

FACTORES FISICO QUIMICOS Y MINERALOGICOS QUE INTERVIENEN EN EL HINCHAMIENTO DE LAS ARCILLAS

JESUS SAEZ AUÑON (*)

RESUMEN. Tras una rápida revisión de los problemas geotécnicos más importantes originados por los «suelos expansivos», y de los procedimientos más usuales en Geotecnia para identificarlos y cuantificar sus posibles efectos, se describen las características estructurales de los minerales de arcilla, destacando aquellas propiedades que van a intervenir en el estudio del fenómeno de la separación laminar de estos minerales, especialmente las interacciones con sustancias orgánicas.

A continuación, una vez analizados los aspectos básicos del proceso de gelificación de las arcillas, se describe el hinchamiento de la montmorillonita y la vermiculita, y se incluye una revisión de las líneas de estudio que aún quedan por analizar dentro de este campo.

ABSTRACT. *After a quick revision of the most important geological problems arising from swelling soils and of the more widely-used methods in Geotechnics to identify and quantify their possible effects, the structural characteristics of the clay minerals are described, pointing out those properties related to the study of the phenomenon of laminar separation of these minerals, especially the interactions with organic substances.*

After analyzing the basic aspects of the gelification process of the clays, the swelling of montmorillonite and vermiculite are described. A revision of parts of the study which need more analysis is described as well.

INTRODUCCION

Los problemas originados por los suelos expansivos han sido, y siguen siendo, motivo de constante preocupación en el campo de la Geotecnia. El uso indiscriminado de estos materiales, ya sea compactados o en su estado natural, viene ocasionando grandes perjuicios en las obras civiles debido a los acusados cambios de volumen que experimentan al producirse variaciones de la presión efectiva.

Estos cambios de volumen debidos a modificaciones de humedad o a variaciones de la presión total que actúa sobre el suelo, dan lugar a una redistribución del campo de tensiones del sistema suelo-estructura, que depende de la coacción ejercida por ésta.

Si dichos cambios suponen un aumento de volumen, las presiones que se originan en el contacto del terreno con la estructura pueden ser importantes cuando la restricción del movimiento también lo es, y producir daños notables en la obra si tal efecto no ha sido tenido en cuenta previamente en el diseño de ésta.

Estos suelos poseen generalmente una alta plasticidad; una baja permeabilidad, son duros cuando están secos y pierden fácilmente su resistencia a medida que absorben agua. En especial se caracterizan por un comportamiento singular en presencia del agua, presentando grandes variaciones de sus propiedades mecánicas que pueden conducir a movimientos superficiales en

grandes masas, como deslizamientos en taludes aparentemente estables y a movimientos diferenciales problemáticos en firmes y cimentaciones.

Los planteamientos básicos de los modelos conceptuales de uso normal en ingeniería civil tienden a utilizar **medios continuos y enfoques macroscópicos**. Con respecto al primero de estos supuestos se hace abstracción de la discontinuidad básica de los medios naturales, adoptándose elementos suficientemente grandes para que en ellos no repercuta la referida condición discontinua. Con relación al segundo, se trata de establecer magnitudes de comparación en las cuales no repercuta el carácter singular de los componentes fundamentales de los materiales o del suelo.

En el caso de los suelos con inestabilidad de volumen, los mecanismos de interacción electroquímica entre las distintas fases que los constituyen producen una compleja situación «microscópica», al nivel de las partículas del suelo, que constituyen unidades de orden inferior al «elemento de suelo» adoptado en los modelos de análisis.

Por tanto, es fundamental el estudio de los suelos con inestabilidades volumétricas a nivel «microscópico», tanto por lo que se refiere al conocimiento de los mecanismos **reales** que en el fenómeno de la inestabilidad pueden concurrir, y cuya evaluación es básica para determinar las medidas correctoras más idóneas, como para diseñar, con garantías, nuevos ensayos de identificación, que permitan, con rapidez y seguridad, hacer patente la inestabilidad potencial, y nuevos ensayos me-

(*) Laboratorio de Geotecnia (CEDEX).

céneos que definan, del mejor modo posible, el tránsito del nivel «microscópico» al «macroscópico» de los modelos prácticos de análisis de comportamiento mecánico.

SITUACION GEOGRAFICA DE ESTOS SUELOS EN ESPAÑA

En particular España es un país en el que en bastantes zonas de su geografía existen formaciones de suelos expansivos, viéndose agravada la situación por el hecho de que las condiciones climatológicas en dichas zonas favorecen las variaciones de la humedad del terreno. Seguidamente se incluyen, a título orientativo, las más importantes de acuerdo con sus características geotécnicas, no siendo necesariamente homologables en cuanto a su clasificación edafológica o por sus características de composición mineralógica.

- Valle del Ebro; en depósitos arcillosos del Oligoceno y Mioceno.
- Tierra de Campos; depósitos del Mioceno.
- Sur y Este de Madrid; depósitos arcillosos y margosíferos del Mioceno.
- Provincia de Murcia; en el Mioceno, el Plioceno y los depósitos Pliocuatnarios.
- Extremadura y Andalucía; con las formaciones del Oligoceno, el Mioceno, Plioceno y depósitos cuaternarios.

INDICES Y ENSAYOS PARA CUANTIFICAR ESTOS SUELOS Y EVALUAR SU PELIGROSIDAD

En la bibliografía se recoge un amplio número de índices y ensayos de laboratorio para definir y evaluar la capacidad expansiva de los suelos; Cuéllar (1973), Oteo (1986), Oteo y otros (1987), Pousada (1984), Salinas y Oteo (1989) y Snethen (1984) han realizado revisiones del alcance y campo de aplicación de tales índices y ensayos.

En la práctica existen dos alternativas para la identificación y evaluación de los suelos expansivos.

- Técnicas indirectas que recurren a la identificación mineralógica o a la obtención de parámetros vinculados directamente con la composición, textura y comportamiento del suelo.
- Técnicas directas que se basan en la medida del hinchamiento o en la presión necesaria para impedirlo, cuando varía el contenido de humedad del suelo.

Dentro de los primeros destacan la evaluación del contenido de material constituido por partículas de tamaño inferior a $2 \mu\text{m}$, los límites de Atterberg para caracterizar la plasticidad, la actividad medida como el cociente entre el índice de plasticidad y el tanto por ciento de material de tamaño inferior a $2 \mu\text{m}$, el grado de saturación y la relación entre la humedad y el límite líquido.

Dentro de las segundas, una de las más usuales se basa en el ensayo de Lambe, aunque el hecho de que deba emplearse muestra, remoldeada sólo proporciona una valoración relativa de su capacidad de hinchamiento. Más representativo es el de hinchamiento libre, que

consiste en esencia en medir la expansión vertical que se produce en una muestra confinada lateralmente, en contacto con agua y bajo una presión vertical del orden de 100 gr/cm^2 . Si lo que se desea es cuantificar la presión desarrollada en el proceso de expansión, se impide el cambio de volumen de la muestra y se determina la sobrecarga precisa para ello.

Todos estos ensayos permiten cuantificar el fenómeno de una forma práctica, pero no ofrecen información acerca de los procesos que tienen lugar en el propio material y que producen su expansión.

Desde el punto de vista de la Geotecnia y en términos muy esquemáticos, podemos considerar el suelo constituido por una parte orgánica y una mineral que incluye a su vez las distintas fracciones del esqueleto sólido y la fracción coloidal. Dentro de esta última se encuentran los minerales de arcilla y los geles de aluminio y hierro. En realidad la posibilidad de que un suelo tenga un carácter expansivo depende principalmente de los minerales de arcilla que contenga aunque no todos pueden experimentar modificaciones volumétricas. Teniendo en cuenta que el origen de dicho fenómeno deriva de la propia estructura cristalina de estos minerales, parece adecuado revisar rápidamente algunos aspectos relacionados con ella.

ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS ARCILLAS

Aun cuando existen minerales de arcilla con hábito fibroso como los pertenecientes a las familias de la sepiolita y palygorskita, la mayor parte son silicatos laminares. Sus estructuras están construidas a partir de dos unidades estructurales básicas, Grim (1968): tetraedros de oxígenos con Si^{+4} , Al^{+3} u ocasionalmente Fe^{+2} en el centro, parecidos a los que existen en cristobalita y tridimita (figura 1a), y octaedros de oxígenos u OH^- , del mismo tipo que los octaedros estructurales de minerales como brucita y gipsita, con su centro ocupado por cationes como Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+2} y a veces Ni^{+2} (figura 2a).

Estos se asocian formando ensamblajes bidimensionales a los que se denomina **capa tetraédrica** y **capa octaédrica**. En la primera, los radicales SiO_4^{-4} se unen por uno de los oxígenos de los vértices y forman anillos hexagonales (figura 1b). En la segunda, cada octaedro comparte los dos oxígenos u (OH) de una arista con su vecina (figura 2b). En las figuras 1 y 2 se muestran las proyecciones sobre el plano de la lámina de ambas capas (1c, tetraédrica; 2c, octaédrica); las líneas de puntos delimitan el área correspondiente a la celdilla unitaria.

La analogía existente en la simetría de ambas distribuciones y el hecho de que las dimensiones sean casi idénticas permite que **ambos tipos de capas se unan entre sí formando láminas**. En esta unión el oxígeno situado en el vértice inferior del tetraedro es compartido por otro de un octaedro dando lugar a la unión de ambas capas por medio de enlaces iónicos, lo que le confiere una fuerte cohesión a la lámina.

La combinación más simple, una capa tetraédrica y una octaédrica, da lugar a la estructura laminar **tipo caolín** o también estructura laminar 1:1. La celdilla ele-

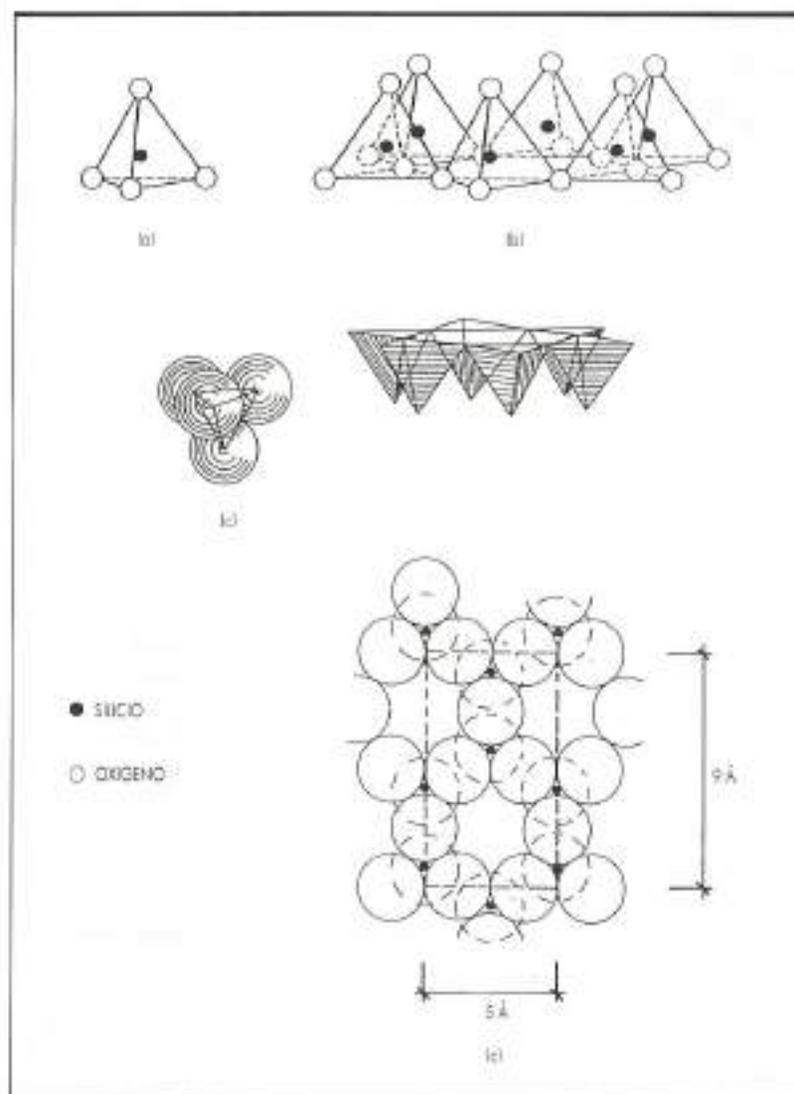


FIGURA 1. Estructura de una capa tetraédrica. (a) Tetraedro de Si y oxígenos. (b) Unión de los tetraedros formando una capa tetraédrica. (c) Proyección de los tetraedros sobre el plano de la lámina. La línea de puntos delimita el área de la celdilla unitaria. (VAN DIJPHEN, 1963).

mental tiene la composición $2 X_n Si_x O_y (OH)_z$ donde X es el catión que ocupa el centro de los octaedros. El número n de átomos octaédricos puede ser 2 o 3. Cuando el catión es trivalente n vale 2, y en este caso sólo dos terceras partes de todas las posiciones octaédricas están ocupadas, y si es divalente n vale 3. Si las posiciones octaédricas contuvieran indistintamente cationes di y trivalentes, el valor de n sería intermedio entre 2 y 3. Sin embargo, como regla general, puede decirse que los minerales arcillosos laminares son predominantemente **trioctaédricos** o predominantemente **dioctaédricos**.

Este tipo de láminas lo presentan los minerales de la familia del caolín, en los que X es Al^{+3} y $n = 2$, y, de la familia, de las serpentinatas (crisotilo y antigorita) donde X es Mg^{+2} y $n = 3$. En estos minerales las láminas están apiladas de forma bastante regular en una estructura cristalina tridimensional. Las fuerzas de enlace que mantienen juntas las láminas son mucho más débiles que las fuerzas de unión de los átomos en éstas, lo que

justifica la fácil exfoliación paralela a las láminas que exhiben la mayoría de los silicatos laminares.

La combinación de una capa octaédrica y dos capas tetraédricas da lugar a la estructura laminar **tipo pirofilita** o también estructura laminar 2:1 (figura 3). Su composición es: $2 X_n Si_x O_{10} (OH)_2$. Este tipo de estructura laminar existe en los minerales talco y pirofilita, en la familia de las micas, en las montmorillonitas y en las vermiculitas.

El talco es mineral trioctaédrico, con $X_n = Mg_x$, y la pirofilita es dioctaédrica, con $X_n = Al_x$. La lámina es eléctricamente neutra y la unión entre las distintas capas es muy débil.

En los restantes minerales, se da una sustitución más o menos regular de iones Si^{+4} por Al^{+3} en las capas tetraédricas y de Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Ti^{+4} , Mn^{+2} por Al^{+3} , Mg^{+2} en las capas octaédricas, resultando la composición de la celdilla unidad:



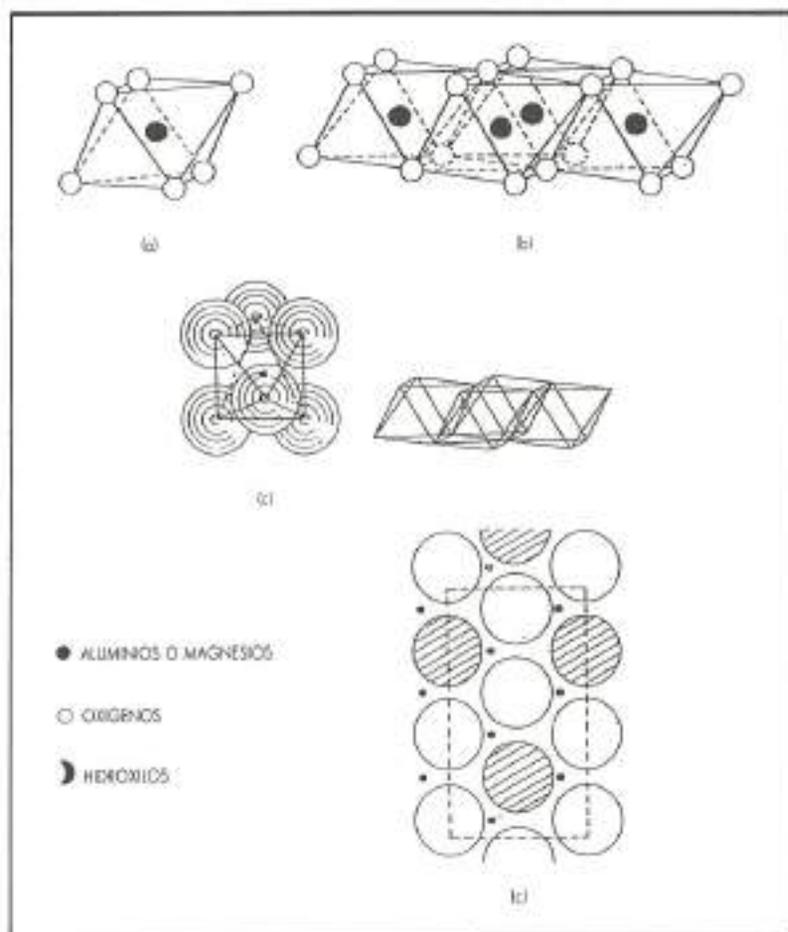
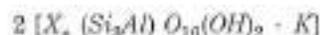


FIGURA 2. Estructura de una capa octaédrica. (a) Octaedro de Al o Mg con oxígenos u OH. (b) Unión de los octaedros formando una capa octaédrica. (c) Proyección de los octaedros sobre el plano de la lámina. La línea de puntos delimita el área de la celdilla unidad. (VAN DIJPHEN, 1963).

Así en las micas $m = 1$ y las dos cargas negativas por celdilla unidad se **compensan** con dos iones positivos, generalmente K^+ que se sitúan entre láminas contiguas, colocándose en los huecos que dejan los hexágonos de oxígenos tetraédricos sirviendo de enlace entre ellas. Su fórmula ideal es:



El espaciado basal d_{001} , o distancia entre los centros de laminillas estructuras contiguas, es de 10 Å.

La moscovita es dioctaédrica, con $X_n = Al_2$. La flogopita y la biotita son trioctaédricas y X_n es respectivamente Mg_3 y (Mg^{+2}, Fe^{+2}) .

Las micas de la fracción arcillosa de los suelos son las mismas que las macrocristalinas.

Las illitas o micas hidratadas contienen menos potasio y más agua, que, al menos en parte, se coloca entre las láminas, y en los diagramas de rayos-X da lugar a algunas irregularidades en los espaciados, sobre todo en el basal de 10 Å.

Los minerales similares a la montmorillonita, llamados de manera convencional esmectitas, constan de láminas estructurales tipo mica, pero diferenciándose de

las illitas y de las micas hidratadas en que las sustituciones isomórficas no son tan abundantes ni regulares. Generalmente el catión compensador de carga es Ca^{+2} , aunque puede también darse en la naturaleza con cationes Na^+ y Mg^{+2} . La unión entre las laminas es más débil que en las micas, hasta tal extremo que la energía de hidratación del catión interlaminaar es suficiente para lograr que entren moléculas de agua entre las láminas. El mineral muestra marcadas propiedades de hinchamiento y el catión puede ser sustituido por otros en procesos de cambio iónico. La montmorillonita existe solamente en forma microcristalina. Su espaciado basal d_{001} , en condiciones ambientales es de $\approx 14-15$ Å, es decir, el espesor de la lámina del silicato más dos capas mono-moleculares de agua interlaminaar.

Las vermiculitas provienen de la alteración de las micas trioctaédricas por meteorización, teniendo por lo tanto las mismas sustituciones isomórficas que las micas originales con la excepción de que el hierro ferroso Fe^{+2} está generalmente oxidado a férrico Fe^{+3} , con la consiguiente disminución de la carga negativa estructural. A su vez, el K^+ interlaminaar ha sido sustituido por cationes divalentes, generalmente Mg^{+2} , con lo que debido a la mayor energía de hidratación de éste, el mine-

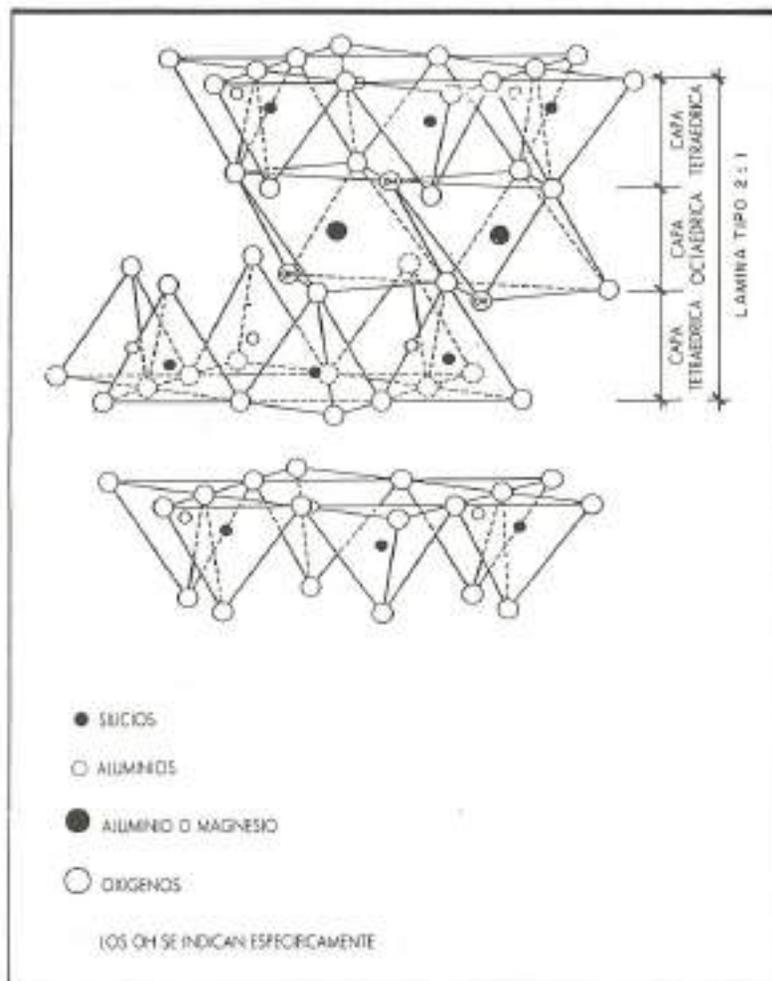


FIGURA 3. Estructura laminar tipo 2:1 (GRIM, 1968).

ral contiene dos capas monomoleculares de agua entre cada dos láminas de silicato contiguas variando el espaciado basal de 10 Å a 14,2 Å. La vermiculita es por lo tanto un mineral trioctaédrico, de carga negativa estructural inferior a la de las micas (de 1,2 a 1,8 electrones por celdilla unidad) pero mayor que en las montmorillonitas. Dicha carga se localiza preferentemente en las capas tetraédricas (sustituciones de Si^{+4} por Al^{+3}).

Además de las estructuras tipo caolín y tipo mica, existe otro grupo de minerales laminares, las cloritas, que resultan de la combinación de una lámina estructural de mica y otra de tipo brucita, alternadamente. Las cloritas varían ampliamente en su composición química. Se dan sustituciones de Si^{+4} tetraédrico por Al^{+3} , como en las micas y la distribución de iones en la lámina de brucita es tal que la lámina tipo mica suele quedar con carga residual negativa y la tipo brucita con carga residual positiva igual a la anterior. Se produce entre las láminas un enlace parcialmente iónico, como sucede con el K^+ en las micas, haciendo que el mineral resulte más duro que el talco o caolín. Las cloritas no experimentan fenómenos de hinchamiento o expansión laminar en contacto con agua.

En la tabla I se muestra una clasificación de estos materiales con sus aspectos y características más importantes.

CAMBIO IÓNICO

Algunos filosilicatos 2:1, en presencia de una solución salina, tienen la propiedad de cambiar sus cationes compensadores por los de la solución.

Este fenómeno, conocido como **cambio iónico**, es de una gran importancia ya que las propiedades físicas de las arcillas dependen frecuentemente en gran medida de los cationes compensadores que contengan. Como ejemplo tenemos que las propiedades de plasticidad de una arcilla o un suelo son muy distintas según que el catión sea Na^+ o Ca^{+2} . Más concretamente podemos señalar cómo a veces en Geotecnia se originan de forma inadvertida reacciones de intercambio catiónico, bien por una variación del nivel freático de la zona, bien por la excavación y construcción de unos cimientos de hormigón, etc., dando lugar a un cambio importante de las propiedades de plasticidad, compactación y retracción del suelo.

TIPO DE LAMINA	OCUPACION DEL ESPACIO INTERLAMINAR		CARGA NEGATIVA ESTRUCTURAL	d_{001} (Å)	GRUPO MINERALOGICO	
2:1	ESPACIO VACIO	NADA	0	D. = 10 T. = 10	PROFILITA TALCO	
	ESPACIO INTERLAMINAR	CATIONES	CATIONES	0,4 - 1,2	14 - 15	ESMECTITAS DI Y TRIOCTAEDRICAS
			HDRATADOS	1,2 - 1,8	14	VERMICULITAS TRIOCTAEDRICAS
			CATIONES NO HDRATADOS	= 2	10	MOSCONITA DIOC. MICA BIOTITA TRIOC.
		CAPAS DE HIDROXILOS	VARIABLE	14	MICAS DURAS CLORITAS	
1:1	ESPACIO VACIO	NADA	0	7	CAOLINITA SERPENTINA	

D - Dioctáedrico.
T - Trioctáedrico.

TABLA I. Características y clasificación de los filossilicatos.

Cada filossilicato se caracteriza por su capacidad de cambio iónico, característica que se define como la cantidad de cationes monovalentes, expresada en miliequivalentes por 100 gramos de arcilla seca a 110 °C que sustituyen a los cationes compensadores del filossilicato (colocado en una solución salina adecuada), quedando compensada la carga negativa estructural.

Este valor, así determinado, corresponde a la capacidad de cambio global, que incluye a la capacidad de cambio interna, correspondiente a los cationes situados entre las láminas y a la capacidad de cambio externa, correspondiente a los cationes en los bordes de las partículas.

Si nos referimos a la tabla I de clasificación de los filossilicatos 2:1, parece que en principio debería esperarse que el valor de la capacidad de cambio del mineral fuera creciendo a medida que lo hace la carga estructural. Así pues, vemos cómo la capacidad de cambio de las esmectitas (del orden de 80 a 120 miliequivalentes por 100 gr de material) es inferior al de las vermiculitas (del orden de 120 a 180 miliequivalentes por 100 gr de mineral), puesto que la carga estructural de estas últimas (de 1,2 a 1,8 electrones por celdilla unidad) es superior a la de las esmectitas (de 0,4 a 1,2). Sin embargo, la carga estructural de las micas es mayor que la de las vermiculitas y esmectitas pero su capacidad de cambio es pequeña, porque los K^+ interlaminares no son fácilmente accesibles a la fase líquida.

Asimismo, minerales como el caolín o la sepiolita, que no tienen carga negativa estructural (no tienen sustituciones isomórficas) presentan una cierta capacidad de cambio del orden de 3-15 meq/100 g arcilla, por la

existencia de cargas negativas en los bordes de sus partículas.

En la tabla II se dan los valores de la capacidad de cambio de distintos minerales de arcilla.

REACCIONES DE LAS ARCILLAS CON SUSTANCIAS ORGANICAS

SUPERFICIE ESPECIFICA

Al estar las partículas de arcilla muy finamente divididas, su superficie específica es grande; sin embargo, existe una gran diferencia entre los valores de la superficie específica para los minerales capaces de experimentar hinchamiento interlaminar y para los que no lo son. En los primeros, la separación de las láminas indi-

MINERAL	c.c.
CAOLINITA	3 - 15
ESMECTITAS	80 - 120
BITA	10 - 40
VERMICULITA	120 - 180
CLORITA	10 - 40
SERPOLITA Y PALIGORSKITA	3 - 15

TABLA II. Capacidad de cambio de algunos minerales de arcilla, expresada en miliequivalentes por 100 gr de mineral seco.

vidualmente permite que toda la superficie laminar sea accesible, de forma que la superficie específica en las esmectitas y vermiculitas puede alcanzar valores de hasta 760 m²/gr de arcilla cuando las láminas estructurales se encuentran totalmente dispersas. Por el contrario, en los minerales no expansibles solamente la superficie exterior de las partículas es accesible con lo que la superficie específica queda muy reducida; así, por ejemplo, los caolines, serpentinas e lilitas presentan una superficie específica del orden de 3 a 10 m²/gr que puede llegar hasta 30 m²/gr cuando el tamaño de la partícula es extremadamente fino (0,1 µm).

El valor, determinado experimentalmente, de la superficie específica de un mineral de arcilla depende tanto del tipo de este como del método utilizado. En particular el catión compensador puede influir apreciablemente en el resultado. A título orientativo se muestran en la tabla III los valores de la superficie obtenidos para la caolinita y la montmorillonita, utilizando los métodos que se indican.

COMPLEJOS DE ARCILLAS Y SUSTANCIAS ORGANICAS

Los minerales de arcilla capaces de separar individualmente sus láminas y por consiguiente exponer toda su superficie pueden formar complejos de adsorción, que en el caso en que la sustancia adsorbida es orgánica se denominan complejos orgánicos.

Los primeros experimentos con sustancias químicas orgánicas y montmorillonita pusieron de manifiesto que los cationes inorgánicos intercambiables podían ser sustituidos por cationes orgánicos y que las moléculas orgánicas neutras, polares, podían penetrar en el espacio interlaminar sin desplazar a los cationes.

Así pues, este proceso se realiza bien sustituyendo los cationes inorgánicos de cambio por cationes orgánicos, o bien, cuando la energía liberada en el proceso de adsorción es suficiente para superar la atracción entre

las láminas, permitiendo que moléculas neutras (polares o no polares) penetren en el espacio interlaminar sin que sustituyan a los cationes inorgánicos.

La manifestación más directa de la entrada de moléculas orgánicas en el espacio interlaminar es la modificación del espaciado basal del mineral; por consiguiente, los diagramas de difracción de rayos-X nos permitirán conocer la formación de un complejo de este tipo y además, conjuntamente con consideraciones de la geometría molecular, obtener información sobre la posición y orientación de las moléculas orgánicas en el espacio interlaminar.

El estudio de los mecanismos de adsorción implicados en la formación de complejos de arcilla con sustancias orgánicas ha sido objeto de numerosos estudios, pudiendo destacarse al respecto la monografía de Rausell-Colom y Serratosa (1987).

ADSORCION EN ARCILLAS SATURADAS CON CATIONES INORGANICOS

Las moléculas orgánicas, preferentemente las polares a las no polares, pueden ser adsorbidas por las arcillas tanto en fase vapor como en fase líquida o de soluciones en agua u otro solvente, pero en cualquier caso la adsorción depende del estado de hidratación de la arcilla. Cuando existen moléculas de agua en el espacio interlaminar las fuerzas de cohesión entre las láminas se reducen apreciablemente y por consiguiente se facilita la penetración de moléculas de sorbato. Se produce entonces una competencia entre éstas y las de agua por la ocupación de los puestos de coordinación alrededor de los cationes, pudiéndose dar las situaciones siguientes:

1. Las moléculas de sorbato sustituyen a las de agua y quedan coordinadas a los cationes.
2. Las moléculas orgánicas ocupan puestos en una segunda esfera de coordinación alrededor de los catio-

METODO UTILIZADO	SUPERFICIE ESPECIFICA (m ² /gr)	
	CAOLINITA	MONTMORILLONITA
BET (N ₂)	11 - 38,4	27 - 71
BET (H ₂ O)	29,9 - 33,4	400 - 440
BET (O ₂)	10,6 - 24,4	
BET (CLORURO ETILO)	14,6 - 29,9	
AZUL DE METILENO	15,2 - 26,6	
ETIENGUCOL		725
ABSORCION NEGAT. (Cl ⁻)	16	85 - 750
CALCULO TEORICO	1.071	700 - 899

BET - Método de Brunner, Emmet y Teller (1938).

TABLA III. Superficies específicas de la caolinita y la montmorillonita, determinadas mediante diferentes métodos.

nes, quedando unidas a ellos a través de puentes de moléculas de agua.

- Las moléculas aceptan un protón procedente del agua de coordinación alrededor de los cationes o de los propios cationes si la arcilla está saturada con H^+ o NH_4^+ .

1. Coordinación directa con los cationes

Los iones metálicos, particularmente los de los elementos de transición, tienen la propiedad de formar compuestos de coordinación con aniones o con moléculas neutras capaces de ceder electrones, dependiendo el número de coordinación tanto del catión como de la naturaleza de la molécula y del medio en el que se forma el complejo.

2. Coordinación a través de puentes de agua

La existencia de asociaciones a través de puentes de agua fue observada por primera vez en complejos montmorillonita-piridina.

Uno o los dos protones de cada molécula de agua pueden participar en el enlace dando lugar a los tipos de puentes de agua:



siendo M^{+n} el catión inorgánico y R la especie orgánica en cuestión.

3. Por protonación de bases orgánicas

Muchas bases orgánicas se protonan cuando son adsorbidas como moléculas neutras en las láminas del silicato, siendo las fuentes de protones: a) iones de hidrógeno en las arcillas saturadas con H^+ o NH_4^+ y b) moléculas de agua coordinadas a los iones metálicos interlaminares.

COMPLEJOS FORMADOS POR INTERCAMBIO CATIONICO

Los minerales de arcilla en presencia de una solución pueden también adsorber iones orgánicos. Los aniones suelen ser prácticamente excluidos a causa de la carga negativa de las superficies, aunque pueden ser adsorbidos en pequeñas cantidades, fundamentalmente sobre las cargas positivas que pueden existir en los bordes de las partículas. Por lo general tales cargas sólo existirán en los bordes cuando el pH de la solución sea ligeramente ácido. Las mismas partículas en soluciones alcalinas o neutras dejan de tener cargas positivas en los bordes debido a la adsorción sobre las mismas de iones determinantes de potencial (OH^-).

Por su parte los cationes orgánicos son adsorbidos de la solución sustituyendo a los iones metálicos que saturan la carga negativa estructural de las láminas de silicato, de acuerdo con la reacción:



siendo R cualquier base orgánica capaz de protonarse en solución acuosa.

La unión entre los cationes orgánicos y la superficie cargada de la lámina es fundamentalmente electrostática, aunque las fuerzas de atracción de Van der Waals

entre los residuos alifáticos y la superficie mineral así como entre las moléculas adyacentes, también contribuyen a las fuerzas de adsorción. La fijación se ve favorecida si los cationes contienen radicales capaces de interactuar mediante enlaces de hidrógeno con los oxígenos de la superficie de la lámina.

El proceso de cambio se inicia por los bordes de la partícula prosiguiendo hacia el centro de una forma regular, pudiéndose observar en condiciones adecuadas, con un microscopio óptico, la línea de separación entre la zona inalterada y la zona que ya ha experimentado el proceso de cambio.

El cambio iónico se puede dificultar cuando el tamaño del catión es grande en comparación con la superficie disponible para cada posición de cambio en la lámina del silicato (cuando el área de la proyección del catión sobre la lámina es mayor que la carga equivalente en la superficie de ésta). El intercambio se detendrá cuando toda la superficie quede cubierta por los cationes orgánicos.

IDEAS BASICAS SOBRE EL PROCESO DE GELIFICACION

Al tratar de estudiar las propiedades coloidales de los minerales de arcilla debemos considerar principalmente el proceso de gelificación, consistente en la formación de una estructura más o menos rígida que aparece como estado intermedio hacia la dispersión total cuando el mineral seco es tratado con un gran exceso de agua.

Ya desde los primeros intentos realizados para analizar la estructura de los geles de arcilla destacaron dos hipótesis que fueron evolucionando. Una sugería que un gel era una estructura de partículas coloidales entrelazadas por medio de contactos en pocos puntos, en la que quedaba inmovilizado el medio de dispersión. La segunda afirmaba que las láminas en el gel no tenían contactos entre sí y que se mantenían en una situación más o menos regular por medio de fuerzas de larga distancia.

Más adelante, el planteamiento basado en el equilibrio entre las fuerzas de repulsión debidas a la «doble capa» difusa de iones y las de atracción de Van der Waals dio lugar a la formulación de la primera teoría cuantitativa de la estabilidad de coloides hidrófobos. Esta teoría se desarrolló simultánea e independientemente en la Unión Soviética por Derjaguin y Landau (1941) y en los Países Bajos por Verwey y Owerbeek (1948), conociéndose actualmente como la teoría DLVO.

Concretamente, en el caso de los geles de arcilla, Van Olphen (1963) indicó que había que considerar el desarrollo de «dobles capas» difusas tanto junto a las superficies de las láminas, como junto a los bordes de las partículas en donde aparezcan cargas por rotura de enlaces, y que ambas «dobles capas» pueden ser de signos opuestos si los bordes de las partículas soportan cargas positivas.

Cuando se da este caso, la asociación de las partículas de arcilla en el gel puede producirse por medio de tres tipos de interacciones: cara-cara, borde-cara y borde-borde, dando lugar a diferentes estructuras. Las asociaciones cara-cara dan lugar a apilamientos cuyas dimensiones laterales son prácticamente las mismas que

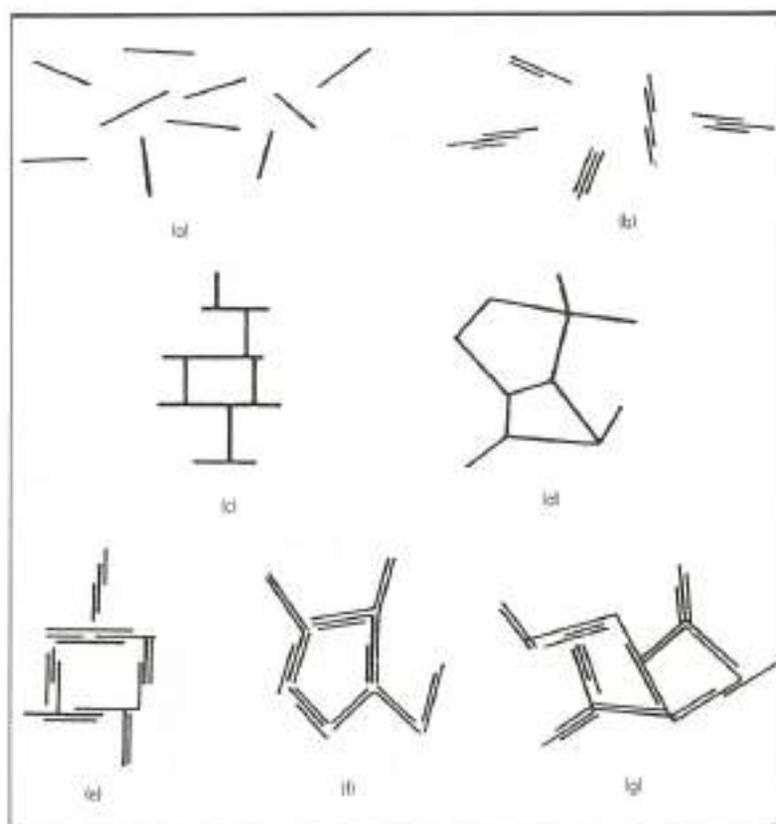


FIGURA 4. Distintas formas de asociación de partículas en suspensiones de arcilla. (a) Dispersa y defloculada. (b) Agregada pero defloculada. (c) Asociaciones cara-cara; flocculada pero dispersa. (d) Asociaciones borde-borde; flocculada pero dispersa. (e) Asociaciones borde-cara; flocculadas y agregadas. (f) Asociaciones borde-borde; flocculadas y agregadas. (g) Asociaciones borde-borde y borde-cara; flocculadas y agregadas.

las de las láminas individuales, variando solamente en el espesor. Por el contrario, las asociaciones borde-cara y borde-borde dan lugar a estructuras voluminosas en forma de flóculos con una estructura de «castillos de naipes». En la figura 4 se muestran las distintas formas posibles de asociación de partículas en las suspensiones de arcilla.

En un gel de arcilla, el número de laminillas estructurales que permanecen unidas por asociación cara-cara y el espaciado interlamina de las partículas así formadas depende de muchos factores. En algunos casos, como en los geles de caolinita o de illita, las partículas permanecen como apilamientos laminares en todas condiciones, siendo siempre el espaciado basal d_{001} el correspondiente al mineral seco, ya que en estos minerales no se produce hidratación interlamina.

En los geles de montmorillonita y vermiculita se pueden dar dos situaciones diferentes: que las laminillas estructurales se independicen o bien que permanezcan como apilamientos laminares formando partículas. En general se ha observado que el número de láminas que permanecen agrupadas, así como la distancia interlamina de los apilamientos, aumentan a medida que se reduce la concentración de sólidos en el gel, se reduce la concentración del electrólito, o si se considera la naturaleza de los cationes compensadores del mineral, a medida que crece la energía de hidratación de éstos o disminuye la afinidad química de los cationes compensadores por la superficie del mineral.

El estudio de la microestructura de estos geles implica un número elevado de variables, lo que hace que sea muy difícil el análisis del conjunto del sistema cuando todas intervienen simultáneamente. Por tanto, para su estudio es mejor fijar las condiciones experimentales, tanto mecánicas como fisicoquímicas, cristaloquímicas y mineralógicas, de forma que se reduzca al mínimo la complejidad del fenómeno.

Por estas razones, para estudiar los geles se suelen usar minerales puros, generalmente montmorillonita saturada con Na^+ y soluciones salinas de cloruro de sodio de concentración prefijada.

La montmorillonita presenta la ventaja de que puede producir geles con dispersión total de las laminillas; sin embargo, debido a que se trata de un mineral microcristalino, los efectos de las asociaciones borde-cara y borde-borde sobre la estructura del gel son difíciles de cuantificar.

La vermiculita saturada con Li^+ también puede producir geles con dispersión total de las laminillas (si la carga del mineral es baja) y al tratarse de un material macrocristalino, los efectos de asociación borde-cara y borde-borde se pueden minimizar o eliminar prácticamente. En condiciones fisicoquímicas controladas la agregación interlamina se produce casi exclusivamente por medio de interacciones cara-cara, con lo que las separaciones interlaminares de equilibrio y la variación de las mismas al aplicar sobrecargas, pueden ser determinadas con gran exactitud mediante técnicas de di-

fracción de rayos-X. Así pues, los geles de este material constituyen un sistema modelo para el estudio de las propiedades de gelificación.

EL HINCHAMIENTO DE LA MONTMORILLONITA Y LA VERMICULITA

Como ya se ha indicado anteriormente el fenómeno de hinchamiento se manifiesta de manera más acusada en aquellos minerales de arcilla que poseen una estructura laminar expandible, debiéndose dicho fenómeno a la adsorción de agua o cualquier otra sustancia polar.

La manifestación y magnitud del hinchamiento depende fundamentalmente de la naturaleza de los cationes de cambio y de la carga negativa del mineral, y en un grado menor de la localización de las sustituciones isomórficas, en la capa tetraédrica o la octaédrica, y de que su distribución sea más o menos ordenada.

Norrish (1954) distingue en la montmorillonita tres regiones durante su hinchamiento en electrolitos diluidos.

PRIMERA REGION

Cuando el contenido de agua se mantiene entre 0 y 0,7 g.H₂O/g. arcilla el aspecto del material es el de un polvo o sólido cristalino, caracterizado por diagramas de difracción de rayos-X con máximos muy afilados (d_{001} hasta 20 Å). El agua se dispone en el espacio interlaminar en forma de capas monomoleculares hasta un número máximo de cuatro monocapas. El espaciado d_{001} evoluciona de forma discontinua; $d_{001} \approx 12$ Å para la primera monocapa adsorbida, $d_{001} \approx 15$ Å para dos monocapas y $d_{001} = 20$ Å para cuatro monocapas adsorbidas. Las fuerzas que controlan el hinchamiento en esta región se deben a la hidratación de los cationes de cambio, oponiéndose a la cohesión electrostática del cristal. Estas fuerzas intervienen activamente en los procesos de meteorización de rocas graníticas, siendo enormes las presiones desarrolladas por la adsorción de las sucesivas monocapas de agua, del orden de 10^6 - 10^7 gr/cm².

SEGUNDA REGION

Esta corresponde a contenidos de agua entre 0,7 y 20 g.H₂O/g. arcilla, variando el aspecto del material desde el de una pasta viscosa y plástica hasta el de un gel espeso. Esta región se caracteriza por diagramas de difracción de rayos-X con máximos difusos cerca del haz directo (distancias entre láminas estructurales de 40 a 1.000 Å). Las presiones desarrolladas durante el hinchamiento en esta región varían desde unos 10^4 gr/cm² hasta menos de 10 gr/cm² y la naturaleza de las fuerzas interlaminares que lo controlan es atribuida a la formación e interacción de «dobles capas» difusas de cationes alrededor de las laminillas estructurales, oponiéndose a fuerzas de carácter friccional debidas a la formación de enlaces electrostáticos borde-cara entre laminillas. En este rango de presiones tiene lugar la mayoría de los fenómenos de deformación plástica en suelos y sedimentos sometidos a sobrecargas (edificación, obras públicas, etc.), por lo que el estudio de esta región de hinchamiento es de interés fundamental en Mecánica del Suelo.

TERCERA REGION

Esta corresponde a contenidos de agua superiores a 20 g.H₂O/g. arcilla. El aspecto es de un gel transparente o de un sol disperso, y las presiones desarrolladas en esta última etapa son menores que 10 gr/cm². La distancia entre partículas minerales es superior a 1.000 Å, y por difracción de rayos-X sólo se observa difusión central. El estudio del comportamiento del mineral en esta región es de interés en Coloidequímica y Reología de Arcillas, en relación con todos los procesos de dispersión y transporte de materias arcillosas y de los suelos.

Respecto a lo que acabamos de exponer conviene hacer las precisiones siguientes:

- El hinchamiento en la primera región tiene lugar de manera espontánea en las montmorillonitas y las vermiculitas naturales (saturadas con calcio o magnesio), pero no se presenta en otros minerales de arcilla que no contienen cationes interlaminares (caolín), o que conteniéndolos sean de baja energía de hidratación. Estos, no obstante, pueden formar espontáneamente pastas o dispersiones coloidales en contacto con agua, pero las partículas coloidales son empaquetamientos de múltiples laminillas estructurales en contacto íntimo (sin agua interlaminar).
- El desarrollo de geles correspondientes a la segunda región anteriormente descrita, en la que las láminas estructurales del mineral se encuentran totalmente individualizadas, sólo se produce espontáneamente en el caso de las montmorillonitas cuando éstas han sido previamente saturadas con cationes monovalentes de alta energía de hidratación y en el caso de las vermiculitas cuando su carga negativa estructural es inferior a 1,32 electrones por celdilla unidad y siempre que hayan sido previamente saturadas con Li^+ . También se produce espontáneamente en vermiculitas saturadas con determinados cationes orgánicos como iones alquilamonio, aminoácidos, etc.
- El caso de estos mismos minerales saturados con cationes divalentes **no se produce** espontáneamente el hinchamiento de la segunda región. Las partículas coloidales están formadas por apilamientos de laminillas estructurales, separadas por cuatro monocapas de agua en las montmorillonitas ($d_{001} \approx 20$ Å) y por dos monocapas en las vermiculitas ($d_{001} \approx 14$ Å).
- La tercera región de hinchamiento no se produce espontáneamente en ningún caso, esto es, ni en la montmorillonita Nu^+ ni en la vermiculita Li^+ . Para conseguir la dispersión total de las laminillas hace falta un gran exceso de agua o una solución muy diluida de electrolito y además una fuerte agitación mecánica o ultrasónica para romper cualquier tipo de asociación borde-cara o borde-borde que previamente existiera en el gel.

La tabla IV recoge esquemáticamente las características de estas tres regiones de hinchamiento que acabamos de describir.

CONCLUSIONES

De todo lo anteriormente expuesto se deduce la importancia que, en estudio del fenómeno de hinchamiento de

REGION	ASPECTO DEL MINERAL	DIAG. DE RAYOS-X	gH ₂ O/g ARCILLA	PRES. HINCH. gr/cm ²	NATURALEZA FUERZAS ENTRE LAMINAS	
					REPULSION	ATRACCION
I	SOLIDO CRISTALINO	DFERENCIADOS	0 - 0,7	10 ⁶ -10 ⁷	HIDRATAC. CATIONES	ELECTROSTATICA
II	GEL	MAX. MUY DIFUSOS	0,7-20	10 ⁴ -10	DOBLES CAPAS DIFUSAS	ENLACES BORDE-CARRA Y BORDE-BORDE
III	SOL	DISPERSION CENTRAL	> 20	< 10	DOBLES CAPAS DIFUSAS Y TERMICAS	ENLACES BORDE-CARRA Y BORDE-BORDE

TABLA IV. Características de las tres regiones de hinchamiento de la montmorillonita-Na.

estos materiales, tiene el conocimiento de los mecanismos de hidratación en las tres regiones de hinchamiento mencionadas y el análisis correcto de las variables físico-químicas y mineralógicas que controlan dicho fenómeno.

En líneas generales estos aspectos se podrían resumir en los siguientes puntos:

- Establecer los parámetros que determinan la disociación total, en estado de gel, de las laminillas estructurales del silicato, o su permanencia como agregados micelares constituidos por empaquetamiento de varias láminas. Los resultados de estudios anteriores parece indicar que, en el caso de minerales homoiónicos, este aspecto está en relación con la densidad superficial de carga negativa estructural, así como la localización de dicha carga en el silicato, pero no se dispone en la actualidad de datos experimentales que permitan evaluar dicha relación.
- Estudiar la segunda región utilizando como agente de hinchamiento soluciones mixtas de cationes monovalentes y divalentes, al objeto de determinar la mínima concentración de ion polivalente que pueda impedir la disociación total de las laminillas estructurales en el gel, y la relación entre esta concentración y las características químicas y estructurales del mineral.
- Analizar la transición primera región-segunda región en términos de la máxima concentración de electrolito que provoca la disrupción de la cristalinidad del mineral, así como la relación de dicho parámetro con las características estructurales del mineral.
- Efectuar la medida experimental directa de las presiones de hinchamiento en las últimas etapas de la primera región. De lo expuesto anteriormente se deduce que en la transición primera región-segunda región, las presiones de hinchamiento experimentan una drástica reducción, de hasta 4 órdenes de magnitud, es decir, desde varias toneladas por cm² hasta menos de 10³ gr/cm². La respuesta del sistema hidratado a la aplicación de presiones exteriores entre 10³-10⁵ gr/cm² no ha sido experimentada todavía. Resultados preliminares parecen indicar que, en esta región de carga, tienen lugar deformaciones reversibles en la estructura del agua de coordinación alrededor de los cationes interlaminares. La extensión de la deformación, y su dependencia con la carga estructural, con su localización en el mineral y con la naturaleza del

cación sustituyente son objetivos del máximo interés.

- Extender el método anterior a sistemas hidratados de los mismos minerales saturados con cationes orgánicos, con especial interés en el estudio de los cambios de configuración molecular de los cationes orgánicos interlaminares inducidos por la aplicación exterior de cargas de entre 10³-10⁵ gr/cm².

BIBLIOGRAFIA

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H., y TELLER, E. (1938). «Adsorption of gases in multimolecular layers». *J. Am. Chem. Soc.* 60, pp. 309-319.

CUELLAR, V. (1978). «Análisis crítico de los métodos existentes para el empleo de arcillas expansivas en obras de carreteras y recomendaciones sobre las técnicas más idóneas para su uso habitual en España». Laboratorio del Transporte y Mecánica del Suelo. 303 págs. (No publicado).

DERJAGUIN, B., y LANDAU, L. D. (1945). *Acta Physicochim (U.R.S.S.)* 14 (635). *J. Exp. Theor. Phys. (U.R.S.S.)* 11 (802).

GRIM, R. E. (1968). *Clay Mineralogy*. McGraw, N.Y.

NORRISH, K. (1954). «The Swelling of Montmorillonites». *Disc. Faraday Soc.* 18, pp. 120-134.

OTEO, C. (1986). «La expansividad de arcillas en España». Curso sobre suelos metastables. Fundación Agustín de Bethencourt. ETS. Ing. C.C y P. Madrid.

OTEO, C.; SALINAS, J. L., y FERRER, M. (1987). «Metodología del mapa predictor de riesgos por expansividad de arcillas en España a escala 1:1.000.000». *Boletín Soc. Española de Mecánica del Suelo y cimentaciones*, n.º 85, pp. 11-17.

POUSADA, E. (1984). «Deformabilidad de las arcillas expansivas bajo succión controlada». Tesis Doctoral. Cuadernos de Investigación, CEDEX, pp. 2-74.

RAUSELL-COLOM, J. A., y SERRATOSA, J. M. (1987). «Reactions of Clays with Organic Substances». *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Editada por A.C.D. Newman. Mineralogical Society, Monografía n.º 8, pp. 371-422.

SALINAS, J. L., y OTEO, C. (1989). «Investigación de parámetros geotécnicos en relación con la expansividad de los suelos arcillosos españoles». *Ingeniería Civil* n.º 72, pp. 53-71.

SNETHEN, D. R. (1984). «Evaluation of Expedient Methods for Identification and Classification of Potentially Expansive Soils». *Fifth Int. Conf. on Expansive Soils*. Adelaide. Preprints of papers, pp. 22-26.

VAN OLPHEN, H. (1963). «An Introduction to Clay Colloid Chemistry». Interscience, N. Y.

VERVEY, E. J. W., y OVERBEEK, J. Th. G. (1948). «Theory of the Stability of Lyophobic Colloids». Elsevier, N. Y.