

MODELO EXPERIMENTAL DE ESTABILIDAD FISICA Y QUIMICA EN POZOS

**Liberto de Pablo¹, Cristina Avilés², María de L. Chávez³,
Carlos Islas⁴, Ma. Guadalupe Miranda³, Raúl Monsalvo¹**

¹Instituto de Geología, Universidad Nacional A. de México; ²Instituto Mexicano del Petróleo;

³Facultad de Química, Universidad Nacional A. de México; ⁴Exploración-Producción, Petróleos Mexicanos (PEMEX)

RESUMEN

Hinchamiento y sobrepresión de lutitas en yacimientos de petróleo están asociados a los minerales arcillosos, a diagénesis y reacción con fluidos de poro, salmueras y, en los pozos petroleros, con los lodos de perforación. Lutita del sur del Golfo de México, profundidad de 2465 m, Oligoceno, conteniendo 50.8% de esmectita, clorita, interestratificados ilita(0.5-0.7)/esmectita R 0 y R 1, clorita(0.9)/esmectita R 0, material ilitico y odinita, con CIC de 83.12 meq/100 g, transfiere K, Ca y Mg adsorbidos a soluciones diluidas de estos mismos cationes, pero los adsorbe de ellas y fija sobre su superficie cuando están concentradas o de coeficiente de actividad inferior a 0.97. A la temperatura *in situ* de 80°C la lutita se comporta diferente que en la superficie a 22°C. La adsorción de cationes modifica los minerales arcillosos desarrollando material ilitico y odinita. Con Ca y en menor grado Na es posible evitar o disminuir substancialmente las transformaciones entre arcillas, cambios en los espaciamientos (001) y el consecuente hinchamiento de la lutita. Los cambios que ocurren en la lutita en términos de la teoría de la doble capa para desarrollar un primer modelo de diseño de lodo de perforación.

INTRODUCCION

El hinchamiento y sobrepresión en lutitas asociadas a yacimientos de petróleo es de importancia en la explotación de yacimientos, en la perforación y control de pozos, por el daño que causan a la estabilidad de las construcciones, deslizamientos, operación, taponamiento, opresión, desplome, cambios de dirección e inclusive explosión en los pozos. Estos fenómenos se asocian, entre otros, a cambios en la lutita por diagénesis de los minerales arcillosos, reacciones con fluidos de poro y salmueras, a flujos dependientes de gradientes de presión, osmóticos, o químicos y, en los pozos, a reacción con los lodos de perforación.

Lutitas ubicadas en la zona de diagénesis temprana o en los límites con la zona de diagénesis intensa, a temperaturas *in situ* del orden de los 80°C, muestran cambios que pudieran asociarse a las propiedades de superficie de la esmectita, diferentes de aquellas transformaciones a minerales autógenos que ocurren bajo condiciones más extremas. En la zona de diagénesis temprana, hidratación, adsorción e intercambio catiónico son fenómenos dominantes. La mayoría de los estudios hechos sobre adsorción de cationes emplean montmorillonitas homioónicas típicas (Pezerat y Mering, 1967; Mamy, 1968; Tarasevich y Ovcharenko, 1975; Newman, 1987; Berend, 1991; Cases y otros, 1997), sin considerar lutitas activas altas en esmectita o los efectos de la adsorción sobre su hinchamiento y estabilidad, a temperaturas a profundidad mayores que la temperatura ambiental.

En sedimentos del Mioceno y Plioceno del norte del Golfo de México se ha establecido que por diagénesis se transforman interestratificaciones de ilita/esmectita en ilita (Burst, 1969; Shutov y otros, 1969; Hower, 1981; Perry y Hower, 1970; Hower y otros, 1976; Freed y Peacor, 1989; Eberl, 1993; Rask y otros, 1997). Estudios comparables han sido hechos sobre areniscas y lodolitas del Mar del Norte (Berner, 1984; Saas y otros, 1987; Pearson y Small, 1988; Hall, 1993; Rae y otros, 1993; Small y Manning, 1993; Primmer y otros, 1993; Bjorlykke, 1998). Esmectita, sujeta a hidratación y secado intemperiza a ilita o a ilita/esmectita, clorita y cuarzo (Perry y Hower, 1970; Mamy y Gaultier, 1975; Hower y otros, 1976; Walker y otros, 1978; Boles y Framks, 1979; Srodon y Eberl, 1984). La ilitización puede darse también via disolución y precipitación (Altaner y Ylagan, 1997).

Los estudios sobre expansión de montmorillonita correlacionan su carga superficial, cationes adsorbidos e hidratación con los cambios en los valores $d(001)$ (Tarasevich y Ovcharenko, 1975; Ormerod y Newman, 1983; Ben-Brahim y otros, 1986; Berend, 1991; Berend y otros, 1995; Cases y otros, 1992, 1997). Cationes divalentes de alta energía de hidratación, como Ca^{2+} y Mg^{2+} , desarrollan montmorillonitas con dos capas de agua, mientras que cationes monovalentes de menor energía de hidratación, Na^+ o K^+ , forman montmorillonitas con una capa de agua (Tarasevich y Ovcharenko, 1975). Para la hidratación de Ca-montmorillonita se reportan espaciamientos de 9.55 Å cuando seca, 12.07-12.50 Å cuando con una capa de agua, y 15.15-15.6 Å cuando con dos capas de agua (Berend, 1991;

Cases y otros, 1997). A presiones relativas P_{H_2O}/P_O entre 0.35-0.87, Ca-montmorillonita se hidrata a dos capas de agua con espaciamiento de 15-15.5 Å (Ormerod and Newman, 1983). Mg-montmorillonita, seca, tiene un espaciamiento de 10.6 Å que cambia a 12.1 Å cuando hay una capa de agua y a 14.0, 14.75 y 15.9 Å cuando hay dos capas. Los valores $d(001)$ aumentan en el orden $Ca > Sr > Ba > Mg$ (Cases y otros, 1997). La adsorción de cationes alcalinos desarrolla Na-montmorillonita deshidratada de 9.70 Å, 11.79 Å a presión relativa de 0.45, y 12.08 Å cuando la presión es de 0.95. Para K-montmorillonita los espaciamientos son de 10.12 Å deshidratada, 11.31 Å cuando hidratada a P_{H_2O}/P_O 0.4-0.6, y 15.76 Å cuando la presión relativa es de 0.95 (Berend y otros, 1995). La desorción de montmorillonita con dos capas de agua es a montmorillonita con una capa de agua más una pequeña proporción de montmorillonita deshidratada (Ben-Brahim y otros, 1986). La tendencia a formar montmorillonita con dos capas de agua aumenta con la energía de hidratación de los cationes intercambiables en el orden $Cs > Rb > Na > K > Na > Ca > Mg$; a 30°C, la adsorción de agua y el hinchamiento dependen de la energía de solvatación del catión (Cases y otros, 1992, 1997). Métodos de simulación Mone Carlo se han aplicado a la hidratación y adsorción de cationes en montmorillonita (Skipper y otros, 1993). Para Mg-montmorillonita se han calculado valores $d(001)$ de 11.1, 14.1 y 14.7 Å cuando los contenidos de agua son respectivamente de 0, 100 y 200 mg/g, que se comparan favorablemente con los valores experimentales de 11.2, 14.4 y 14.6 Å. Para Na-montmorillonita los espaciamientos calculados son 9.8, 11.9 y 14.2 Å. Son también de 9.7, 12.0, 15.5 y 18.3 Å para relaciones agua/montmorillonita de 43, 108, 186 y 223 mg H_2O /mg (Karaborni y otros, 1996). Se comparan con los valores experimentales de 9.8, 12.4 y 15.2 Å (Suquet y otros, 1975).

Los estudios anteriores definen montmorillonitas saturadas con cationes o hidratadas bajo condiciones de temperatura ambientales y de presión de vapor que no necesariamente ocurren a profundidad, a las condiciones *in situ* de la lutita. Otros estudios han demostrado que la esmectita intemperiza a illita, clorita y cuarzo o, posiblemente, a interestratificaciones de 17, 14 y 10 Å (Srodon y Eberl, 1984). Los espaciamientos característicos de los minerales interestratificados son con frecuencia tan cercanos a los de los minerales puros bajo diferentes estados de hidratación que no es fácil su diferenciación. Cuando se aplican condiciones *in situ* de presión y temperatura, o cuando menos de temperatura, la adsorción e hidratación sobre la esmectita puede modificar la estabilidad de la lutita sin necesariamente cambiar su mineralogía.

En el presente trabajo se caracteriza una lutita, activa, del Oligoceno del sur del Golfo de México, describiendo los efectos de la adsorción de cationes e hidratación sobre las transformaciones e hinchamiento que ocurren a la temperatura de superficie de 22°C y a la temperatura *in situ*, a profundidad, de 80°C, y su aplicación al modelado de lodos de perforación que pudieran mantener estabilidad óptima en la perforación.

METODOLOGIA

Lutita, de edad Oligoceno, procedente de la zona sur del Golfo de México, profundidad de 2465 a 2466 m, fue analizada por microscopía óptica en secciones delgadas y por inmersión para caracterizar las relaciones texturales y los minerales gruesos. Los minerales arcillosos se identificaron por difracción de rayos X (DRX) de muestras secadas al aire, húmedas y solvatadas con etilén glicol, empleando un difractómetro Siemens D5000, radiación filtrada $CuK\alpha$, barrido a $1^\circ 2\theta/\text{min}$ de 2 a $65^\circ 2\theta$ y a $0.5^\circ 2\theta/\text{min}$ de 2 a $15^\circ 2\theta$. La microtextura, morfología y composición de los minerales arcillosos se estudiaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplada a espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDX). La composición mineralógica cuantitativa se determinó por difracción de rayos X. Las fracciones $<2\ \mu\text{m}$ y $<0.5\ \mu\text{m}$ se separaron por sedimentación. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó por extracción con acetato de amonio. Los minerales solubles, especialmente halita, que representa el 1% de la lutita (Tabla 1), separó Na que aumentó la CIC aún después de lavados previos.

El efecto del agua sobre la lutita se caracterizó secando a 60°C y pulverizando a -140 mallas. La lutita se rehidrató a 22 y a 80°C por periodos de 30 y de 60 min, manteniendo la relación lutita/agua en 1/10. La lutita hidratada se reaccionó con soluciones 0.0001M y 0.001M de cloruros de Na, K, Ca y Mg para determinar la adsorción de cationes, su efecto sobre los minerales arcillosos y estabilidad. Los experimentos de adsorción se hicieron en recipientes de 30 cm^3 de teflón, estáticos, mantenidos en recipientes de presión hechos de acero. La relación lutita/electrolito se mantuvo en 1/10. Los tiempos de reacción fueron de 30 o de 60 min, cada muestra reaccionada por 30, 60 o 90 min o por 60, 120 y 180 min, a 22°C y a la temperatura *in situ* de 80°C. A estas temperaturas las presiones de vapor son respectivamente de 0.027 y 0.482 atm, inferiores a la presión litostática que prevalece a la profundidad de 2465 m. Bajo estas condiciones los minerales arcillosos pueden ser hidratados y las transformaciones que ocurran estarían asociadas a su superficie, espacio interlaminar o acomodamiento de capas, sin afectarse las capas mismas o su estructura. Las reacciones se controlaron a intervalos de 30 min hasta

llegar a tiempos de 180 o de 240 min. Después de la reacción se decantaron las soluciones y analizaron por Na, K, Ca y Mg empleando absorción atómica y espectrometría de flama, calculando por diferencia los cationes adsorbidos. Los residuos sólidos, húmedos, se pipetearon y depositaron sobre portamuestras para analizarse por DRX. El residuo sólido remanente fue nuevamente dispersado en el electrolito, relación 1/10, colocado en los recipientes de presión y reaccionado por otro periodo igual de tiempo y temperatura. La lutita así reaccionada se lavó con agua para quitar el exceso de cationes y estimar el efecto del agua sobre la esmectita. Las muestras para DRX no se lavaron. Los difractogramas se obtuvieron sobre muestras húmedas, secadas al aire, y glicoladas. Los registros se suavizaron y corrigieron por fondo; en todos los registros presentados la escala es de 0-70 cuentas/seg. Las interstratificaciones se simularon empleando el programa NEWMOD (Reynolds y Reynolds, 1996). La transferencia de cationes entre las soluciones de electrolitos y la lutita se presentan en términos de los coeficientes de actividad de las soluciones. Estos se calcularon según la teoría de Debye-Huckel, usando el método y los radios iónicos en soluciones acuosas a 25°C (Dean, 1985).

La presión osmótica de hinchamiento de la lutita se estimó según la teoría de la doble capa, fundamentada en que la esmectita es el componente activo de la lutita. La presión de repulsión y la energía de repulsión-atracción se determinan para esmectita de densidad de carga de superficie constante (van Olphen, 1963). La presión es definida como función de la salinidad de la salmuera en contacto con la esmectita.

RESULTADOS Y DISCUSION

Adsorción

Los datos experimentales de adsorción de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} se indican en la Tabla 2 y en la Figura 1. La lixiviación con agua reduce los cationes intercambiables de la lutita a 26.70 Na meq/100 g, 0.85 K, 30.93 Ca y 7.70 Mg. Reacción a 22°C entre la lutita hidratada y 0.0001M NaCl remueve 23.1% del Na inicial, 14.34% del Mg y practicamente nada del K o Ca adsorbidos. El Na disuelto se asocia a la halita en la lutita. A 80°C se mantiene la misma tendencia y 17% Na y 2.33% Mg son lixiviados despues de 120 min de reacción; si se aumenta el tiempo de contacto se eleva el Na extraido. Cuando la concentración del electrolito es 0.001M se remueven concentraciones comparables de Na y Mg, menos Ca y nada de K. El Na en la lutita decrece y no se transfiere desde la solución, de donde se establece que hay disolución de halita.

La reacción entre lutita hidratada y solución de KCl remueve Na y Mg y practicamente nada del Ca. Sin embargo, K si es transferido a la lutita. En forma similar se transfieren Ca y Mg de sus soluciones. En la medida que aumenta la concentración del electrolito o se reduce su coeficiente de actividad aumenta la adsorción de K, Ca o Mg por la lutita (Tabla 2, Figura 1).

Difracción de rayos X

Los registros de DRX indican que la fracción arcillosa de la lutita contiene esmectita dioctahedrica (E), interstratificaciones illita(0.6)/esmectita (I(0.6)/E R 0), illita(0.5)/esmectita (I(0.5)/E R 1), illita/esmectita (IEII), clorita(0.9)/esmectita (C(0.9)/E R 0), e illita (I), clorita (C) y odinita (Od) (Figura 2). La rehidratación a 22°C de la lutita (Figura 3A) forma algo de Od. A 80°C, I(0.5)-E R 0 se transforma parcialmente a I(0.5)/E R 1, I y Od (Figuras 3B y 3C). Lutita rehidratada durante 30 o 60 min a 22°C y reaccionada con 0.0001M Na se transforma a esmectita con dos capas de agua (Figura 4A) que al glicolarse se desplaza a 17.22 Å. La reflexión de 7.2 Å reduce su intensidad y no se desplaza por la solvatación. Tratamiento con soluciones de K (Figura 4B) forma I(0.5)/E R 0, C(0.9)/E R 0, I y Od; reflexiones a 13.96 y 13.18 Å corresponden a interstratificaciones illita/esmectita de diferente contenido de illita. Tratamiento con soluciones de Ca (Figura 4C) forma I(0.5)/E R 0, y tratamiento con Mg (Figura 4D) desarrolla I(0.5)/E R 0, C(0.9)/E R 0 y escasa Od.

Lutita rehidratada sumergida a 80°C en soluciones 0.0001M de los varios cationes (Figura 5) reacciona en forma diferente a como lo hace a 22°C. Con Na se forman E, C(0.9)/E R 0, I(0.5)/E R 0, IEII, C, I y Od (Figuras 5A y 5E). Con K la reaccion es similar pero I y Od son substancialmente mas abundantes (Figuras 5B y 5F). La reacción con Ca desarrolla I(0.5)/E R 0 predominante a I(0.5)/E R 1, IEII, Od e I (Figuras 5C y 5G). Con Mg las fases dominantes son I, Od, C(0.9)/E R 0 y C (Figuras 5D y 5H).

Cuando las reacciones a 80°C se mantienen por tiempos más largos, las transformaciones son más intensas (Figura 6). La reacción con 0.0001M Na desarrolla I(0.5)/E R 1, I(0.5)/E R 0, IEII, escasa I y Od (Figura 6A). Con K, Od e I aumentan sobre I(0.5)/E R 1, C(0.9)/E y E (Figura 6B). Ca forma I(0.5)/E R 1, C(0.9)/E R 0, IEII, poca I y Od (Figura 6C). El tratamiento con Mg resulta en I(0.5)/E R 1, I(0.5)/E R 0,

C(0.5)/E R 0, IEII, E, Od e I. El lavado final forma I y Od, con disminución de los contenidos de I(0.5)/E R 1, I(0.5)/E R 0 y C(0.9)/E R 0 (Figuras 6F, 6E, 6G y 6H).

La reacción a 80°C entre lutita rehidratada y electrolitos 0.001M (Figura 7) desarrolla una asociación de I(0.5)/E R 1, I(0.5)/E R 0, C(0.9)/E R 0 e IEII. Cuando el electrolito es Ca o Mg, la reflexión de 14.5 Å de C(0.9)/E o de Ca- o Mg-montmorillonita con dos capas de agua se vuelve mas evidente. La hidratación adicional (Figura 8) aumenta la abundancia de I y de Od sobre I(0.5)/E R 1, I(0.5)/E R 0 y C(0.9)/E R 0.

Modelado del hinchamiento osmótico

En la pared el pozo de perforación la lutita está sometida a la acción, por un lado, del lodo de perforación y por otro a la acción de los fluidos de poro (Figura 9). Sobre la superficie de la esmectita actúan los factores indicados en la Figura 10. Los datos precedentes son examinados según los esquemas anteriores aplicando la teoría de la doble capa, a manera de producir un primer modelo que permita estimar la presión osmótica de hinchamiento. El modelo presume que los minerales arcillosos (esmectita, interestratificados illita/esmectita y clorita/esmectita, illita y clorita) se comportan como una esmectita de carga superficial constante, representada por la CIC de la lutita. La presión de repulsión, energía de repulsión-atracción y presión osmótica se calculan para una superficie de carga constante. La presión depende la salinidad del fluido en contacto con la arcilla. Otros datos que se requieren son el componente activo del electrolito, profundidad y temperatura de la formación, y peso molecular de la arcilla (calculado de los datos de MEB). El modelo permite calcular como funciones de la salinidad el espesor de la capa condensada (Figura 11A), potencial electrostático (Figura 11B), densidad de carga de las capas condensada y difusa, potencial electrostático de la superficie activa, caída de potencial a través de la capa adsorbida (Figura 11D), y potencial en el plano medio (Figura 11C), presión de repulsión (Figura 12A), energía de repulsión entre superficies (Figura 12B), contraiones adsorbidos (Figura 12C) y presión osmótica (Figura 12D).

CONCLUSIONES

Lutita conteniendo 51 % de esmectita dioctahédrica, interestratificados illita(0.5-0.7)/esmectita R 0 y R 1 y clorita(0.9)/esmectita R 0, clorita, material ilitico y odinita reacciona con agua perdiendo Mg. Cuando la reacción es con soluciones diluidas de K, Ca o Mg, estos cationes son transferidos de la lutita a las soluciones. Cuando las soluciones tienen un coeficiente de actividad menor de 0.97 los cationes son adsorbidos por la lutita.

Lutita reacciona a 80°C con soluciones 0.0001M de Na, K, Ca o Mg transformando illita(0.5)/esmectita R 0 a illita(0.5)/esmectita R 1, material ilitico y odinita. Cuando el electrolito es K hay mayor formación de material ilitico. Cuando es Mg se forman clorita/esmectita, clorita y odinita. Con soluciones concentradas 0.001M, no hay formación de material ilitico y de odinita, pero lavado posterior con agua si los desarrolla.

BIBLIOGRAFIA

- Altaner, S.P. y Ylagan, R.F. (1997) Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectit and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 517-533.
- Ben-Brahim, J., Armagan, N., Besson, G., y Tchoubar, C. (1986) Méthode diffractométrique de caractérisation des états d'hydratation des smectites et stabilité relative des couches d'eau insérées. *Clay Minerals*, **21**, 111-124.
- Berend, I. (1991) Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoiniques pour des pressions relatives inférieures a 0.95, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 330 pp.
- Berend, I., Cases, J.M., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L., Masion, A., y Thomas, F. (1995) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, and the Cs⁺ exchanged form. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 324-336.
- Bjorlykke, K. (1998) Clay mineral diagenesis in sedimentary basins – a key to the prediction of rock properties. Examples from the North Sea Basin. *Clay Minerals*, **33**, 15-34.
- Boles, J.R. y Franks, S.G. (1979) Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal Sedimentary Petrology*, **49**, 55-70.
- Burst, J.F. (1969) Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. *Bulletin American Association Petroleum Geologists*, **53**, 73-93.

- Cases, J.M., Bérend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., y Poirier, J.P. (1992) Mechanisms of adsorption-desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium exchange form. *Langmuir*, **8**, 2730-2739.
- Cases, J.M., Bérend, I., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., y Thomas, F. (1997). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 8-22.
- Eberl, D. (1993) Three zones for illite formation during burial diagenesis and metamorphism. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 26-37.
- Freed, R.L. y Peacor, D.R. (1989) Variability in the temperature of the smectite/illite reaction in Gulf Coast sediments. *Clay Minerals*, **24**, 171-180.
- Hall, P.L. (1993) Mechanisms of overpressuring: an overview. In *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*, D.A.C. Manning, P.L. Hall, and C.R. Hughes, eds., Chapman & Hall, London, 265-315.
- Hower, J. (1981) Shale diagenesis. In *Clays and the Resource Geologist*, F.T. Longstaffe, ed., Short Course Handbook 7, Mineralogical Association of Canada, Ottawa, 60-80.
- Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M., y Perry, E.A. (1976) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 449-468.
- Karaborni, S., Smit, B., Heidug, W., Urai, J., y van Oort, E. (1996) The swelling of clays: Molecular simulations of the hydration of montmorillonite. *Science*, **271**, 1102-1104.
- Mamy, J. (1968) Recherches sur l'hydratation de la motmorillonite: Propriétés diélectriques et structure du film d'eau. *Annales Agronomie*, **19**, 175-292.
- Mamy, J. y Gaultier, J.P. (1975) Etude de l'évolution de l'ordre cristallin dans la montmorillonite en relation avec la diminution d'échangeabilité du potassium. *Proceedings International Clay Conference*, Mexico City, 149-155.
- Newman, A.C.D. (1987) The interaction of clays with clay mineral surfaces. In *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, A.C.D. Newman ed., Longman, Birmingham, AL., 237-274.
- Ormerod, E.C. y Newman, A.C.D. (1983) Water sorption on Ca-saturated clays: II. Internal and external surfaces of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **18**, 289-299.
- Pearson, M.J. y Small, J.S. (1988) Illite-smectite diagenesis and paleotemperatures in Northern Sea Quaternary to Mesozoic shale sequences. *Clay Minerals*, **23**, 109-132.
- Perry, E. y Hower, J. (1970) Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays and Clay Minerals*, **18**, 165-177.
- Pézerat, H. y Méring, J. (1967) Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites. *Comps Renduus Academy Science Paris*, **D 265**, 529-532.
- Primmer, T.J., Warren, E.A., Shama, B.K., y Atkins, M.P. (1993) The stability of experimentally grown clay minerals: implications for modeling the stability of neoformed diagenetic clay minerals. In *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*, D.A.C. Manning, P.L. Hall, y C. R. Hughes, eds., Chapman & Hall, London, 163-180.
- Rae, E.Y.C., Manning, D.A.C., and Hughes, C.R. (1993) Experimental diagenesis of mudrocks. In *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*, D.A.C. Manning, P.L. Hall, y C.R. Hughes, eds., Chapman & Hall, London, 213-242.
- Rask, J.H., Bryndzia, T., Braunsdorf, N.R., y Murray, T.E. (1997) Smectite illitization in Pliocene-Age Gulf of Mexico mudrocks. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 99-109.
- Skipper, N.T., Refson, K., y McConnell, J.D.C. (1993) Monte Carlo simulation of Mg- and Na-smectites. In *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*, D.A.C. Manning, P.L. Hall, y C.R. Hughes, eds., Chapman & Hall, London, 40-61.
- Shutov, V.D., Drita, V.A., and Sakharov, B.A. (1969) On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica. In *Proceedings International Clay Conference*, Tokyo, 523-532.
- Small, J.S. y Manning, D.A.C. (1993) Laboratory reproduction of morphological variations in petroleum reservoir clays: monitoring of fluid composition during illite precipitation. In *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*, D.A.C. Manning, P.L. Hall, and C.R. Hughes, eds., Chapman & Hall, London, 181-212.
- Srodon, J. y Eberl, D.D. (1984) Illite. In *Reviews in Mineralogy*, S.W. Bailey, ed., Mineralogical Society of America, Washington, v. 13, 495-544.
- Suquet, H., de la Calle, C., y Pezerat, H. (1975) Swelling and structural organisation of saponite. *Clays and Clay Minerals*, **31**, 9-16.
- Tarasevitch, J.I. y Ovcharenko, F.D. (1975) *Adsorption sur des Minéraux Argileux*, Naukova Dumka, Kiev, Russia, 351 pp.
- Van Olphen, H (1963) An Introduction to Clay Colloid Science. Interscience Publishers, New York, 300 p.

Walker, T.R., Waugh, B., y Crone, A.J. (1978) Diagenesis in first-cycle desert alluvium of Cenozoic age, southwestern United States and northwestern Mexico. *Geological Society America Bulletin*, **89**, 19-32.

Tabla 1. Mineralogía y capacidad de intercambio de lutita del Oligoceno del sur del Golfo de México.

Mineralogía	
cuarzo (%)	20.4
calcita	17.6
plagioclasa	6.3
K-feldspato	3.4
halita	1.0
minerales arcillosos	50.8
esmectita dioctahédrica	
material íltico	
ilita(0.6)/esmectita R 0	
ilita(0.5)/esmectita R 1	
ilita(0.75)-esmectita	
clorita(0.90)-esmectita	
clorita	
odinita	
Capacidad intercambio catiónico(meq/100 g)	83.12
Na ⁺	41.18
K ⁺	0.88
Ca ²⁺	33.67
Mg ²⁺	7.38

Tabla 2. Cationes adsorbidos por la lutita reaccionada con electrolitos de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺

Muestra	Electrolito				Reacción			Cationes adsorbidos (meq/100 g)			
	Molaridad	Actividad	Adición (meq/100 g)	Total	Temp. (°C)	Tiempo (min)		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
						Parcial	Total				
Lutita ¹								43.45	0.85	31.54	7.94
hidratada ²								26.70	0.85	30.93	7.70
		+Na ⁺									
2AO1	0	1	0	0	22	30	30	26.46	0.85	30.77	7.74
N211	0.0001	0.9918	0.1	0.1	22	30	60	23.64	0.85	30.76	7.49
N221	0.0001	0.9918	0.1	0.2	22	30	90	21.61	0.85	30.76	6.92
N231	0.0001	0.9918	0.1	0.3	22	30	120	20.34	0.85	30.76	6.63
N241	0	1	0	0.3	22	30	150	19.08	0.85	30.75	6.48
Total % ³	0.0001	0.9918		0.3	22		120	-23.13	0	-0.03	-14.34
2AO2	0	1	0	0	80	30	30	26.34	0.85	30.67	7.73
N212	0.0001	0.9906	0.1	0.1	80	30	60	23.67	0.85	30.62	7.67
N222	0.0001	0.9906	0.1	0.2	80	30	90	22.42	0.85	30.62	7.58
N232	0.0001	0.9906	0.1	0.3	80	30	120	21.87	0.85	30.62	7.55
N242	0	1	0	0.3	80	30	150	21.56	0.85	30.62	7.52
Total %	0.0001	0.9906		0.3	80		120	-16.97	0	-0.10	-2.33
2AO3	0	1	0	0	80	60	60	26.76	0.85	30.96	7.71
N213	0.0001	0.9906	0.1	0.1	80	60	120	20.31	0.85	30.83	7.65
N223	0.0001	0.9906	0.1	0.2	80	60	180	18.15	0.85	30.83	7.58
N233	0.0001	0.9906	0.1	0.3	80	60	240	16.96	0.85	30.81	7.52
N243	0	1	0	0.3	80	60	300	16.21	0.85	30.77	7.45
Total %	0.0001	0.9906		0.3	80		240	-36.62	0	-0.48	-2.46
3AO1	0	1	0	0	22	30	30	26.36	0.85	30.89	7.79
N311	0.001	0.9754	1	1	22	30	60	22.38	0.85	30.89	7.59
N321	0.001	0.9754	1	2	22	30	90	20.69	0.85	30.89	7.21
N331	0.001	0.9754	1	3	22	30	120	18.71	0.85	30.85	6.99

N341	0	1	0	3	22	30	150	17.59	0.85	30.79	6.91
Total %	0.001	0.9754		3	22		120	-29.02	0	-0.13	-10.27
3AO2	0	1	0	0	80	30	30	26.76	0.85	31.12	7.89
N312	0.001	0.9725	1	1	80	30	60	24.82	0.85	30.93	7.85
N322	0.001	0.9725	1	2	80	30	90	23.49	0.85	30.71	7.69
N332	0.001	0.9725	1	3	80	30	120	23.11	0.85	30.61	7.65
N342	0	1	0	3	80	30	150	22.35	0.85	30.54	7.64
Total %	0.001	0.9754		3	80		120	-13.64	0	-1.64	-3.04
3AO3	0	1	0	0	80	60	60	27.49	0.85	31.14	7.82
N313	0.001	0.9725	1	1	80	60	120	20.83	0.85	31.08	7.79
N323	0.001	0.9725	1	2	80	60	180	19.65	0.85	30.92	7.74
N333	0.001	0.9725	1	3	80	60	240	18.32	0.85	30.79	7.61
N343	0	1	0	3	80	60	300	17.72	0.85	30.69	7.55
Total %	0.001	0.9754		3	80		240	-33.35	0	-1.12	-6.52
+K ⁺											
2AKO1	0	1	0	0	22	30	30	24.11	0.85	30.91	7.73
K211	0.0001	0.9918	0.1	0.1	22	30	60	22.28	0.95	30.91	7.31
K221	0.0001	0.9918	0.1	0.2	22	30	90	21.77	1.05	30.91	7.11
K231	0.0001	0.9918	0.1	0.3	22	30	120	20.31	1.15	30.91	6.91
K242	0	1	0	0.3	22	30	150	20.31	1.15	30.87	6.82
Total %	0.0001	0.9918		0.3	22		120	-15.76	+35.29	0	-10.61
2AKO2	0	1	0	0	80	30	30	22.64	0.85	30.88	7.77
K212	0.0001	0.9906	0.1	0.1	80	30	60	20.69	0.95	30.88	7.67
K242	0	1	0	0.2	80	30	120	20.47	1.15	30.82	7.54
Total %	0.0001	0.9906		0.2	80		120	-9.58	+35.24	-0-19	-2.96
2AKO3	0	1	0	0	80	60	60	23.04	0.85	30.96	7.79
K213	0.0001	0.9906	0.1	0.1	80	60	120	20.96	0.95	30.96	7.73
K223	0.0001	0.9906	0.1	0.2	80	60	180	19.62	1.05	30.95	7.68
K233	0.0001	0.9906	0.1	0.3	80	60	240	18.94	1.15	30.93	7.64
K243	0	1	0	0.3	80	60	300	18.71	1.15	30.92	7.61
Total %	0.0001	0.9906		0.3	80		240	-17.79	+35.29	-0.09	-1.92
3AKO1	0	1	0	0	22	30	30	26.03	0.85	31.02	7.78
K311	0.001	0.9754	1	1	22	30	60	21.12	1.59	31.02	7.58
K321	0.001	0.9754	1	2	22	30	90	18.57	2.37	30.96	7.21
K331	0.001	0.9754	1	3	22	30	120	16.48	3.01	30.92	7.03
K341	0	1	0	3	22	30	150	15.39	2.62	30.87	6.96
Total %	0.001	0.9754		3	22		120	-36.67	+254.12	-0.32	-9.64
3AKO2	0	1	0	0	80	30	30	24.93	0.85	31.11	7.87
K312	0.001	0.9725	1	1	80	30	60	20.41	1.66	30.92	7.82
K322	0.001	0.9725	1	2	80	30	90	19.11	2.49	30.86	7.34
K332	0.001	0.9725	1	3	80	30	120	18.35	2.51	30.75	7.69
K342	0	1	0	3	80	30	150	17.59	3.01	30.67	7.66
Total %	0.001	0.9725		3	80		120	-26.39	+195.29	-1.16	-2.29
3AKO3	0	1	0	0	80	60	60	26.47	0.85	31.12	7.86
K313	0.001	0.9725	1	1	80	60	120	22.11	1.66	30.95	7.83
K323	0.001	0.9725	1	2	80	60	180	21.23	2.46	30.84	7.81
K333	0.001	0.9725	1	3	80	60	240	20.11	2.36	30.71	7.78
K343	0	1	0	3	80	60	300	20.64	2.16	30.75	7.78
Total %	0.001	0.9725		3	80		240	-24.03	+177.64	-1.32	-1.02
+Ca ²⁺											
2ACO1	0	1	0	0	22	30	30	26.03	0.85	30.96	7.74
C211	0.0001	0.9918	0.2	0.2	22	30	60	22.87	0.85	31.15	7.21
C221	0.0001	0.9918	0.2	0.4	22	30	90	na	0.85	31.36	6.76
C231	0.0001	0.9918	0.2	0.6	22	30	120	na	0.85	31.55	6.61
C241	0	1	0	0.6	22	30	150	na	0.85	31.54	6.45
Total %	0.0001	0.9918		0.6	22		120	na	0	+1.19	-14.60
2ACO2	0	1	0	0	80	30	30	27.22	0.85	31.01	7.79
C212	0.0001	0.9906	0.2	0.2	80	30	60	21.72	0.85	31.11	7.75
C222	0.0001	0.9906	0.2	0.4	80	30	90	20.54	0.85	31.31	7.66
C232	0.0001	0.9906	0.2	0.6	80	30	120	20.24	0.85	31.51	7.58
C242	0	1	0	0.6	80	30	150	19.85	0.85	31.49	7.54
Total %	0.0001	0.9906		0.6	80		120	-25.64	0	+1.61	-2.69
2ACO3	0	1	0	0	80	60	60	24.79	0.85	31.15	7.84
C213	0.0001	0.9906	0.2	0.2	80	60	120	20.55	0.85	31.28	7.81
C223	0.0001	0.9906	0.2	0.4	80	60	180	20.35	0.85	31.48	7.74
C233	0.0001	0.9906	0.2	0.6	80	60	240	20.05	0.85	31.66	7.69

C243	0	1	0	0.6	80	60	300	20.05	0.85	31.65	7.66
Total %	0.0001	0.9906		0.6	80		240	-19.12	0	+1.64	-1.91
3ACO3	0	1	0	0	22	30	30	26.03	0.85	31.05	7.82
C311	0.001	0.9754	2	2	22	30	60	20.89	0.85	32.99	7.74
C321	0.001	0.9754	2	4	22	30	90	na	0.85	34.95	7.43
C331	0.001	0.9754	2	6	22	30	120	na	0.85	36.86	7.31
C341	0	1	0	6	22	30	150	na	0.85	36.86	7.16
Total %	0.001	0.9754		6	22		120		0	+18.71	-6.52
3ACO2	0	1	0	0	80	30	30	24.91	0.85	31.09	7.82
C312	0.001	0.9725	2	2	80	30	60	20.07	0.85	32.89	7.76
C322	0.001	0.9725	2	4	80	30	90	17.93	0.85	34.84	7.54
C332	0.001	0.9725	2	6	80	30	120	16.74	0.85	35.57	7.39
C342	0	1	0	6	80	30	150	15.98	0.85	36.64	7.33
Total %	0.001	0.9725		6	80		120	-32.80	0	+14.41	-0.77
3ACO30	0	1	0	0	80	60	60	25.12	0.85	31.09	7.82
C313	0.001	0.9725	2	2	80	60	120	19.77	0.85	32.87	7.75
C323	0.001	0.9725	2	4	80	60	180	17.45	0.85	34.75	7.69
C333	0.001	0.9725	2	6	80	60	240	16.49	0.85	36.62	7.59
C343	0	1	0	6	80	60	300	na	0.85	36.51	7.55
Total %	0.001	0.9725		6	80		240	-34.35	0	+17.70	-2.94
+Mg ²⁺											
2AMO1	0	1	0	0	22	30	30	25.21	0.85	31.02	7.77
M211	0.0001	0.9918	0.2	0.2	22	30	60	20.52	0.85	31.02	7.32
M221	0.0001	0.9918	0.2	0.4	22	30	90	18.39	0.85	31.02	7.01
M231	0.0001	0.9918	0.2	0.6	22	30	120	18.05	0.85	31.01	6.99
M241	0	1	0	0.6	22	30	150	17.03	0.85	30.99	6.84
Total %	0.0001	0.9918		0.6	22		120	-28.11	0	0	-10.04
2AMO2	0	1	0	0	80	30	30	25.45	0.85	31.24	7.87
M212	0.0001	0.9906	0.2	0.2	80	30	60	na	0.85	31.24	8.04
M222	0.0001	0.9906	0.2	0.4	80	30	90	na	0.85	31.24	8.22
M232	0.0001	0.9906	0.2	0.6	80	30	120	na	0.85	31.24	8.42
M242	0	1	0	0.6	80	30	150	na	0.85	31.09	8.34
Total %	0.0001	0.9906		0.6	80		120		0	0	+6.99
2AMO3	0	1	0	0	80	60	60	25.45	0.85	31.03	7.82
M213	0.0001	0.9906	0.2	0.2	80	60	120	20.15	0.85	30.92	7.96
M223	0.0001	0.9906	0.2	0.4	80	60	180	18.78	0.85	30.85	8.05
M233	0.0001	0.9906	0.2	0.6	80	60	240	18.31	0.85	30.82	8.23
M243	0	1	0	0.6	80	60	300	17.91	0.85	30.77	8.21
Total %	0.0001	0.9906		0.6	80		240	-28.05	0	-0.67	+5.24
3AMO1	0	1	0	0	22	30	30	26.03	0.85	30.84	7.79
M311	0.001	0.9754	2	2	22	30	60	23.16	0.85	30.79	9.69
M321	0.001	0.9754	2	4	22	30	90	na	0.85	30.79	11.43
M331	0.001	0.9754	2	6	22	30	120	na	0.85	30.79	13.19
M341	0	1	0	6	22	30	150	na	0.85	30.79	13.03
Total %	0.001	0.9754		6	22		120		0	-0.16	+69.32
3AMO2	0	1	0	0	80	30	30	26.03	0.85	31.15	7.87
M312	0.001	0.9725	2	2	80	30	60	na	0.85	30.99	9.84
M322	0.001	0.9725	2	4	80	30	90	na	0.85	30.93	11.72
M332	0.001	0.9725	2	6	80	30	120	na	0.85	30.85	13.66
M342	0	1	0	6	80	30	150	na	0.85	30.79	13.61
Total %	0.001	0.9725		6	80		120		0	-0.96	+75.37
3AMO3	0	1	0	0	80	60	60	26.03	0.85	31.15	7.87
M313	0.001	0.9725	2	2	80	60	120	20.47	0.85	31.05	8.79
M323	0.001	0.9725	2	4	80	60	180	21.45	0.85	30.96	10.56
M333	0.001	0.9725	2	6	80	60	240	21.01	0.85	30.81	12.32
M343	0	1	0	6	80	60	300	na	0.85	30.71	12.18
Total %	0.001	0.9725		6	80		240	-19.28	0	-1.09	+56.54

¹Los cationes adsorbidos corresponden con la CIC de la lutita.

²Los cationes adsorbidos por la lutita hidratada quedaron después de lavar con agua a 22 y a 80°C.

³Total % es el porcentaje de cationes transferidos entre el electrolito y la lutita relativo a los cationes en la lutita hidratada.

FIGURAS

Figura 1. Variación de los cationes adsorbidos con el coeficiente de actividad de los electrolitos (A) NaCl; (B) KCl; (C) CaCl_2 y (D) MgCl_2 .

Figura 2. Difractograma de la fracción arcillosa de lutita: (A) original; (B) glicolada. La fracción arcillosa contiene interstratificados illita/esmectita, clorita/esmectita, esmectita, material ílítico, clorita y odinita.

Figura 3. Difractograma de lutita hidratada a (A) 22°C, 30 min; (B) 80°C, 30 min y (C) 80°C, 90min.

Figura 4. Difractograma de lutita reaccionada a 22°C con (A) agua, 30 min y 0.0001M NaCl, 60 min; (B) agua 30 min y 0.0001M KCl, 60 min; (C) agua, 30 min y 0.0001M CaCl_2 , 60 min; (D) agua 30 min y 0.0001M MgCl_2 , 60 min.

Figura 5. Difractograma de lutita reaccionada a 80°C con (A) agua, 30 min y NaCl 0.0001M, 90 min; (B) agua, 30 min y KCl 0.0001M, 120 min; (C) agua, 30 min y CaCl_2 0.0001M, 120 min; (D) agua, 30 min y MgCl_2 0.0001M, 120 min. Los difractogramas E, F, G y H corresponden a las muestras glicoladas.

Figura 6. Difractogramas de lutita reaccionada a 80°C con (A) agua, 60 min y NaCl 0.0001M, 180 min; (B) agua, 60 min y KCl 0.0001M, 1180 min; (C) agua, 60 min y CaCl_2 0.0001M, 180 min; (D) agua, 60 min y MgCl_2 0.0001M, 180 min. Los difractogramas E, F, G y H corresponden a las mismas muestras lavadas con agua durante 30 min.

Figura 7. Difractogramas de lutita reaccionada a 80°C con (A) agua, 60 min, NaCl 0.001M, 120 min; (B) agua, 30 min, KCl 0.001M, 60 min; (C) agua, 60 min, CaCl_2 0.001M, 120 min; (D) agua, 30 min, MgCl_2 0.001M, 60 min.

Figura 8. Difractogramas de lutita reaccionada a 80°C con (A) agua, 30 min, NaCl 0.001M, 90 min, agua, 30 min; (B) agua, 60 min, KCl 0.001M, 180 min, agua 30 min; (C) agua, 60 min, CaCl_2 0.001M, 180 min y agua 60 min.

Figura 9. Sistema lodo de perforación-lutita-fluido de poro.

Figura 10. Efectos sobre los minerales arcillosos.

Figura 11. Variación del espesor de la fase condensada, potencial electrostático en la capa Stern, en el plano intermedio y en la capa adsorbida contra la salinidad de salmuera cálcica.

Figura 12. Variación de la presión de repulsión, energía de repulsión, iones adsorbidos y presión osmótica contra la salinidad de la salmuera cálcica.

Fig. 1

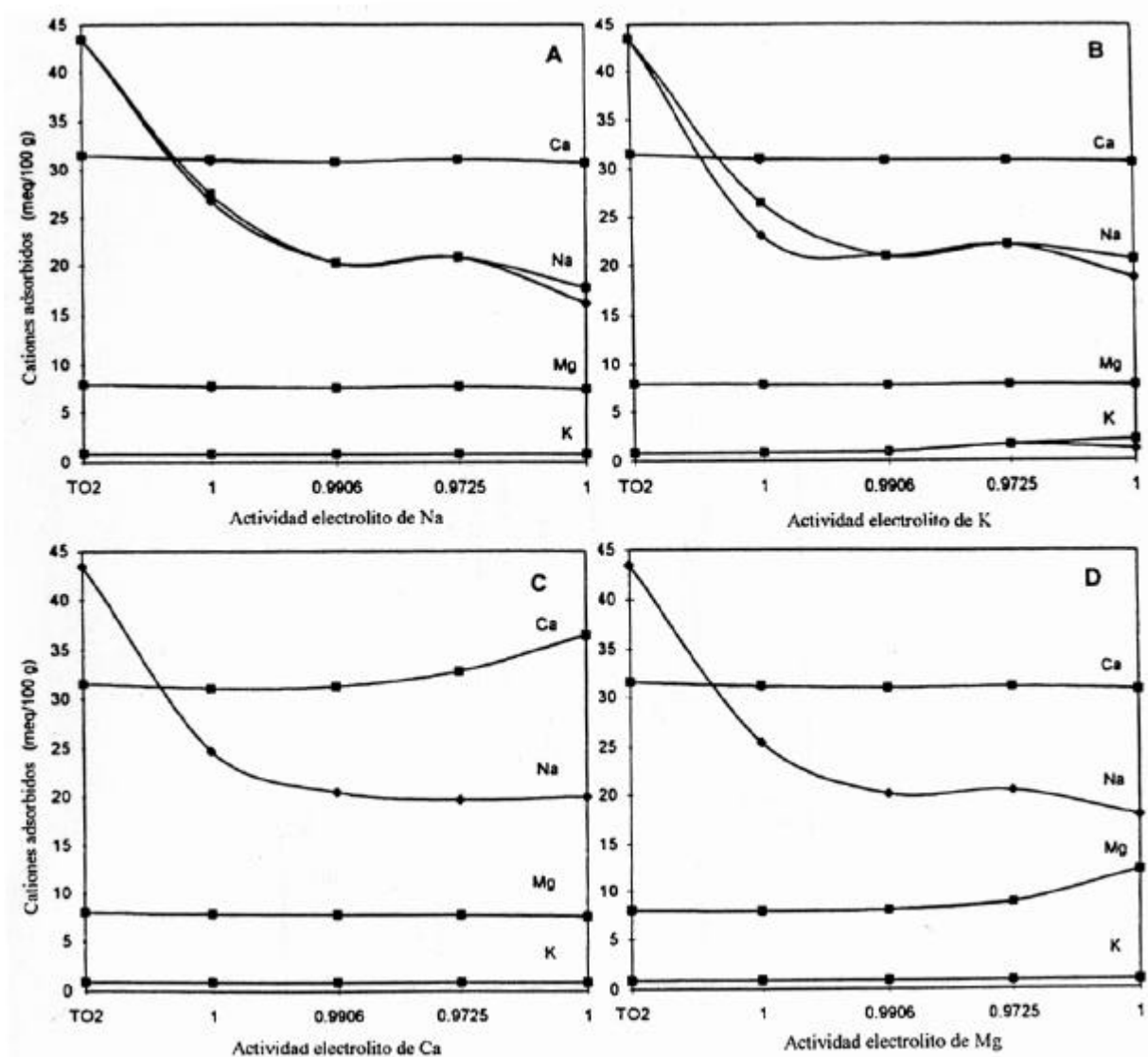


Fig. 2

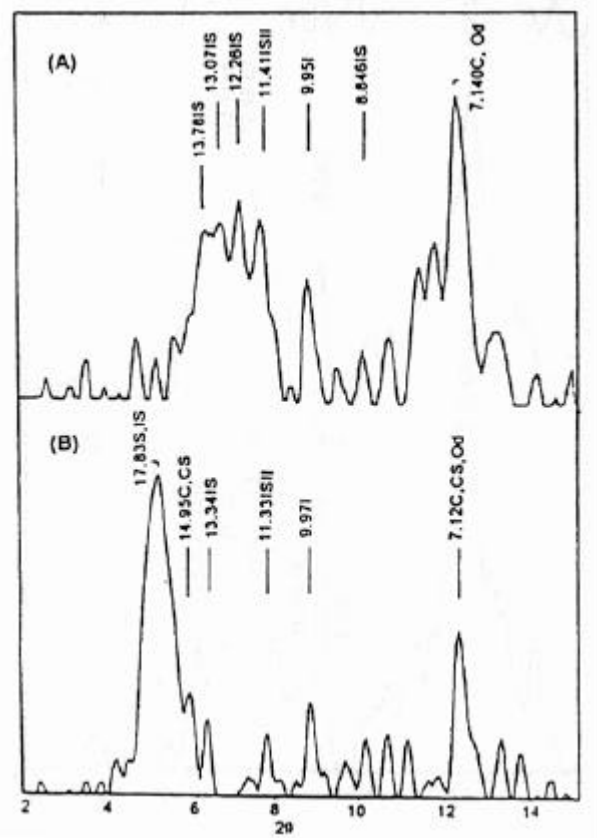


Fig. 3

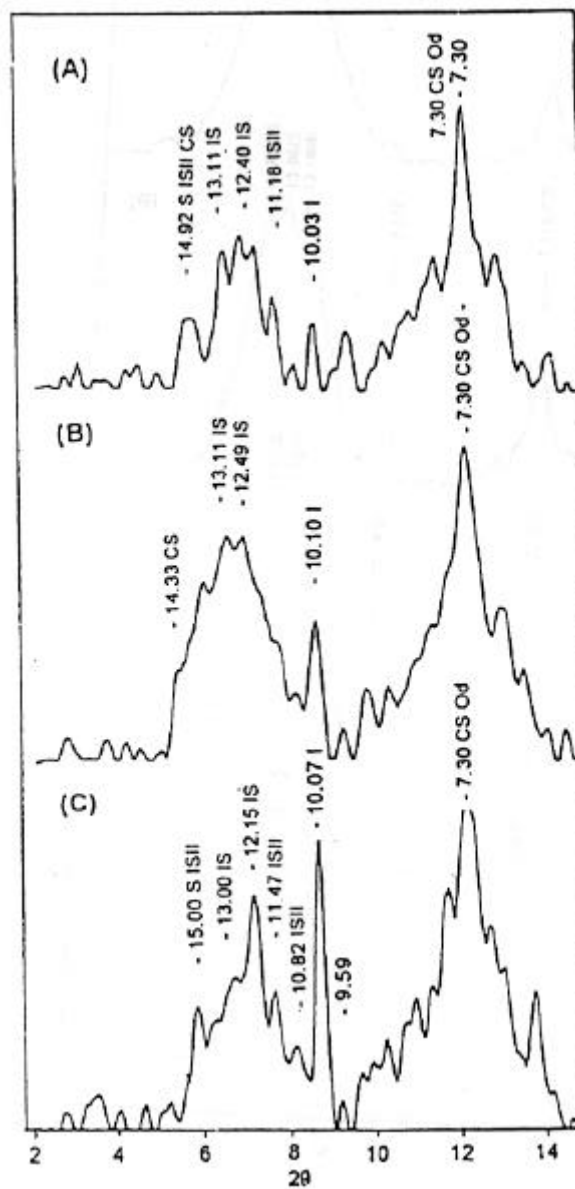


Fig. 4

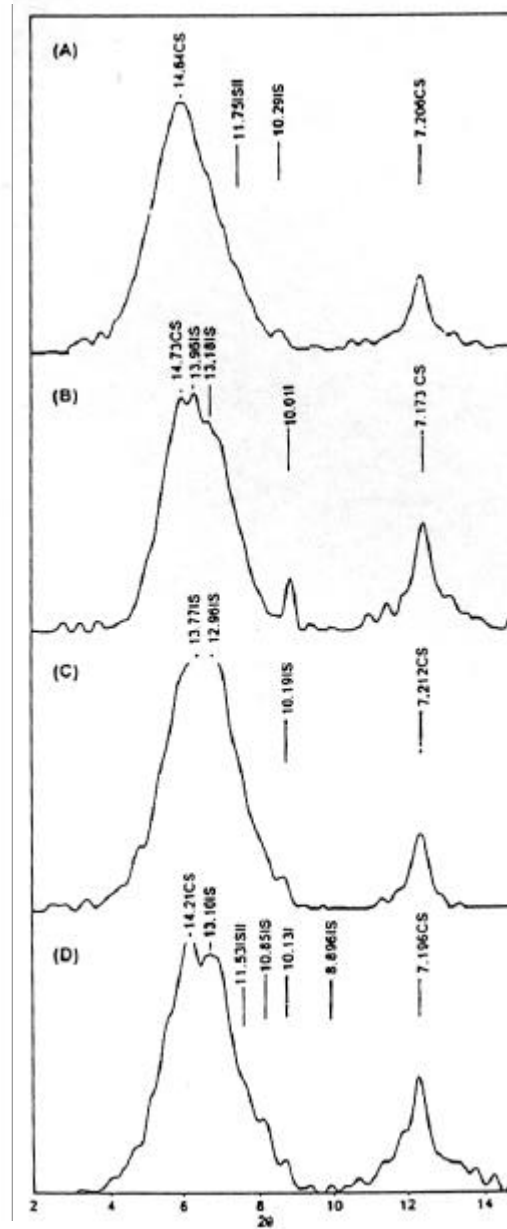


Fig. 5

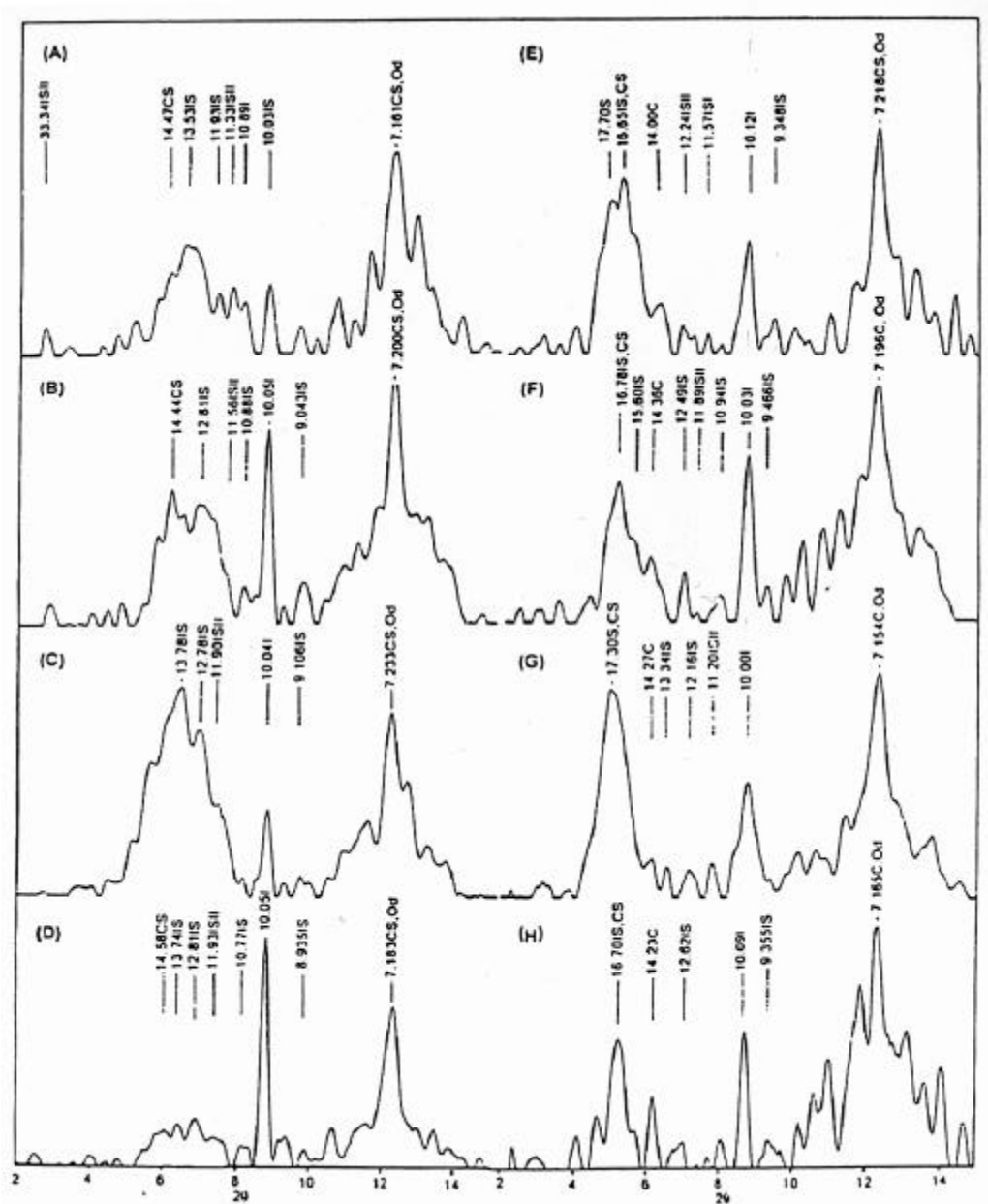


Fig. 6

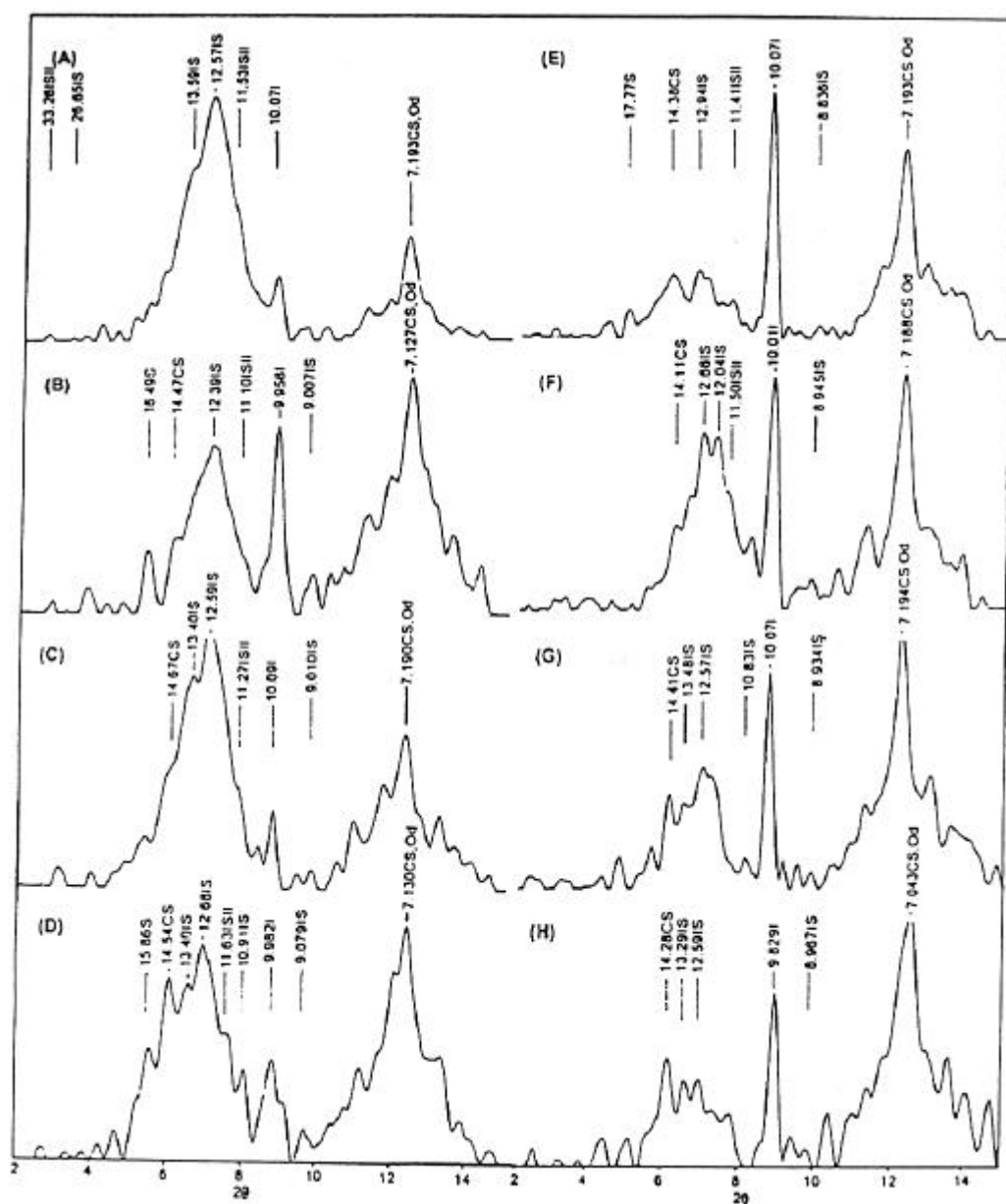


Fig. 7

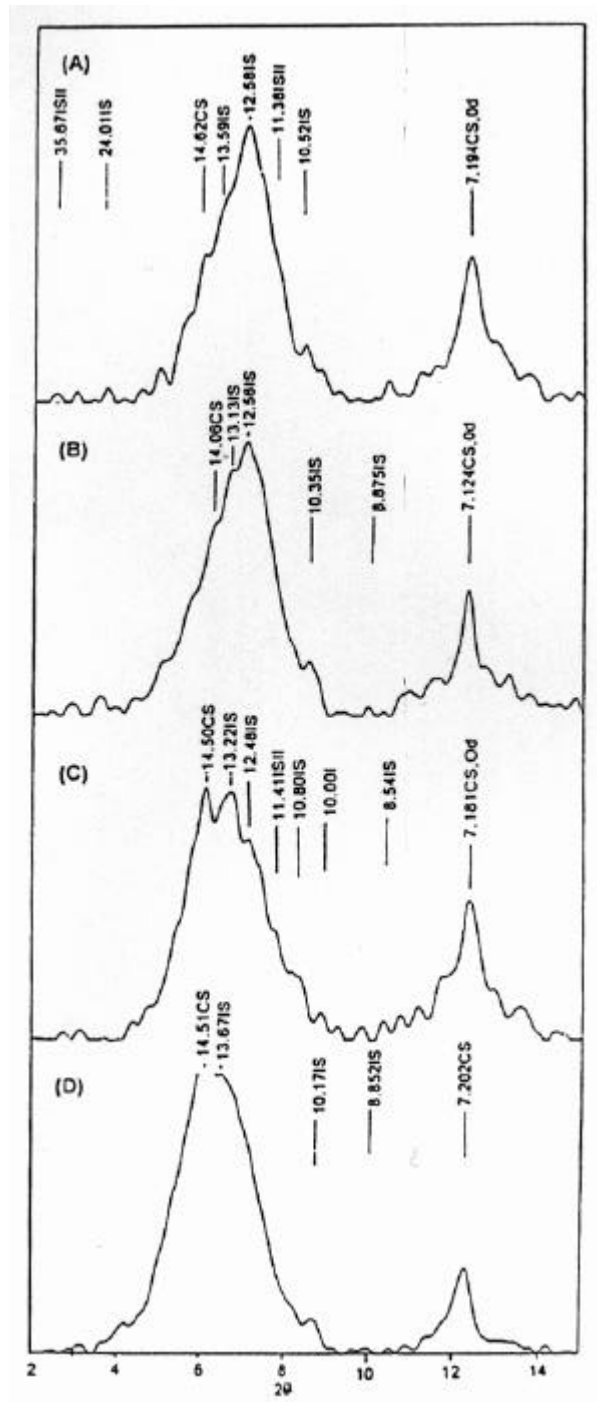


Fig. 8

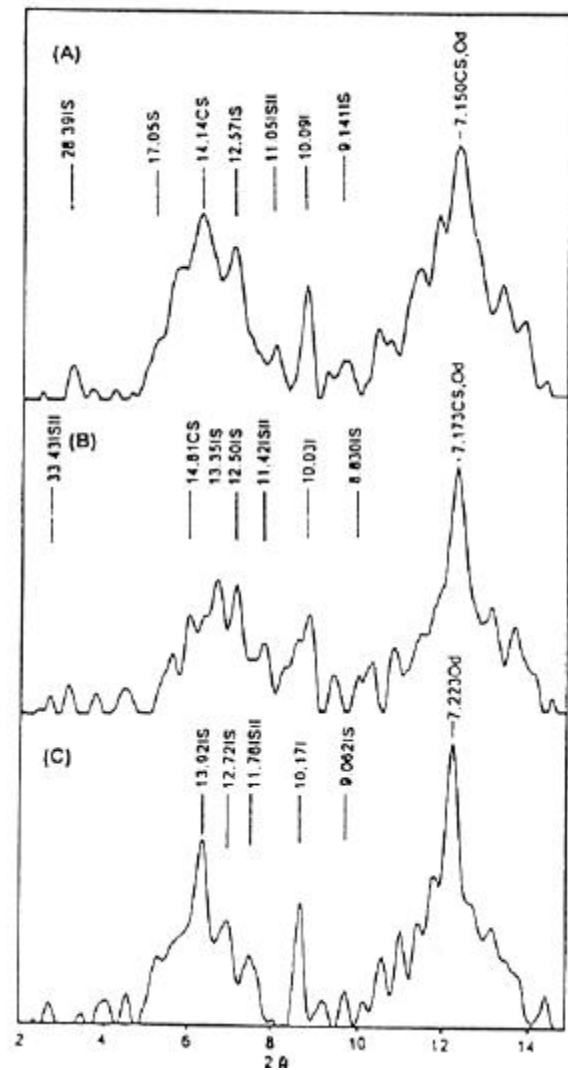


Fig. 9

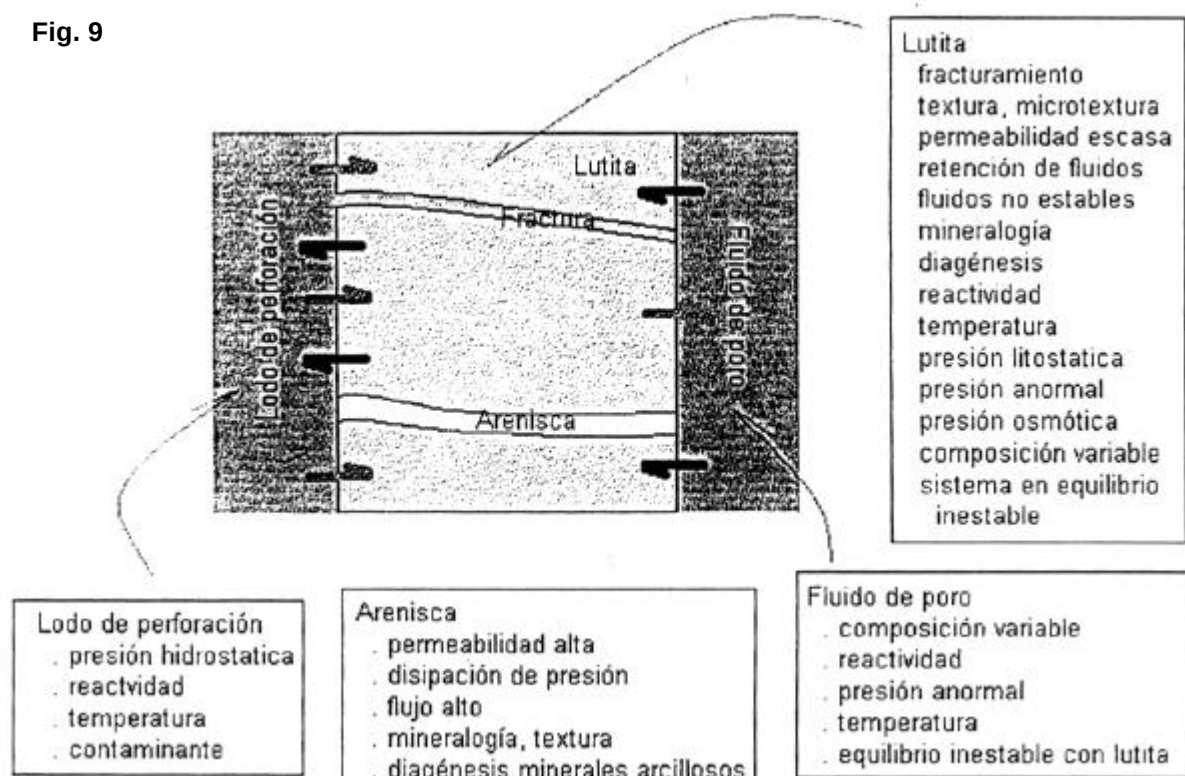


Fig. 10

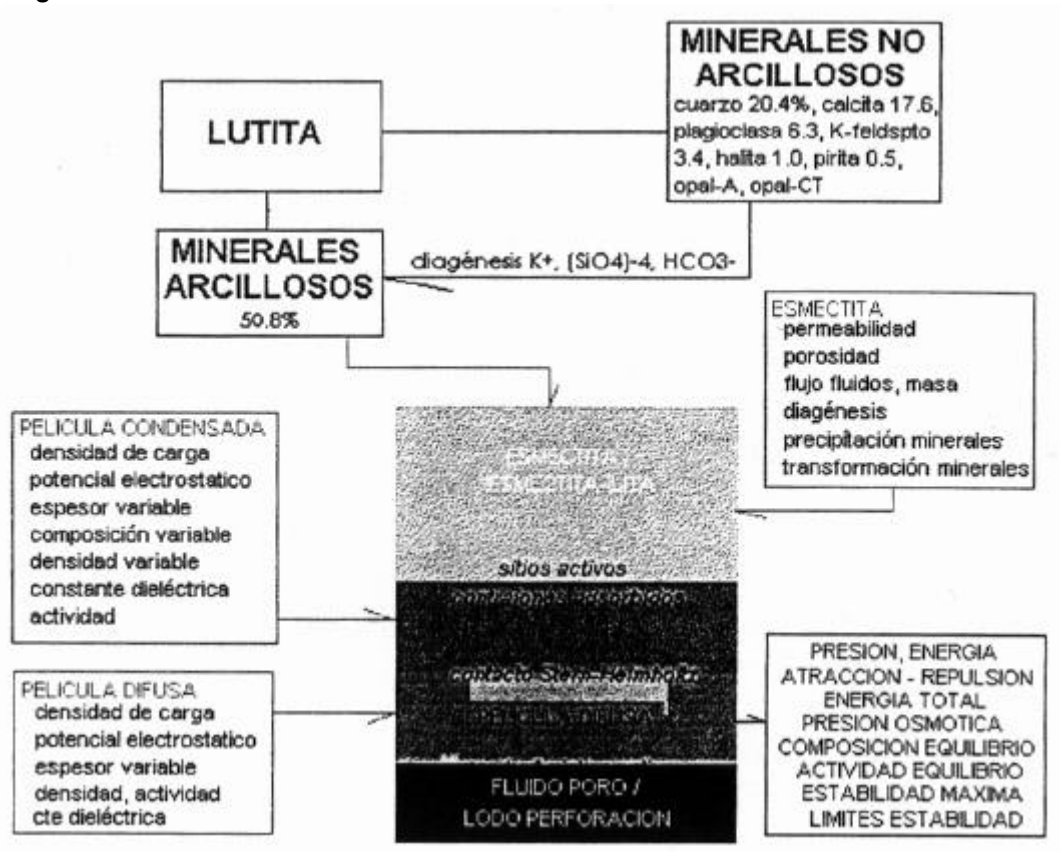
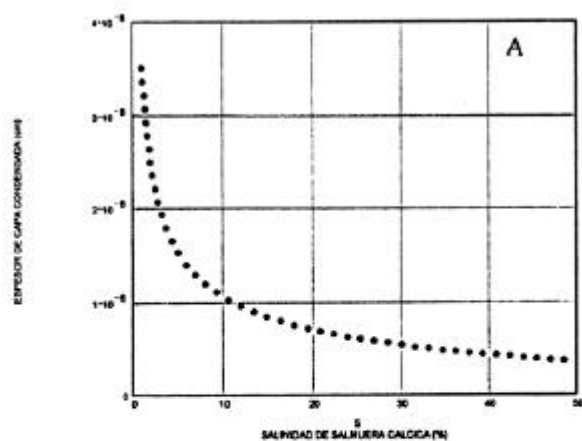
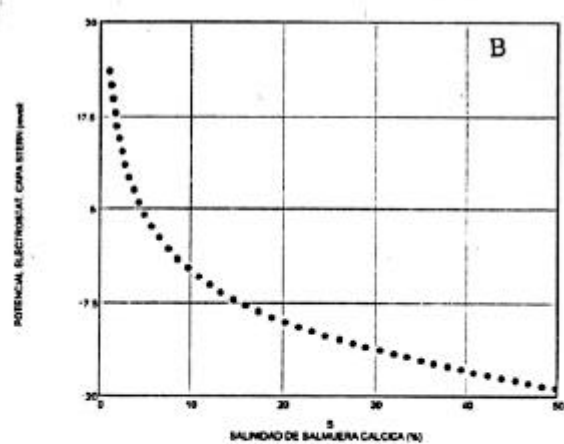


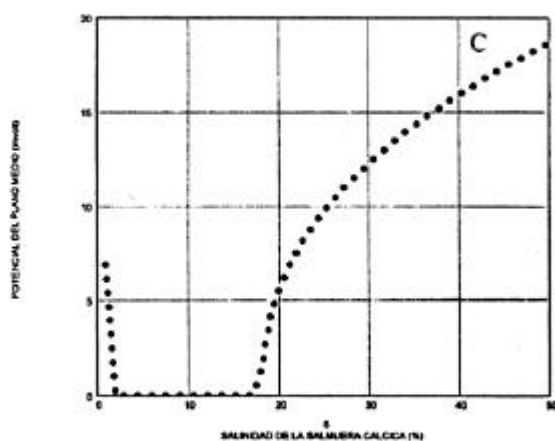
Fig. 11



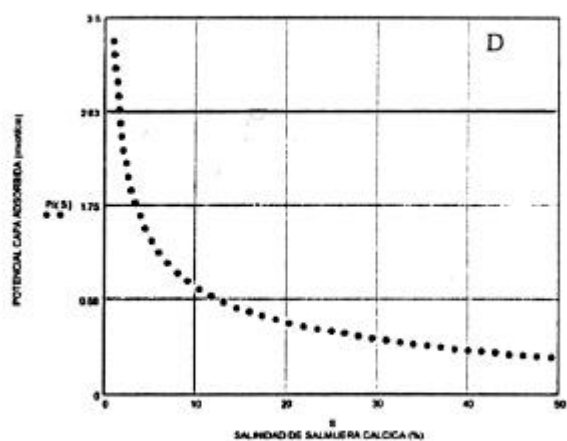
VARIACION DEL ESPESOR DE LA CAPA CONDENSADA
CON LA SALINIDAD DE LA SALMUERA CALCICA



VARIACION DEL POTENCIAL ELECTROSTATICO DE LA
CAPA STERN CON LA SALINIDAD

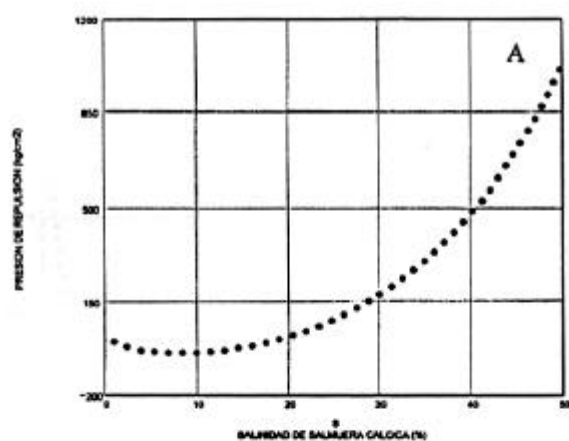


VARIACION DEL POTENCIAL ELECTROSTATICO DEL PLANO
INTERMEDIO ENTRE SUPERFICIES ACTIVAS CON LA
SALINIDAD DE LA SALMUERA

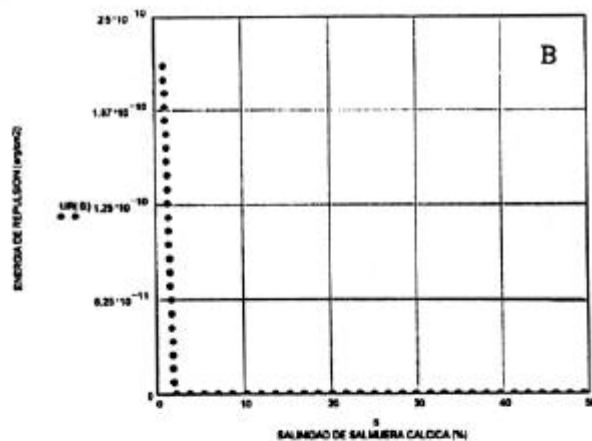


VARIACION DEL POTENCIAL ELECTROSTATICO DE LA CAPA
ADSORBIDA CON LA SALINIDAD

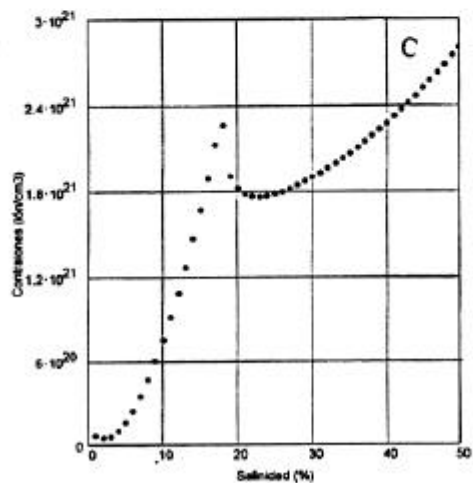
Fig. 12



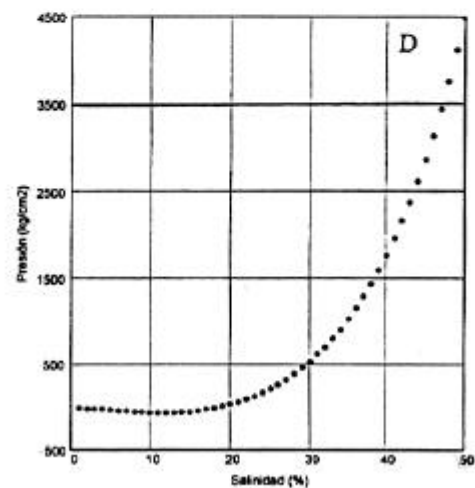
VARIACION DE LA PRESION DE REPULSION ENTRE
SUPERFICIES ACTIVAS CON LA SALINIDAD DE LA
SALMUERA



VARIACION DE LA ENERGIA DE REPULSION ENTRE
SUPERFICIES ACTIVAS, CON LA SALINIDAD DE LA
SALMUERA



CONTRAIONES ADSORBIDOS



PRESION OSMOTICA DE REPULSION