite, *J. Chem. Phys.*, 114, 3727-3765.
- Levy, R., Francis, C. W. (1975). Demixing of sodium and calcium ions in montmorillonite crystallites, *Clays Clay Miner.* 23, 475-476.
- Liu X., X. Lu, R. Wang, E., Jan Meijer, H. Zhou, (2011). Acidities of confined water in interlayer space of clay minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 4978–4986.
- Liu, T., Tjiu, W. C., Tong, Y., He, C., Goh, S. S. and Chung, T.-S., (2004). Morphology and fracture behavior of intercalated epoxy/clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 1236–1244.
- Liu, X., Wu, Q., (2002). Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation. *Macromol. Mat. Engin.*, 287, 180-186.
- Lock P. A., N. T. Skipper, (2007). Computer simulation of the structure and dynamics of phenol in sodium montmorillonite hydrates, *Europ. J. Soil Sci.*, 58, 958–966.
- Malikova N., V. Marry, J.-F. Dufrêche, C. Simon, P. Turq, E. Giffaut, (2004). Temperature effect in a montmorillonite clay at low hydration—microscopic simulation, *Molec. Phys.: An Internat. J. Interf. Between Chem. Phys.*, 102, 1965-1977.
- Marry V., Turq P., (2003). Microscopic Simulations of Interlayer Structure and Dynamics in Bihydrated Heteroionic Montmorillonites, *J. Phys. Chem. B*, 107, 1832–1839.
- Marry V., P. Turq, T. Cartailier, D. Levesque, (2002). Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite, *J. Chem. Phys.*, 117, 3454-3462.
- Matsuoka, O., Clementi, E., Yoshimine, (1976). M., CI study of the water dimer potential surface, *The J. Chem. Phys.*, 64, 1351-1361.
- Meleshyn A., C. Bunnenberg, (2005). Swelling of Na/Mg-montmorillonites and hydration of interlayer cations: A Monte Carlo study, *J. Chem. Phys.*, 123, 074706-074711.
- Meleshyn A., (2008). Two-Dimensional Ordering of Water Adsorbed on a Mica Surface at Room - Temperature, *J. Phys. Chem. C*, 112, 14495–14500.
- Metropolis, N., Ulam, S., (1949). The Monte Carlo method, *J. Am. Stat. Assoc.*, 44, 335-341.
- Meunier, A., *Clays*, (Springer Science y Business Media, 2005).
- Miranda-Pascual, M. G., Chávez-García, M. L., (2014). Monte Carlo molecular simulation of the Na-, Mg-, and mixtures of Na/Mg-montmorillonites systems, in function of the pressure, *Molec. Phys.: An Internal. J. Interf. Between Chem. Phys.*, 113, 1-13.
- Monsalvo R., L. de Pablo, M.L. Chávez, (2006). Hydration of Ca–montmorillonite at basin conditions: A Monte Carlo molecular simulation, *Rev. Mex. Cien. Geol.*, 23, 84-95.
- Montes H. G., J. Duplaya, L. Martinez, Y. Gerauda, T. B., Rousset, (2003). Influence of interlayer cations on the water sorption and swelling–shrinkage of MX80 bentonite, *Appl. Clay Sci.*, 23, 309–321.
- Mooney R.W., Keenan A.G., Wood L.A., (1952)<sup>a</sup>. Adsorption of water vapor by montmorillonite. I. Heat of desorption and application of BET theory, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1367-1370.
- Mooney R.W., Keenan A.G. Wood L.A., (1952)<sup>b</sup>. Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1371-1374.
- Na Ping, F. Zhang, Y. Li, (2006). Molecular Dynamics Simulation of Na-montmorillonite and Na/Mg-montmorillonite Hydrates, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 22, 1137-1145.
- Newman, A. C.D. *Chemistry of Clays Clay Miner.*, New York: Wiley, 1-128, (1987).
- Ngouana W, B. F., Kalinichev, A. G., (2014). Structural Arrangements of Isomorphic Substitutions in Smectites: Molecular Simulation of the Swelling Properties, Interlayer Structure, and Dynamics of Hydrated Cs–Montmorillonite Revisited with New Clay Models, *The J. Phys. Chem. C*, 118, 12758-12773.
- Odriozola G., F. J. , Guevara-Rodríguez, (2004). Na-montmorillonite hydrates under basin conditions: Hybrid Monte Carlo and molecular dynamics simulations, *Langmuir*, 20, 2010-2016.



- Oerter, E., Finstad, K., Schaefer, J., Goldsmith, G. R., Dawson, T., Amundson, R. (2014). Oxygen isotope fractionation effects in soil water via interaction with cations (Mg, Ca, K, Na) adsorbed to phyllosilicate clay minerals, *J. Hydrol.*, 515, 1-9.
- Ohtaki H., T. Radnai, (1993). Structure and dynamics of hydrated ions, *Chem. Rev.*, 93, 1157-1204.
- Park S.H., Sposito G., (2000). Monte Carlo simulation of total radial distribution function for interlayer water in Li-, Na, and K-montmorillonite hydrates, *J. Phys. Chem. B*, 104, 4642-4648.
- Patel H.A., Somani R. S., Bajaj H.C, Jasra R. V., (2000). Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment, *Bull. Mater. Sci.*, 29, 133-145.
- Petit, S., Righi, D., Madejová, J., (2006). Infrared spectroscopy of  $\text{NH}_4^+$ -bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge, *Appl. Clay Sci.*, 34, 22-30.
- Pezerat H., J. Mering, (1967). Recherches sur la position des cations échangeable et de l'eau dans les montmorillonite, *Comptes Rendus de l'Acad. Sci. (Paris), Serie D*, 265, 529–532.
- Powell, D.H., Fischer H.E., Skipper N.T., (1998). The structure of interlayer water in Li-Montmorillonite studied by neutron diffraction with isotopic substitution, *J. Phys. Chem. B*, 102, 10899-10905.
- Pradhan S., K., D. Katti, (2014). Evolution of Molecular Interactions in the Interlayer of Na-Montmorillonite Swelling Clay with Increasing Hydration, *Int. J. Geomech.*, 10, 1943-1951. Pradhan S., K. y D. Katti, (2014). Evolution of Molecular Interactions in the Interlayer of Na-Montmorillonite Swelling Clay with Increasing Hydration, *Int. J. Geomech.*, 10, 1943-1951.
- Refson K., N. T. Skipper, J. D. C. McConnell. In *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*; Manning, D. C., Hall, P. L., Hughs, C. R., Eds.; Chapman and Hall: London, Chapter 3, (1993).
- Reynolds J. G., C.T. Johnston, S. F. Agnew, (2012). A molality-based bet equation for modeling the activity of water sorbed on clay minerals, *Clays Clay Miner.*, 60,, 599-609.
- Rotenberg, B., Marry, V., Malikova, N., Turq, P., (2010). Molecular simulation of aqueous solutions at clay surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22, 284114.
- Rubinstein R. Y., D. P. Kroese, *Simulation and the Monte Carlo Method*, Wiley-Interscience a John Wiley and Sons Inc., Publiction USA, (2008).
- Rytwo, G., Banin, A., Nir, S. (1996). Exchange reactions in the Ca-Mg-Na-montmorillonite system, *Clays Clay Miner.*, 44, 276-285.
- Sainz-Díaz C. I., (2015). Aplicaciones de la mineralogía computacional al estudio de los filosilicatos Seminarios de la SEM, 4, 39-65.
- Salles, F., Douillard, J. M., Bildstein, O., Gaudin, C., PreLOT, B., Zajac, J., Van Damme, H., (2013). Driving force for the hydration of the swelling clays: Case of montmorillonites saturated with alkaline-earth cations, *J. Colloid Interf. Sci.*, 395, 269-276.
- Sato T., T. Murakami, T. Watanabe, (1996). Change in layer charge of smectites and smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration, *Clays Clay Miner.*, 44, 460-469.
- Sato T., T. Watanabe y R. Otsuka, (1992). Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites, *Clays Clay Miner.*, 40, 103-113.
- Segad M., Bo Jönsson, T. Akesson, B. Cabane, (2010) Ca/Na Montmorillonite: Structure, Forces and Swelling Properties, *Langmuir*, 26, 5782–5790.
- Shahriyari R., A. Khosravi, A. Ahmadzadeh, (2013). Nanoscale simulation of Na-Montmorillonite hydrate under basin conditions, application of CLAYFF force field in parallel GCMC, *Mol. Phys.*, 111, 3156-3163.
- Siddique, R., Noumowe, A., (2008). Utilization of spent foundry sand in controlled low-strength materials and concrete, *Resources, Conservation and Recycling*, 53, 27-35.
- Sinanis, C., Keramidis, V. Z., Sakellariadis, S. (2003). Thermodynamics of Potassium–Magnesium Exchange in Two Alfisols of Northern Greece, *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 34, 439-456.

- Skipper, N. T., Lock, P. A., Titiloye, J. O., Swenson, J., Mirza, Z. A., Howells, W. S., Fernandez-Alonso, F. (2006). The structure and dynamics of 2-dimensional fluids in swelling clays. *Chem. Geol.*, 230, 182-196.
- Skipper N.T., Smalley M.V., Williams G.D., Soper A.K., Thompson C.H., (1995)<sup>c</sup>. Direct measurement of the electric double-layer structure in hydrated lithium vermiculite clays by neutron diffraction, *J. Chem. Phys.*, 99, 14201-14204.
- Skipper N. T., G. Sposito, F.R.C. Chang, (1995)<sup>a</sup>. Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 2. Monolayer hydrates, *Clays Clay Miner.*, 43, 294-305.
- Skipper N.T., F.R.C. Chang, G. Sposito, (1995)<sup>b</sup>. Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. I: Methodology, *Clays Clay Miner.*, 43, 285-294.
- Skipper N.T., Soper K.A., Smalley M.V., (1994). Neutron Diffraction study of calcium vermiculite: hydration of calcium ions in a confined environment. *J. Chem. Phys.*, 98, 942-945.
- Skipper N.T., K. Refson, J.D.C. McConnell, in the Conference Meeting on the Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions, London, GB, 1993 (*The Mineralogical Society Series 4. Geochemistry of Clay-Pre Fluid*).
- Skipper N.T., Boek E.S., Coveney P.V. , (1993)<sup>a</sup>. Adsorption of vapor at a solid interface: A molecular model of clay wetting. *J. Chem. Phys.*, 97. 6261-6271.
- Skipper N.T., A.K. Soper, J.J.D. C. McConnell, (1991)<sup>a</sup>. The structure of interlayer water in vermiculite, *J. Chem. Phys.*, 94, 5751-5760.
- Skipper, N. T., K. Refson, J. D. C. McConnell, (1991)<sup>b</sup>. Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays, *J. Chem. Phys.*, 94, 7434-7445
- Skipper N.T., A.K. Soper, J.D.C. McConnell, K. Refson, (1990). The structure of interlayer water in a hydrated 2:1 clay, *Chem. Phys. Letters*, 166, 2, 141-145.
- Skipper N.T., Refson K., Mc Donnell J.D.C., (1989). Computer calculations of water-clay interactions using atomic pair potentials, *Clay Miner.*, 24, 411-425.
- Slade P.G. y J.P. Quirk, (1991)., The limited crystalline swelling of smectites in CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, and LaCl<sub>3</sub> solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 144, 1, 18-26.
- Slade P.G., P.A. Stone, V. Radoslovich, (1985). Interlayer structures of the two-layer hydrates of Na-and Ca-vermiculites, *Clays Clay Miner.* 33, 1, 51-61.
- Slavutsky, A. M., Bertuzzi, M. A., Armada, M., García, M. G., Ochoa, N. A., (2014). Preparation and characterization of montmorillonite/brea gum nanocomposites films. *Food Hydrocol.*, 35, 270-278.
- Sposito G., (1981). Single-particle motions in liquid water: II. The hydrodynamic model. *J. Chem. Phys.*, 74. 12. 6943-6949.
- Sposito G., Prost R., (1982). Structure of water adsorbed on smectite, *Chem. Rev.*, 86, 6, 553-571.
- Sposito, G., Holtzclaw, K. M., Charlet, L., Jouany, C., Page, A. L., (1983)<sup>a</sup>. Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 51-56.
- Sposito, G., Prost, R., Gaultier, J.P., (1983)<sup>b</sup>. Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li-montmorillonites, *Clays and Clay Miner.*, 31, 9-16.
- Sposito G., The surface chemistry of soils. Oxford University Press. NY. (1984).
- Sposito G., N. T. Skipper, R. Sutton, S. Park, A. K. Soper, J. A. Greathouse, (1999)<sup>a</sup>. Colloquium Paper Proc. Natl. Acad. Sci. USA., 96, 3358-3364,
- Sposito G., Park, S.H., Sutton, R., (1999)<sup>b</sup>. Monte Carlo simulation of the total radial distribution function for interlayer water in sodium and potassium montmorillonites, *Clays Clay Miner.*, 47, 192-200.
- Suquet H., C. de la Calle, H. Pezerat, (1975). Swelling and structural organization of saponite, *Clays Clay Miner.*, 23, 1-9.
- Suquet H., J. T. Liyama, H. Kodama, H. Pezerat, (1977). Synthesis and swelling properties of saponites with increasing layer charge *Clays Clay Miner.* 25, 231-237.

- Swadling J. B., J. L. Suter, H. C. Greenwell, P. V. Coveney, (2013). Influence of Surface Chemistry and Charge on Mineral–RNA Interactions, *Langmuir*, 29, 1573–1583.
- Tai, Q., Shan, X., Song, L., Lo, S., Yuen, R. K., Hu, Y., (2014). A polymeric flame retardant and surfactant-free montmorillonite nanocomposites: Preparation and exfoliation mechanism discussion. *Polym. Compos.*, 35, 167-173.
- Tambach, T. J., Hensen, E. J., Smit, B., (2004).Molecular simulations of swelling clay minerals. *The J. Phys. Chem. B*, 108, 7586-7596.
- Tao L., C. Yu –Qing, (2013). A molecular dynamics study of the swelling patterns of Na/Cs-montmorillonites and the hydration of interlayer cations. *Chin. Phys. B*, 22, 027103-027110.
- Tchoubar D. , N. Cohaut. Small-angle scattering techniques. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Elsevier (2006).
- Tertre E., S. Castet, G. Berger, M. Loubet, E. Giffaut, (2006). Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: Experimental and modeling study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 18, 4579–4599.
- Thenoux, G., Vera, S. (2002). Evaluation of hexahydrated magnesium chloride (Bischofite) performance as a chemical stabilizer of granular road surfaces, *Mater. Construc.*, 52, 5-22.
- Titiloye J.O. N.T. Skipper, (2005). Monte Carlo and molecular dynamics simulations of methane in potassium montmorillonite clay hydrates at elevated pressures and temperatures, *J. Colloid Interface Sci.* 282, 422-431.
- Titiloye, J. O., Skipper, N. T. (2000). Computer simulation of the structure and dynamics of methane in hydrated Na-smectite clay. *Chem. Phys. Lett.*, 329, 23-28.
- Tongraar A., B. Michael, (2001). The role of non-additive contributions on the hydration shell structure of Mg<sup>2+</sup> studied by Born-Oppenheimer ab initio quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics simulation, *Chem. Phys. Lett.* 346, 485-491.
- Totten M. W., D. Ramirez-Caro, S.Chaudhuri, N. Clauer, R. Boutin, G. Riepl, J. Miesse, K. Semhi, (2013). Source of Potassium for the Illitization Process in Buried Argillaceous Rocks: A Case for Evidence from the Woodford Shale, North-Central Oklahoma, *Gulf Coast Assoc. Geol. Soc. Trans.*, 449-454.
- Ugochukwu C. U., M. D. Jones, I. M. Head, D. A .C. Manning, C. I. Fialips, (2014). Effect of interlayer cations of montmorillonite on the biodegradation and adsorption of crude oil polycyclic aromatic compounds, *Appl. Clay Sci.*, 87, 81–86.
- Ulery A. L., L. R.Drees, Methods of Soil Analysis: Mineralogical Methods, Volume 5, Cap. 4, 87-116, , (2008).
- Wagner, W., Pruss, A. (1993). International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Revised according to the international temperature scale of 1990. Addendum to J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 893 (1987). *J. Phys. Chem. Refer. Data*, 22, 783-787.
- Watanabe T., T. Sato, (1988). Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions, *Clay Sci.* 7, 129-138.
- Whitley H. D., D. E. Smith, (2004). Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na-, and Sr-montmorillonite clays, *J. Chem. Phys.* 120, 5387-5393.
- Williams G.D., Skipper N.T., Smalley M. V., (1997). Isotope substitution of interfacial fluids in vermiculite clays, *Physica B*. 234-236, 375-376.
- Wilson, J., Savage, D., Cuadros, J., Shibata, M., Ragnarsdottir, K. V. (2006). The effect of iron on montmorillonite stability.(I) Background and thermodynamic considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 306-322.
- WoJcik M. MD Simulation of MCY water using LCAP. *IBM Tech. Rep. KGN-28*, (1985).
- Wu T.C., Basset W.A., Huang W.L., Guggenheim S., Koster van Groos. A.F., (1997). Montmorillonite under high H<sub>2</sub>O pressures: stability of hydrate phases, rehydration hysteresis, and the effect of interlayer cations. *Am. Miner.*, 82, 69-78.

- Xu, W., Johnston, C. T., Parker, P., Agnew, S. F. (2000). Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (SWy-1 and SAz-1) montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, 48, 120-131.
- Yilmaz K., Çelik I., Kapur S., Ryan J., (2005). Clay minerals, Ca/Mg ratio and Fe-Al-oxides in relation to structural stability, hydraulic conductivity and soil erosion in southeastern Turkey, *Turkish J. Agric. Fores.*, 29, 29-37.
- Young D. A. y D. E. Smith, (2000). Simulations of Clay Mineral Swelling and Hydration: Dependence upon Interlayer Ion Size and Charge, *J. Phys. Chem. B*, 104, 9163–9170.
- Zhang L., X. Lu, X. Liu, J. Zhou, H. Zhou, (2014). Hydration and Mobility of Interlayer Ions of (Na<sub>x</sub>, Ca<sub>y</sub>)-Montmorillonite: A Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. C*, 118, 29811–29821.
- Zhang, L. M., Sun, B. W., (1999). Inhibition of water-soluble cationic cellulosic polymers to clay hydration, *Journal Appl. Polym. Sci.*, 74, 3088-3093.
- Zhang, L., Lu, X., Liu, X., Zhou, J., Zhou, H., (2014). Hydration and Mobility of Interlayer Ions of (Na<sub>x</sub>, Ca<sub>y</sub>)-Montmorillonite: A Molecular Dynamics Study. *The J. Phys. Chem. C*, 118, 29811–29821.
- Zheng Y., A. Zaoui, I. Shahrour, (2011). A theoretical study of swelling and shrinking of hydrated Wyoming montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, 51, 177–181.
- Zheng J.P., L. Luan, H.Y. Wang, L.F. Xi, K.D. Yao, (2007). Study on ibuprofen/montmorillonite intercalation composites as drug release system, *Appl. Clay Sci.*, 36, 297–301.
- Zhou Ch.H., (2011). An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis, *Appl. Clay Sci.* 53, 87-96.
- Zhou, H., Randolph, M. F. (2007). Computational techniques and shear band development for cylindrical and spherical penetrometers in strain-softening clay. *Internal. J. Geomech.*

## APÉNDICEA

### ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA

La estructura de la Mont se construye con un fragmento de la hoja *T* y *O*, Fig. A 1, para conformar la secuencia *T-O-T* o estructura 2:1, Fig. A 2. La lámina completa 2:1, incluyendo el espacio interlaminar se observa en la Fig. A 3.

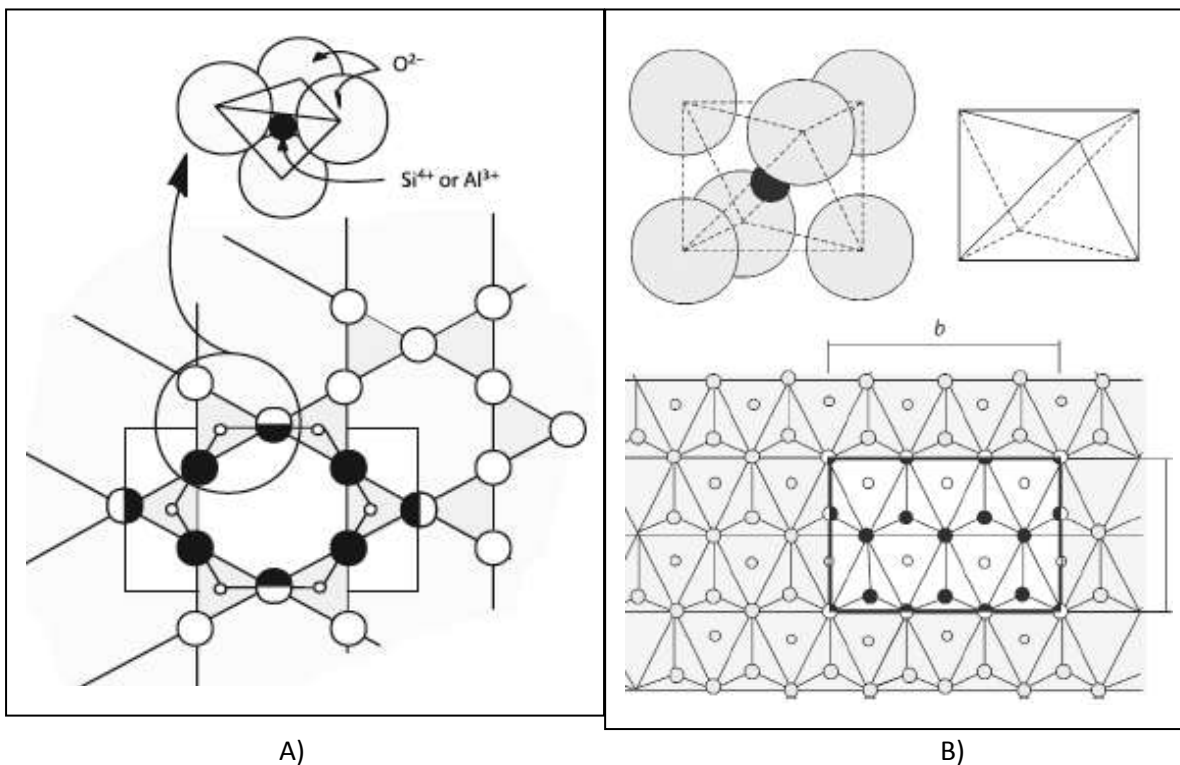


Figura A 1. Capas de construcción de la Mont 2:1: A) capa tetraédrica *T*, y B) capa octaédrica,  $O^{2+}$ .

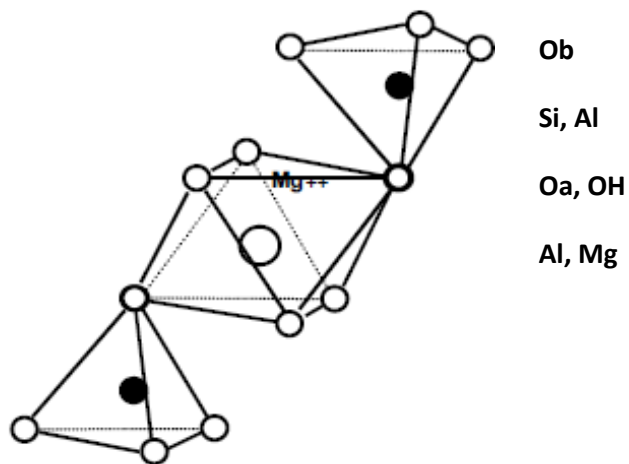
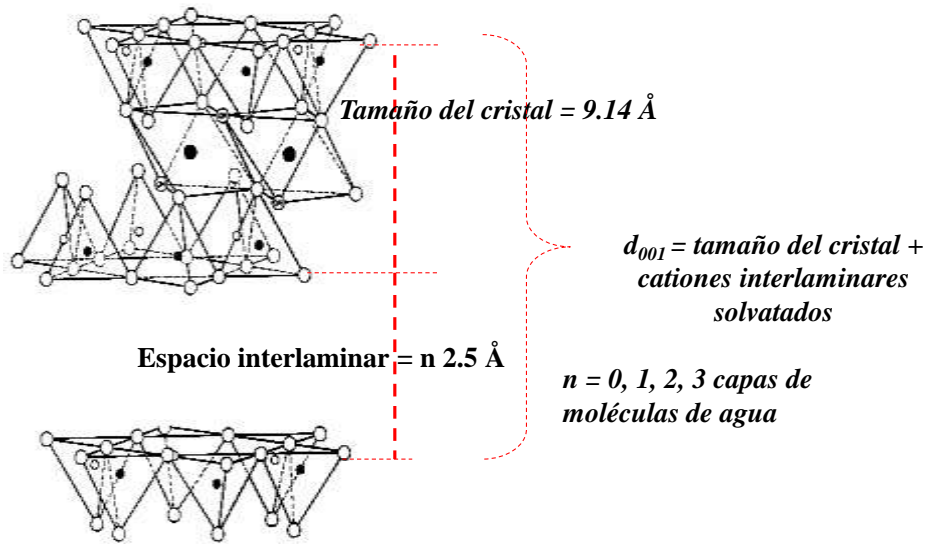


Figura A 2. Fragmento de la estructura de la Mont: *T-O-T*.



**Figura A 3.** Estructura laminar de la Mont<sup>1y2</sup>.

<sup>1</sup>Besoian, Eduardo; Mineralogía de arcillas de suelos, ISBN 92-903S-067-0, San José, Costa Rica, 1985. p 1199.

<sup>2</sup>Falcón Ismael, Cursos de Geología y Morfología del Terreno, UNIDAD: 2 MINERALOGÍA, 2009-2010 Universidad de A Coruña.

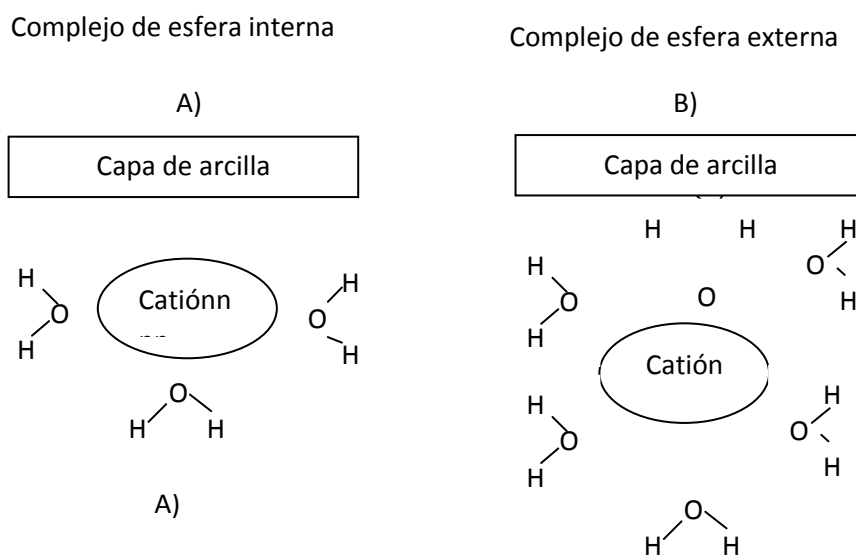
<sup>3</sup>Sainz-Díaz C. I., Aplicaciones de la mineralogía computacional al estudio de los filosilicatos Seminarios de la SEM, 4, 39-65, 2015

## Apéndice B

### COMPLEJOS DE ADSORCIÓN EN EL ESPACIO INTERLAMINAR DE LA MONTMORILLONITA

La superficie de siloxano está representada por los oxígeno basales de la hoja T, la que se encuentra a cada lado adyacente de la lámina de la arcilla 2:1 (Sposito, 1984). La reactividad de la superficie es función de la distribución de la carga local en la lámina de la arcilla. Cuando la sustitución se presenta en la capa O, del Al<sup>3+</sup> por el Fe<sup>2+</sup> o el Mg<sup>2+</sup>, se produce un exceso de carga negativa en la superficie del siloxano y tenderá formar complejos de adsorción entre los cationes y las moléculas de agua, adsorbidos en el espacio interlaminar. Si la sustitución se produce en la lámina T, del Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup>, el exceso de carga negativa se localizará en la periferia cercana a la superficie del siloxano para dar lugar a la formación de complejos de adsorción unidos al hidrógeno del agua contenida en el espacio interlaminar (Sposito *et al.*, 1999<sup>b</sup>).

Los complejos de adsorción se clasifican: de esfera interna o, externa (Sposito *et al.*, 1999)(Fig. B 1). Un complejo de esfera interna o de superficie es aquel que no interpone una molécula de agua entre el grupo funcional de la superficie y el catión al que se une. Mientras que, el complejo de esfera externa presentará al menos una molécula de agua interpuesta, en donde se identifican a los cationes solvatados adsorbidos, Fig. B 1 (Anderson *et al.*, 2010; Sposito *et al.*, 1999). El comportamiento inicial de algunos cationes será la formación de complejos de esfera interna, con las moléculas de agua cercanas a los sitios de sustitución *T*; una proporción de estos complejos, con la adición posterior de moléculas de agua, se transformarán en complejos de esfera externa (Anderson *et al.*, 2010).



**Figura B 1.** Esquema de visualización de los complejos de adsorción catión-agua-superficie  
 A) Complejo de esfera interna, B) Complejo de esfera externa (Anderson *et al.*, 2010).

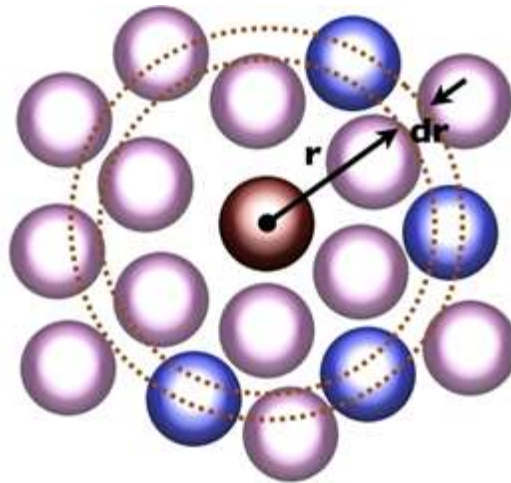
## Apéndice C

### LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

La función de distribución radial,  $gdr$ , es una densidad local normalizada, denominada función de correlación de pares o función de distribución de pares. Indica la probabilidad de encontrar un par de átomos (M-O; M- ion metálico; O- oxígeno) a una distancia determinada,  $r$ . El cálculo de la  $gdr$  proporciona la distancia, en donde coincide la separación de un par de partículas, representada por las señales elevadas o máximos; cuando las partículas no coinciden, la probabilidad será cero o cercana a cero. En la Fig. C 1 se aprecia una partícula (esfera roja) como punto de partida y otras partículas (esferas azules) localizadas a una distancia de interés, señalada por un cascarón esférico (naranja) (Allen y Tildesley, 1987).

El cálculo de la  $gdr$  considera el número de partículas de la especie  $i$ , que se encuentran alrededor de una partícula de especie  $j$ , dentro de una capa esférica comprendida en el intervalo de:  $r$  y  $r+\Delta r$ , de acuerdo con la expresión siguiente:

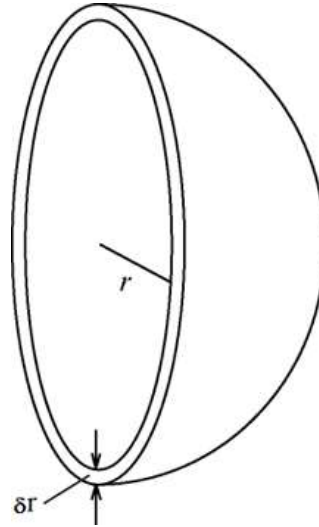
$$gdr(r, r + \Delta r) = 4\pi r^2 \rho dr$$



**Figura C 1.** Esquema de la interacción de pares de moléculas para el cálculo de la  $gdr$  (Allen y Tildesley, 1987).

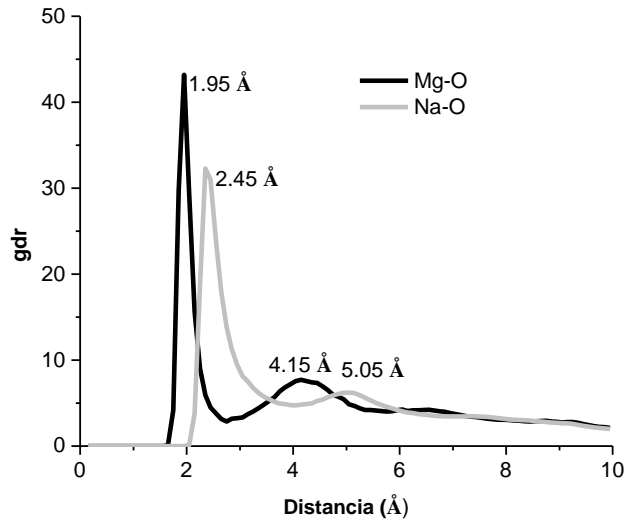
La esfera en tres dimensiones se visualiza en la Fig. C 2, que considera la coraza esférica de grosor  $dr$  a una distancia  $r$  del átomo elegido (esfera roja, Fig. C 1).





**Figura C 2.** Esquema en tres dimensiones de la interacción de los pares de las moléculas, para el cálculo de la gdr (<http://player.slideplayer.es/7/1721476/data/images/img0.jpg>).

El histograma de la gdr normalizada se determina por medio de la distancia que existe entre todos los pares de partículas, con respecto al modelo del gas ideal, en las tres dimensiones (Fig. C 3, Allen y Tildesley, 1987; Greathouse y Sposito, 1998; Frenkel 2002, Robin *et al.*, 2015). Cada señal en la gráfica de la gdr representa la distancia más probable de la separación de las partículas, en el caso específico M-O del catión, M y del agua (representada por el oxígeno), se interpreta la estructura del sistema de la forma siguiente: a) la distancia de las moléculas de H<sub>2</sub>O que rodean al catión, relación M-O; b) el número de esferas de coordinación y su localización para cada tipo de catión (lo que se refleja por el número de máximos que se desarrollan). El cálculo del área bajo la curva de la gdr proporciona el número de coordinación del catión con las moléculas de agua (Allen 1986; Greathouse y Sposito, 1998; Frenkel 2002; Robin *et al.*, 2015). En el caso de Mont-NaMg, con 64 moléculas de H<sub>2</sub>O/g de arcilla y 340 bar, Fig. C 3, para el Mg-O muestran dos máximos, el primero en 1.95 Å y el segundo en 4.15 Å; lo que indica la localización de dos esferas de hidratación alrededor del catión Mg<sup>2+</sup>. En el caso del sistema con sodio para la relación Na-O se observa la formación de dos esferas de hidratación una localizada en 2.45 Å y, la segunda en 5.05 Å. Lo que demuestra valores separación característicos para cada catión.



**Figura C 3.** Gráfica de la función de distribución radial, gdr, para Mont-2Na2Mg, con 64 moléculas de H<sub>2</sub>O/g de arcilla y una presión de 340 bar.

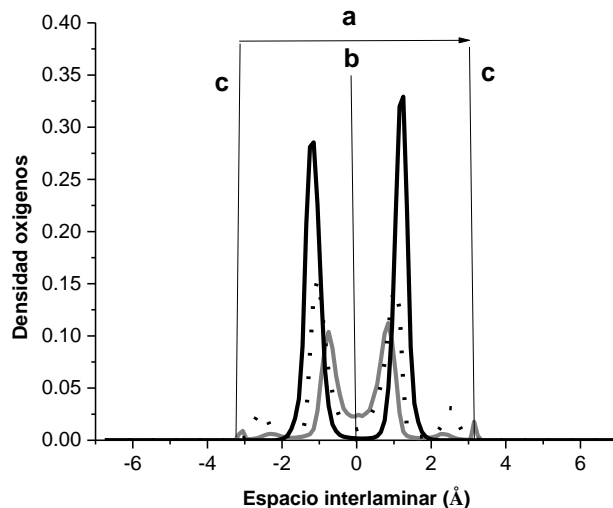
### EL PERFIL DE DENSIDAD

El perfil de densidad interlaminar, llamado, densidad de probabilidad o función de distribución. Indica la probabilidad de encontrar una partícula entre el espacio de  $z$  a  $z+\Delta z$ , en donde  $z$  es una porción de espacio interlaminar. El perfil de densidad se obtiene como el cociente del número de partículas de una especie determinada  $i$ , denominada  $dn_i$ , que se encuentran en el intervalo  $z$  y,  $z+\Delta z$ , entre el total de las mismas,  $n_{Ti}$ , según la ecuación (Skipper *et al.*, 1995):

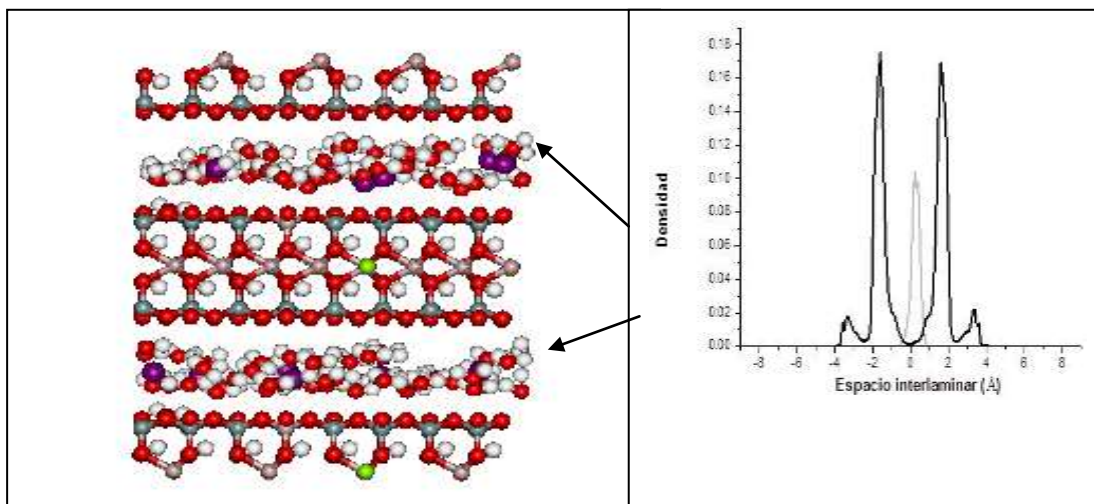
$$\rho_i(z, z + \Delta z) = \frac{dn_i}{n_{Ti}} (dz)$$

El perfil de densidad para la Mont-Na, con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O/ g de arcilla, muestra la distribución del acomodo de las moléculas de H<sub>2</sub>O y los cationes sodio en función del espacio interlaminar, a lo largo del eje Z, Fig. C 5. En la gráfica del perfiles de densidad la representación es: a) las abscisas simbolizan el espacio interlaminar; b) la mitad del espacio interlaminar se establece en el cero; c) las superficies del siloxano, hoja  $T$ , se encuentran localizadas en los límites izquierdo y derecho a partir de la mitad del espacio o punto cero y d) la ordenada representa la probabilidad o densidad de encontrar las moléculas del H<sub>2</sub>O y a los cationes presentes en la interlámina. De esta forma, la aparición de los máximos, se relaciona con el número de las etapas de hidratación (una señal corresponde con una etapa de hidratación y así sucesivamente) y, de forma similar se indica la posición de los cationes en el espacio interlaminar. Esta información

permite construir y localizar los complejos de coordinación de los cationes - agua (Shahriyari *et al.*, 2013; de Pablo *et al.*, 2001, 2005; Titiloye y Skipper, 2005; Hensen y Smit, 2002; Sposito y Prost, 1982; Dazas *et al.*, 2015; Sainz-Díaz, 2015).



**Figura C 4.** Representación de la probabilidad o del perfil de densidad, para encontrar la ubicación de las moléculas de H<sub>2</sub>O y los cationes presentes en la capa interlámina.



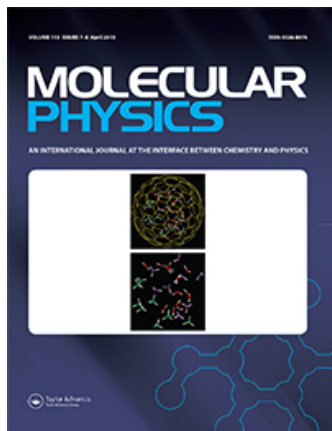
**Figura C 5.** A) Representación de una configuración en el equilibrio, para el sistema Mont-Na con 48 moléculas de H<sub>2</sub>O/g de arcilla. (Los oxígenos en color rojo; el silicio en gris; el aluminio en rosa, tanto en la capa O, como en la sustitución en la T; los hidrógenos de color blanco; las sustitución iónica del Mg<sup>2+</sup> en la lámina O, en verde y los Na<sup>+</sup> en morado). B) Perfil de densidad para el sistema Mont-Na para 48 moléculas de H<sub>2</sub>O/g de arcilla.

This article was downloaded by: [UNAM Ciudad Universitaria]

On: 28 May 2015, At: 08:13

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tmph20>

### Monte Carlo molecular simulation of the Na-, Mg-, and mixtures of Na/Mg-montmorillonites systems, in function of the pressure

M.G. Miranda-Pascual<sup>a</sup> & M.L. Chávez-García<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Inorganic Chemistry, School of Chemistry, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., Mexico

Published online: 25 Nov 2014.



[Click for updates](#)

To cite this article: M.G. Miranda-Pascual & M.L. Chávez-García (2015) Monte Carlo molecular simulation of the Na-, Mg-, and mixtures of Na/Mg-montmorillonites systems, in function of the pressure, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 113:8, 835-847, DOI: [10.1080/00268976.2014.983198](https://doi.org/10.1080/00268976.2014.983198)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2014.983198>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

## RESEARCH ARTICLE

# Monte Carlo molecular simulation of the Na-, Mg-, and mixtures of Na/Mg-montmorillonites systems, in function of the pressure

M.G. Miranda-Pascual<sup>†</sup> and M.L. Chávez-García\*

*Inorganic Chemistry, School of Chemistry, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., Mexico*

*(Received 29 April 2014; accepted 28 October 2014)*

In this paper, Monte Carlo (MC) simulation has been used to study the swelling pattern of Na-montmorillonite (Na-Mnt), Mg-montmorillonite (Mg-Mnt), and Na/Mg-mixture montmorillonite (4NaMg-Mnt; 2Na2Mg-Mnt). The molecular simulation was performed in the NVT (number of molecules, volume and temperature are constant) ensemble at normal temperature (300 K) and 225, 300, and 340 bar over an H<sub>2</sub>O content 147, 196, and 294 mg g<sup>-1</sup> of clay. The simulations reproduce the swelling pattern of Na-Mnt and Mg-Mnt. The predicted spacing of the Na/Mg-Mnt mixtures is closely related to that of Mg-Mnt and confirms the results reported in the literature for Na-rich/Mg-poor Mnt. The results of the water adsorption and the swelling properties on the system Na-Mnt, Mg-Mnt, and the Na/Mg-Mnt mixtures are reflected with a transformation to two-hydrate stages. The probability of the coordination number of Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and mixtures tends to increase with an increasing amount of H<sub>2</sub>O molecules, but decreases with increasing pressure. The cation–oxygen distances (Na–O or Mg–O) show two signals, corresponding to the first and second coordination shells, which indicates that the ions behave as in bulk water.

**Keywords:** Monte Carlo simulation; Na-montmorillonite; Mg-montmorillonite; Na/Mg-mixtures montmorillonites

### 1. Introduction

The swelling properties of 2:1 smectite clays are important to control liner minerals in the containment of waste, drugs, agrochemical delivery agents, and catalytic materials [1,2]. Clays are used because when one drills mud lubricants during oil extraction, the replacement of oil-based mud by water-based mud induces unwanted swelling in clay-rich shale [3,4]. The extreme swelling capacity, as an excess of water, may cause serious problems, and in the worst case, the well bore may even collapse. The structure of clay minerals can swell as a function of the relative humidity, salt concentration, or temperature. The fundamental mechanism of the swelling behaviour is only partially understood; therefore, the swelling must be examined efficiently to handle their properties [3,5,6].

To understand the smectite swelling processes, several experimental [7–12] and computational [4,13–22] studies have been developed. They show the new methodologies and basic insight to understand the structural and thermodynamic behaviour of clays, particularly those in the interlayer region of smectite swelling of the 2:1 layer montmorillonite (Mnt) type. Molecular simulation is a useful tool to predict and explain clay properties that cannot be easily measured by experimental methods. In 2:1 clay minerals, the compositional variables are important, such as the magnitude

and location of the negative charges in the clay layer and the identity of the charge-balancing cations in the interlayer. The interlayer cations play a particularly interesting role. For example, Na<sup>+</sup>- and Mg<sup>2+</sup>-substituted montmorillonite (Na-Mnt and Mg-Mnt), which are considered in this paper, show significantly different swelling behaviour. Na-Mnt readily swells to multilayer hydrates [23]. Mg-Mnt is characterised by a prevalence of two-hydrate states over an extensive range of water contents [4,8]. Therefore, some studies assume that the replacement of an even relatively small amount of interlayer Na<sup>+</sup> cations by Mg<sup>2+</sup> in an initially homoionic montmorillonite can substantially change its swelling properties [24,25].

This study is based on the swelling and over-pressuring in shale in oil reservoirs, which are associated with clay minerals in the shale. The studied shale is located at Southern Gulf of Mexico, 2465 m deep, Oligocene, and contains 50.8% clay minerals [26]. In this study, we first examined the simulation at room temperature, and the related pressures were 225 (1000 m deep), 300 (2000 m deep), and 340 bar (2270 m deep). This work investigates the stability and swelling of Na-Mnt, Mg-Mnt, and the mixtures of Na/Mg-Mnt using Monte Carlo (MC) simulation in the NVT (number of molecules, volume and temperature are constant) ensemble. The calculation was restricted to the

\*Corresponding author. Email: [marilu@unam.mx](mailto:marilu@unam.mx)

<sup>†</sup>Present address: Chemistry Department, UPIICSA, IPN, Av. Té No. 95, Col. Granjas México, 08400 Cd. de México, D.F., Mexico.

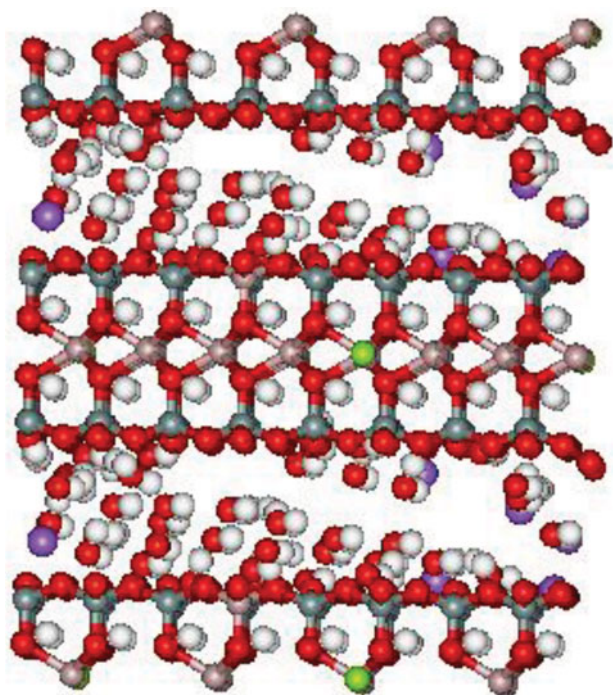


Image 1. Snapshot of the initial unit cell of Na-Mnt with a H<sub>2</sub>O content of 147 mg g<sup>-1</sup> of clay. Interlayer sodium ions are the violet sphere, oxygen atoms are red, hydrogen atoms are white, the silicon atom is grey, the aluminium atom is pink, and the substitution ions are green.

clay–cation(s)–water system to predict the location of interlayer cations Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and their mixture on the clay surface and the number of water molecules surrounding the interlayer cation at the interface.

## 2. Methodology

### 2.1. Simulation cell

The considered montmorillonites are Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and mixtures of Na/Mg-saturated Wyoming type, which has the composition X<sub>0.75</sub>(Si<sub>7.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)(Al<sub>3.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>)O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O and a charge of 0.75e, 33% of which originates from the sheet of tetrahedral. The performed simulations used a periodically replicate system of two clay layers, each of which measured 21.12 and 18.28 Å in the *x* and *y* dimensions, respectively, and contained eight unit cells, where 640 atoms formed the simulation cell. The thickness of the clay sheet *z*-axis (6.56 Å) is perpendicular to the clay layers [15,17]. In this case, the initial interlayer distance, *d*<sub>001</sub>, was 12.0 Å. Substitution sites in the octahedral and tetrahedral sheets were randomly selected with the restriction that nearest-neighbour sites could not both be substituted. Except for substitution sites, the two clay layers are mirror images allowing equivalent registry positions of the opposing siloxane surfaces in each interlayer region (Image 1). The four octahedral Mg<sup>2+</sup> substitutions of Al<sup>3+</sup>

were on the upper and lower sides of the simulation box, and the two tetrahedral Al<sup>3+</sup> substitutions of Si<sup>4+</sup> were in the two opposite mineral layers. Three-dimensional periodic boundary conditions were applied to the simulation box to model a macroscopic system by infinite replication in three dimensions. The total charge on each layer was balanced with interlayer ions: 6 Na<sup>+</sup> in Na-montmorillonite, 3 Mg<sup>2+</sup> in Mg-montmorillonite, 4 Na<sup>+</sup> and 1 Mg<sup>2+</sup> in 4NaMg-Mnt, or 2 Na<sup>+</sup> and 2 Mg<sup>2+</sup> in 2Na2Mg-Mnt, where the H<sub>2</sub>O content was 147, 196, and 294 mg g<sup>-1</sup> of clay, (which corresponds to the number of H<sub>2</sub>O molecules for *n* = 48, 64, and 96, respectively) [27–29].

### 2.2. Simulation potential

The potential that was used for the water–water, clay–water, clay–cation, and cation–water interactions followed the Matsuoka, Clementi, and Yoshimine model (MCY) as described in Skipper *et al.* [21]. This model was derived from *ab initio* calculations on water dimers [30]. The MCY model is suitable to simulate the perturbed water structure in the constrained geometric environment of the clay interlayer, in the rigid framework approach. The methodological study of Skipper *et al.* [21] indicated that the potential functions for cation–water and cation–clay–mineral interactions could be reliably based on the MCY model of water–water interactions, which is optimised on the water dimer structure. This approach was successfully used in the MC and molecular dynamics (MD) simulations of Na-Mnt hydrates [31], the prediction of the thermodynamic quantities (layer spacing and water potential energy) [32], and the self-diffusion coefficient of pure bulk water, the calculated value of which was consistent with the experiment [33]. In addition, this approach proved its reliability in simulating the interlayer water structure [21,22,32]. Sposito *et al.* [34] showed that when MCY model was constrained with the equilibrium density of bulk liquid water, it accurately predicted its radial distribution functions for the O–O, O–H, and H–H spatial correlations. The model also predicted the total radial distribution function of interlayer water in Li and Na-Mnt hydrates [31,35].

The potential function used is given by Equation (1). The first term of the summation represents the Coulomb contribution. The remaining terms of Equation (1) correspond to the MCY potential function. The indices *i* and *j* run over four sites on each H<sub>2</sub>O molecule; *q<sub>i</sub>* is the effective charge on a site and *r<sub>ij</sub>* is the intermolecular site separation. The parameters A, B, C, and D are site-specific and developed to describe the interaction between an ion and the MCY water (Table 1). In this work, the parameters belong to the Bounds [36]; for the short-range terms, for all images, the conventional cut-off distance was 9 Å, and the Ewald technique was applied to process the long-range Coulomb interactions. The temperature and stress were fixed at 300 K



Table 1. Parameters in the MYC potential function.

Sites	A (kcal mol <sup>-1</sup> )	B (Å <sup>-1</sup> )	C (kcal mol <sup>-1</sup> )	D (Å <sup>-1</sup> )
Water–water				
H–H	0.0	1.0	666.33	2.760
H–O	273.59	2.233	1455.4	2.961
O–O	0.0	1.0	1,088,213.0	5.1520
Water–clay				
O–Si	1345.8	2.2671	13,061.0	3.2037
O–Al	1345.8	2.2671	13,061.0	3.2037
H–Si	2.137	1.22	577.23	2.15646
H–Al	2.137	1.22	577.23	2.15646
Water–cation				
O–Mg	6801.5	2.1037	11767.2	2.393
O–Na	25.948	0.7746	61,888.0	4.0849
H–Mg	0.0	1.0	742.0	1.681
H–Na	884.23	1.9349	2051.9	2.360
Cation–clay				
Si–Mg	186,446.0	4.827	6938.73	2.009
Al–Mg	186,446.0	4.827	6938.73	2.009
Si–Na	1505.4	1.8652	2164.54	2.1209
Al–Na	1505.4	1.8652	2164.54	2.1209

and 225, 300, and 340 bar, respectively,

$$U_{ij} = \sum_i \sum_j \left[ \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - A e^{-B r_{ij}} + C e^{-D r_{ij}} \right] \quad (1)$$

### 2.3. Simulation details

To investigate the effect of pressure on the clay structure, the entire simulation was performed with the NVT assemblage, where the number of molecules, volume, and temperature were maintained constant at 225, 300, and 340 bar [26]. In this study, the H<sub>2</sub>O content was 147, 196, and 294 mg g<sup>-1</sup> of clay; the volume was the simulation cell (with constant  $x$  and  $y$  dimensions of 21.12 and 18.28 Å, respectively; the  $z$ -axis was initially 6.56 Å); the initial interlayer distance,  $d_{001}$ , was 12.0 Å; and the temperature was 300 K.

The pressure was calculated using the instantaneous pressure function (by F.11 and F.12 programs from Allen and Tildesley, 1987) [37]:

$$P = \rho k_B T + \frac{W}{V} \quad (2)$$

where  $\rho$  is the density,  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $T$  is the temperature,  $W$  is the total virial function, and  $V$  is the volume of the system.

The virial function was evaluated with [37]:

$$W = -\frac{1}{3} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \nabla_{r_{ij}} U(r_{ij}) = -\frac{1}{3} \sum_i \sum_{j>i} w(r_{ij}) \quad (3)$$

where  $r_{ij}$  is the intermolecular site separation, the indices  $i$  and  $j$  run over four sites on each H<sub>2</sub>O molecule, the  $\nabla_{r_{ij}}$  is the gradient with respect to the molecular position, the  $U(r_{ij})$  is the pairwise potential, and  $w(r)$  is the intermolecular pair virial function:

$$w(r) = r \frac{dU(r)}{dr} \quad (4)$$

To maintain the fixed volume and vary the pressure, the calculation was initially performed with a preliminary calculated volume (for a given  $z$ -axis value) and the total potential; after this value was obtained using the virial equation (Equation (4)), the pressure was evaluated (Equation (2)). The pressure values were analysed and processed to adjust the pressure (at 225, 300, and 340 bar). Then, the program provided feedback with the modified volume (adjust the  $z$ -axis), and finally calculated the total potential. With 100,000 MC steps, three volumes were obtained for each pressure, and 4 million steps were subsequently performed for each system. The data were collected every 20,000 cycles to build the average values.

In the energy calculation, when a new configuration  $n$  is generated from the previous (old) configuration, either by displacing an H<sub>2</sub>O molecule or changing the cation position, the acceptance probability is given by:

$$P = (A(o \rightarrow n) = \min(1, \exp^{-\beta \Delta U})) \quad (5)$$

where  $\Delta U$  is the change in potential energy ( $U_{\text{new}} - U_{\text{previous}}$ ), applied for trial moves, and the inverse temperature is  $\beta^{-1} = k_B T$ , where  $k_B$  is Boltzmann's constant and  $T$  is the absolute temperature [37,38].

## 3. Results

The simulations in the NVT ensemble at constant mass, volume, and temperature indicate that Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and a Na/Mg-mixture montmorillonite, at 300 K and 225, 300, and 340 bar adsorb water to form one- and two-layer hydrates.

The simulation conditions and results are: pressure, number of atoms, simulated layer spacing of Mnt; the number of H<sub>2</sub>O molecules, coordination shell, and number of coordination for Na<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup>, which are shown in Table 2.

### 3.1. Na-Mnt system

In the Na-Mnt system, the adsorption of a H<sub>2</sub>O content of 147 mg g<sup>-1</sup> of clay at 225 bar forms two layers of water molecules, which are arranged in clusters on the midplane of the interlayer space, where some molecules migrate to the clay surface (Figure 1(a)). The distance  $d_{001}$  contracts when the pressure increases to 300 and 340 bar (Table 2);

Table 2. Simulation results.

System	Pressure bar	Number of atoms		Spacing $d_{001}$ (Å)	$r_{\text{Cation-O}}$ first coordination shell (Å)			$r_{\text{Cation-O}}$ second coordination shell (Å)			Number of coordination	
		Na	Mg		Water (layers/cell)	Na	Mg	Na	Mg	Na	Mg	
System-clay-water-Na-Mnt												
Na	340	6		12.03	Water adsorbed (147 mg g <sup>-1</sup> of clay)			4.27			4.2	
Na	300	6		12.30			2.35	4.27			5.86	
Na	225	6		13.05			2.36	4.15			6.3	
Na	340	6		12.50	Water adsorbed (196 mg g <sup>-1</sup> of clay)			4.84			6.06	
Na	300	6		12.83			2.36	5.1			6.15	
Na	225	6		13.40			2.36	5.1			6.7	
Na	340	6		13.70	Water adsorbed (294 mg g <sup>-1</sup> of clay)			4.8			7.2	
Na	300	6		14.00			2.44	5.1			7.7	
Na	225	6		14.35			2.45	5.2			7.8	
System-clay-water-Mg-Mnt												
Mg	340		3	12.30	Water adsorbed (147 mg g <sup>-1</sup> of clay)						3.7	5.8
Mg	300		3	12.60			2.05				3.8	6.3
Mg	225		3	13.20			2.04				4	6.4
Mg	340		3	12.89	Water adsorbed (196 mg g <sup>-1</sup> of clay)						4.21	6.56
Mg	300		3	13.15			2.06				4.17	6.9
Mg	225		3	13.60			2.04				4.43	7.05
Mg	340		3	14.00	Water adsorbed (294 mg g <sup>-1</sup> of clay)						4.65	7
Mg	300		3	14.40			1.95				4.81	7.1
Mg	225		3	14.70			2.04				4.48	8.02
System-clay-water-4NaMg-Mnt												
4NaMg	340	4	1	12.15	Water adsorbed (147 mg g <sup>-1</sup> of clay)						4.25	5.7
4NaMg	300	4	1	12.45			2.44	5.2			5.5	6.2
4NaMg	225	4	1	13.19			2.35	5.2			5.2	6.9
4NaMg	340	4	1	12.75	Water adsorbed (196 mg g <sup>-1</sup> of clay)						4.3	6.9
4NaMg	300	4	1	13.1			2.34	4.8			5.4	7.3
4NaMg	225	4	1	13.6			2.34	4.8			6.05	7.6
							2.35	4.9			6.34	
							2.35	5.4			6.3	

(Continued.)



Table 2. (continued)

System	Pressure bar	Number of atoms		Spacing $d_{001}$ (Å)	Water (layers/cell)	$r_{\text{Cation-O}}$ first coordination shell (Å)		$r_{\text{Cation-O}}$ second coordination shell (Å)		Number of coordination	
		Na	Mg			Na	Mg	Na	Mg	Na	Mg
4NaMg	340	4	1	14	Water adsorbed (294 mg g <sup>-1</sup> of clay)	2.34	2.04	3.8	5.05	7	6.6
4NaMg	300	4	1	14.1		2	1.95	4.3	5.05	7.3	8.33
4NaMg	225	4	1	14.7		2	2.05	4.4	4.35	7.45	9.3
System-clay-water-2Na2Mg											
2Na2Mg	340	2	2	12.25	Water adsorbed (147 mg g <sup>-1</sup> of clay)	2.35	1.95	4.5	4.7	5.5	5.8
2Na2Mg	300	2	2	12.61		2	2.05	4.5	5	6	6.2
2Na2Mg	225	2	2	13.19		2	1.96		4.6	6.5	7.9
2Na2Mg	340	2	2	12.98	Water adsorbed (196 mg g <sup>-1</sup> of clay)	2.35	1.95	4.1	5.05	6.3	6.1
2Na2Mg	300	2	2	13.19		2	2.05	4.1	5.1	6.34	6.1
2Na2Mg	225	2	2	13.65		2	2.05	4.1	5.05	6.35	8.5
2Na2Mg	340	2	2	14	Water adsorbed (294 mg g <sup>-1</sup> of clay)	2.45	2.05	4.2	5	7	8.5
2Na2Mg	300	2	2	14.3		2	2.06	4.2	5	7.1	8.5
2Na2Mg	225	2	2	14.72		2	2.06	4.07	5	7.5	8.5

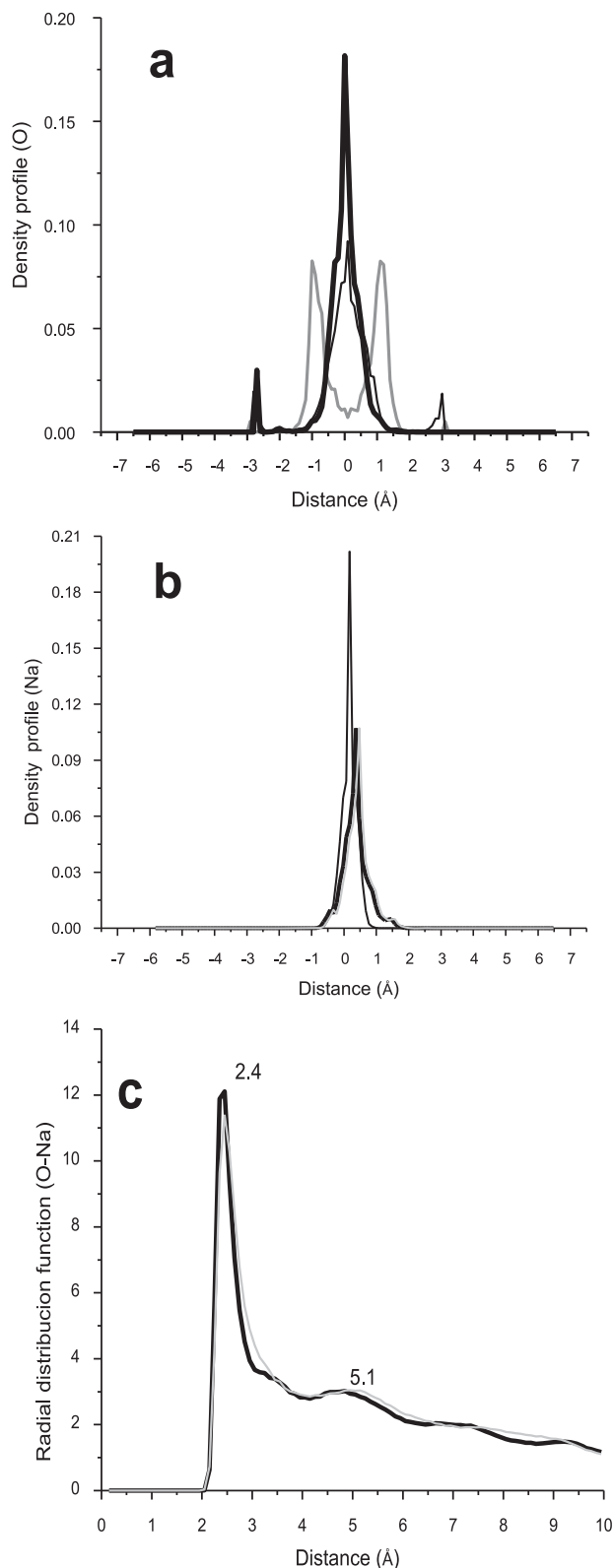


Figure 1. Density profiles of Na-Mnt with a H<sub>2</sub>O content of 147 mg g<sup>-1</sup> of clay: (a) water molecules and (b) Na<sup>+</sup> ions at 225 bar (grey), 300 bar (black), and 340 bar (highlighted). (c) Radial distribution functions  $g_{\text{Na-O}}$  at 225 bar (grey), 300 bar (black), and 340 bar (highlighted).

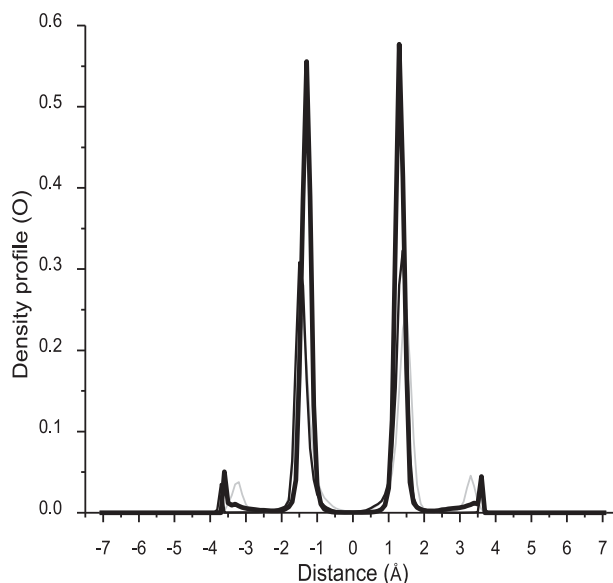


Figure 2. Density profiles of Na-Mnt with a H<sub>2</sub>O content of 294 mg g<sup>-1</sup> of clay at 225 bar (grey), 300 bar (black), and 340 bar (highlighted).

and the H<sub>2</sub>O molecules are distributed in the midplane arranged in one layer. The addition of H<sub>2</sub>O contents of 196 and 294 mg g<sup>-1</sup> of clay at 225, 300, and 340 bar develops two well-defined H<sub>2</sub>O layers, one on each side of the midplane, and a few H<sub>2</sub>O molecules are near to the clay surface (Figure 2). Na<sup>+</sup> in these last systems is positioned in the midplane of the interlayer space, between the two H<sub>2</sub>O layers (Figure 1(b)). The radial distribution in all cases presents a first coordination shell with Na–O separation values of 2.36–2.45 Å and a second coordination shell to 4.27–5.1 Å (Figure 1(c)).

### 3.2. Mg-Mnt system

In the Mg-Mnt system, the adsorption of a H<sub>2</sub>O content of 147, 196, and 294 mg g<sup>-1</sup> of clay at 225, 300, and 340 bar shows the transformation to the two-layer hydrate (Figure 3(a)). The H<sub>2</sub>O molecules are distributed to both sides of the midplane of the interlayer space, and few molecules are near the clay surface. The density profiles of Mg<sup>2+</sup> ions show that magnesium is connected between the two H<sub>2</sub>O layers in the interlayer space midplane (Figure 3(b)). The systems present a radial distribution with the first coordination shell with Mg–O separation values of 1.94–2.05 Å, and a second coordination shell of 3.7–4.81 Å (Figure 3(c)).

### 3.3. 4NaMg-Mnt system

In the 4NaMg-Mnt system, the adsorption of a H<sub>2</sub>O content of 147 mg g<sup>-1</sup> of clay, at 225 and 300 bars, shows a two-layer H<sub>2</sub>O configuration. However, when the pressure

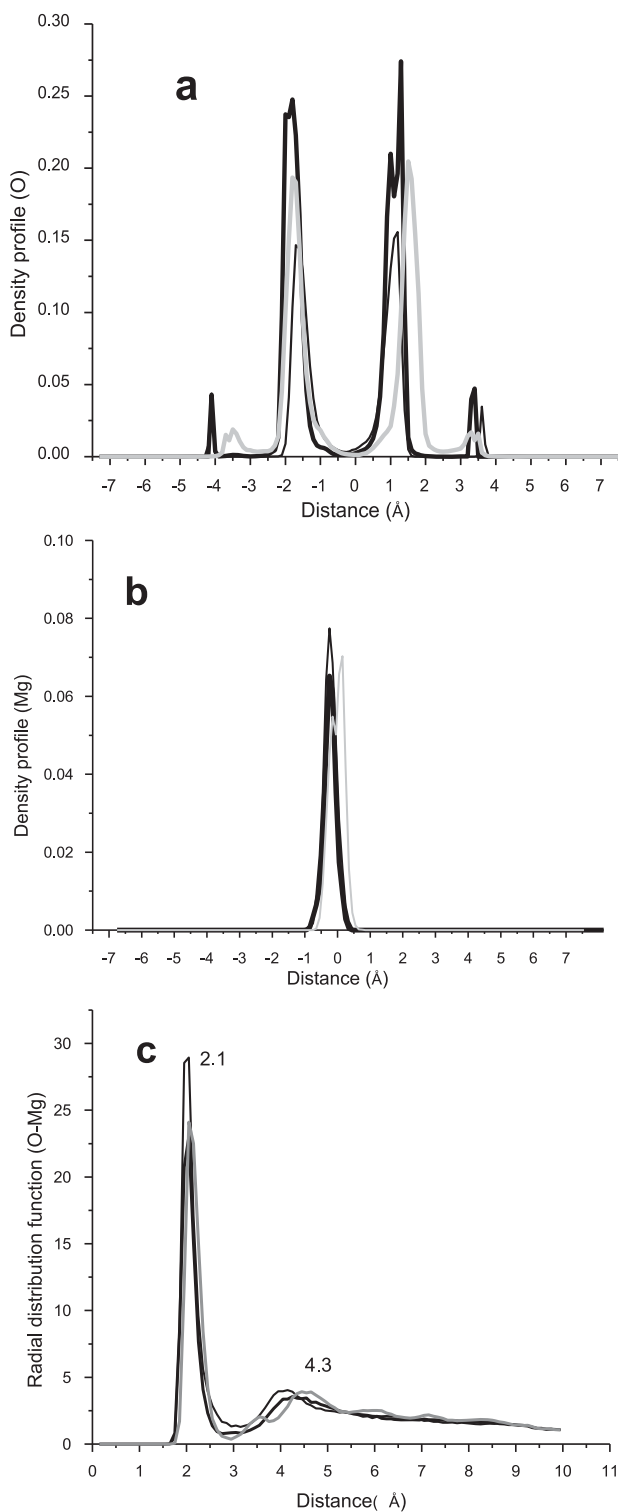


Figure 3. Density profiles of Mg-Mnt with a H<sub>2</sub>O content of 294 mg g<sup>-1</sup> of clay: (a) water molecules and (b) Mg<sup>2+</sup> ions at 225 bar (grey), 300 bar (black), and 340 bar (highlighted). (c) Radial distribution functions  $g_{\text{Mg-O}}$  at 225 bar (grey), 300 bar (black), and 340 bar (highlighted).

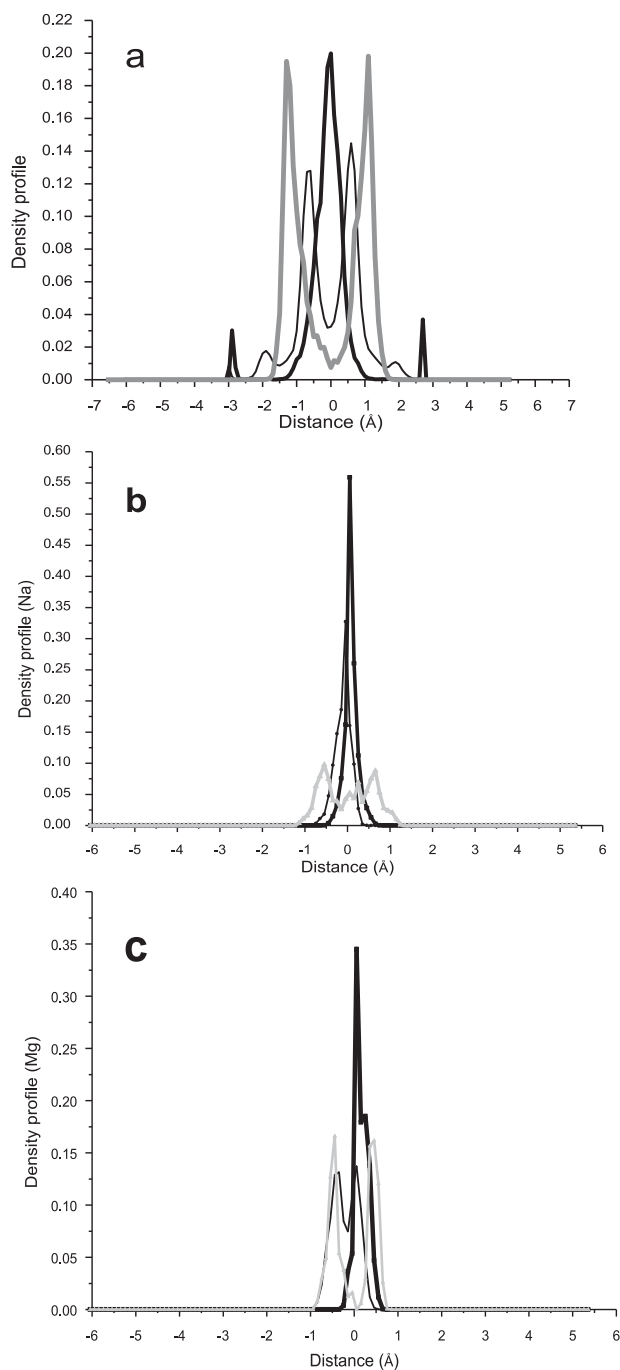


Figure 4. Density profiles 4NaMg-Mnt with a H<sub>2</sub>O content of 147 mg g<sup>-1</sup> of clay: (a) water molecules, (b) Na<sup>+</sup> ions, and (c) Mg<sup>2+</sup> ions at 225 bar (grey), 300 bar (black), and 340 bar (highlighted).

increases to 340 bars, their behaviour changes to one-layer hydrate (Figure 4(a)). The density profiles show that the H<sub>2</sub>O molecules have uniform distribution on the midplane of the interlayer, although some molecules migrated near the clay surface. The Mg<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> ions at 225 bars are arranged in two layers surrounding the midplane, and a few

$\text{Na}^+$  ions are located at half the height of the interlayer space (Figure 4(b) and 4(c)). With the increase in pressure to 300 and 340 bars,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  are spaced and move relatively to each other around the midplane. When an  $\text{H}_2\text{O}$  content of 196 and 294  $\text{mg g}^{-1}$  of clay are adsorbed at all the pressures, the hydrate preserves the two-layer configuration (Figure 5(a)).  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  ions are located near the midplane at equal distance from each other (Figure 5(b) and 5(c)). The radial distribution in all systems showed the first and second coordination shells.

### 3.4. 2Na2Mg-Mnt system

In the 2Na2Mg-Mnt system, the adsorption of a  $\text{H}_2\text{O}$  content of 147, 196, and 294  $\text{mg g}^{-1}$  of clay at 225, 300, and 340 bar forms two well-defined hydrate layers on the side of the midplane in the interlayer, and some of the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules migrated near the clay surface (Figure 6(a)). In general, the density profiles show that the solvated ions  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  are near the midplane, where  $\text{Na}^+$  moves onto the midplane of the interlayer (Figure 6(b) and 6(c)). In all cases, the system exhibits the first and second coordination shells.

## 4. Discussion

This section describes of Na-Mnt and Mg-Mnt with change in pressures to validate the model and discusses the Na/Mg-Mnt mixtures.

### 4.1. Na-Mnt system

The simulated  $d_{001}$  spacing in this work is 12.03–13.05, 12.5–13.4, and 13.70–14.35 Å for  $\text{H}_2\text{O}$  contents of 147, 196, and 294  $\text{mg g}^{-1}$  of clay (Table 2), which is consistent and close to those known for montmorillonite in atmospheric environment at 300 K and 1 bar. This behaviour is compared with the experimental values that form one- and two-layer hydrates [7,11,39–41] and with the molecular simulation studies [13,15,17,19,21,22,42–44].

Our Na-Mnt results at 300 K and 225, 300, and 340 bar indicate that the adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  contents of 147, 196, and 294  $\text{mg g}^{-1}$  of clay increases the separation of  $d_{001}$  spacing. This spacing decreases with the increase in pressure (Table 2). Few studies have addressed the behaviour of smectite at high temperatures and pressures [9,13,15,17,45]. Our study at moderate pressures and normal temperature coincides with de Pablo *et al.* [15] (353 K and 635 bar), whose grand canonical simulation mainly concludes that 1,2-water layer Na-Mnt is the only stable hydrate. This configuration is considered a stable two-layer hydrate, which is the intermediate type between one- and two-layer hydrates, which is similar to our Na-Mnt development [15].

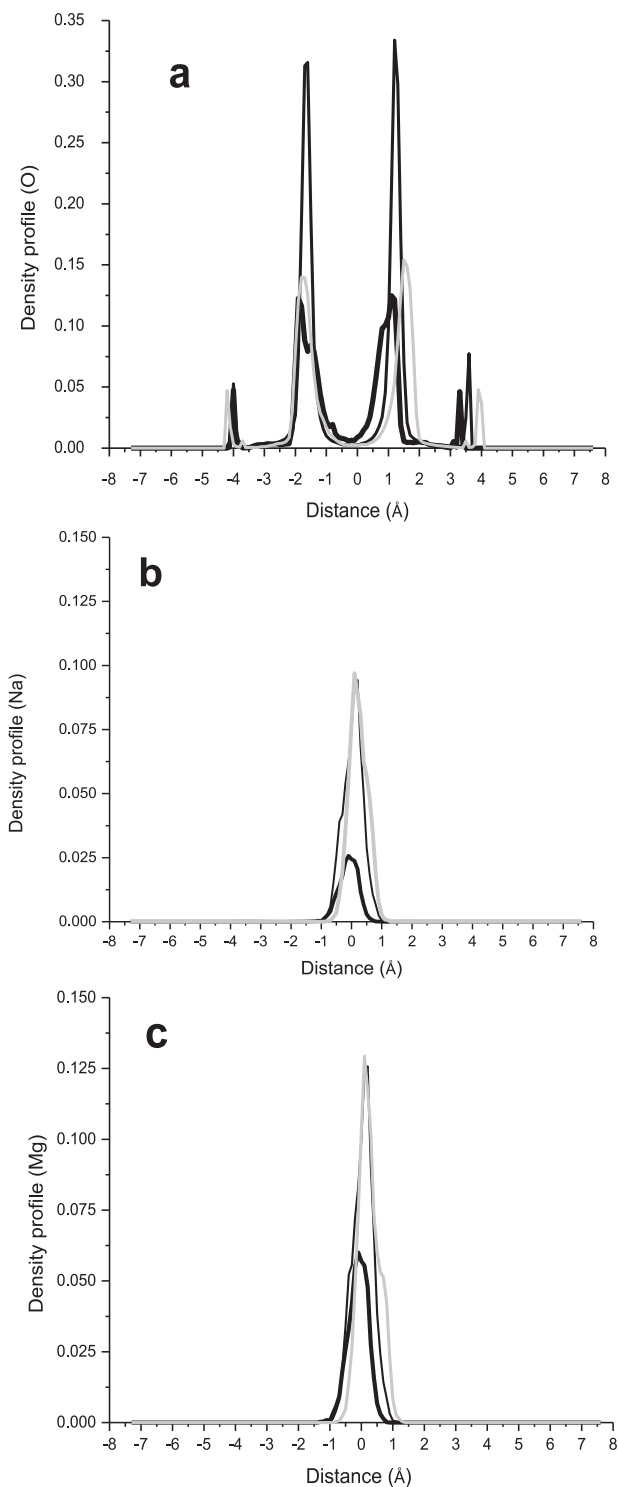


Figure 5. Density profiles 4NaMg-Mnt with a  $\text{H}_2\text{O}$  content of 294  $\text{mg g}^{-1}$  of clay: (a) water molecules, (b)  $\text{Na}^+$  ions, and (c)  $\text{Mg}^{2+}$  ions at 225 bar (grey), 300 bar (black), and 340 bar (highlighted).

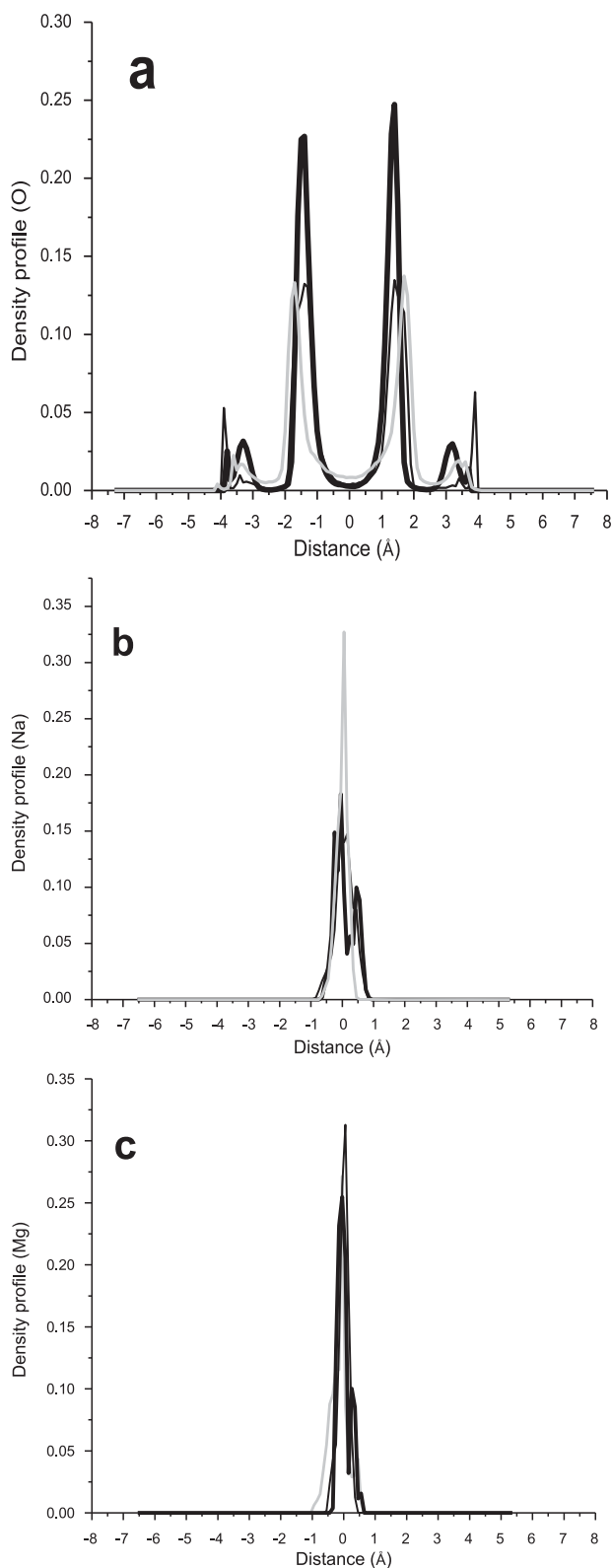


Figure 6. Density profiles of 2Na<sub>2</sub>Mg-Mnt with a H<sub>2</sub>O contents of 294 mg g<sup>-1</sup> of clay: (a) water molecules, (b) Na<sup>+</sup> ions, and (c) Mg<sup>2+</sup> ions at 225 bar (grey), 300 bar (black), and 340 bar (highlighted).

Sposito borrowed the ideas of inner- and outer-sphere coordination complexes to classify the cation adsorption complexes as either inner-sphere or outer-sphere. An inner-sphere surface complex has no interposed water molecule between the surface functional group and the small cation or molecule it binds, whereas an outer-sphere surface complex has at least one such interposed water molecule. Thus, the outer-sphere complexes comprise solvated adsorbed cations [34,46]. The coordination of sodium ions and H<sub>2</sub>O molecules in this work (Table 2) is similar to the described coordination in Hensen *et al.* [47], who found that for low values of water vapour, the one-layer hydrate of sodium ions formed inner-sphere surface complexes, and the water molecules were at the centre of the interlayer with a H<sub>2</sub>O/Na<sup>+</sup> ratio of 3–4. This result corresponds to our results for Na-Mnt with an H<sub>2</sub>O content of 147 mg g<sup>-1</sup> of clay at 300 and 340 bar (Table 2). With the increase in water, the clay swells which forces the water molecules to form two layers. Some of the inner-sphere sodium ions move to the central plane of the interlayer with the sodium ions in outer-sphere complexes, and the ratio of H<sub>2</sub>O/Na<sup>+</sup> becomes 6 (Table 2). Further expansion of the clay increases the number of sodium ions, which are fully hydrated in outer-sphere complexes in the central interlayer plane with an H<sub>2</sub>O/Na<sup>+</sup> ratio of 8–9 (Figure 1(b) and Table 2) [13,15,17,20,47,48]. The Na–O radial distribution of 2.36–2.45 Å shows strong Na<sup>+</sup>–water correlations, and two solvation shells are detected, which is consistent with the experimental values of diluted NaCl aqueous solutions at room conditions [49], computer simulation values [22,31,50], and simulation values at high pressures [13].

#### 4.2. Mg-Mnt system

In the Mg-Mnt system, the adsorption of H<sub>2</sub>O contents of 147, 196, and 294 mg g<sup>-1</sup> of clay creates a spacing of 12.30–14.70 Å, where the Mg<sup>2+</sup> ions reside at the midplane in the two-layer hydration (Table 2 and Figure 3(a)). Our results are consistent with previous simulations in an atmospheric environment of 300 K and 1 bar. With the MC simulation of Mg-beidellite, equilibrium spacing was attained at  $d_{001}$  14.29 Å [33] and 14.7 Å to Otay-type Mg-montmorillonite [50]. Equilibrium spacing was attained using the MD simulation for two beidellite systems (14.3 (300 K) and 14.52 Å (400 K)) [33], and the density functional theory (DFT) calculation of Mg-Mnt 14.45 Å [4]. The results are also consistent with the experimental values of 14.3–14.7 Å for Mg-vermiculite [11,40,51] and 14.71–14.9 Å for Mg-Mnt [11,52].

Our results are consistent with those observed by Skipper *et al.* [50]; in their MC simulations of Otay-type Mg-Mnt, they suggest that cation solvation is indeed the principal process that organises the interlayer water structure. The average octahedral coordination at the midplane increases with the water content from 6 to 8 (Figure 3(b) and 3(c) and

Table 2). In Greathouse *et al.* [33]; in the MC simulation of  $\text{Mg}^{2+}$ -Mnt, they found that  $\text{Mg}^{2+}$  has three solvating molecules positioned above and below. The results are similar with *ab initio* calculations [53] and the DFT simulation of Mg-Mnt [4]. We see that  $\text{Mg}^{2+}$  cations are octahedrally coordinated in two-layer hydration, which is in the mid-plane of the interlayer. [54]. The value of 12.30 Å of  $\text{H}_2\text{O}$  contents of 147  $\text{mg g}^{-1}$  of clay molecules corresponds to the transition of the two-layer hydration of the  $\text{Mg}^{2+}$  ion (Table 2) [55]. This result confirms that the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules do not form a discrete plane but shows that they are distributed about the most probable position. The mixed charge location in Mnt layers can lead the coexistence of different complexes [54]. The density profiles of  $\text{Mg}^{2+}$  ions showed the formation of the outer-sphere complexes, which are connected between two  $\text{H}_2\text{O}$  layers in the interlayer space midplane (Figure 3(b)).

The Mg-Mnt results at 300 K and 225, 300, and 340 bars indicate that the adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  contents of 147, 196, and 294  $\text{mg g}^{-1}$  of clay increases the separation of  $d_{001}$  spacing, which decreases with the increase in pressure (Table 2). At high pressures (approximately 1 GP), Basset *et al.* [56] observed that the final products of their dehydration studies were two hydration states: 12.5 and 15 Å, which indicated that the rehydration process did not complete.

### 4.3. Na/Mg-Mnt systems

In the 4NaMg-Mnt system, the adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  contents of 147, 196, and 294  $\text{mg g}^{-1}$  of clay produces a spacing of 12.15–14.7 Å at two-layer hydration. The curves reflect the water adsorption and swelling properties of montmorillonite, which characterises its transformation at two-layer hydrates (Figure 5(a)). In the 4NaMg-Mnt system, a small amount of  $\text{Mg}^{2+}$  replaces  $\text{Na}^+$  ions. The simulated layer spacings for  $\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , as a function of the water content, are provided in Figure 7. A comparison of the curves in Figure 7(a) shows that the presence of  $\text{Mg}^{2+}$  ions change the  $\text{Na}^+$  interlayer spacing, which indicates that the charge and size of ions directly affect the system behaviour. The spacing of Na-Mnt exhibits a smaller interlayer space than Mg-Mnt, 2Na2Mg-Mnt, and 4NaMg-Mnt, which is related to the water content and pressures in Figure 7(b). The Na/Mg-Mnt mixtures have similar spacings to Mg-Mnt (Table 2 and Figure 7(b)). The predicted basal spacings of 4NaMg-Mnt confirm the results of Meleshyn and Bunnenberg [25], where the swelling pattern of the Narich/Mg-poor montmorillonite is more closely related to that of Mg-Mnt system than that of Na-Mnt. When two  $\text{Na}^+$  ions replace two  $\text{Mg}^{2+}$  ions in the 2Na2Mg-Mnt, the Na/Mg-Mnt mixtures have an almost identical swelling behaviour to the Mg-Mnt system (Figure 7(b)). A similar development was observed in a molecular dynamics study on the swelling patterns of the  $\text{Na}^+$ -rich/ $\text{Cs}^+$ -poor mont-

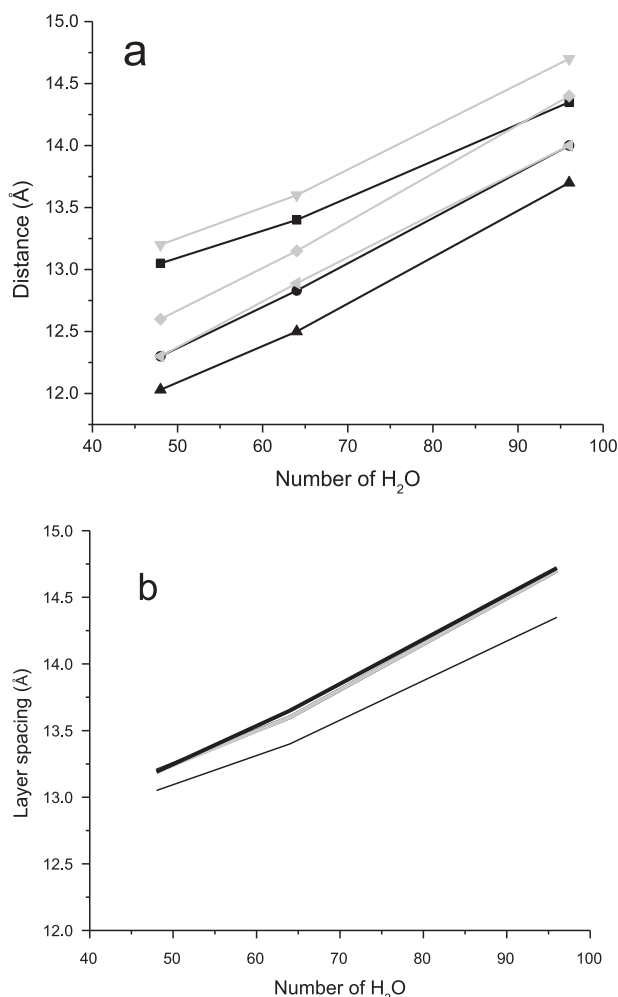


Figure 7. Simulated layer spacings: (a) Na-Mnt (black) and Mg-Mnt (grey) at 225 bar (square), 300 bar (circle), and 340 bar (triangle); and (b) with  $\text{Mg}^{2+}$  (black),  $\text{Na}^+$  (thin black), 4NaMg (dark grey), and 2Na<sub>2</sub>Mg (light grey) at 225 bar.

morillonite system, which has a similar basal spacing and trend to Cs-Mnt, but not Na-Mnt [6,25].

In the 4NaMg-Mnt system, the density profiles of  $\text{H}_2\text{O}$  contents of 147  $\text{mg g}^{-1}$  of clay at 225 and 300 bar shows a two-layer  $\text{H}_2\text{O}$ -configuration. The  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  ions are arranged in the outer-sphere coordination. When the pressure increases to 340 bars, their behaviour changes to one-layer hydrate, and the  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  ions are arranged in the inner-sphere coordination (Figure 4(a)). With the adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  (196 and 294  $\text{mg g}^{-1}$  of clay) for all pressures, the hydrate preserves the two-layer configuration (Figure 5(a)), and the  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  ions near the mid-plane are arranged in the outer-sphere coordination, which linked the two  $\text{H}_2\text{O}$  layers (Figure 5(b) and 5(c)).

In the 2Na<sub>2</sub>Mg-Mnt system, the density profiles generally show that the solvated ions  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  are arranged in outer-sphere complexes (Figure 6(b) and 6(c)).





of Skipper *et al.* [60], who observed that the increase of pressure had no measurable effect on the total average potential energy of the interlayer water. However, they found that the interlayer cations are remained sixfold coordinated. They observed a decrease in energy and the breakdown of the six-cation coordination spheres to fourfold coordination only at higher pressures of 10,000 MPa.

The total average potential energy of 4NaMg- and 2Na<sub>2</sub>Mg-Mnt systems behaves similar to that of Na-Mnt and Mg-Mnt, with values between these as shown in Table 3. The trend of the total average potential energy values increases to positive values when increasing the amount of H<sub>2</sub>O ( $d_{001}$  increase) in coincidence with the results of de Pablo (Ca-Mnt and Na-Mnt systems) [16,17] and Boek [43]. Our values of the total average potential energy correspond to those of Meleshyn [25].

## 5. Conclusions

MC simulations were performed for the hydration of Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and mixtures of Na/Mg-montmorillonites at a normal temperature (300 K) and pressures of 225, 300, and 340 bar, over a wide range of water contents using the NVT ensemble. We obtained the following remarkable points:

In the Na-Mnt system, the effect indicates that the adsorption of H<sub>2</sub>O contents of 147, 196, and 294 mg g<sup>-1</sup> of clay increases the separation of  $d_{001}$  spacing. The spacing decreases with the increase in pressure. The configuration develops a 1,2-water layer Na-Mnt.

In the Mg-Mnt system, the adsorption of H<sub>2</sub>O contents of 147, 196, and 294 mg g<sup>-1</sup> of clay produces the swelling pattern of octahedral coordination Mg<sup>2+</sup> in the midplane of the interlayer clay between the two-layer hydration. When the adsorption of H<sub>2</sub>O molecules increases, the separation of  $d_{001}$  spacing and the coordination number of Mg<sup>2+</sup> increase. The spacing decreased with the increase in pressure.

In the mixtures of the Na/Mg-Mnt systems, two cases were considered in this work: the 2Na<sub>2</sub>Mg-Mnt system and the Na-rich/Mg-poor Mnt system (4NaMg), which show that the presence of Mg<sup>2+</sup> ions affects the behaviour of the interlayer spacing of the mixture systems. The 4NaMg-Mnt system has a more similar spacing to Mg-Mnt than to Na-Mnt. When two Na<sup>+</sup> ions replaces two Mg<sup>2+</sup> ions in the 2Na<sub>2</sub>Mg-Mnt system, the swelling behaviour is almost identical to that of the Mg-Mnt system. These results are consistent with the results of the Na-rich/Mg-poor Mnt system.

The results of the individual ions or their mixtures (Na-Mnt, Mg-Mnt, and the Na/Mg-Mnt) show the coordination number tends to increase with increasing amount of H<sub>2</sub>O and decrease with increasing pressure. The cation–oxygen distances (Na–O or Mg–O) show the development of two signals, which correspond to the first and second coordination shells; the latter is better developed in magnesium than

sodium, and this development is similar to that of individual ions in bulk water.

These results will be used to investigate the system behaviour with temperature and prove others powerful potentials; to determine the stable phases in constant pressure and temperature with Gran canonical ensemble: and to calculate the diffusion coefficients of H<sub>2</sub>O molecules and cations using molecular dynamics.

## Acknowledgements

The authors are indebted to Dr Liberto de Pablo-Galán. They also acknowledge the generous effort of the referees and of the Associate Editor, and are thankful to R. Ibarra, T.A. García, J. Quintana and T. Rocha.

## Funding

This work was financed through Project PAIP 5000-9038 of the Facultad de Química, Universidad Nacional A. de México.

## References

- [1] M. Holmboe and I.C. Bourg, *J. Phys. Chem.* **118**, 1001 (2014).
- [2] Ch.H. Zhou, *Appl. Clay Sci.* **53**, 87 (2011).
- [3] R.L. Anderson, I. Ratcliffe, H.C. Greenwell, P.A. Williams, S. Cliffee, and P.V. Coveney, *Earth Sci. Rev.* **98**, 201 (2010).
- [4] A. Berghout, D. Tunega, and A. Zaoui, *Clays Clay Miner.* **58**, 174 (2010).
- [5] S. Kaufhold, R. Dohrmann, and M. Klinkenberg, *Clays Clay Miner.* **58**, 37 (2010).
- [6] L. Tao and C. Yu-Qing, *Chin. Phys. B*, **22**, 027103 (2013).
- [7] J.M. Cases, L. Berend, G. Besson, M. Francois, J.P. Uriot, F. Thomas, and J.E. Poirier, *Langmuir*, **8**, 2730 (1992).
- [8] M. Cases, I. Berend, M. Francois, J.P. Uriot, L.J. Michot, and F. Thomas, *Clays Clay Miner.* **45**, 8 (1997).
- [9] L. Huang, W.A. Bassett, and T.C. Wu, *Am. Mineral.* **79**, 683 (1994).
- [10] K.M. Dontsova, L.D. Norton, C.T. Johnston, and J.M. Bigham, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **68**, 1218 (2004).
- [11] G.W. Brindley and G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (Mineralogical Society, London, 1980).
- [12] I. Bérénd and J.M. Cases, *Clays Clay Miner.* **43**, 324 (1995).
- [13] R. Shahriyari, A. Khosravi, and A. Ahmadzadeh, *Mol. Phys.* **111**, 3156 (2013).
- [14] R.J.F. Leote de Carvalho and N.T. Skipper, *J. Chem. Phys.* **114**, 3727 (2001).
- [15] L. de Pablo, M.L. Chávez, A.K. Sum, and J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* **114**, 1405 (2001).
- [16] M. Chávez-Páez, K. Van Workum, L. de Pablo, and J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* **120**, 939 (2004).
- [17] L. de Pablo, M.L. Chávez, and J.J. de Pablo, *Langmuir*, **21**, 10874 (2005).
- [18] R. Monsalvo, L. de Pablo, and M.L. Chávez, *Rev. Mex. Cien. Geol.* **23**, 84 (2006).
- [19] S. Karaborni, B. Smit, W. Heidug, J. Urai, and E. Van Oort, *Science*, **271**, 1102 (1996).
- [20] J.O. Titiloye and N.T. Skipper, *J. Colloid Interface Sci.* **282**, 422 (2005).
- [21] N.T. Skipper, F.R.C. Chang, and G. Sposito, *Clays Clay Miner.* **43**, 285 (1995).



- [22] N.T. Skipper, G. Sposito, and F.R.C. Chang, *Clays Clay Miner.* **43**, 294 (1995).
- [23] H.D. Whitley and D.E. Smith, *J. Chem. Phys.* **120**, 5387 (2004).
- [24] P. Na, F. Zhang, and Y. Li, *Acta Phys. Chim. Sin.* **22**, 1137 (2006).
- [25] A. Meleshyn and C. Bunnenberg, *J. Chem. Phys.* **123**, 074706 (2005).
- [26] L. de Pablo, C. Avilés, M. de L. Chávez, C. Islas, M.G. Miranda, and R. Monsalvo, in *Proceedings of the INGPET 99, III International Seminar. Exploration and Exploitations Petroleum and Gas, EXPL-4-MC-09*, (PERUPETRO, 1999), pp. 1–17.
- [27] E.S. Boek and P.V. Coveney, *Langmuir*, **11**, 4629 (1995).
- [28] N.T. Skipper, K. Refson, and J.D.C. McConnell, *J. Chem. Phys.* **94**, 7434 (1991).
- [29] L. de Pablo, M.L. Chávez, A.K. Sum, and J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* **120**, 939 (2004).
- [30] O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **64**, 1351 (1976).
- [31] F.R.C. Chang, N.T. Skipper, and G. Sposito, *Langmuir*, **11**, 2734 (1995).
- [32] J. Greathouse and G. Sposito, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2406 (1998).
- [33] J. Greathouse, K. Refson, and G. Sposito, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11459 (2000).
- [34] G. Sposito, N.T. Skipper, R. Sutton, S. Park, A.K. Soper, and J.A. Greathouse, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 3358 (1999).
- [35] S. Park and G. Sposito, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4642 (2000).
- [36] D.G. Bounds, *Mol. Phys.* **54**, 1335 (1985).
- [37] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon, Oxford, 1987).
- [38] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed. (Academic Press, San Diego, CA, 2002).
- [39] D.J. Cebula, R.K. Thomas, S.R. Middleton, R.H. Ottewil, and J.W. White, *Clays Clay Miner.* **27**, 39 (1979).
- [40] C. de la Calle and H. Suquet, *Rev. Miner.* **19**, 455 (1988).
- [41] D.J. Cebula and R.K. Thomas, *Develop. Sediment.* **27**, 111 (1979).
- [42] F.R.C. Chang, N.T. Skipper, and G. Sposito, *Langmuir*, **11**, 2734 (1995).
- [43] E.S. Boek, P.V. Coveney, and N.T. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12608 (1995).
- [44] M. Chavez-Paez, K.V. Workum, L. de Pablo, and J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* **114**, 1405 (2001).
- [45] A. Koster van Groos and S. Guggenheim, *Clays Clay Miner.* **34**, 281 (1986).
- [46] R.T. Cygan, J.A. Greathouse, H. Heinz, and A.G. Kalinichev, *J. Mater. Chem.* **19**, 2470 (2009).
- [47] E.J.M. Hensen, and B. Smit, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12664 (2002).
- [48] G. Sposito, and R. Prost, *Chem. Rev.* **82**, 553 (1982).
- [49] E. Jardón-Valadez and M.E. Costas, *J. Mol. Struct-THEOCHEM.* **677**, 227 (2004).
- [50] N.T. Skipper, K. Refson, and J.D.C. McConnell, *J. Chem. Phys.* **94**, 7434 (1991).
- [51] H. Suquet, J.T. Iiyama, H. Kodama, and H. Pezerat, *Clays Clay Miner.* **25**, 231 (1977).
- [52] S.P.A. da Paz, R.S. Angélica, and R. de F. Neves, *Clays Clay Miner.* **60**, 265 (2012).
- [53] A. Tongraar and B. Michael, *Chem. Phys. Lett.* **346**, 485 (2001).
- [54] E. Ferrage, B. Lanson, N. Malikova, A. Plançon, B.A. Sakharov, and V.A. Drits, *Chem. Mater.* **17**, 3499 (2005).
- [55] O. Vidal and B. Dubacq, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**, 6544 (2009).
- [56] W.A. Bassett and T.C. Wu, *Geophys. Monograph Series*, **101**, 507 (1998).
- [57] H. Ohtaki, and T. Radnai, *Chem. Rev.* **93**, 1157 (1993).
- [58] N.T. Skipper, A.K. Soper, and J.J.D.C. McConnell, *J. Chem. Phys.* **94**, 5751 (1991).
- [59] W. Bol, G.J.A. Gerrits, and C.L. Van Panthaleon Eck, *J. Appl. Cryst.* **3**, 486 (1970).
- [60] N.T. Skipper, K. Refson, and J.D.C. McConnell, in *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*, edited by D.C. Manning, P.L. Hall, and C.R. Hughs (Chapman and Hall, London, 1993).