

Informes Técnicos Ciemat

1290

Septiembre, 2013

Modificaciones en la
Bentonita MX-80
Compactada Sometida a
Tratamiento Termo-Hidráulico

R. Gómez-Espina
M. V. Villar



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

Modificaciones en la
Bentonita MX-80
Compactada Sometida a
Tratamiento Termo-Hidráulico

R. Gómez-Espina

M. V. Villar

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Catálogo general de publicaciones oficiales
<http://www.060.es>

Depósito Legal: M -26385-2011

ISSN: 1135 - 9420

NIPO: 721-13-039-4

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S58

BENTONITE; GEOCHEMICAL SURVEYS; THERMAL HYDRAULICS; TESTING;
THERMAL GRADIENTS

Modificaciones en la Bentonita MX-80 Compactada Sometida a Tratamiento Termo-Hidráulico

Gómez-Espina, R.; Villar, M. V.

90 pp. 59 ref. 86 figs. 22 tablas

Resumen:

Los ensayos termo-hidráulicos someten la bentonita a condiciones térmicas e hidráulicas próximas a las de la barrera de ingeniería de un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad. Este informe presenta los resultados obtenidos para el ensayo termo-hidráulico TBT1500, que estuvo en marcha durante aproximadamente 1500 días. El presente informe es la continuación del trabajo expuesto en el Informe Técnico Ciemat 1199, en el que se presentaban los resultados obtenidos en el ensayo TBT500, realizado en condiciones similares pero con una duración de 500 días. En ambos ensayos la bentonita MX-80 se compactó con una densidad y humedad similares a las de los bloques empleados en el ensayo a gran escala TBT. La columna de bentonita se calentó a 140°C por la parte inferior y la hidratación con agua desionizada tuvo lugar por la parte superior.

Al finalizar el ensayo se estableció un importante gradiente de humedad a lo largo de la columna, acompañado de un gradiente inverso de densidad seca. La hidratación produjo también modificaciones en la microestructura. Además, se produjo una disminución generalizada del porcentaje de esmectita respecto al valor inicial, más notable en las zonas más hidratadas –donde también aumentó el porcentaje de illita interestratificada– y en el ensayo más largo. Esta disminución se vio acompañada de un aumento de las proporciones de cristobalita, feldespatos y calcita. Se produjeron procesos de disolución de la esmectita (probablemente coloidal), más importantes en las regiones más hidratadas de las columnas y en el ensayo de mayor duración. Debido a la disolución de minerales poco solubles y la pérdida de posiciones intercambiables en la esmectita, se produjo un aumento de sales solubles en el agua de poro respecto a la muestra de partida, especialmente en el ensayo de mayor duración. Se produjo también un transporte de los iones solubilizados, siendo la movilidad del sodio, calcio, magnesio y sulfato similar entre sí y a su vez menor que la del potasio y cloruro. El complejo de cambio también se vio modificado.

Modifications in Compacted MX-80 Bentonite Due to Thermo-Hydraulic Treatment

Gómez-Espina, R.; Villar, M. V.

90 pp. 59 ref. 86 figs. 22 tables

Abstract:

The thermo-hydraulic tests reproduce the thermal and hydraulic conditions to which bentonite is subjected in the engineered barrier of a deep geological repository of radioactive waste. The results of thermo-hydraulic test TBT1500, which was running for approximately 1500 days, are presented. This is a continuation to the Technical Report Ciemat 1199, which presented results of test TBT500, performed under similar conditions but with duration of 500 days. In both tests the MX-80 bentonite was used with initial density and water content similar to those of the large-scale test TBT. The bentonite column was heated at the bottom at 140°C and hydrated on top with deionized water.

At the end of the test a sharp water content gradient was observed along the column, as well as an inverse dry density gradient. Hydration modified also the bentonite microstructure. Besides, an overall decrease of the smectite content with respect to the initial value took place, especially in the most hydrated areas –where the percentage of interestratified illite increased– and in the longer test. On the other hand, the content of cristobalite, feldspars and calcite increased. Smectite dissolution processes (probably colloidal) occurred, particularly in the more hydrated areas and in the longer test. Due to the dissolution of low-solubility species and to the loss of exchangeable positions in the smectite, the content of soluble salts in the pore water increased with respect to the original one, especially in the longer test. The solubilized ions were transported; sodium, calcium, magnesium and sulphate having a similar mobility, which was in turn lower than that of potassium and chloride. The cationic exchange complex was also modified.

Índice

Índice	I
1 Introducción	1
2 Material	1
3 Ensayo termo-hidráulico	2
3.1 Montaje	2
3.2 Puesta en marcha y medidas en línea	5
3.3 Desmontaje.....	12
4 Metodología de análisis post mórtem	15
4.1 Propiedades físicas	15
4.2 Porosimetría por intrusión de mercurio.....	15
4.3 Superficie específica BET	17
4.4 Difracción de rayos X (DRX)	18
4.5 Análisis químico	20
5 Resultados	25
5.1 Ensayo 1500 días	25
5.2 Ensayo 500 días	38
6 Modelización geoquímica del ensayo TBT1500	41
7 Discusión	47
7.1 Medidas en línea	47
7.2 Propiedades físicas	48
7.3 Microestructura	52
7.4 Mineralogía.....	58
7.5 Geoquímica.....	61
8 Resumen y conclusiones	80
Agradecimientos	82
9 Bibliografía	82
Anexo I TABLAS DE RESULTADOS	1

1 Introducción

Este informe presenta los resultados obtenidos para el ensayo termo-hidráulico TBT20_4 (en adelante TBT1500), que comenzó en 2006 y estuvo en marcha durante aproximadamente 1500 días. Este ensayo se realizó en el marco de la extensión del acuerdo entre CIEMAT y CIMNE (Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería, Barcelona) para estudiar el comportamiento de la bentonita MX-80 en condiciones no saturadas y bajo gradientes termo-hidráulicos (Acuerdo CIEMAT/CIMNE 04/113). Este Acuerdo se llevó a cabo a su vez en relación con la participación de CIMNE y ENRESA en el proyecto “Temperature Buffer Test” (TBT), realizado por ANDRA y SKB en el laboratorio subterráneo de Äspö (Suecia). En Villar *et al.* (2007, 2009) se presentaron resultados parciales de este ensayo. El presente informe es además la continuación del trabajo expuesto en el Informe Técnico Ciemat 1199 (Gómez-Espina & Villar, 2010a), en el que se presentaban los resultados obtenidos en el ensayo TBT20_2 (en adelante TBT500), realizado en condiciones similares pero con una duración de 500 días. El presente informe incluye, además de los datos obtenidos en el ensayo TBT1500, la comparación de los mismos con los del ensayo TBT500. Por otro lado, alguno de los análisis post mórtem efectuados en la columna TBT500 se han realizado nuevamente mediante distintas metodologías con el fin de permitir una correcta comparación con los del nuevo ensayo.

En general, los ensayos termo-hidráulicos someten la arcilla a condiciones térmicas e hidráulicas próximas a las que tendrían lugar en la barrera de ingeniería de un almacenamiento geológico profundo (AGP) y sirven para analizar de forma controlada su comportamiento. En el caso de los ensayos presentados en este informe la bentonita se compactó con una densidad y humedad similares a las de los bloques empleados en el ensayo a gran escala TBT. La columna de bentonita en estos ensayos se calentó a 140°C por la parte inferior –simulando el calor generado por el contenedor de residuos– mientras que la hidratación con agua desionizada –simulando el agua de la roca almacén– tuvo lugar por la parte superior.

2 Material

Los ensayos en celdas presentados en este informe, al igual que el ensayo TBT realizado en el laboratorio subterráneo de Äspö, se realizaron con bentonita MX-80. Esta bentonita es un material arcilloso extraído en Wyoming (USA), seleccionada como material de relleno y sellado en numerosos conceptos de AGP (Suecia, Finlandia, Alemania, Francia). Es un material ampliamente conocido y se suministra en forma de polvo homoionizado en sodio (Informes SKB, Müller-Vonmoss y Kahr 1983, Madsen 1998).

El lote de MX-80 empleado en este trabajo estaba compuesto principalmente por montmorillonita (92,3%), conteniendo también cantidades menores de cristobalita (1,3%), cuarzo (0,8%), feldspatos (5,1%), y pequeñas cantidades de calcita, yeso, dolomita, halita y pirita. La fase esmectítica está formada en realidad por una mezcla de capas interestratificadas de esmectita-illita, con un 6-7 % de capas de illita.

La fracción menor de 2 μm corresponde a un 80-90% del total. El límite líquido es de 526% y el límite plástico de 46%. La humedad higroscópica de este lote de bentonita en las condiciones de laboratorio en CIEMAT está en torno al 11%. El valor del peso específico determinado en trabajos previos –con picnómetros usando agua desionizada como medio de suspensión– fue de 2,82 g/cm^3 (Villar *et al.*, 2006). Sin embargo, el peso específico de las partículas sólidas

nuevamente determinado fue de $2,72 \text{ g/cm}^3$. La diferencia entre ambos valores estriba en la dificultad que, por sus características, presenta este material a la hora de realizar estas determinaciones. Sin embargo, la sistematicidad con la que se han realizado los nuevos análisis y la repetitividad de los resultados obtenidos, aconsejan el uso de este último valor en el presente estudio.

La presión de hinchamiento de la bentonita compactada a densidad seca $1,70 \text{ g/cm}^3$ con su humedad higroscópica es aproximadamente 13 MPa y la conductividad hidráulica para la misma densidad seca es del orden de 10^{-14} m/s (Villar 2005).

3 Ensayo termo-hidráulico

3.1 MONTAJE

El ensayo TBT1500 se realizó en una celda cilíndrica, modificada a partir de las celdas empleadas durante el proyecto FEBEX (Villar *et al.* 2005). El diámetro interno de esta celda es de 7 cm y su altura interna de 20 cm, estando realizada en Teflón para prevenir en la medida de lo posible la conducción lateral de calor. Dos bloques de 10 cm de longitud de bentonita MX-80 compactada con una humedad de 16,9 % y una densidad seca de $1,70 \text{ g/cm}^3$ se apilaron en el interior de la celda. Para obtener esta humedad se añadió agua desionizada a la bentonita en polvo con su humedad higroscópica en la proporción adecuada, dejándose esta mezcla en recipiente estanco durante 4 días hasta su utilización. Para la fabricación de dichos bloques se aplicó una presión uniaxial de 42 MPa mediante una prensa hidráulica. Una vez en la celda, y teniendo en cuenta las dimensiones internas exactas de ésta, la densidad seca de la columna fue de $1,69 \text{ g/cm}^3$. En la parte inferior de la columna se localiza una placa calentadora de acero inoxidable en la cual se alcanzó la temperatura de 140°C , con incrementos de temperatura escalonados en las etapas iniciales hasta alcanzar la misma. Dicha temperatura fue la de la superficie del calentador en el ensayo a gran escala TBT. El cierre superior de la celda, fabricado en acero inoxidable 316L, posee una perforación central que permite el paso del agua desionizada de hidratación al interior de la celda, asimismo presenta un depósito estanco a través del cual se hizo circular agua a una temperatura constante de 30°C . El aislamiento de las juntas de la celda para evitar fugas de agua se llevó a cabo por medio de juntas tóricas de Viton, resistentes a temperaturas de hasta 180°C .

La celda se instrumentó con sensores capacitivos de humedad y temperatura, emplazados en el interior de la arcilla a través de perforaciones realizadas a tres diferentes niveles de la columna, a 4, 9 y 14 cm de la superficie de hidratación. Estas perforaciones se sellaron con juntas tóricas en el propio sensor y en la parte exterior de la celda. Los sensores empleados fueron VAISALA HMT 337 (Figura 1). Los sensores de temperatura operan entre -70 y 180°C . Dichos sensores están protegidos por filtros cilíndricos de acero inoxidable.



Figura 1.- Sensor utilizado para la medida de humedad relativa y temperatura

La celda se rodeó exteriormente por un material termoaislante de 15 mm de grosor, cuya conductividad térmica es de 0,04 W/m·K. Una vez montada la celda se colocó sobre una balanza con el fin de tener una medida adicional de la cantidad de agua tomada. Un diagrama esquemático del dispositivo de ensayo se muestra en la Figura 2, y el aspecto final de la celda montada en la Figura 3.

El agua desionizada utilizada para hidratación provenía de una botella de cristal ámbar de borosilicato de 1 L colocada sobre una balanza a una altura de 0,8 m sobre la parte superior de la celda (Figura 4). Se añadió una capa de aceite de ricino sobre la superficie del agua con el fin de impedir su evaporación. El tapón de la botella presentaba tres conectores, uno de ellos abierto a atmósfera, otro cerrado y el último conectado mediante un tubo de poliamida a un equipo electrónico que determinaba el volumen de agua que circuló a través del mismo, y de este equipo conectado a la entrada de hidratación de la celda mediante otro tubo de poliamida y conectores rápidos. El equipo electrónico que controlaba el paso del volumen de agua a la celda emplea un transductor de desplazamiento LVDT que permite medir variaciones en el volumen con una precisión de 0,001 cm³. Un sinterizado poroso de acero inoxidable y un filtro de papel fueron colocados en el interior de la celda en contacto con la parte superior de la columna de bentonita para favorecer una mejor distribución del agua.

En la Tabla 1 se encuentra un resumen de las características del ensayo realizado. Para facilitar la comparación posterior se han incluido también las características del ensayo TBT500 (Villar & Gómez-Espina 2010a).

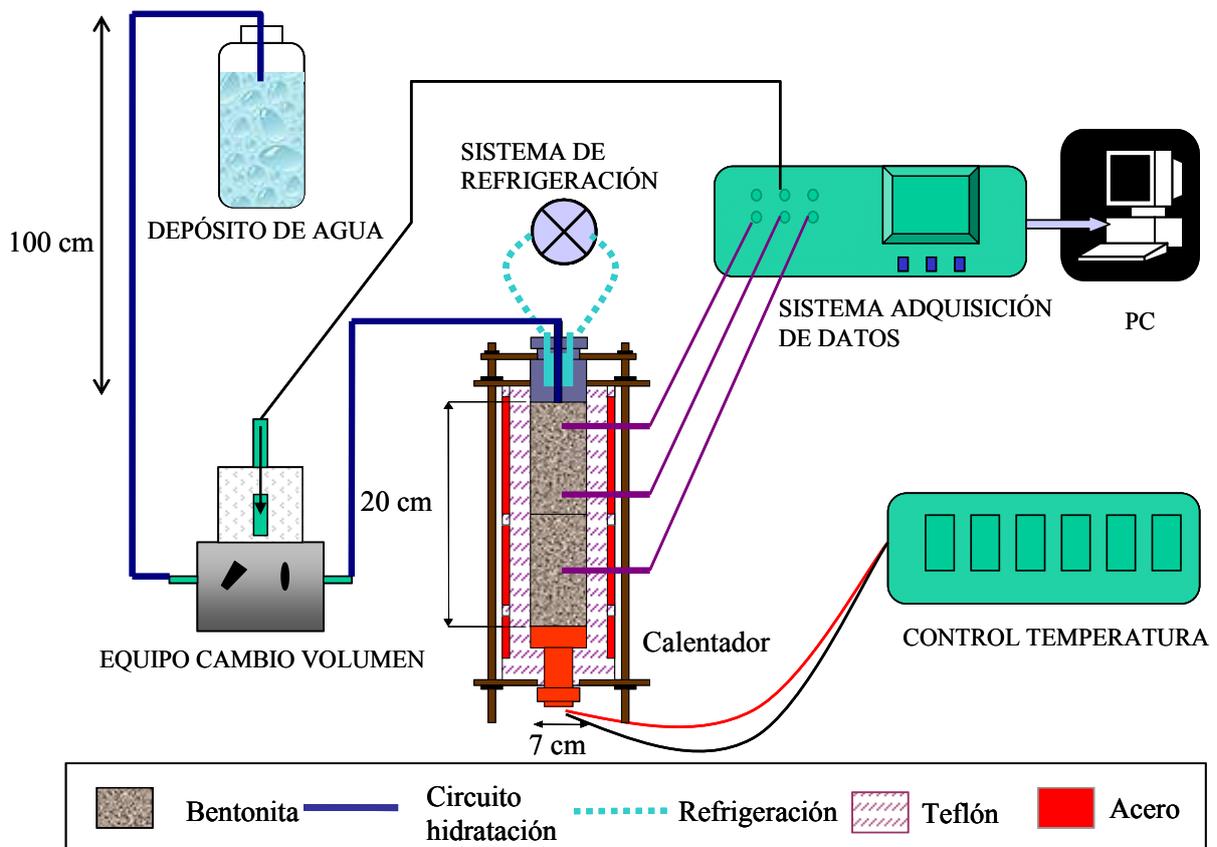


Figura 2.- Esquema general del ensayo de infiltración.

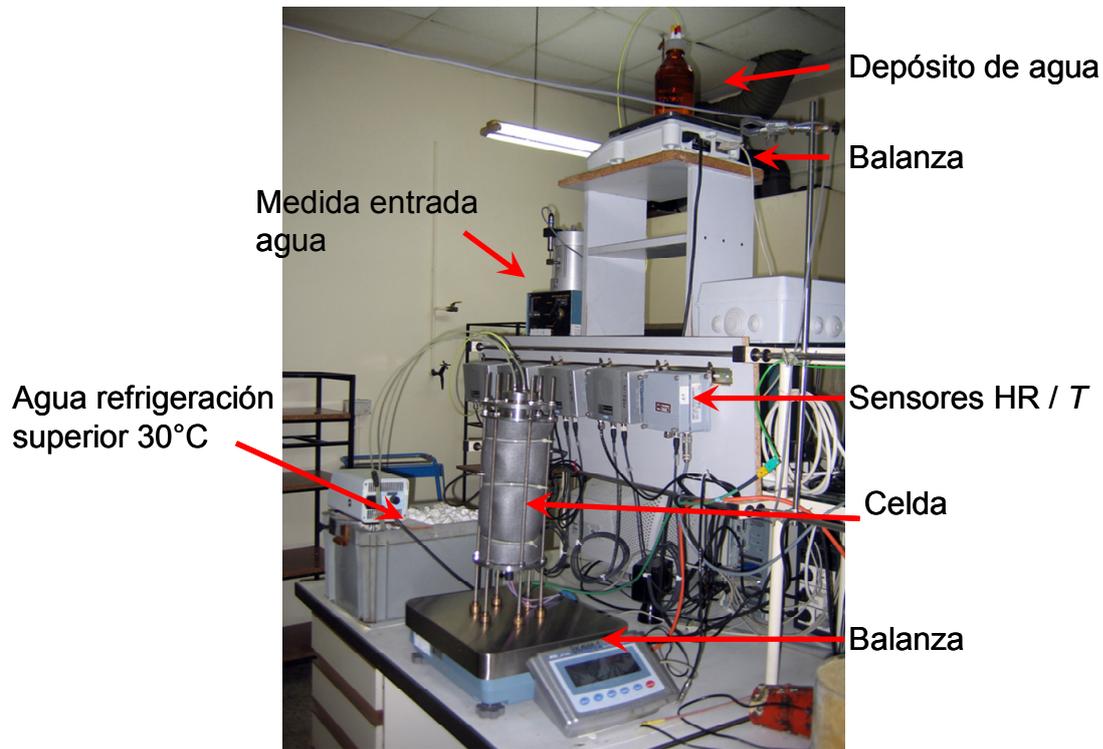


Figura 3.- Aspecto del dispositivo experimental para el ensayo TBT1500.

Tabla 1.- Características de los ensayos de infiltración.

Ensayo	TBT1500	TBT500
ρ_d nominal (g/cm^3)	1,70	1,70
ρ_d real (g/cm^3)	1,69	1,72
w inicial (%)	16,9	15,8
Longitud (cm)	20	20
Diámetro (cm)	7	7
P inyección (MPa)	0,008	0,01
Temperatura inferior final ($^{\circ}\text{C}$)	140	140
Temperatura superior ($^{\circ}\text{C}$)	30	30
Duración calentamiento inicial (h, días)	7704, 321	672, 28
Duración calentamiento+hidratación (h, días)	36240, 1510	11904, 496

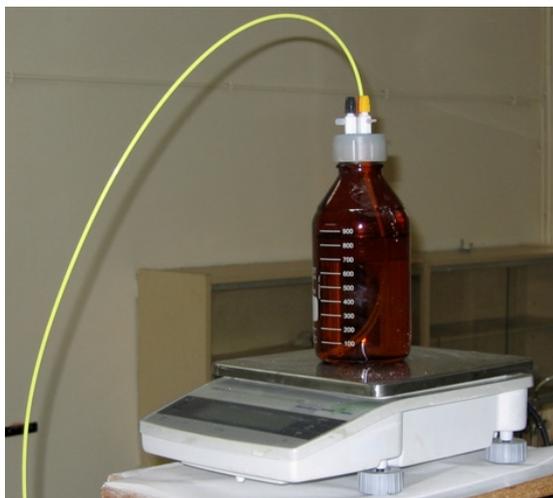


Figura 4.- Sistema de hidratación de la celda.

3.2 PUESTA EN MARCHA Y MEDIDAS EN LÍNEA

La temperatura del calentador se aumentó de manera gradual antes de iniciar la hidratación, con el objeto de comprobar el efecto del gradiente térmico sobre el movimiento de agua y separar éste de los cambios de humedad debidos a la hidratación. Antes de cada incremento de temperatura se esperó hasta que las medidas de humedad relativa de los sensores se estabilizaran. De esta manera la secuencia de temperaturas del calentador fue según se describe en la siguiente Tabla, en la que los tiempos están dados considerando como el tiempo inicial el del montaje del experimento, el 7 de noviembre de 2006. La Tabla incluye también el historial de averías y cambios accidentales en las condiciones de contorno (fundamentalmente debidos a cortes de luz que implicaron el enfriamiento del calentador durante varias horas).

Tabla 2.- Secuencia del inicio del ensayo TBT1500 y eventos posteriores.

Tiempo (h)	T_{superior} (°C)	$T_{\text{calentador}}$ (°C)	Hidratación
24	30	Ambiente	No
66	30	30	No
67	30	40	No
68	30	50	No
69	30	60	No
72	30	70	No
331	30	80	No
333	30	90	No
337	30	100	No
1890	30	110	No
1897	30	120	No
3676	Corte de luz: enfriamiento		No
4842 ^a	30	160?	No
4956 y 5187	Corte de luz: enfriamiento		No

Tiempo (h)	T superior (°C)	T calentador (°C)	Hidratación
7770	30	160 ^a	Columna agua 0,7 m
8889	Corte de luz: enfriamiento		
10914 ^b	30	140	Columna agua 0,7 m
14366	Corte de luz: enfriamiento		
18872 ^c	Ambiente	Ambiente	Columna agua 0,7 m
19480 ^d	30	80	Columna agua 0,7 m
19507 ^e	30	160 ^a	Columna agua 0,7 m
20014 ^f	30	140	Columna agua 0,7 m
31838	Corte de luz: enfriamiento		
35438	Corte de luz: enfriamiento		
37480 ^g	Cambio de laboratorio		Columna agua 0,8 m
40742	Corte de luz: enfriamiento		
44006	Desmontaje		

^a La temperatura del calentador se fijó erróneamente en un valor mayor porque el termopar de control estaba desplazado. ^b Se ajustó la temperatura a 140°C al descubrir el problema con el termopar. ^c Avería del calentador y del sistema de refrigeración. ^d Sustitución del calentador y del sistema de refrigeración. ^e Temperatura errónea debido a un fallo del sistema de control. ^f Corrección de la temperatura del calentador. ^g Debido al cambio de laboratorio la adquisición de datos, el calentamiento y la hidratación se interrumpen varias horas, se cambia la altura de la columna de agua a 0,8 m

Puesto que la humedad inicial de la arcilla era alta (17%), la medida inicial de humedad relativa (HR) dentro la columna fue también alta (en promedio 71%, correspondiente a una succión de 47 MPa). En concreto, los sensores superior e inferior registraron una HR de 73%, mientras que el intermedio registró un valor inicial de 67%. Esta disparidad pudo ser debida a que este sensor se encontraba a 1 cm de la parte inferior del bloque superior.

3.2.1 Medidas durante la fase de calentamiento

La Figura 5 muestra la evolución de temperatura y humedad relativa a diferentes alturas de la columna de bentonita durante la fase de calentamiento, así como la temperatura del calentador y del laboratorio. En general, el equilibrio térmico en el interior de la columna se alcanzó rápidamente después de cada subida de la temperatura del calentador. Cuando el calentador alcanzó la máxima temperatura (por error, mayor de 140°C, aunque no sabemos con certitud el valor exacto, quizá 160°C), la temperatura de la bentonita a 6 cm del calentador era de 86°C, a 11 cm de 58°C y a 16 cm de 42°C.

Las subidas de temperatura registradas por los sensores se acompañaron de subidas de humedad relativa súbitas. En el sensor situado más cerca del calentador la subida de humedad relativa asociada a los incrementos de temperatura se prolongaba durante varias horas, pero luego era seguida de un descenso continuo. El sensor situado en el medio de la columna registró una subida continua de humedad relativa hasta que la temperatura del calentador alcanzó los 100°C. Una vez alcanzada esta temperatura, y tras una fase inicial de nuevo aumento de la humedad relativa, ésta comenzó a disminuir gradualmente, aunque con

aumentos súbitos tras cada nueva subida de la temperatura del calentador. Sin embargo, el sensor más alejado del calentador registró un aumento continuo de humedad relativa hasta llegar a un valor estable de 92% para una temperatura del calentador de 120°C.

Estos resultados indican que el vapor de agua se movió de la mitad inferior de la columna a la superior y que, al menos la bentonita situada a menos de 11 cm del calentador registraba al final de la fase de calentamiento una humedad relativa inferior a la inicial, mientras que las partes situadas a más de 16 cm del calentador registraban humedades relativas superiores a la inicial.

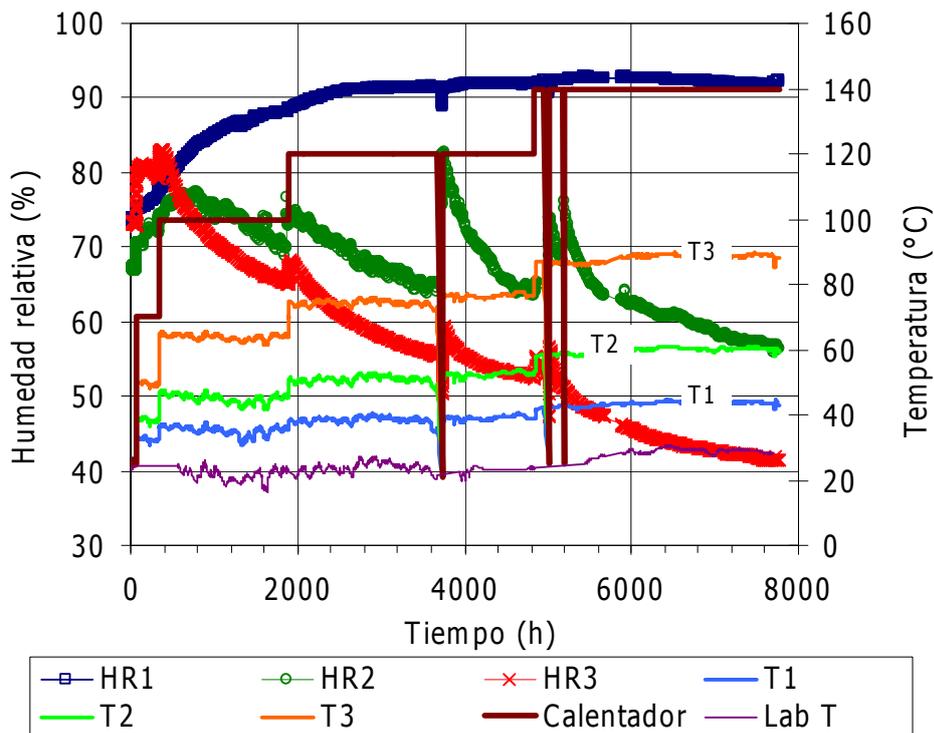


Figura 5.- Temperatura del calentador, del laboratorio y humedad relativa y temperatura de la bentonita durante la fase de calentamiento del ensayo TBT1500 (sensor 1 a 4 cm de la superficie de hidratación, sensor 2 a 9 cm y sensor 3 a 14 cm).

Desde el principio del ensayo la celda estuvo colocada sobre una balanza (Figura 3), con el objeto de comprobar si se producían cambios en el peso de la columna que pudiesen indicar la existencia de fugas en el dispositivo que permitiesen la evaporación del agua de la columna de bentonita. Durante la fase de calentamiento no se registró disminución del peso de la columna, por lo que se descartó la existencia de fugas.

3.2.2 Medidas durante la fase de calentamiento e hidratación

La hidratación con agua desionizada se inició después de 7770 h de calentamiento (324 días, 27/9/07) y una vez que la temperatura del calentador estaba en 140°C (o algo superior, como se verá más adelante). La evolución de las medidas de los sensores desde el inicio de la hidratación hasta el final del ensayo se muestra en la Figura 6. El inicio de la hidratación no produjo cambios significativos en la temperatura de la bentonita.

Después de 25 días de hidratación (8380 horas de ensayo), el sensor 1—que había registrado un claro aumento de HR desde el principio de la hidratación— empezó a fallar, probablemente

debido a la condensación de agua en su interior. El último valor de HR registrado por este sensor fue 95%, aunque posteriormente registró puntualmente valores de hasta 100%.

Después de 10914 h de ensayo (5/02/08) se observó que el termopar de control del calentador no estaba correctamente colocado, por lo que la temperatura del calentador estaba siendo superior a 140°C. Al solucionarlo y fijar la temperatura del calentador en 140°C, las temperaturas en el interior de la bentonita disminuyeron inmediatamente, aproximadamente 7°C para el sensor 3, 4°C para el sensor 2 y 2°C para el sensor 1, quedándose en 79, 54 y 40°C, respectivamente. La HR registrada por los sensores, especialmente el 3, aumentó consecuentemente.

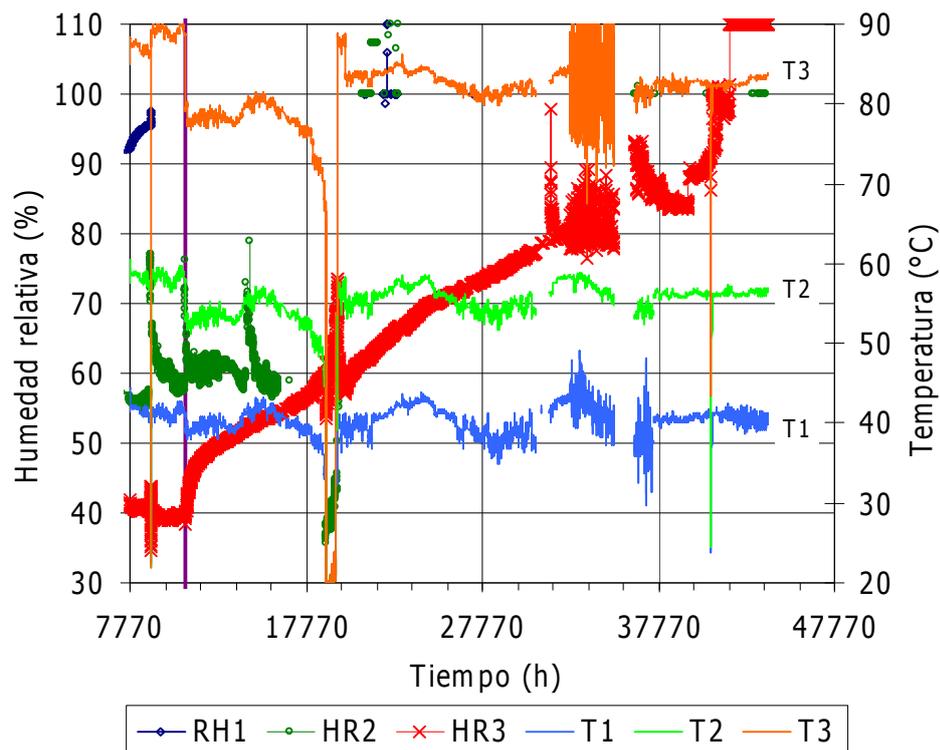


Figura 6.- Humedad relativa y temperatura de la bentonita desde el comienzo de la hidratación en el ensayo TBT1500 (sensor 1 a 4 cm de la superficie de hidratación, sensor 2 a 9 cm y sensor 3 a 14 cm).

Después de 18866 horas (1/1/09) el calentador comenzó a fallar y se estropeó definitivamente después de 18944 horas (5/1/09). Simultáneamente el sistema de refrigeración superior también dejó de funcionar. La celda permaneció a temperatura ambiente durante 22 días, pero la hidratación continuó en las condiciones previas. La bentonita se enfrió rápidamente y el sensor 3 empezó a registrar un suave aumento de humedad relativa, mientras que el sensor 2 – cuyo registro de HR había dejado de funcionar varios meses antes (después de 16214 horas, 13/9/08)– reanudó el registro de HR, aunque con valores muy inferiores (38%) a los que registraba antes de dejar de funcionar (59% a 16214 h). Después de 19458 horas (26/1/09) se desmontó la parte inferior de la celda para cambiar el calentador. En el proceso la bentonita quedó expuesta al aire durante una media hora y la columna partió al nivel en que el sensor 3 estaba colocado (Figura 7). Hubo que empujar la columna para sacarla de la base de la celda y reemplazar el calentador. El estado en que éste se encontraba, con las juntas tóricas completamente cristalizadas, sugiere que pudo alcanzar temperaturas superiores a 140°C antes de estropearse. Una vez cambiado el calentador, la celda se montó de nuevo. Después de 19458 horas (27/1/09) se conectó el sistema de refrigeración superior y se fijó la temperatura

del calentador en 80°C, que se alcanzaron en 30 minutos. Después de 19480 horas se fijó la temperatura del calentador en 160°C por error, ya que el controlador no funcionaba correctamente. Las temperaturas de la bentonita registraron rápidamente los cambios de temperatura del calentador. Después del aumento de temperatura del calentador de 80 a 160°C el sensor 3 comenzó a registrar una disminución de humedad relativa y el sensor 2 falló de nuevo tras registrar un pronunciado aumento de humedad relativa. La temperatura del calentador se fijó en el valor correcto de 140°C después de 20014 horas (18/2/09), con lo que la temperatura en la parte inferior de la columna de bentonita disminuyó, mientras que el sensor 3 comenzó a reflejar una tendencia de subida de la humedad relativa, como era el caso antes de la rotura del calentador. Los valores registrados por los sensores desde el comienzo de la avería hasta después del reemplazamiento del calentador se muestran en la Figura 8.



Figura 7.- Aspecto de las dos mitades de la columna de bentonita durante el desmontaje realizado para reemplazar el calentador a los 812 días de ensayo.

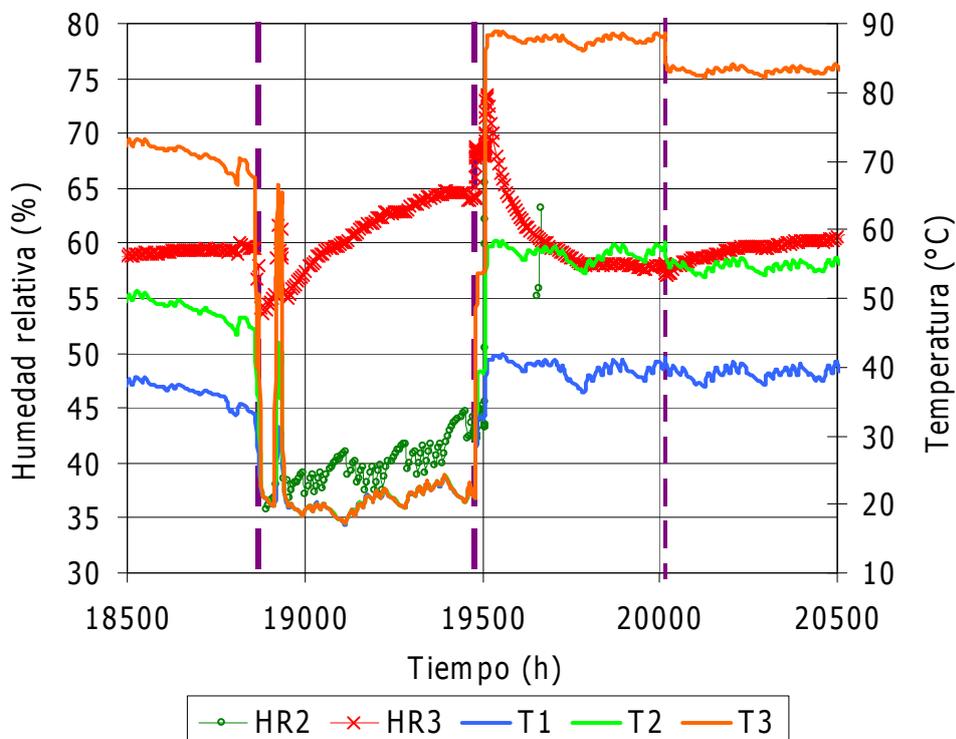


Figura 8.-Temperatura y humedad relativa de la bentonita antes y después de la rotura y sustitución del calentador en el ensayo TBT1500 (sensor 1 a 4 cm de la superficie de hidratación, sensor 2 a 9 cm y sensor 3 a 14 cm).

Antes de desmontar el ensayo se midieron las temperaturas en el exterior de la celda con un termistor de mano apoyado sobre la superficie del Teflón. Estas medidas se muestran en la Figura 9 junto con los valores registrados por los tres sensores al final del ensayo.

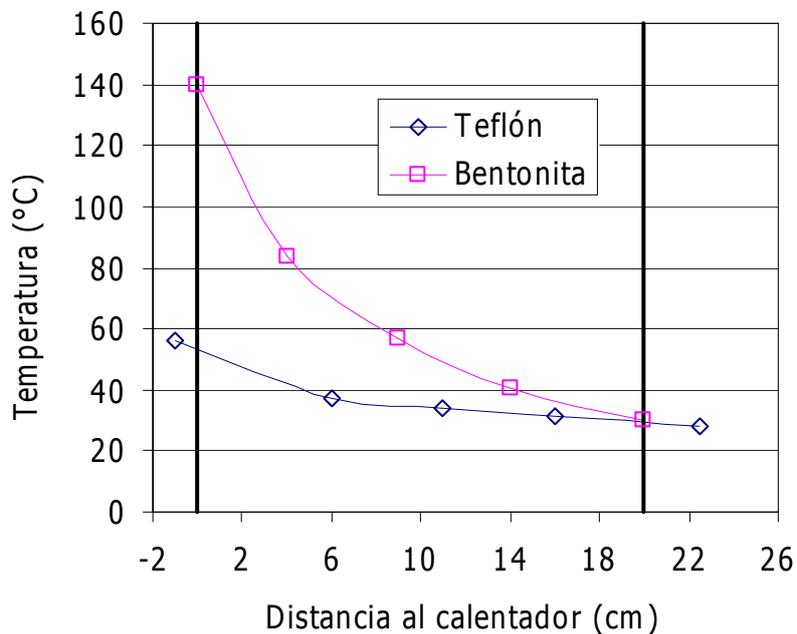


Figura 9: Temperaturas medidas al final del ensayo TBT1500 en el interior de la bentonita (sensores 1 a 3) y en la superficie externa del Teflón (las dos líneas verticales muestran la parte de la celda ocupada por el bloque de bentonita).

Por otra parte, la entrada de agua a la celda se midió mediante tres métodos diferentes: con el equipo de cambio de volumen colocado en el circuito de hidratación, mediante la pesada continua de la botella en la que se encontraba el agua de hidratación, y mediante la pesada continua del conjunto de la celda. Las medidas registradas durante el ensayo se muestran en la Figura 10, en la que se observa que hay una marcada discrepancia entre ellas. De hecho, la toma final de agua de acuerdo a estas medidas sería de entre 218 g y 136 cm³, en cualquier caso muy superior a la real, según se comprobó al final del ensayo y se detalla en la siguiente sección. Esto sugiere que probablemente se produjo evaporación del agua que entraba en la celda, quizá a través de las perforaciones realizadas para la instalación de los sensores, aunque éstas se sellaron cuidadosamente. Así mismo parece claro que la pesada continua de la celda no es un método fiable para comprobación de la toma de agua a largo plazo, puesto que, a pesar de que este método no debería reflejar la existencia de fugas, muestra una gran discrepancia con la toma de agua real.

Sin embargo hay un patrón de comportamiento que reprodujeron las tres medidas, y es el aumento de la tasa de toma de agua en los periodos de tiempo en que se produjo un enfriamiento accidental de la columna y también después de las dos bajadas de temperatura del calentador que tuvieron lugar al corregir temperaturas erróneas mayores de 140°C. Esto indica que el gradiente térmico establecido en la columna dificultaba la hidratación.

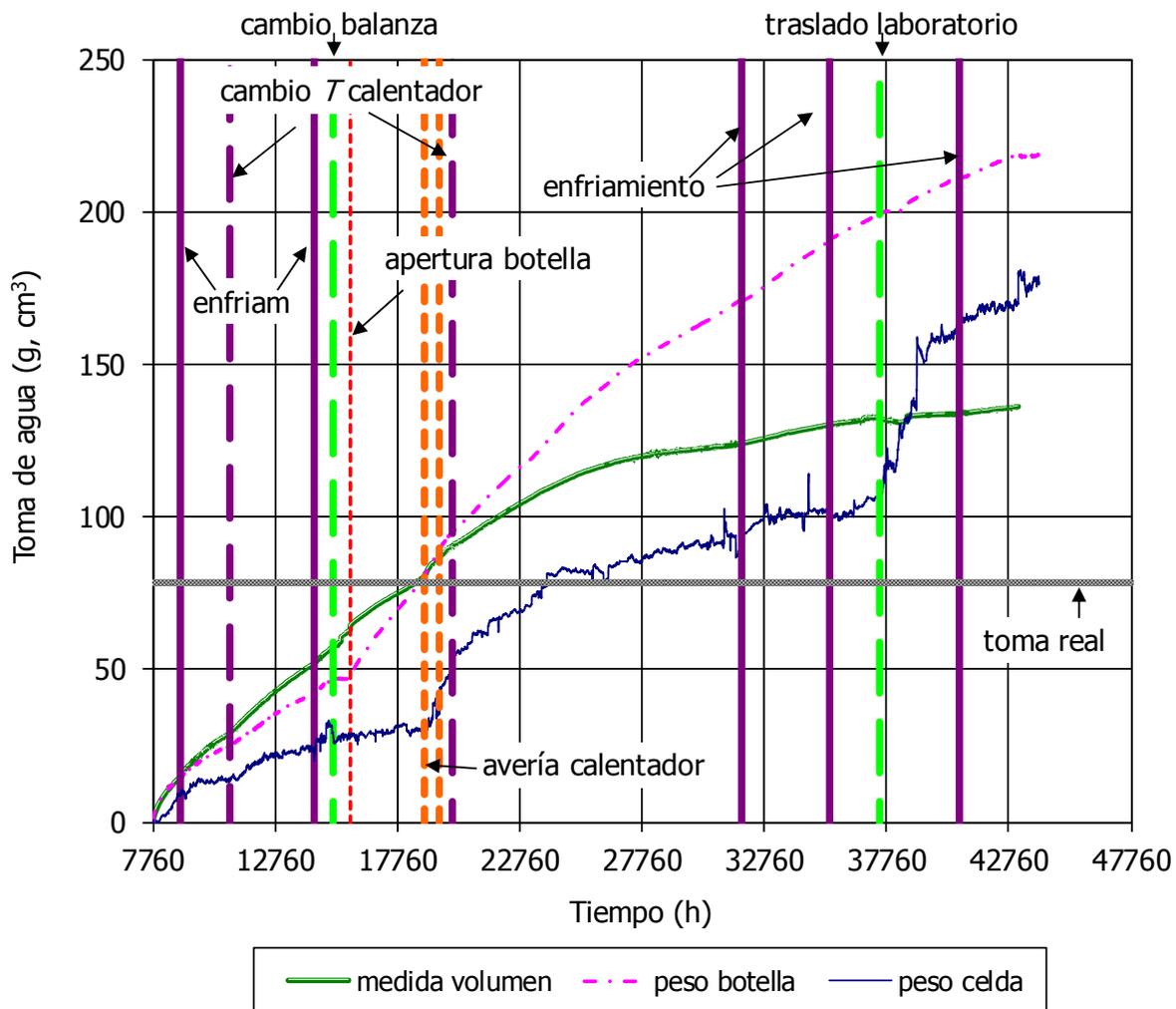


Figura 10.- Toma de agua de la celda TBT1500 según las medidas del equipo de cambio de volumen, del cambio de peso de la celda y del cambio de peso del depósito de hidratación. Las líneas verticales indican diferentes episodios reflejados en la Tabla 2.

3.2.3 Resumen y discusión

A pesar de los cambios bruscos de tendencia causados por la subida gradual de temperatura del calentador y por las interrupciones de calentamiento, el comportamiento de la bentonita respecto a la distribución de HR en su interior siguió unas tendencias claras que podrían resumirse de la siguiente manera:

- La HR a 6 cm del calentador (sensor 3) aumentó por un periodo de tiempo de unas 500 h al comienzo del ensayo y después disminuyó de forma continuada hasta valores alrededor de 40%, sin que el comienzo de la hidratación supusiese ninguna variación. Sin embargo, cuando se corrigió la temperatura del calentador fijándola en 140°C (puesto que erróneamente se había fijado en un valor superior) –lo que supuso una disminución de temperatura en esta posición de 7°C– la HR registrada por el sensor empezó a aumentar, acusadamente al principio y después de forma más gradual. Sólo durante el periodo de tiempo en que la temperatura del calentador volvió a fijarse por error en 160°C (después de cambiarlo), se invirtió esta tendencia, produciéndose de nuevo una disminución de HR que se mantuvo hasta el momento en que se volvió a fijar la temperatura del calentador en 140°C. Al final del ensayo el sensor 3 registraba una HR superior al 100%, pero su comportamiento en los últimos meses había sido extraño, lo que podría explicarse por su deterioro, el cual se observó al desmontar la celda.

- La evolución de HR a 11 cm del calentador (sensor 2) fue similar, aunque la tendencia inicial de aumento de la HR se mantuvo durante más tiempo (unas 800 h), y la disminución subsecuente no fue tan intensa, por lo que el valor al final de la fase de calentamiento era de 56%. La hidratación conllevó un ligero aumento de la HR en esta posición, especialmente después de los cortes de luz y de la corrección de la temperatura del calentador. Debido a que el sensor dejó de registrar HR después de 16214 horas, no sabemos cuál fue la evolución subsiguiente en esta posición. Probablemente el fallo del sensor se debió a la condensación en su interior de vapor de agua, ya que el enfriamiento accidental de la bentonita que se produjo al estropearse el calentador conllevó una recuperación temporal del sensor.
- A 4 cm de la superficie de hidratación (sensor 1) la HR aumentó desde el principio del calentamiento, y después de aproximadamente 3000 horas alcanzó valores de alrededor de 90% que se mantuvieron hasta el comienzo de la hidratación. Esto indica que la fase vapor se desplazó desde la parte inferior de la columna hacia la parte superior. Cuando se inició la hidratación, el sensor 1 registró un aumento de HR de 92 a 96% y después mostró valores indicativos de condensación de agua en su interior (superiores a 100%), por lo que dejó de estar operativo.

Puede concluirse que, aunque el inicio de la hidratación no dio lugar a una modificación significativa de la temperatura en el interior de la bentonita, sí que modificó la tendencia de la evolución de la HR.

En cuanto al comportamiento de la bentonita después de los enfriamientos accidentales causados por los cortes de luz y el fallo del calentador, se ha observado que la pauta fue siempre similar. El enfriamiento causó disminución de la HR registrada por los sensores 1 y 3, lo que indica una disminución de agua libre en estas posiciones, que puede estar causada por el movimiento de agua hacia zonas más secas (parte inferior de la columna). Sin embargo, el sensor 2, colocado en la parte central de la columna de bentonita, registró sistemáticamente aumentos significativos de HR cada vez que se produjo un enfriamiento. Esto podría indicar que el agua pudo moverse en esta zona porque el grado de saturación no era demasiado alto y porque había disponibilidad de agua procedente de la parte superior de la columna. Hay que tener en cuenta también que este sensor mostró un comportamiento particular desde el principio del ensayo, puesto que antes de comenzar ya registraba una HR inferior a los otros dos y después mostró mayores oscilaciones y dejó de registrar HR antes de saturarse.

Estos enfriamientos accidentales dieron lugar también a aumentos bruscos del ritmo de entrada de agua.

Por otra parte, los aumentos de temperatura en la bentonita ocurridos durante los sucesivos incrementos de la temperatura del calentador o después de los cortes de luz, provocaron un brusco aumento de HR en todas las posiciones, mayor en las zonas más calientes. Esto puede explicarse por la transferencia de agua de la microestructura a la macroestructura provocada por el aumento de temperatura (Villar & Lloret 2004).

3.3 DESMONTAJE

Al finalizar el tratamiento termohidráulico, se desmontó la celda y se extrajeron los bloques de arcilla, que se presentaban sellados entre sí. Como ya se había observado al extraer la columna durante el ensayo para cambiar el calentador, la columna estaba fracturada a la altura del sensor 3 (Figura 7, Figura 11). Se prestó especial cuidado en impedir cualquier variación en las condiciones de la arcilla, particularmente en su densidad seca y humedad y en recuperar todo el material, ya que la diferencia entre el peso final y el inicial de la columna da el valor real de la

toma de agua, que fue de 78 g, lo que corresponde a una humedad final de 23,0%. Considerando que la densidad seca se hubiera mantenido constante durante el ensayo ($1,69 \text{ g/cm}^3$, que era el valor inicial), esta humedad correspondería a un grado de saturación de 100%. Sin embargo, debido a que la presión de hinchamiento ejercida por la bentonita al hidratarse deformó las paredes de Teflón de la celda, la densidad no se mantuvo constante durante el ensayo, sino que fue disminuyendo a medida que progresaba la hidratación, y en el momento del desmontaje era de $1,56 \text{ g/cm}^3$, con lo que el grado de saturación final sería de 84%. El diámetro de la columna había aumentado hasta presentar un valor medio de 7,13 cm (variando desde 7,21 cm en la parte superior de la columna hasta 6,95 en la parte inferior) y la altura final fue de 20,5 cm. De los dos bloques que conformaban la columna, el superior presentaba una altura final de 10,7 cm y el inferior de 9,8 cm.

La base de la columna, que había estado en contacto con el calentador, presentaba los bordes ennegrecidos y manchas puntuales negras. Además, a unos 3 cm de la base la bentonita se presentó una banda ennegrecida de unos 2 mm de espesor alrededor de todo el contorno de la columna (Figura 12). Esta banda ya se observó cuando se desmontó la columna para cambiar el calentador a los 812 días de ensayo (Figura 7). El filtro de acero del sensor 3 estaba muy dañado y fue difícil separarlo de la bentonita (Figura 13). Esto podría explicar el extraño comportamiento que presentó en los últimos meses antes del desmontaje.

Una vez extraída, la columna de bentonita se cortó longitudinalmente en 10 secciones cilíndricas de 2 cm de espesor (numeradas del 1, en la zona de hidratación, al 10, en la zona en contacto con el calentador, Figura 14). Estas secciones se usaron para la determinación de la densidad seca, humedad, mineralogía, superficie específica, sales solubles y cationes intercambiables. También se separó para su análisis una fracción del material que quedó alterado en la zona en contacto directo con la placa calentadora.

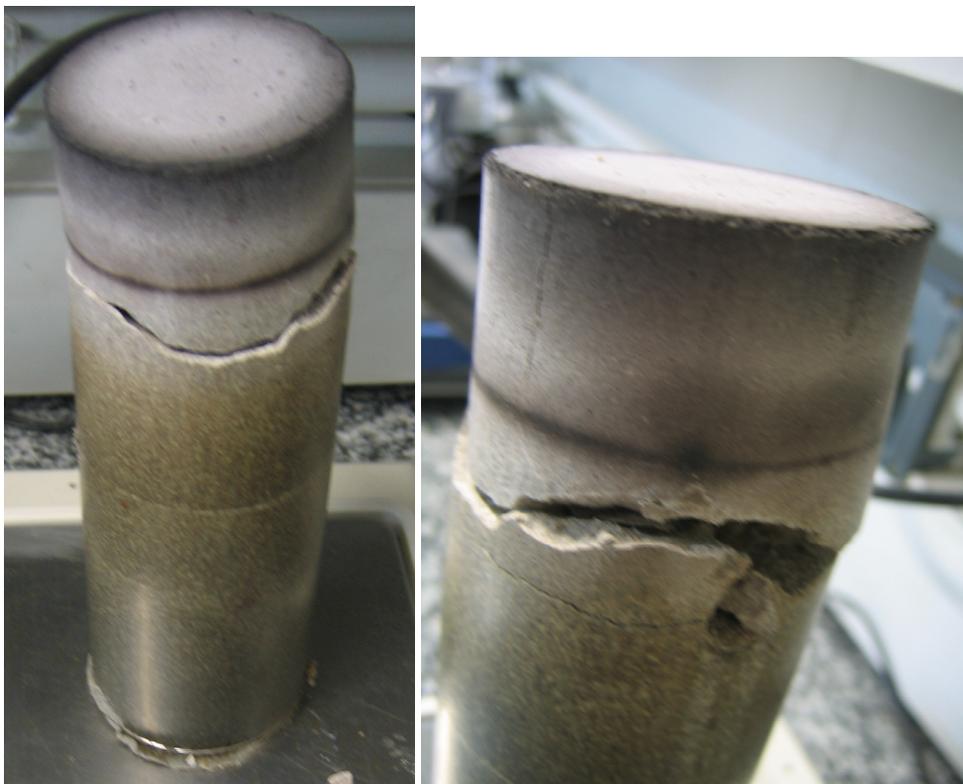


Figura 11.- Aspecto final de la columna de bentonita del ensayo TBT1500 (colocada boca abajo, la superficie que aparece en la parte superior de las fotografías estaba en contacto con el calentador).



Figura 12.- Aspecto final de la superficie de bentonita en contacto con el calentador y de la sección de muestreo 9 (a 3 cm del calentador).



Figura 13.- Aspecto del sensor 3 y su filtro al final del ensayo.



Figura 14.- Subsecciones de muestreo establecidas en la columna del ensayo TBT1500 al final del mismo.

4 Metodología de análisis post mórtem

Se describen a continuación los métodos utilizados para la caracterización de las submuestras de bentonita obtenidas tras el desmontaje, así como para la caracterización de la muestra de partida.

4.1 PROPIEDADES FÍSICAS

La humedad de cada submuestra (w) se calculó por diferencia de pesadas de la muestra antes y después de ser secada. Para el secado de la bentonita se introdujo en estufa durante 48 horas, a una temperatura de 110°C. El valor de la humedad se define como la relación en porcentaje de la masa de agua frente a la masa de la muestra seca.

La densidad seca (ρ_d) de las submuestras se calculó siguiendo el procedimiento de la norma UNE 7045. Consiste en determinar el volumen de la muestra por inmersión en mercurio, por pesada del volumen desalojado de éste y conocido su peso específico. Posteriormente la muestra se seca en estufa durante 48 horas a 110°C para obtener su peso seco. El cálculo de la densidad seca se realiza dividiendo el peso seco entre el volumen antes del secado.

El peso específico (γ_s) se define como la relación entre el peso del sólido de un material y el volumen que éste ocupa. Es importante determinar este parámetro para conocer la porosidad del material compactado (n), el índice de poros (e) y el grado de saturación (S_r). Su determinación se realizó a partir de la Norma UNE 103-302, utilizando picnómetros de 50 cm³. La masa de bentonita empleada fue inferior a la que dicta la norma (2 g) y la forma de dispersión más intensa, dada las características especiales de este material. Los picnómetros se tararon previamente en el laboratorio a una temperatura estabilizada en 20°C, tanto en vacío como llenos de agua desionizada.

La muestra se molió en mortero de ágata y se hizo pasar por el tamiz ASTM 200, correspondiente a un tamaño de luz de 75 μ m. Posteriormente se almacenó en estufa a 110°C, al menos durante 48 h hasta el momento de su análisis. Se añadió al picnómetro aproximadamente la mitad de su volumen de agua desionizada y se introdujeron en torno a 2 g de la bentonita tamizada. Tras colocarle la tapa al picnómetro se situó éste en un agitador de vaivén durante 24 h. Transcurrido ese tiempo, se enjuagaron los bordes internos del picnómetro y se le aplicaron 15 minutos de ultrasonidos, para posteriormente introducirlo en un desecador y aplicarle vacío mediante una bomba durante 30 minutos. Finalmente, se enrasó de agua desionizada el picnómetro y se colocó el tapón del mismo comprobando que no quedase aire en su interior. Conocidos el peso de la muestra y del picnómetro lleno se calculó el peso específico a partir del peso de agua desplazado por la masa del sólido seco.

Para la determinación del peso específico en este trabajo se han realizado determinaciones en 3 alícuotas de cada muestra, y el valor que se da es el promedio de ellas.

4.2 POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE MERCURIO

La determinación de la porosimetría en las muestras pertenecientes al ensayo TBT1500 se realizó mediante un porosímetro de la marca Micromeritics modelo AutoPore Serie IV 9500.

La medida con el porosímetro de mercurio se basa en los fenómenos de capilaridad generados por los líquidos que no mojan los sólidos con los que están en contacto. El mercurio, que no penetra espontáneamente en los capilares, precisa una presión para ello. Dicha presión es inversamente proporcional al diámetro de los poros (D) según la ecuación de Washburn (1921):

$$D = -4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta / P \quad [1]$$

Donde P es la presión aplicada, γ es la tensión superficial del mercurio (485 dinas/cm) y θ es el ángulo de contacto entre el sólido y el mercurio (tomado como 139°).

Las condiciones de preparación de las muestras y de análisis con las que se realiza la medida de éstas son particulares y se definieron en función a las características del material a analizar. Dada la retracción que sufre la bentonita al perder su contenido en agua por secado convencional, las muestras se liofilizaron con el objetivo de deshidratar la bentonita evitando la retracción, permitiendo así la intrusión de mercurio en los poros, alterando su estructura lo menos posible. Esta liofilización se llevó a cabo en un equipo LioQuest de Telstar. En primer lugar se congeló la muestra a -50°C durante 4 h y otras 24 h en una cámara de vacío a 0,2 mbar. Después se calentó durante 3 h a 35°C para movilizar el agua residual. Tras ser liofilizadas se conservaron tapadas y selladas en un desecador hasta su análisis.

Una vez listas, el primer paso para el análisis de las muestras consistió en una evacuación de los poros previa a la inyección de mercurio, para lo cual se aplicaron 5 psia/min, con un límite de succión de 500 $\mu\text{m Hg}$ y un vacío máximo de 50 $\mu\text{m Hg}$. La medida de la porosidad se realizó en 110 puntos para la presión creciente, comprendidos entre 0,36 y 31900 psia, considerando los 32,22 psia como la divisoria entre la alta y la baja presión. Para la presión decreciente se determinaron 57 puntos entre 31900 y 4,44 psia. Estos rangos de presión empleados permiten obtener valores de diámetro de poro entre 0,0065 y 560 μm aproximadamente.

Teniendo en cuenta la clasificación de la IUPAC (Sing *et al.* 1985), la porosidad medida mediante este sistema corresponde a la macroporosidad ($D \geq 0,05 \mu\text{m}$) y a una parte de la mesoporosidad ($0,05 \geq D > 0,002 \mu\text{m}$), quedando excluida parte de ésta y la microporosidad ($D \leq 0,002 \mu\text{m}$). Si bien, dado que se conoce la porosidad total de la muestra (calculada a partir del volumen determinado mediante inmersión en mercurio, según se ha explicado), se puede obtener una aproximación al porcentaje de microporos presentes.

Los datos obtenidos mediante la realización del ensayo permiten determinar, además de la distribución de tamaño equivalente de poro, la porosidad total de la muestra. Para ello se dispone de los siguientes datos:

- Peso de la muestra seca, determinado al comienzo del ensayo (W_s).
- Volumen del penetrómetro (V_p), determinado por calibración previa a la temperatura adecuada.
- Volumen de mercurio necesario para llenar el penetrómetro con la muestra dentro en la unidad de baja presión (V_{Hg}). Éste se obtiene a partir del peso de mercurio introducido y de su densidad.
- Volumen de la muestra (V), que se obtiene por diferencia del volumen del penetrómetro (V_p) y el volumen de mercurio (V_{Hg}).
- Volumen de poros (V_h^*), que se obtiene a partir del mercurio intruido en el ensayo de alta presión. Se refiere sólo al volumen de poros interconectados y conectados con la superficie de la muestra con un diámetro mayor de 0,006 μm , por lo que se denota con * para diferenciarlo del volumen de poros total.
- Volumen del sólido (V_s^*) que se obtiene por diferencia del volumen de la muestra (V) y el volumen de poros (V_h^*). Al estar obtenido a partir de los datos de intrusión de mercurio, este volumen resulta mayor que el volumen de sólido real (V_s), ya que el volumen de poros obtenido puede estar minimizado, como ya se ha explicado.

A partir de estos datos se puede determinar el peso específico aparente del sólido (γ_s^*), que coincidiría con el peso específico del sólido si no hubiera poros cerrados o inaccesibles ni menores de 0,006 μm :

$$\gamma_s^* = \frac{W_s}{V_s^*} = \frac{W_s}{V - V_h^*} \quad [2]$$

Así mismo es posible determinar el índice de poros aparente de la muestra (e^*), mediante la expresión:

$$e^* = \frac{V_h^*}{V_s^*} \quad [3]$$

La comparación entre este índice de poros aparente (e^*) y el índice de poros calculado a partir del peso específico obtenido mediante picnómetro y de la densidad determinada mediante inmersión en mercurio según la Norma UNE 7045 (e), da el valor del porcentaje del total de poros que han sido intruidos por mercurio, y que por lo tanto, son mayores de 0,006 μm y están interconectados (e_i):

$$e_i = \left(1 - \frac{(e - e^*)}{e}\right) \times 100 \quad [4]$$

4.3 SUPERFICIE ESPECÍFICA BET

El fundamento para la determinación de la superficie específica por el método BET se basa en la adsorción de un determinado gas en la superficie externa de un material sólido. Calculando la cantidad de gas que formaría una monocapa (V_M) que cubra la totalidad de la superficie externa del sólido, y conociendo el tamaño de molécula del gas, así como la masa de muestra utilizada (W), se obtiene el valor de la superficie externa del sólido. La adsorción de gases en sólidos aumenta con la disminución de la temperatura y con el incremento de la presión (Webb & Orr 1997). El método utilizado se denomina isoterma de adsorción, según el cual se realizan las determinaciones de adsorción de gas a la temperatura de ebullición del nitrógeno (constante) y variando la presión parcial del gas (P), obteniéndose el volumen total de gas adsorbido (V) para cada cambio de presión. Con los datos obtenidos, se puede representar gráficamente la isoterma de adsorción mediante P/P_0 y V . De esta isoterma se puede extraer el volumen de gas monocapa adsorbido para condiciones estándar de presión y temperatura. Se calcula determinando el valor de la pendiente de la isoterma en la zona donde su comportamiento es lineal. Se consigue el valor de la superficie específica (a_s) mediante la ecuación:

$$a_s = \frac{V_M \cdot a_m \cdot N}{V_0 \cdot W} \quad [5]$$

donde N es el número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ moléculas / mol), V_0 el volumen molar del gas en condiciones estándar ($22414 \text{ cm}^3 / \text{mol}$) y a_m el área de superficie sólida que ocupa una molécula de N_2 adsorbida ($16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$).

El porosímetro utilizado para la realización de estos análisis es un Gemini V de Micromeritics. Este instrumento utiliza como gas el nitrógeno, y realiza sólo un rango de la isoterma, para valores de P/P_0 entre 0,05 y 0,25 mm Hg, tomando un total de 9 medidas, incrementando en cada paso 0,025 mm Hg.

La preparación de la muestra requiere su molienda en un mortero de ágata, hasta conseguir un tamaño de grano adecuado. Se introdujo en los tubos portamuestras aproximadamente 0,2 g de la bentonita molida, posteriormente se colocó en estufa a 90°C durante al menos 24 horas. Transcurrido dicho tiempo se colocó el tubo en la estación desgasificadora a 90°C, donde se le aplicó una mezcla de helio y nitrógeno, creando una atmósfera que desplaza el aire de la muestra. Este proceso se prolongó durante una hora al menos. Con esto se trató de eliminar por completo la humedad de la muestra. Una vez la muestra está desgasificada, se colocó en el porosímetro y se realizó la medición.

Por otro lado, y en relación con los análisis de porosimetría citados anteriormente, se realizó la determinación de la superficie específica BET en tres muestras liofilizadas. Para ello se empleó un equipo de la casa Micromeritics, modelo ASAP 2020. Posteriormente a la liofilización, la muestra fue desgasificada calentándola 3°C/min hasta los 90°C y aplicando una presión de 100 $\mu\text{m Hg}$ durante 10 minutos. Los 90°C se mantuvieron durante 7 horas.

4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

4.4.1 Muestra inalterada sin tratamiento

Este análisis ha sido realizado con el fin de determinar la variación del espaciado basal $d(001)$ debida a la entrada de agua en la interlámina de la esmectita. Para realizar esta medición en las secciones de bentonita extraídas de la columna, se necesitan superficies suficientemente planas para que el aparato de medición recoja la señal difractada. Es importante que la muestra mantenga la misma humedad que poseía cuando se desmontó, por ello el único proceso que se realizó una vez cortada fue envolverla en parafilm para evitar la pérdida de agua, y se realizó la medición en el menor intervalo de tiempo posible. Los análisis se realizaron en un difractómetro Philips X'Pert-MPD. La base de datos utilizada fue Powder Diffraction File 2002 (International Center for Diffraction Data).

4.4.2 Muestra en polvo

Esta determinación se realizó con el material en polvo, para ello se requiere un proceso de preparación de las muestras. En primer lugar se calentaron en estufa durante al menos 24 h a una temperatura de 65°C, con lo cual la muestra pierde parte de su contenido en agua. Tras extraerla de la estufa se molió utilizando un mortero de ágata. Finalmente, el material disgregado se pasó por un tamiz de 53 μm . El difractómetro utilizado fue un Philips X'Pert-MPD, empleando la base de datos Powder Diffraction File 2002 (International Center for Diffraction Data). Las muestras fueron rodadas entre 2 y 80° 2θ .

Los datos obtenidos mediante difracción de la muestra en polvo nos permiten identificar las fases minerales presentes y realizar una semicuantificación de éstas. La semicuantificación se realizó midiendo el área del pico diagnóstico de cada fase mineral, en este caso empleando para ello el programa Origin. Dependiendo de la fase analizada, al valor del área se le aplicó una corrección dividiéndolo por el poder reflectante según los valores dados por Schultz (1964), Barahona (1974) y Bradley y Grim (1961), que se presentan en la Tabla 3. Finalmente se recalcularon los porcentajes respecto al 100%. El error de este método está en torno al 5%.

Tabla 3.- Valores de los poderes reflectantes utilizados.

Mineral	Reflexión (Å)	Poder reflectante	Referencia
Yeso	7,60	1,5	Schultz (1964)
Filosilicatos	4,45	0,1	Schultz (1964)
Cuarzo	4,25	1,5	Bradley y Grim (1961), Barahona (1974)
Feldespato K	3,24	1,0	Schultz (1964)
Calcita	3,03	1,0	Schultz (1964), Barahona (1974)

4.4.3 Agregados orientados

Este método permite reforzar la intensidad de difracción correspondiente a los planos (00l) de las arcillas, orientando las partículas paralelamente a su plano basal. Esto permite diferenciar los minerales arcillosos en función de su espaciado basal. Este análisis requiere una preparación del material específica.

A partir de la muestra en polvo (<53 µm), se hizo una separación de partículas por tamaño. El material en polvo se vertió en una columna de decantación enrasando ésta con agua desionizada hasta la altura requerida, agitándola hasta poner todo el material en suspensión. Aplicando la ley de Stokes para la velocidad de decantación de las partículas en función de su tamaño, se extrajo la fracción de material menor de 2 µm. La suspensión acuosa por encima de la altura de decantación determinada fue recogida y se introdujo en la estufa a 65°C, para acelerar el proceso de evaporación y recuperar el material. Se repitió el mismo proceso para obtener la fracción comprendida entre 2 y 20 µm. Al material sobrante en las columnas de decantación, se le añadió agua hasta completar la altura de la columna y se agitó, esperando el tiempo requerido para extraer esta fracción.

Una vez secado en estufa, las partículas arcillosas están aglutinadas entre sí, por lo que se molieron nuevamente en mortero de ágata para disgregarlas. Los agregados orientados se realizaron en portamuestras con una proporción inicial de arcilla de 5 mg/cm². Se colocó la arcilla en un tubo de ensayo y se le añadió agua desionizada en la proporción adecuada. El proceso de disgregación se completó aplicando ultrasonidos al tubo con la suspensión. El contenido del tubo se vertió sobre el portamuestras. Tras 24 horas secando en condiciones de laboratorio el agua se evaporó, dejando una fina y homogénea capa de arcilla adherida al portamuestras.

Este proceso de preparación se realizó tanto para la fracción comprendida entre 2 y 20 µm, como para la menor de 2 µm. Una vez obtenidos los agregados orientados, se procedió a su análisis por DRX. Al igual que en el caso de la muestra en polvo, el difractor utilizado fue un Philips X'Pert-MPD. Las muestras fueron rodadas entre 2 y 20° 2θ.

Utilizando los datos obtenidos, se realizó el cálculo del tamaño de los cristalitos (eje c) mediante la fórmula de Scherrer (Brindley 1980). Se obtuvo también el número de láminas T-O-T que compondrían dichos cristalitos.

$$L = \frac{\lambda \cdot k}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [6]$$

L: Tamaño de los cristalitos en Å, medido a lo largo de una línea normal al plano de reflexión.

λ: longitud de onda de la radiación utilizada (1,5418 Å).

k : Constante de Scherrer, su valor está entre 0,9 y 1 (valor utilizado 0,91 en la bibliografía consultada).

θ : Ángulo de difracción.

β : Anchura del pico a media altura expresado en radianes de 2θ .

Dividiendo este valor entre el obtenido para el espaciado basal, tenemos una aproximación al número de unidades TOT que componen los cristalitos

El tratamiento con etilén-glicol, generalmente empleado para identificar la presencia de esmectita, también nos permite determinar el porcentaje de interestratificado de illita que presenta la esmectita. Para este tratamiento los agregados orientados se colocaron en cápsulas cerradas, con un pequeño recipiente en su interior relleno de etilén-glicol. Estas cápsulas se introdujeron en estufa a 65°C, durante 48 horas. La molécula de etilén-glicol tiene mayor tamaño que la de agua, y penetra con facilidad en la interlámina de la esmectita, no así en la de la illita. El cálculo del porcentaje de illita interestratificada en la esmectita se realizó según el método descrito por Reynolds (1980). El principio de esta técnica se basa en la solvatación de la interlámina con etilén-glicol. Puesto que esta molécula no entra en la interlámina de la illita, el efecto que tendrá en ambas fases será distinto. A partir de la posición del pico (001/002), situado próximo a los 9° 2θ y del pico (002/003) que aparece sobre los 17° 2θ del interestratificado, se puede hacer una estimación del porcentaje de illita, ya que ambos picos se mueven en direcciones distintas cuando varía la proporción illita/esmectita. Así, calculando la diferencia entre la posición de ambos picos ($\Delta^{\circ}2\theta$), se puede obtener mediante tablas empíricas definidas por Reynolds (1980) el porcentaje de illita respecto a la esmectita. Al igual que en el resto de análisis, el difractómetro utilizado fue un Philips X'Pert-MPD. Las muestras fueron rodadas entre 2 y 20° 2θ para los dos tamaños de partícula seleccionados.

4.5 ANÁLISIS QUÍMICO

Tras el tratamiento termo-hidráulico en la columna TBT1500, se determinaron diferentes aspectos de la geoquímica de la misma, así como de la bentonita MX-80 sin tratar, cuyos valores se tomaron como iniciales.

El agua desionizada empleada durante la hidratación de este ensayo se encontraba depositada en una botella ámbar de borosilicato de 1 L. Para impedir la evaporación del agua de la botella, sobre el nivel de ésta se añadió una capa de aceite de ricino. Tras el ensayo se determinó la composición del agua sobrante en la botella para comprobar si se había visto alterada durante el periodo del ensayo.

Por otro lado, muestras procedentes del ensayo TBT500, desmantelado en 2006, fueron analizadas nuevamente siguiendo una metodología distinta a la que se llevó a cabo en su momento. Las muestras de este ensayo fueron conservadas desde la finalización del mismo envueltas en Parafilm y se introdujeron en botes de plástico con el fin de conservar sus características intactas. Los resultados de los análisis originales se pueden encontrar en Gómez-Espina y Villar (2010a, b).

Tanto para la determinación de las sales solubles como para los cationes intercambiables se emplearon dos métodos distintos en las muestras de la columna TBT1500, mientras que con las muestras de la columna TBT500 sólo se empleó el nuevo procedimiento. Esto se realizó así con el fin de poder comparar resultados entre ambas columnas y por otro lado poder determinar la idoneidad de dichos procedimientos.

4.5.1 Sales solubles

Las sales solubles (SS) son aquéllas que están presentes en la muestra bien en fase sólida o bien disueltas en el agua de poro de ésta. La determinación de las SS se realizó mediante extractos acuosos, que propician su disolución. El agua disuelve las sales solubles presentes en el suelo, la medición de las concentraciones de éstas en el extracto acuoso resultante nos permite conocer su contenido en el material analizado. Se consideran sales solubles aquéllas que poseen una solubilidad por encima del yeso, aunque depende de la metodología empleada pueden disolverse cantidades de carbonatos. Los dos procedimientos empleados se describen a continuación.

4.5.1.1 PROCEDIMIENTO SS1

- La muestra se secó en estufa a 110°C y se molió en mortero de ágata.
- Se pesaron 5 g de muestra en un tubo de centrifuga, añadiendo 40 mL de H₂O desionizada (relación S:L=1:8) y se puso en agitador rotativo durante 24 horas.
- Se centrifugó en torno a las 15500 rpm durante 30 minutos.
- El líquido sobrenadante se pasó por un filtro de 0,45 µm.
- Se introdujo en botes de plástico y se mantuvo en nevera hasta su análisis.

El pH de la disolución acuosa se determinó mediante un pH-metro modelo “Orion 4 star” de la marca Thermo Scientific (Figura 15). También se midió la conductividad eléctrica del extracto empleando un conductímetro.

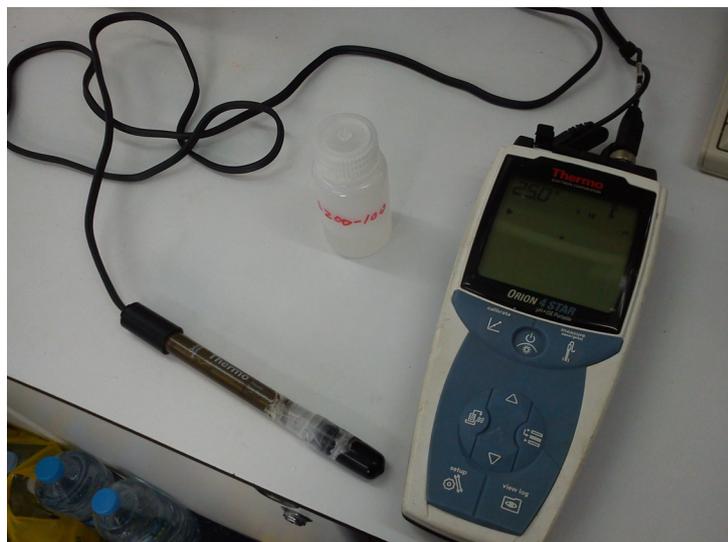


Figura 15.- Modelo de pH-metro empleado.

La medida de los iones presentes en el extracto acuoso se realizó mediante un cromatógrafo (modelo Metrohm “861 advanced compact IC”) (Figura 16). Este equipo está calibrado para determinar la presencia de las siguientes especies iónicas: F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺. El límite de detección del equipo está estimado en 0,1 ppm.



Figura 16.- Cromatógrafo Metrohm empleado para los análisis siguiendo este procedimiento.

El contenido en CO_3^{2-} y HCO_3^- se calculó como alcalinidad total, realizando un balance entre el contenido total de cationes y el de aniones, asumiendo el defecto de aniones como la alcalinidad de la muestra.

4.5.1.2 PROCEDIMIENTO SS2

- La muestra se molió en mortero de ágata sin secar en estufa. Se determinó la humedad de la misma ya que posteriormente se utiliza este dato para los cálculos del peso de la muestra y volumen de agua.
- Se pesaron 2,5 g de muestra en un tubo de centrifuga y se añadieron 40 mL de H_2O desionizada (relación S:L=1:16). Posteriormente se puso en agitador rotativo o de vaivén durante 48 horas.
- Se centrifugó a 15000 rpm durante 30 minutos.
- Se decantó el sobrenadante en una jeringuilla con filtro de jeringuilla de $0,22 \mu\text{m}$, vertiéndolo en un frasco con tapa y referenciado. Cuando el sobrenadante filtró correctamente se volvió a centrifugar nuevamente.
- Las muestras se conservaron en nevera a 4°C hasta el momento de su análisis químico, en el cual se determinaron el pH, los aniones y cationes solubles.

Mediante ICP de masas (Jobin Yvon JY48-JY38) se determinaron los siguientes elementos: Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sr, Ti, V, y Zn, mientras que por espectrofotometría de llama se determinó el Na y el K. Se empleó la cromatografía iónica para la obtención del Br^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} y del SO_4^{2-} y por valoración potenciométrica se calculó la alcalinidad de los extractos.

4.5.2 Capacidad de Intercambio Catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una propiedad de determinados materiales arcillosos para retener cationes en su interlámina e intercambiarlos con facilidad con su entorno. Estas posiciones catiónicas en la interlámina son fruto de sustituciones isomórficas en la estructura de la arcilla, por reemplazos de ciertos cationes por otros de menor valencia, lo que genera una carga negativa en la estructura que se compensa con la entrada de estos cationes en la interlámina. Se define la CIC como la carga negativa permanente total de un mineral arcilloso.

El método empleado para la determinación de la CIC sigue el procedimiento descrito por Meier y Kahr (1999), basado en la sustitución de los cationes de cambio de la arcilla por el catión Cu^+ y la capacidad de éste último para absorber la radiación electromagnética de 620 nm de longitud de onda.

- La muestra se secó en estufa a 110°C y se molió en mortero de ágata.
- Se pesaron 200 mg de muestra en un vaso de precipitados.
- Se añadieron 35 mL de H_2O desionizada y para disgregar la muestra perfectamente se puso durante 5 minutos en ultrasonidos y posteriormente en agitador magnético.
- Una vez bien disgregada la muestra, la suspensión se diluyó en un matraz aforado hasta los 50 mL y se transfirió nuevamente a un vaso de precipitados de 100 mL.
- La suspensión se puso en un agitador magnético, añadiendo 10 mL de solución de complejo de cobre. A partir del momento en que se añade dicha solución, se mantuvo en agitación durante 3 minutos.
- Transcurridos los 3 minutos se extrajo el sobrenadante mediante una jeringuilla y se filtró a través de un filtro de jeringuilla de $0,45\ \mu\text{m}$. Si no es posible realizar el filtrado, la suspensión se pone en centrífuga durante 3 minutos a 15500 rpm.
- Por otro lado, se preparó una disolución con 50 mL de H_2O desionizada y 10 mL de solución de complejo de cobre. Esta disolución se utilizó de blanco en las medidas.
- Se puso una frecuencia de radiación de 620 nm en el espectrofotómetro para determinar la absorbancia de las disoluciones.
- Una de las cubetas de cristal del espectrofotómetro se rellenó con la disolución del blanco y se realizó la medición (E_b). La solución a medir se puso en otra cubeta del espectrofotómetro y se realizó la medida (E_m). Este paso se repitió para cada muestra, midiendo primero el blanco y luego el sobrenadante de cada muestra.
- La determinación de la CIC (mmol/100g) se calculó con referencia al peso de arcilla seca según la siguiente fórmula:

$$\text{CIC} = (E_b - E_m) \times 100 / E_b \quad [7]$$

El equipo de medida utilizado fue un espectrofotómetro modelo "DR/2000" de la marca Hach (Figura 17).



Figura 17.- Espectrofotómetro empleado para determinar la capacidad de intercambio catiónico.

4.5.3 Cationes Intercambiables

Como ya se ha mencionado, los cationes intercambiables (CI) son aquellos que están presentes en la interlámina de determinadas arcillas y tienen la capacidad de ser intercambiados por otros. No sólo es importante conocer el valor de la CIC, sino que también es necesario saber cuáles son los cationes presentes en la interlámina, puesto que influyen directamente en características como la capacidad de hinchamiento.

Al igual que para las sales solubles, la determinación de los cationes intercambiables se ha realizado mediante dos métodos. Ambos se basan en la sustitución de éstos por un catión índice presente en una solución acuosa que se aplica al material a determinar. Las soluciones utilizadas habitualmente para realizar los desplazamientos de los cationes del suelo son acetato amónico 1 N, cloruro amónico 1 N, nitrato amónico 1 N y nitrato de cesio 0,5 N, aunque es preferible no utilizar soluciones cloruradas ya que pueden formarse complejos (Sposito et al. 1983). El pH de las disoluciones desplazantes es normalmente 7,0 pudiendo utilizarse un pH 8,2 para evitar la disolución de carbonatos y sulfatos.

4.5.3.1 PROCEDIMIENTO CI1:

La disolución utilizada en estos análisis fue el nitrato de cesio 0,5 N (pH medido 7,1) (Shawhney 1970). El Cs^+ de la disolución reemplaza a los cationes de la interlámina, pasando éstos a la disolución acuosa.

- La muestra se secó en estufa a 110°C y se molió en mortero de ágata.
- Se pesaron 5 g de muestra en un bote de centrífuga y se le añadieron 40 mL de nitrato de cesio 0,5 N (Cs NO_3) (relación S:L=1:8).
- Los botes se colocaron en un agitador rotativo durante 24 horas.
- Tras el agitado, los botes se pusieron en la centrífuga durante 20 minutos a 15500 rpm.
- Se recogió el líquido sobrenadante mediante una jeringuilla y se pasó a través de un filtro de 0,45 μm .
- El líquido filtrado se guardó en botes de plástico en la nevera hasta su análisis.

El equipo empleado para los análisis es el mismo cromatógrafo con el que se realizó la determinación de las sales solubles según el procedimiento SS1 (Figura 16). Al igual que en la determinación de éstas, la alcalinidad se calculó mediante el balance entre el contenido total de cationes y de aniones.

4.5.3.2 PROCEDIMIENTO CI2:

En estos análisis se empleó nitrato de cesio 0,5 N, ajustando su pH a 8,2 con el fin de evitar la disolución de carbonatos.

- La muestra se molió en mortero de ágata sin secar en estufa. Se determinó la humedad de la misma ya que es necesaria para calcular el peso seco de la muestra y volumen de agua empleado.
- Se pesaron 2,5 g de muestra en un bote de centrífuga y se añadieron 40 mL de nitrato de cesio 0,5 N (Cs NO_3) (relación S:L=1:16).
- Los botes de centrífuga se colocaron en un agitador rotativo durante 24 horas.
- Tras el agitado, los botes se centrifugaron durante 30 minutos a 15500 rpm.
- Se recogió el líquido sobrenadante en botes de plástico, pasándolo a través de papel de filtro para evitar la entrada de partículas sólidas.

- Las muestras se conservaron en nevera a 4°C hasta el momento de su análisis químico, en el cual se determinaron el pH, los aniones y cationes solubles.

Mediante un ICP de masas (Jobin Yvon JY48-JY38) se analizaron las concentraciones de Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, y Zn. Por espectrofotometría de llama (Perkin Elmer 2280) las de Na y K.

5 Resultados

5.1 ENSAYO 1500 DÍAS

5.1.1 Propiedades físicas

La Tabla A I recoge los valores de humedad y densidad seca obtenidos al final del ensayo para las 10 secciones de la columna TBT1500. Los resultados de humedad expuestos en la Figura 18 son los valores medios de dos medidas, mientras que para la densidad seca se llevó a cabo una única determinación para cada sección. El promedio de las humedades medidas en todas las secciones es de 23,5%, que concuerda bien con la variación de peso de la columna de bentonita al finalizar el ensayo, que nos indica una humedad final de la columna del 23,0%. Todas las secciones de la columna, excepto las dos más próximas al calentador, presentan un incremento de humedad respecto al valor inicial (16,9%).

En el caso de la densidad seca la tendencia se invierte, el promedio disminuye respecto al valor inicial y todas las secciones, salvo las dos contiguas al calentador, presentan una reducción de su valor inicial, lo que es debido, como se explicó en la sección 3.3, a la deformación de la celda de Teflón causada por la presión de hinchamiento desarrollada por la bentonita al saturarse. De acuerdo a las medidas finales de dimensiones de la columna, su densidad seca final media sería de 1,56 g/cm³, mientras que el promedio de las densidades determinadas en las secciones es 1,59 g/cm³, en cualquier caso significativamente menor que el valor inicial de los bloques de bentonita (1,69 g/cm³).

La determinación del peso específico, realizada según el método anteriormente explicado, se llevó a cabo en cada una de las 10 secciones de la columna del ensayo TBT1500. Los valores medios para tres determinaciones de cada sección se muestran en la Tabla A I. El valor promediado final para la columna es mayor que el valor de partida, y en todas las secciones se observa un aumento del valor del peso específico respecto al inicial, salvo en las dos contiguas al calentador (Figura 19).

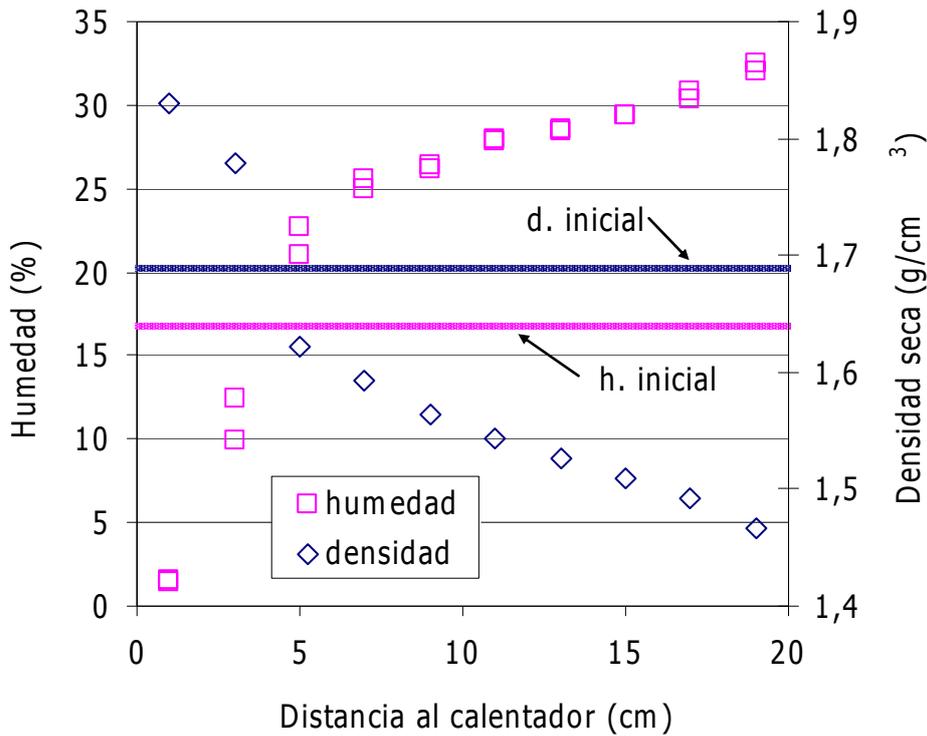


Figura 18.- Valores de humedad y densidad seca en las secciones de la columna TBT1500 al final del ensayo.

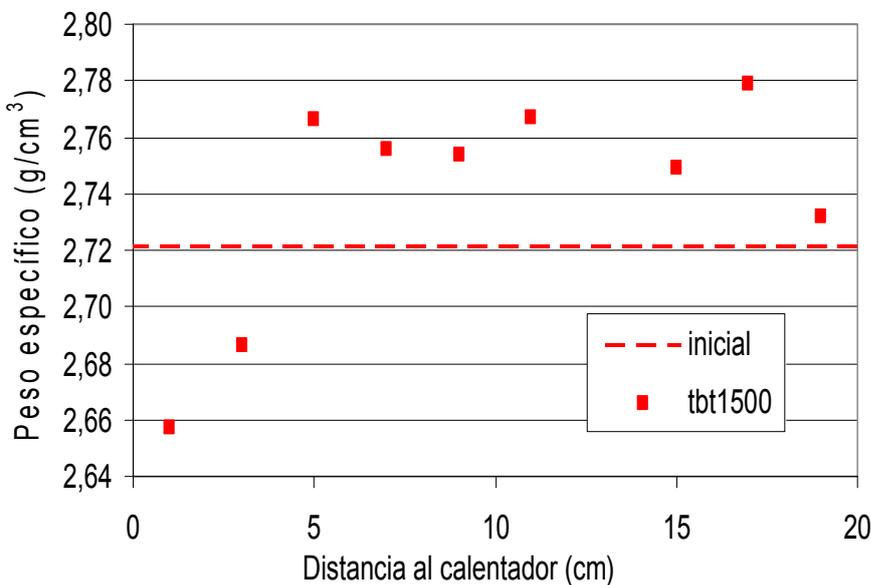


Figura 19.- Resultados para el peso específico en las distintas secciones de la columna TBT1500 y en la muestra de partida.

5.1.2 Porosimetría por intrusión de mercurio

Las 10 secciones de la columna TBT1500 se analizaron mediante porosimetría por inyección de mercurio y los porcentajes de porosidad intruidos se reproducen en la Figura 20. Para calcular este porcentaje hay que tener en cuenta tanto la densidad seca de la muestra como su peso específico, además del índice de poros aparente, e^* , determinado según la Ecuación 3. La figura

muestra el resultado obtenido al considerar un peso específico diferente para cada muestra (Figura 19), y el obtenido si se considera el mismo valor para todas las muestras (el de referencia, $2,72 \text{ g/cm}^3$). En el primer caso (izquierda), el porcentaje de porosidad intruida aumenta en la proximidad del calentador.

Por otro lado, la distribución de los tamaños de poro para cada sección de la columna se representa en la Figura 21. Dicha representación está referenciada porcentualmente al tamaño de poro que más volumen de mercurio intruido presenta para cada sección. En la figura se observan dos familias de poros, la que presenta un volumen de poro intruido mayor se corresponde con la región de los mesoporos, presentando un máximo en torno a los $0,019 \mu\text{m}$ de diámetro de poro. La otra familia se localiza en la región de los macroporos y presenta mayores variaciones en sus tamaños máximos dependiendo de la sección. Se encuentran tamaños entre $3 \mu\text{m}$ para las secciones más próximas al calentador y $25 \mu\text{m}$ para las más cercanas a la zona de hidratación. El porcentaje de macroporos también aumenta hacia la zona de hidratación, lo que sugiere que la microestructura de la bentonita hidratada es más abierta.

El porcentaje de mercurio retenido en los poros tras el proceso de extrusión se representa en la Figura 22. Los mayores valores de retención se dan en la zona próxima a la hidratación y se reducen hacia la zona del calentador.

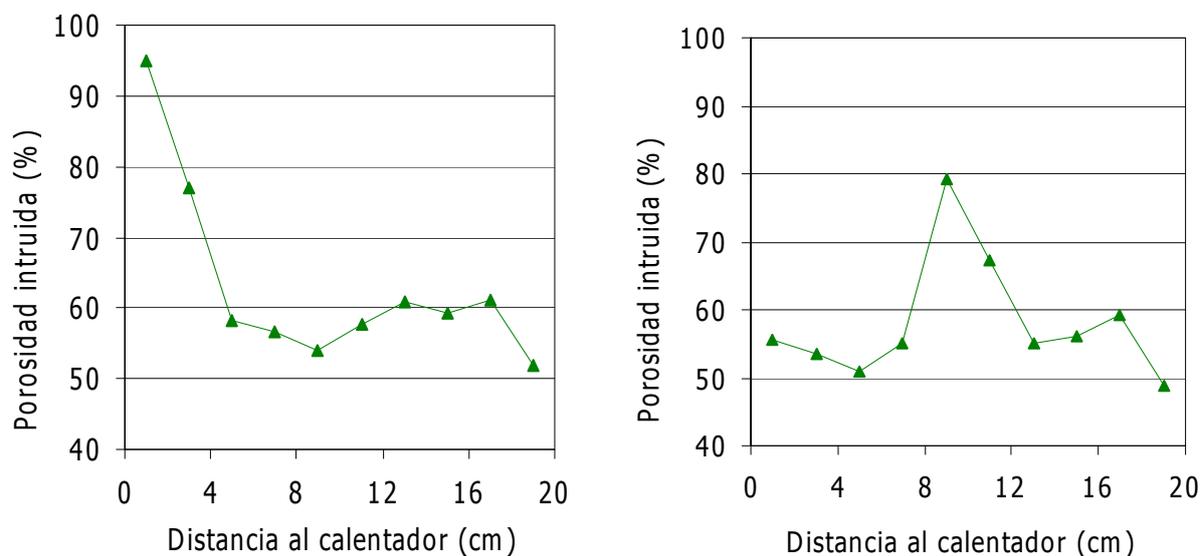


Figura 20.- Porcentaje de porosidad intruida en el porosímetro considerando el peso específico final diferente para cada muestra (izquierda) o el peso específico inicial, igual para todas las muestras (derecha). Columna TBT1500.

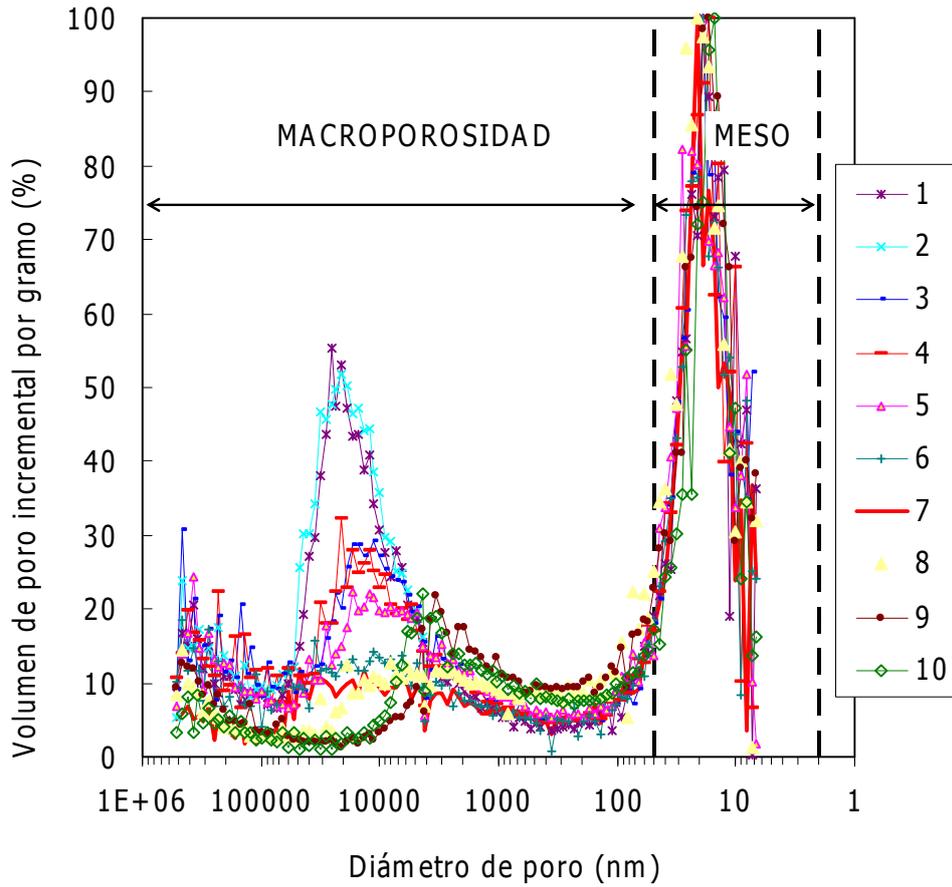


Figura 21.- Distribución de los tamaños de poros en las secciones de la columna TBT1500 (sección 1 en el contacto con la superficie de hidratación, sección 10 en contacto con el calentador).

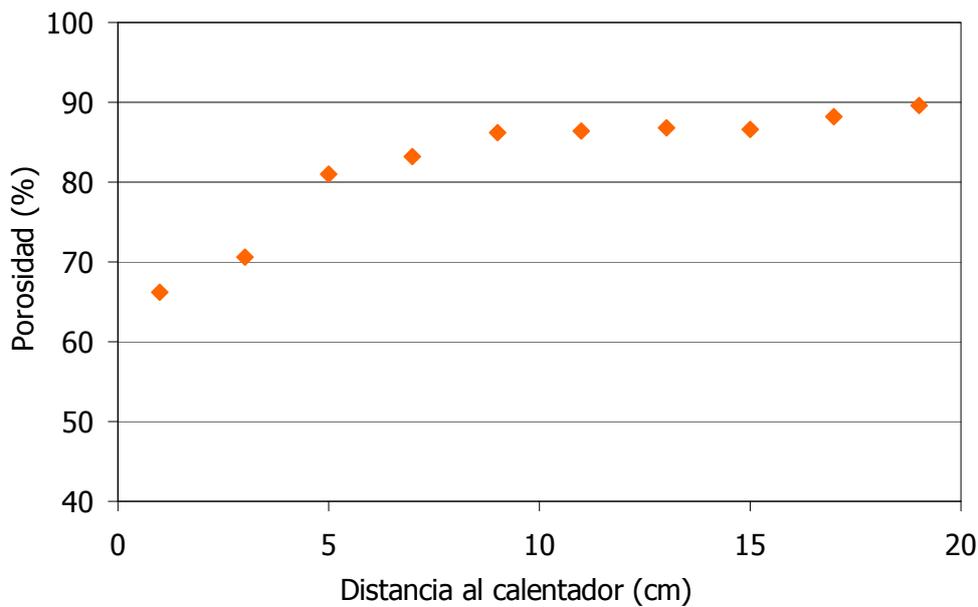


Figura 22.- Porcentaje de mercurio retenido en los poros tras el proceso de extrusión en las diferentes secciones de la columna TBT1500.

5.1.3 Superficie específica

Se realizaron estos análisis sobre muestra en polvo de las 10 secciones de la columna y de la zona en contacto directo con el calentador, donde se observó al desmontar la celda una alteración del material, que presentaba una coloración negra (muestra 11, Figura 12). En casi todos los casos la medida se realizó por duplicado. También se realizó la determinación para la bentonita MX-80 de partida. En todas las muestras analizadas por duplicado se consiguió una buena repetitividad de las medidas. Por otro lado, en las secciones 1, 5 y 10, se realizó un análisis de superficie específica en muestras liofilizadas. En la Tabla A I se recogen los resultados obtenidos. Según los resultados de las muestras en polvo (Figura 23), se observa que el tratamiento termo-hidráulico produce un incremento de la superficie específica promedio respecto al valor inicial, observándose únicamente valores más bajos a los iniciales en las dos secciones más próximas al calentador y en el contacto con el mismo. Por otro lado, los valores medidos en las muestras liofilizadas son del orden de los que se obtienen en las muestras en polvo, aunque ligeramente más bajos que éstos.

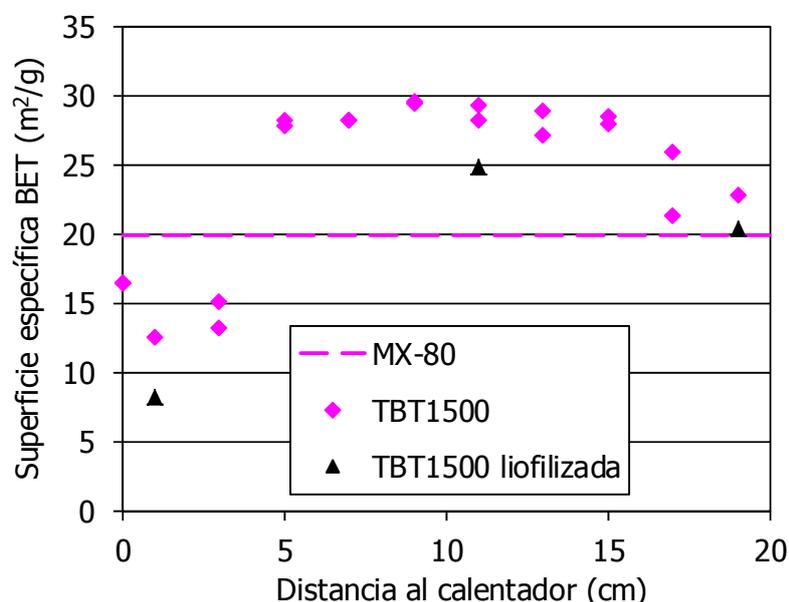


Figura 23.- Valores de superficie específica en la columna TBT1500 y en la muestra de partida.

5.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

5.1.4.1 SOBRE MUESTRA EXTRAÍDA SIN TRATAMIENTO POSTERIOR

Como se ha explicado anteriormente, las secciones de la columna de bentonita TBT1500 se analizaron inmediatamente después de desmontar el dispositivo termohidráulico, sin realizar ningún tratamiento sobre ellas salvo cortarlas. Las 10 secciones de la columna fueron sometidas a medición por difracción de rayos X sobre una superficie suficientemente plana y posteriormente a dicha medida se determinó nuevamente su humedad para comprobar si existían variaciones importantes en ésta durante el transcurso de la medida. En promedio se produjo una disminución de humedad de las muestras debido a su exposición al ambiente durante su medida y manipulación de un 3%, excepto en los extremos de la columna, donde los cambios fueron mayores, ya que se encontraban más alejadas del equilibrio con la atmósfera del laboratorio. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 24 y aparecen recogidos en la Tabla A I. En la mayor parte de la columna los espaciados indican la existencia de una doble capa de agua en la interlámina, con una tendencia a aumentar hacia la superficie de

hidratación, es decir, hacia las zonas más húmedas, donde el espaciado tiene un valor intermedio entre el correspondiente a la doble y triple capa de agua. La muestra en contacto con el calentador tiene el espaciado correspondiente a una interlámina colapsada.

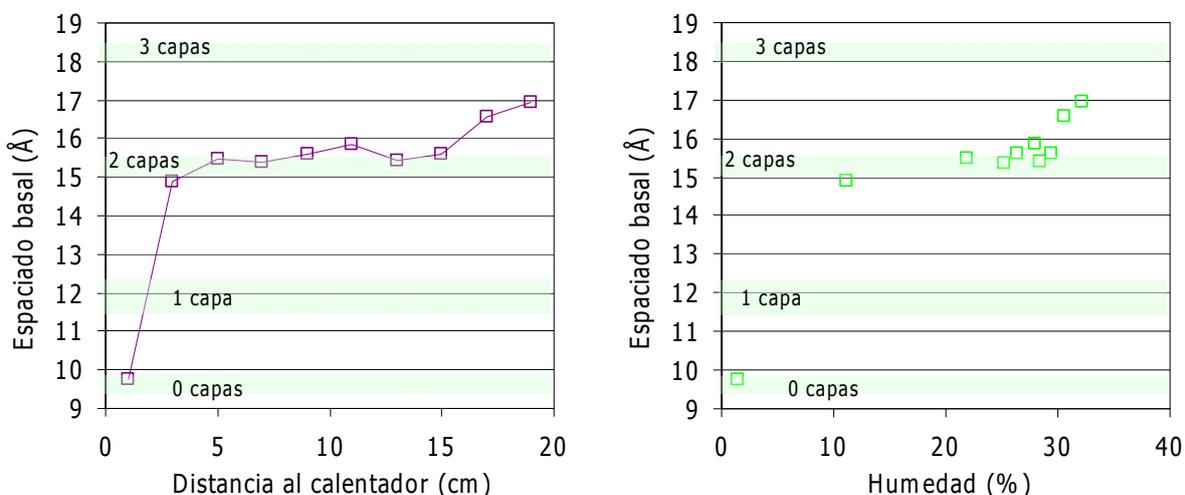


Figura 24.- Valores del espaciado basal en muestra no tratada a lo largo de la columna TBT1500.

A partir de la difracción de rayos X en muestra inalterada se ha calculado el tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer y el número de unidades TOT apiladas, obteniéndose los valores representados en la Figura 25, en la que se observa una clara disminución del tamaño de cristalito en las dos muestras más próximas al calentador. Sin embargo, no se ha observado ninguna tendencia en el número de láminas apiladas en relación a la posición de la muestra.

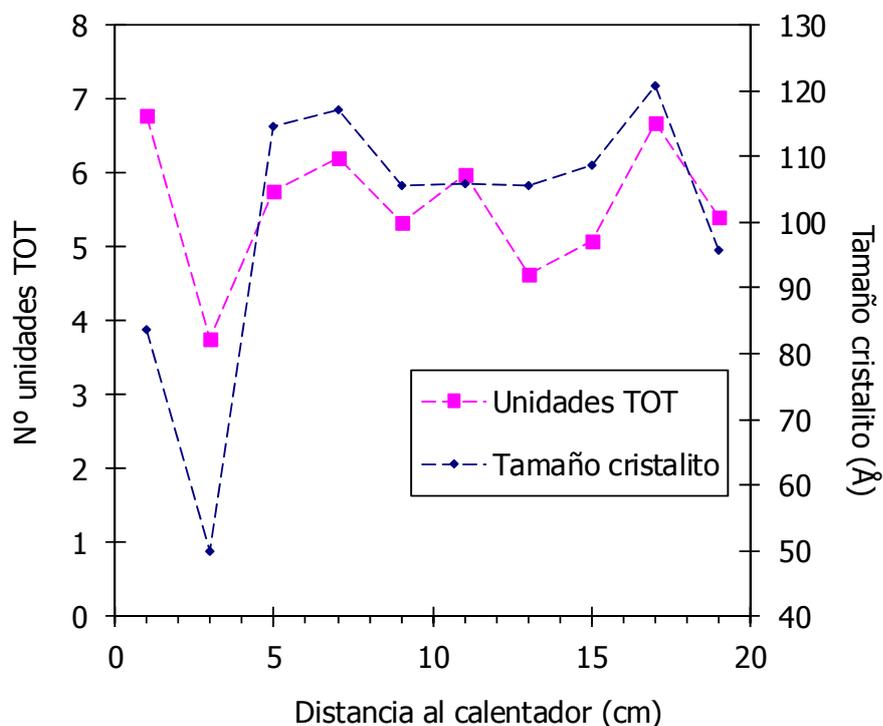


Figura 25.- Tamaño de cristalito y número de unidades TOT apiladas calculados para la muestra inalterada a lo largo de la columna TBT1500.

5.1.4.2 MUESTRA EN POLVO

El análisis de muestras en polvo se realizó sobre las 10 secciones de la columna y sobre la bentonita MX-80 de partida. Estos análisis nos permiten obtener una caracterización cualitativa y semicuantitativa de las fases minerales presentes en las muestras (Tabla A III). El tratamiento termohidráulico afecta a las proporciones de las distintas fases minerales presentes en la bentonita, sin embargo, las variaciones causadas no parecen ser de gran importancia. En el caso de la esmectita, por ejemplo, se aprecia que dicha variación está condicionada por la posición en la columna respecto a la hidratación y a la fuente de calor.

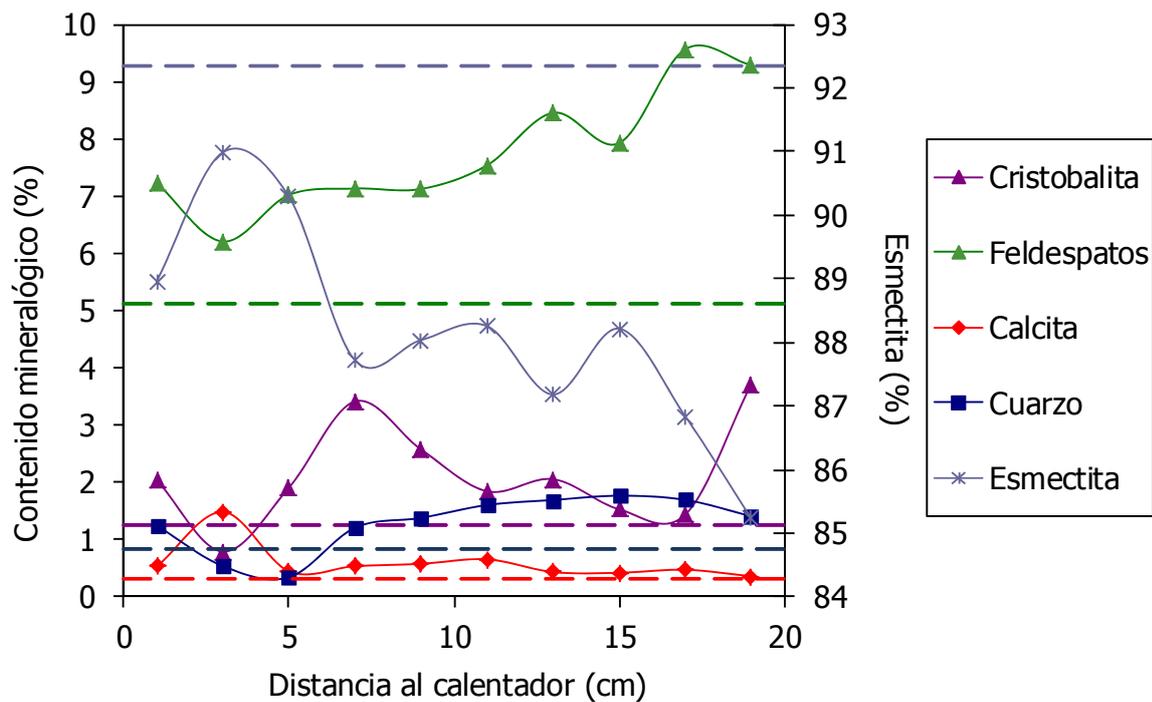


Figura 26.- Contenido mineralógico en las distintas secciones de la columna TBT1500. Las líneas horizontales representan el valor de cada fase mineral en la muestra de partida.

5.1.4.3 AGREGADOS ORIENTADOS

Los agregados orientados, realizados a partir de muestra de las 10 secciones de la columna y de la muestra de partida para un tamaño de partícula menor de $2 \mu\text{m}$ y el comprendido entre 2 y $20 \mu\text{m}$, fueron analizados mediante difracción de rayos X, tanto para la muestra secada al aire como para la tratada con etilén-glicol.

El promedio del espaciado basal para ambos tamaños de partícula fue de $12,20 \pm 0,31 \text{ \AA}$, ligeramente superior a la media que presenta la muestra de partida para ambas fracciones ($12,08 \text{ \AA}$). En la Figura 27 se representan los valores obtenidos, observándose un mayor espaciado basal en la fracción de mayor tamaño, así como un incremento del espaciado para ambas fracciones en las secciones localizadas entre los 3 y 5 cm de distancia al calentador. El tamaño de cristalito, así como número de unidades TOT apiladas por cristalito se calculó a partir de la ecuación de Scherrer (Brindley, 1980). El promedio final de unidades TOT apiladas es similar al de la muestra de partida en ambas fracciones. Las variaciones observadas respecto al valor inicial no siguen ningún patrón determinado.

En las muestras tratadas con etilén-glicol, el espaciado basal promedio de la columna para ambas fracciones de partícula es de $16,90 \pm 0,20 \text{ \AA}$, siendo el de la muestra de partida de $17,03 \text{ \AA}$. En este caso la tendencia observada es una disminución de los valores del espaciado basal

respecto a la muestra de partida hacia la zona central de la columna (Figura 28). El contenido de illita interestratificada en la esmectita en las distintas secciones de la columna, calculado a partir del método de Reynolds (1980), se muestra también en la Figura, observándose claramente un aumento del porcentaje de illita hacia la zona de hidratación para ambos tamaños de partícula.

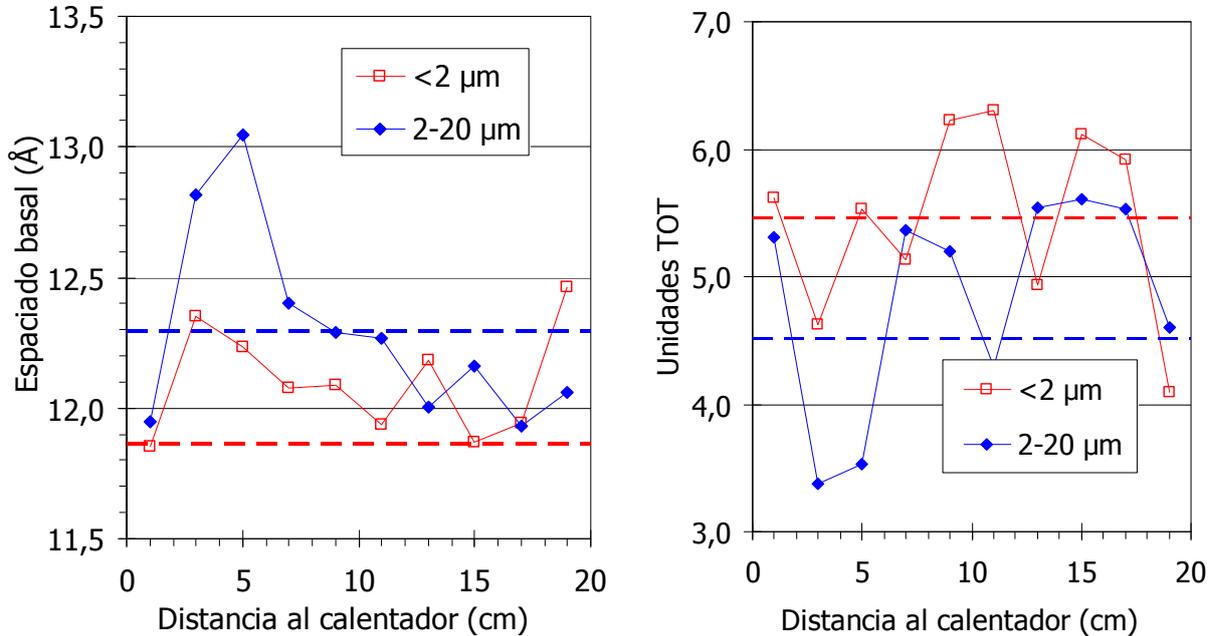


Figura 27.- Resultados obtenidos a lo largo de la columna TBT1500 en agregados orientados para el espaciado basal y número de unidades TOT para los dos tamaños de partícula analizados. En líneas discontinuas valores de la muestra de partida.

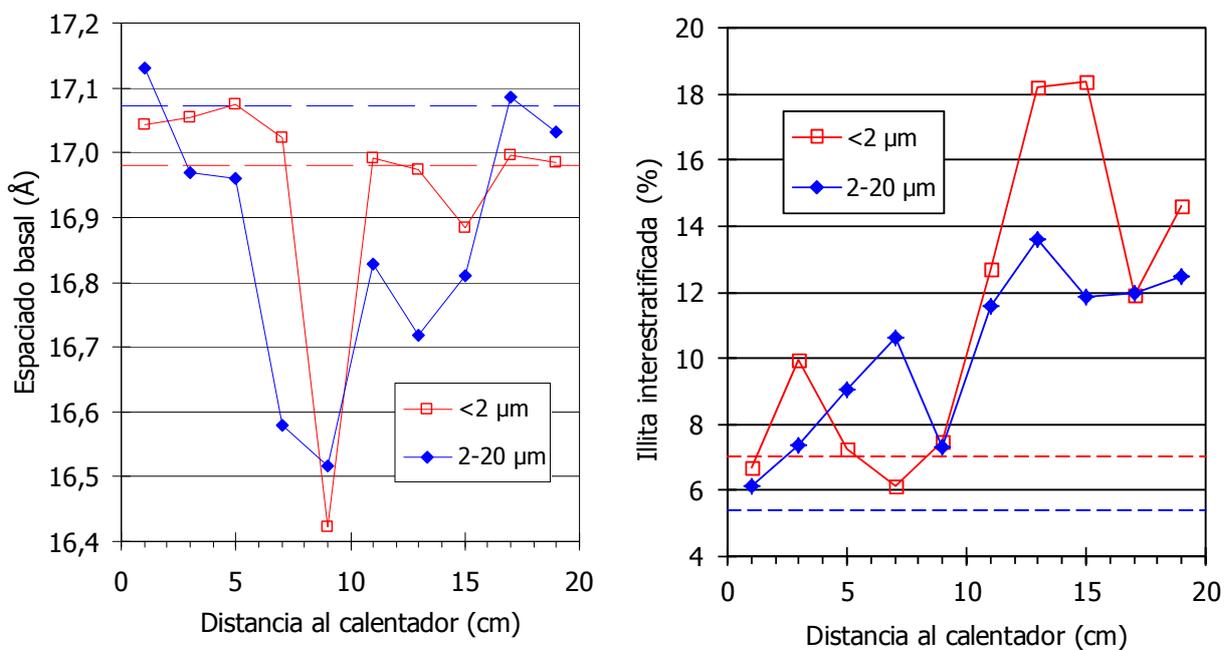


Figura 28.- Resultados obtenidos a lo largo de la columna TBT1500 para el espaciado basal en agregados orientados tratados con etilén-glicol y distribución del porcentaje de illita interestratificada para los dos tamaños de partícula analizados. En líneas discontinuas valores de la muestra de partida.

5.1.5 Análisis químico

Se han analizado químicamente muestras tomadas de la columna de bentonita TBT1500. Para dicha columna se han realizado determinaciones del contenido de sales solubles y cationes intercambiables según dos metodologías distintas, y por otro lado, la determinación de la capacidad de intercambio catiónico. Todas estas medidas han sido realizadas para las 10 secciones de la columna por duplicado en cada una de ellas.

La muestra de partida, la bentonita MX-80, también ha sido analizada según los procedimientos aquí descritos para determinar sales solubles, cationes intercambiables y capacidad de intercambio catiónico. Los análisis para este material de partida se han realizado por duplicado.

Por último, el agua sobrante empleada para la hidratación de la columna TBT1500 se analizó también.

5.1.5.1 SALES SOLUBLES

Procedimiento SS1

Siguiendo este procedimiento, se ha realizado la determinación de las sales solubles en extracto acuoso para las muestras correspondientes a la columna termohidráulica TBT1500.

La Tabla A IV presenta los valores medios obtenidos para dos medidas de cada sección de la columna TBT1500 y el valor promedio final en toda la columna. La sección 1 corresponde a la más próxima a la hidratación en el proceso termohidráulico, siendo el espesor de cada sección de 2 cm. La muestra 11 corresponde a la pátina que se generó en contacto con la placa calefactora. En la Tabla 4 se recogen los valores promedio finales para las especies iónicas en el extracto acuoso de las 11 submuestras del ensayo TBT1500. Asimismo se recogen los valores de los cationes y aniones presentes en el extracto acuoso extraído de la bentonita de partida MX-80. Estos valores son el promedio obtenido del análisis de dos muestras.

Tabla 4.- Concentraciones de los iones en el extracto acuoso de la muestra de partida y promedios finales en la columna TBT1500 (meq/100g). Procedimiento SS1.

Muestra	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Alc.	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	pH
MX-80	6,54	0,17	0,11	5,77	12,13	0,14	0,29	0,08	8,0
TBT1500	11,14	0,26	0,04	4,83	15,58	0,16	0,58	0,19	

El valor promedio final determinado para la mayoría de las especies iónicas en el extracto acuoso aumenta respecto a los valores de partida, salvo el nitrato y la alcalinidad que disminuyen respecto al inicial y el potasio que mantiene un valor similar. Tanto el sodio, como el calcio y el sulfato, aumentan respecto a los valores de partida, incluso el cloruro, que se considera un anión conservativo. También se observa un incremento de las concentraciones hacia las zonas más calientes de la columna, en especial en la sección 8, que dista 5 cm del calentador, es donde mayor concentración iónica hay (Figura 29), mientras que en las secciones próximas a la hidratación los valores son más bajos que los de la muestra de partida. El incremento final de los aniones y cationes respecto a la muestra de partida es de un 24,9 %.

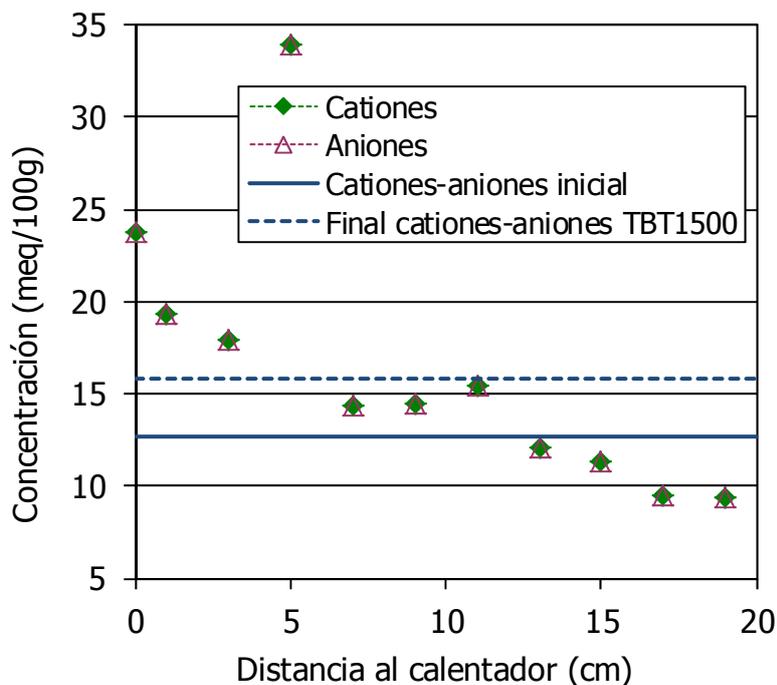


Figura 29.- Distribución de los aniones y cationes a lo largo de la columna TBT1500, valor de partida y promedio final. Procedimiento SS1.

En estos extractos acuosos se determinó también la conductividad eléctrica, que refleja la salinidad que presentan los mismos. El valor medio final de la conductividad es ligeramente superior al inicial (un 4% aproximadamente). Mientras que en la zona de hidratación el valor de la conductividad disminuye respecto al de la muestra de partida, a lo largo de la columna presenta un incremento con un máximo en la sección localizada a 5 cm del calentador (Figura 30). Esta distribución coincide con la observada en aniones y cationes.

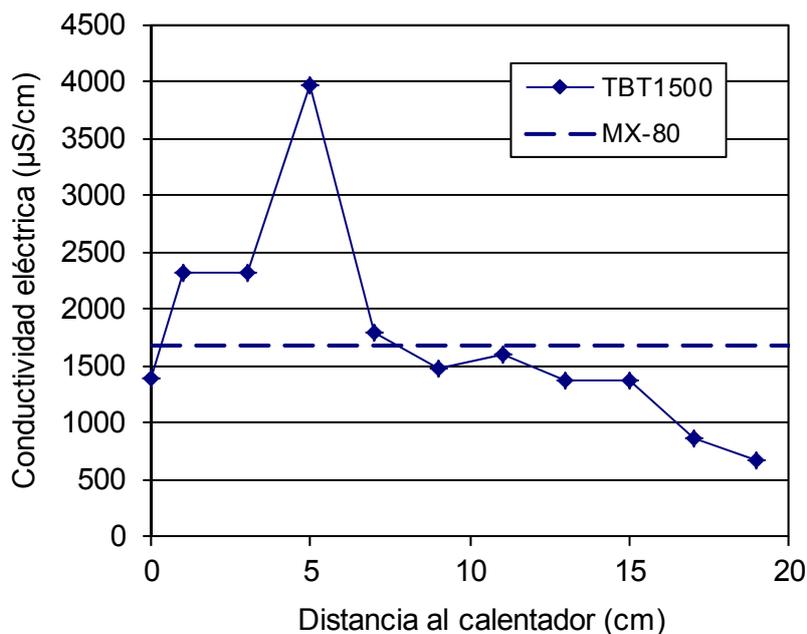


Figura 30.- Distribución de los valores de conductividad eléctrica del extracto acuoso a lo largo de la columna TBT1500 y en la muestra de partida.

Procedimiento SS2

La determinación de las sales solubles a partir del extracto acuoso según el método SS2 se realizó sobre cada una de las 10 secciones de la columna TBT1500. Así mismo, se determinó también el contenido en sales solubles de la muestra de partida (MX-80) empleada para los ensayos. Las determinaciones se realizaron sobre dos muestras de cada sección de la columna y de la muestra de partida.

La composición del extracto acuoso para cada sección de la columna TBT1500 se presenta en la Tabla A V. Otros elementos traza detectados en los análisis fueron B, Ba, Mo, Ti, Sr y Zn. En la Tabla 5 se muestran los valores medios determinados para la composición del extracto acuoso en la muestra MX-80 de partida siguiendo este método. Además de la composición citada en la tabla, se detectan también trazas de B, Mo y Sr. Los promedios de todas las secciones de la columna TBT1500 también se presentan en la tabla, observándose que dicho valor promedio aumenta respecto al valor de partida significativamente para el Mg^{2+} , Al^{3+} y Fe^{2+} , y también para el Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} y Cl^- .

Tabla 5.- Concentraciones de los iones en el extracto acuoso de la muestra de partida y promedios finales de la columna TBT1500 (meq/100g). Procedimiento SS2.

Muestra	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Alc.	SiO_2	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Fe^{2+}	pH
MX-80	8,15	0,21	0,14	7,11	0,29	15,09	0,20	0,15	0,05	0,14	0,016	7,9
TBT1500	12,57	0,42	0,11	5,74	1,32	18,38	0,29	0,54	1,85	12,94	1,29	

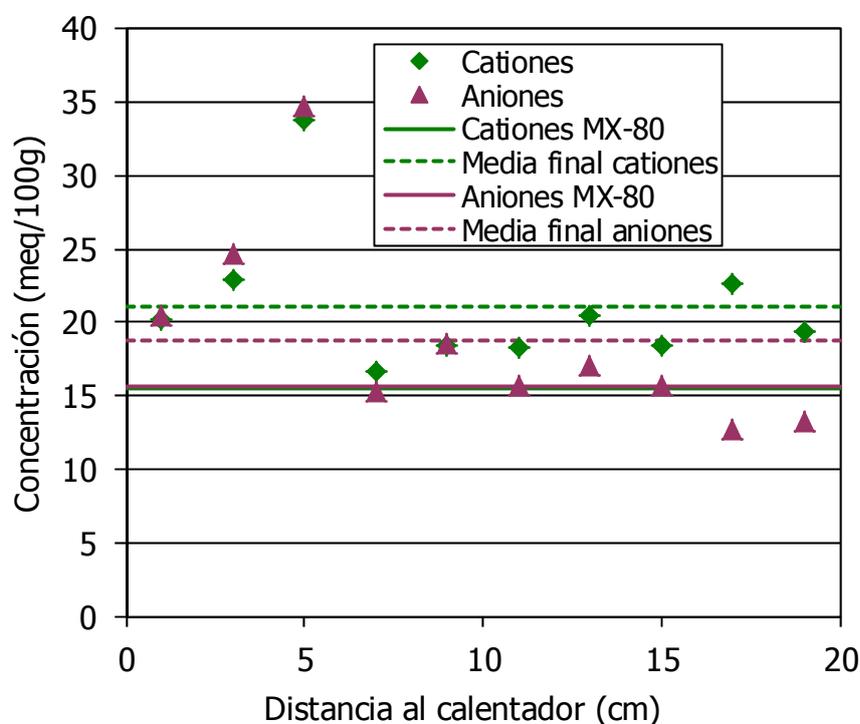


Figura 31.- Distribución de los aniones y cationes a lo largo de la columna TBT1500, promedio final y valor de partida (MX-80). Procedimiento SS2.

5.1.5.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

La capacidad de intercambio catiónico se determinó en las 10 secciones de la columna TBT1500. En la Tabla 6 se muestran los valores medios obtenidos a partir del análisis de dos muestras. Se observa una ligera disminución en cada una de las secciones de la columna respecto a la muestra de partida, y por tanto el valor promedio de la columna se reduce en torno a un 5%. Esta pérdida de capacidad de intercambio catiónico es mayor en los 5 cm más próximos al calentador, llegando a decrecer un 10 % respecto al valor inicial en la sección contigua a la placa calefactora (Figura 32).

Tabla 6.- Valor de la capacidad de intercambio catiónico de la muestra de partida, de las secciones de columna TBT1500 y valor promedio de la mismas (mmol/100g).

Muestra	MX-80	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Promedio
CIC	77,2	74,0	75,4	74,5	75,7	75,9	73,9	75,1	71,5	70,5	69,1	73,0

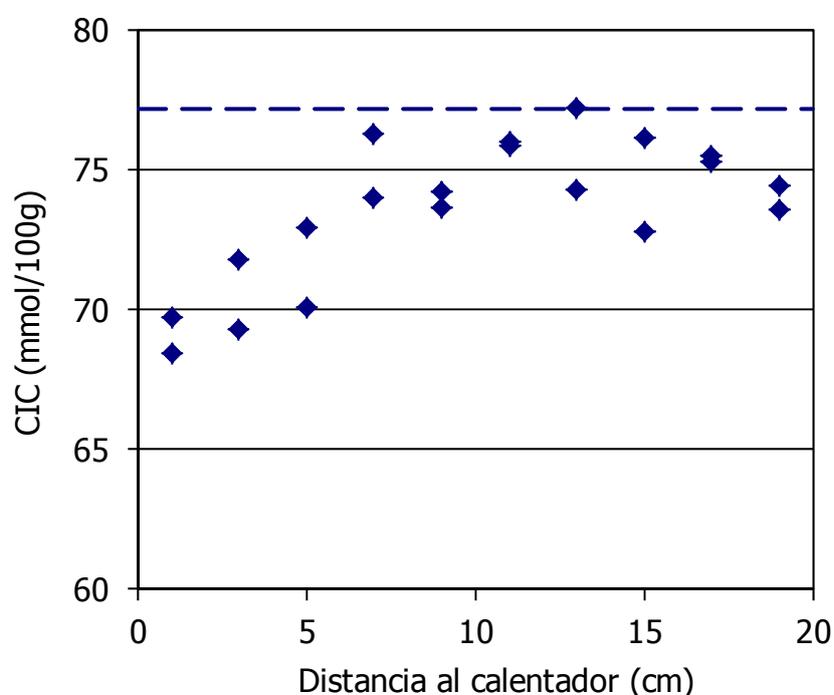


Figura 32.- Distribución de los valores de capacidad de intercambio catiónico a lo largo de la columna TBT1500 y de la bentonita MX-80 de partida (línea discontinua).

5.1.5.3 CATIONES INTERCAMBIABLES

Procedimiento CI1

Se determinó el contenido de cationes intercambiables para las muestras correspondientes a la columna TBT1500 según el procedimiento CI1 por duplicado sobre las 10 secciones de la columna, y los promedios de ambas medidas se muestran en la Tabla A VII. En la Tabla 7 se muestran los valores medios determinados en la muestra MX-80 de partida siguiendo este método y el valor promedio de la columna al finalizar el ensayo termohidráulico, que muestra una ligera disminución respecto a la muestra de partida del contenido en K^+ y Mg^{2+} y una reducción más importante del Na^+ , que siendo el catión mayoritario, se reduce en un 16 % aproximadamente. Por otro lado, la concentración del Ca^{2+} aumenta respecto al valor inicial. El

sumatorio de los cationes intercambiables de la columna nos da una pérdida respecto a la muestra inicial en torno al 8 % de las posiciones intercambiables. La mayor reducción de estos valores se observa en la sección contigua al calentador (Figura 33).

Tabla 7.- Concentración de cationes intercambiables en la bentonita MX-80 y promedios finales en la columna TBT1500 (meq/100g). Procedimiento CI1.

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ CI
MX-80	48,3	1,5	27,3	9,0	86,1
TBT1500	40,6	1,1	29,2	8,4	79,3

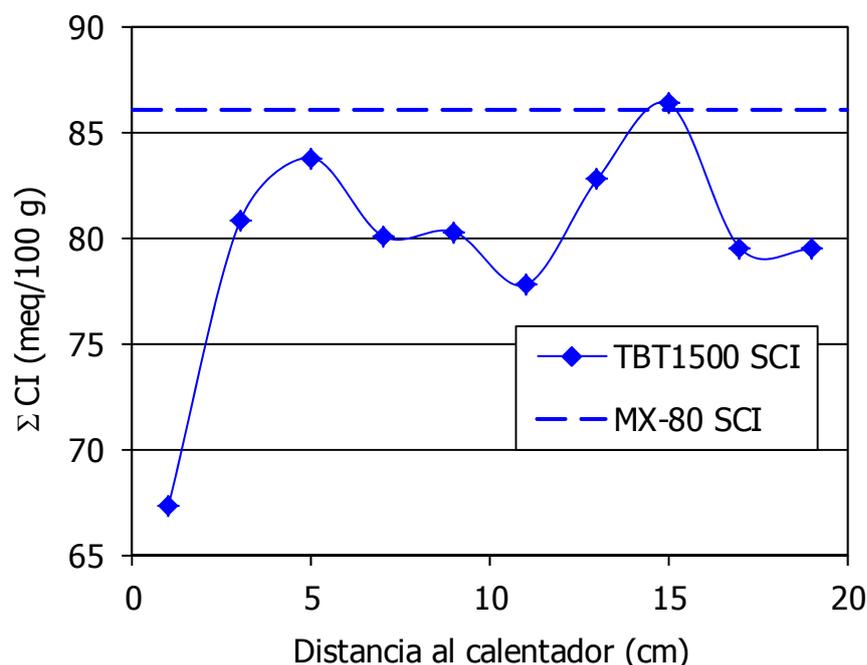


Figura 33.- Distribución a lo largo de la columna TBT1500 de la suma de los cationes intercambiables (ΣCI) y valor de éstos en la muestra de partida. Procedimiento CI1.

Procedimiento CI2

La determinación de los cationes intercambiables según este método se realizó sobre las 10 secciones de la columna TBT1500. En la Tabla A VII se muestran los valores medios de las dos muestras analizadas de cada sección. También se realizó esta determinación para la bentonita MX-80, material de partida. Los valores medios de dos medidas realizadas sobre ésta última se muestran en la Tabla 8, en la que también se muestran los valores promedios de todas las secciones analizadas en la columna TBT1500.

Tabla 8.- Concentración de cationes intercambiables en la bentonita MX-80 y promedios finales en la columna TBT1500 (meq/100g). Procedimiento CI2.

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Σ CI
MX-80	46,9	2,8	33,5	8,4	0,7	92,3
TBT1500	46,4	3,1	40,8	7,9	0,7	98,9

Salvo el Ca^{2+} , que presenta un aumento considerable respecto a la muestra de partida, los valores promedio de los demás cationes tras finalizar el ensayo son similares a los iniciales, si bien presentan una redistribución a lo largo de la columna. La suma de los cationes intercambiables (ΣCI) nos muestra un aumento del valor promedio de éstos tras el ensayo termohidráulico respecto a los valores iniciales (7% aproximadamente). Sin embargo, se observa una disminución de las posiciones intercambiables en las zonas más próximas al calentador (Figura 34).

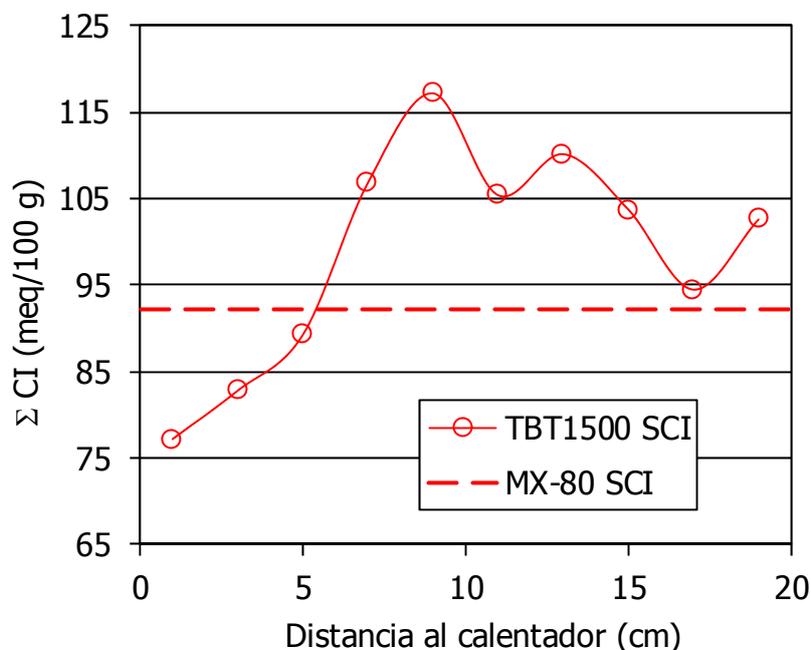


Figura 34.- Distribución a lo largo de la columna TBT1500 de la suma de los cationes intercambiables (ΣCI) y valor de éstos en la muestra de partida. Procedimiento CI2.

5.1.5.4 AGUA DE HIDRATACIÓN

Los resultados de las concentraciones de los diferentes iones presentes en el agua empleada para la hidratación al finalizar el ensayo, así como su pH y conductividad eléctrica se muestran en la Tabla 9. Teniendo en cuenta el volumen de agua que ha entrado en la columna (un máximo de 0,218 L, según se muestra en la Figura 10), estos valores no producirían una variación sensible del contenido iónico de la columna.

Tabla 9.- Composición química del agua de la botella de hidratación tras finalizar el ensayo TBT1500. Concentraciones en mg/L.

SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0,10	0,28	2,37	0,26	0,17	1,00	0,17	7,7	43,2

5.2 ENSAYO 500 DÍAS

En esta sección se presentan resultados obtenidos sobre muestras de la columna TBT500 que habían permanecido almacenadas desde su desmantelamiento en mayo de 2006 hasta su análisis en 2012, es decir, durante más de 5 años. Estas muestras ya habían sido analizadas (Gómez-Espina & Villar 2010a, b), pero algunos análisis se volvieron a repetir siguiendo las

metodologías empleadas en muestras de la columna TBT1500 (en concreto la determinación de las sales solubles según el procedimiento SS2 y de los cationes de cambio según el procedimiento CI2), para permitir una correcta comparación entre ambas columnas. Esos nuevos resultados son los que se presentan a continuación.

5.2.1 Peso específico

Para la columna TBT500 se realizó según la metodología anteriormente explicada el análisis de 7 de las 10 secciones. Los valores medios para tres determinaciones de cada sección se muestran en la Tabla A II. El valor promedio final del peso específico es inferior al de la muestra de partida (2,66 vs. 2,72 g/cm³), si bien, al no haber sido realizada la determinación para todas las secciones de la columna puede que este valor promedio no sea completamente representativo. Todos los resultados obtenidos para las secciones analizadas presentan un valor inferior al de la muestra de partida, por lo que queda de manifiesto que el tratamiento termohidráulico para esta duración del ensayo produce una reducción en los valores del peso específico, efecto que se acentúa hacia la zona del calentador.

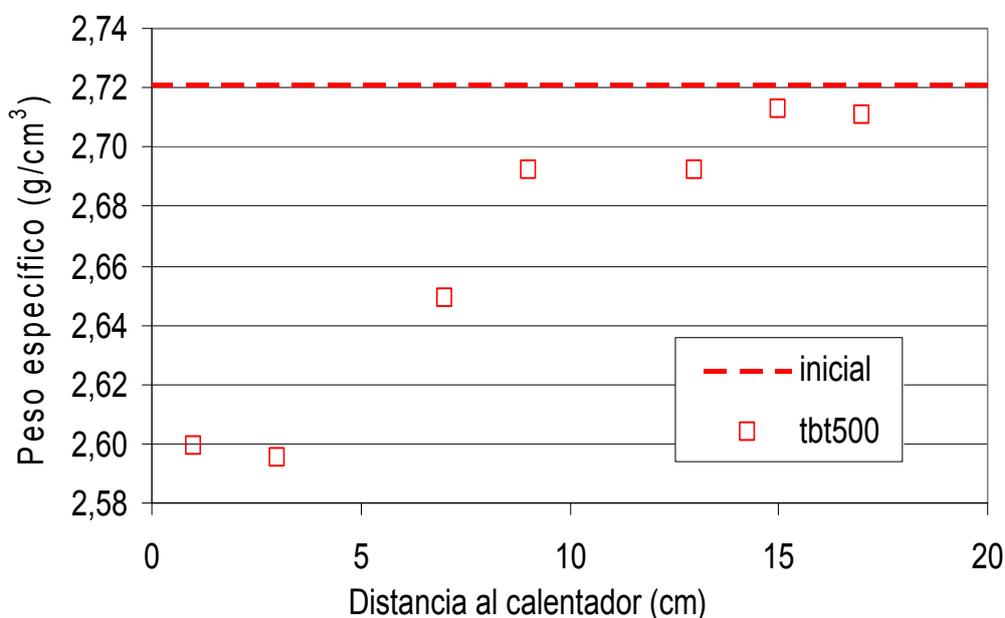


Figura 35.- Valores de peso específico a lo largo de la columna TBT500 y para la muestra de partida.

5.2.2 Análisis químicos

5.2.2.1 SALES SOLUBLES

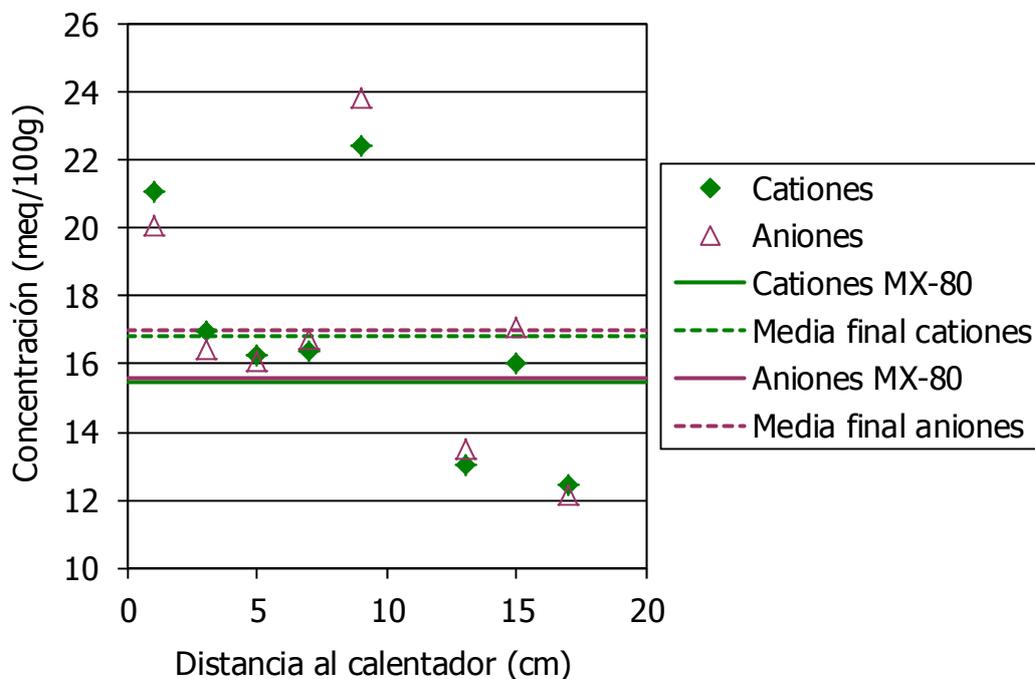
La determinación de las sales solubles a partir del extracto acuoso según el procedimiento SS2 se realizó sobre 8 de las 10 secciones de la columna TBT500. Las determinaciones se realizaron sobre dos muestras de cada sección de la columna y de la muestra de partida.

Los valores obtenidos para la columna TBT500 (Tabla A VI), reflejan unos valores promedio finales similares a los del ensayo de mayor duración, salvo en elementos como Mg, Al y Fe.

Al igual que en la columna TBT1500, el valor promedio final para gran parte de las especies iónicas en el extracto aumenta respecto a los valores de partida (Tabla 10, Figura 36).

Tabla 10.- Concentraciones de los iones en el extracto acuoso de la muestra de partida y promedios finales de la columna TBT500 (meq/100g). Procedimiento SS2.

Muestra	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Alc.	SiO ₂	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	pH
MX-80	8,15	0,21	0,14	7,11	0,29	15,09	0,20	0,15	0,05	0,14	0,016	7,9
TBT500	11,47	0,48	0,14	4,89	1,34	16,15	0,23	0,27	0,17	0,98	0,080	

**Figura 36.- Distribución de los aniones y cationes a lo largo de la columna TBT500, valor de partida y promedio final. Procedimiento SS2.**

5.2.2.2 CATIONES INTERCAMBIABLES

La determinación de los cationes intercambiables según este método se realizó sobre 8 de las 10 secciones de la columna TBT500.

Los valores obtenidos se presentan en la Tabla A VIII y muestran una importante reducción del valor promedio de Na⁺ respecto a la muestra de partida y en menor medida de Mg²⁺, mientras que por otro lado, el Ca²⁺ exhibe un aumento. El valor del K⁺ apenas sufre variación. En conjunto, la suma de los cationes intercambiables presenta un valor tras finalizar el ensayo menor que el de la muestra de partida, se han reducido por tanto las posiciones intercambiables. Este proceso se dio principalmente en las zonas de la columna más próximas al calentador (Figura 37).

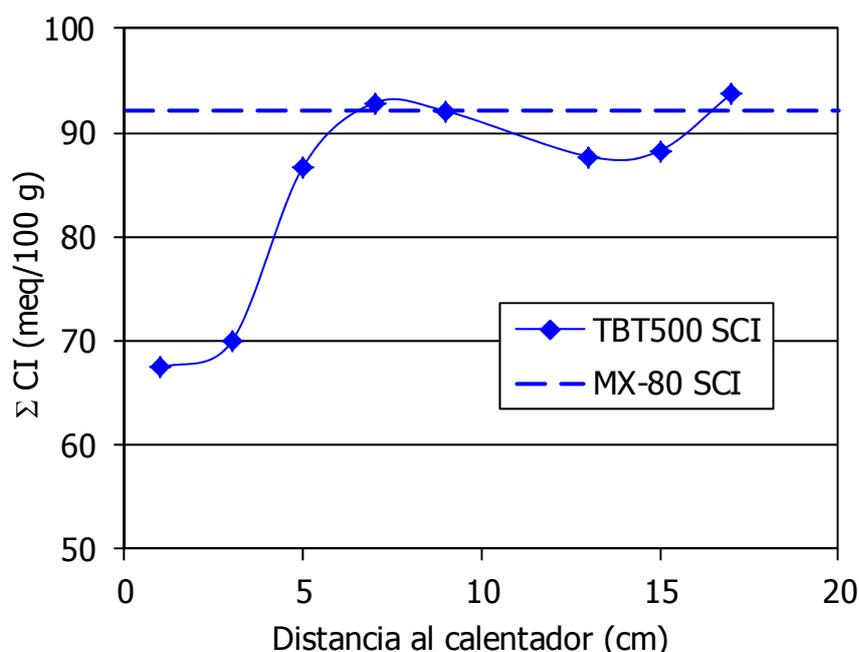


Figura 37.- Distribución a lo largo de la columna TBT500 de la suma de los cationes intercambiables (Σ CI) y valor de éstos en la muestra de partida. Procedimiento CI2.

6 Modelización geoquímica del ensayo TBT1500

La química del agua de poro en la bentonita compactada es una característica de gran importancia en procesos como el intercambio catiónico, la succión osmótica, el hinchamiento, la permeabilidad, etc. Las concentraciones de los iones disueltos en esta agua son el resultado de la interacción de la propia agua y los minerales presentes en la bentonita. Sin embargo, estas concentraciones difícilmente se pueden medir directamente con técnicas analíticas. Entre las técnicas utilizadas para la obtención del agua intersticial está el *squeezing*, que consiste en extraer el agua de la muestra sometiendo ésta a elevadas presiones. Este procedimiento puede provocar la oxidación y disolución de minerales accesorios, desgasificación de CO_2 y fraccionamiento químico, además, la extracción del agua de la interlámina podría producir una dilución del agua de poro (Pearson *et al.* 2003, Fernández *et al.* 2004). Por otro lado, mediante esta técnica no se puede extraer el agua de muestras con un contenido en agua inferior al 20% aproximadamente, si bien esto depende del tipo de muestra y porosidad (Fernández *et al.* 1999, 2001, 2004; Cuevas *et al.* 1997). Otra técnica de aproximación a la composición química del agua de poro es la obtención de un extracto acuoso por adición de agua a las muestras. Las relaciones sólido/líquido que implica este método se alejan mucho de las reales, por lo que en el proceso de lavado se pueden disolver minerales. Además, pueden ocurrir reacciones de intercambio catiónico, alterándose las concentraciones reales (Bradbury & Baeyens, 1998; Fernández *et al.* 2001, 2004).

Por otra parte, diversos trabajos obtienen una aproximación a la composición química del agua de poro mediante modelización a partir la mineralogía presente en la muestra, su densidad seca, la distribución del agua en los poros, etc., asumiendo el equilibrio de los diferentes iones con determinadas fases minerales (Bradbury & Baeyens 1998, 2002, 2003; Fernández *et al.* 2001, 2004; Wanner *et al.* 1992; Muurinen & Lehtikoinen 1999; Pusch *et al.* 1999; Wieland *et al.* 1994; Curti 1993).

En este trabajo se pretende obtener una aproximación de las concentraciones del agua de poro en las distintas secciones del ensayo termo-hidráulico TBT1500 empleando la misma metodología que se usó para el ensayo TBT500 y que se describe en Gómez-Espina & Villar (2010a, b). Los cálculos del agua de poro se realizan a partir de los resultados obtenidos para las sales solubles en el extracto acuoso. Para determinar dicha concentración, en primer lugar es necesario recalcularse las concentraciones de la disolución en el extracto acuoso según la relación real sólido/líquido. Es decir, convertir las concentraciones medidas en función del volumen del agua libre en los poros de la muestra compactada. Esta agua libre es función de la densidad seca a la que está compactada la muestra (ρ_d) y de la humedad que presenta (w).

La densidad seca no sólo influye en el grado de saturación de la muestra, sino también en la distribución de la porosidad y por tanto en el volumen del agua de poro o agua libre. Para calcular el porcentaje de porosidad que alberga al agua de poro se han utilizado datos tomados de Muurinen *et al.* (1987), que relacionan la densidad seca de compactación con la porosidad libre en la bentonita MX-80 (Tabla 11).

Tabla 11.- Valores para la porosidad libre en función de la densidad seca de compactación (Muurinen *et al.* 1987).

Densidad seca (g/cm^3)	Porosidad total	Porosidad "agua libre"
1,2	0,55	0,06
1,5	0,45	0,03
1,8	0,30	0,004
2,1	0,25	0,003

Puesto que las muestras no se hallan saturadas, la porosidad libre no estará completamente ocupada por agua. Para los cálculos que se llevan a cabo, se asume que la relación de porosidad libre respecto a la total es la misma que la relación del agua libre y la total. Por tanto, mediante la humedad de la muestra y el porcentaje de poro libre se calcula el volumen de agua de poro o libre.

Interpolando los datos de la Tabla 11 se obtienen los porcentajes de porosidad libre para cada muestra analizada, a partir de su densidad seca. Con estos valores y los de humedad para cada muestra se determina el volumen de agua libre según la siguiente expresión:

$$w_1(\%) = (w \times n_1) / 100 \quad [8]$$

donde w_1 es el porcentaje de agua presente en la porosidad libre, w es la humedad de la muestra, y n_1 es el porcentaje de la porosidad libre.

Con este porcentaje de agua libre obtenido se recalculan los valores de concentración medidos en el extracto acuoso, para obtener las concentraciones en el agua de poro. Para ello se divide la concentración de cada ión en el extracto acuoso por el porcentaje de agua de poro, multiplicándolo a su vez por 100. El resultado indica unos valores de concentración muy elevados en el agua de poro para los diferentes iones.

Esta disolución teórica estaría por tanto sobresaturada en varias especies iónicas. Para calcular las concentraciones en el agua de poro a partir de esta solución sobresaturada, se emplea el software de modelización geoquímica Phreeqc (Parkhurst & Appelo, 1999), mediante el cual se recalculan las concentraciones de los iones en el agua de poro en función de las constantes de

equilibrio de diversas fases minerales con la disolución obtenida. Para una aproximación más real a las concentraciones existentes durante el ensayo se realizan los cálculos teniendo en cuenta la temperatura a la que se encontraba cada muestra durante el ensayo. La temperatura en cada sección de la columna se aproxima por interpolación de los valores obtenidos en los tres sensores de temperatura de la columna y las temperaturas aplicadas en los extremos de ésta, es decir, 30 y 140°C (Figura 9).

Otro parámetro importante para la modelización es el pH. Dado que las medidas de este parámetro realizadas en los extractos acuosos están condicionadas por la técnica analítica, debido por ejemplo a las variaciones en las relaciones sólido/líquido que implica y a los cambios en las presiones parciales de CO₂ durante la extracción, se ha empleado para todas las secciones el valor de pH 8. Este valor se ha tomado de Bradbury & Baeyens (2009), que indican que debido al alto potencial de tamponamiento de las posiciones anfotéricas en los bordes de los cristalitos de esmectita, los posibles cambios de pH son contrarrestados mediante protonación o deprotonación de dichas posiciones. Este gran potencial tampón se ve favorecido por la baja relación líquido/sólido en la bentonita compactada.

En la Tabla A IX se indican los valores tomados para la temperatura en cada sección, así como el contenido en agua libre, calculado teniendo en cuenta la humedad de la muestra y su densidad según se indicó anteriormente. A la muestra de partida se le asigna una temperatura de 23°C y una humedad del 9,6%, valores en torno a los que se encuentra la muestra en polvo en el laboratorio. Por otro lado, el valor de la densidad seca que se le asigna es de 1,70 g/cm³, ya que es el valor de compactación inicial de la bentonita en el ensayo.

El cálculo de las concentraciones mediante el programa Phreeqc requiere dos pasos. En primer lugar, los datos de la concentración de los iones en la disolución reconcentrada, así como la temperatura de cada sección y el pH, se introducen en el programa y se ejecuta, obteniéndose todas las fases minerales en las cuales la disolución estaría sobresaturada. Conociendo estas fases, en un segundo paso se ejecuta nuevamente el programa, tras indicar que la disolución debe estar en equilibrio con las fases en las cuales está sobresaturada y que se consideran sales solubles, indicando que el equilibrio sólo se da por precipitación de éstas a partir de la concentración inicial. Finalmente obtendremos la concentración del agua de poro y las fases minerales que estarían en equilibrio con dicha agua.

La base de datos utilizada para los cálculos es la "Ilnl" (Parkhurst & Appelo 1999), dado que es la más indicada para disoluciones a altas temperaturas. En el caso del presente trabajo, hasta los 140°C.

En la sección más próxima al calentador, el programa no procesa los datos dada la alta concentración de los iones, especialmente del Cl⁻ y del Na⁺. Para esta sección se procede de forma inversa, introduciendo las fases minerales en equilibrio, acordes con los iones presentes, así como la temperatura y el pH de la misma. Finalmente estos resultados se cotejan con los valores medidos y con el resto de las secciones para confirmar su validez.

Los datos empleados para realizar estos cálculos han sido los de los extractos acuosos obtenidos mediante el procedimiento SS1.

En la Tabla A X se presentan los valores de los cationes y aniones calculados para el agua de poro mediante el código Phreeqc en cada una de las secciones de la columna, así como en la muestra de partida. Las diferencias entre los valores medidos en el extracto acuoso y los calculados para el agua de poro serían debidas a la disolución de sales solubles durante el proceso de obtención del extracto acuoso (Figura 38). Mientras en la zona de hidratación las concentraciones son similares en el extracto acuoso y en el agua de poro calculada, la diferencia entre ambas se ve incrementada a medida que nos acercamos a la zona del

calentador, donde el volumen de agua de poro disminuye, mientras que la cantidad de sales solubles aumenta. Esto indica que en la zona de hidratación las sales solubles están disueltas y a medida que nos acercamos al calentador hay una mayor cantidad de éstas en fase sólida. El incremento global observado en las sales disueltas en el agua de poro respecto al valor de la muestra de partida se debe al aumento en el contenido medio en agua en la columna respecto al valor inicial.

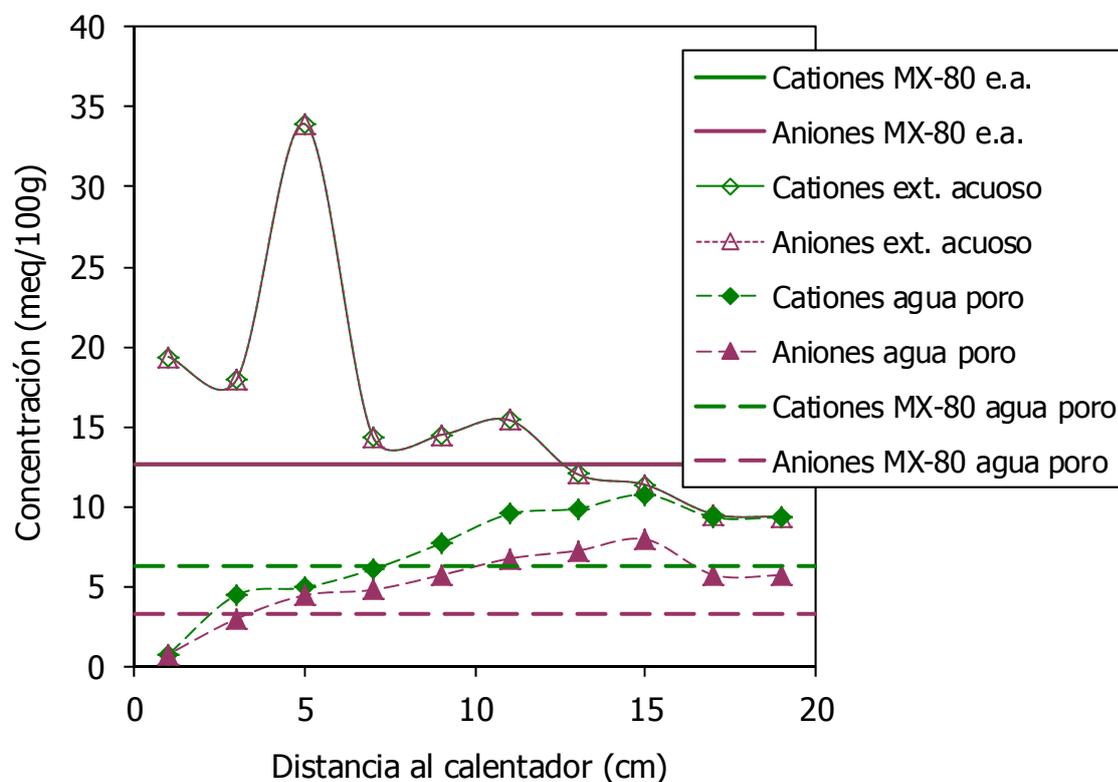


Figura 38.- Distribución de los iones calculados para el agua de poro y en el extracto acuoso a lo largo de la columna TBT1500 y en la muestra de partida (líneas horizontales).

En general, los valores de fuerza iónica que presenta el agua de poro en cada sección de la columna son inferiores al valor de la muestra inicial, salvo en los 3 cm más próximos al calentador (Figura 39). El valor final medio disminuye respecto al de la muestra de partida, lo cual es debido al incremento del contenido en agua a causa del tratamiento termohidráulico.

Como se muestra en la Tabla 12, las sales solubles presentes en fase sólida y en equilibrio con el agua de poro son sulfatos de sodio y calcio. Por tanto, las concentraciones en el agua de poro calculadas para el ión sulfato (Figura 40), estarán controladas por el equilibrio con dichas fases, las cuales presentan una mayor proporción hacia el calentador. Lo mismo ocurre con el sodio, que presenta una disminución en su concentración en el agua de poro hacia la zona del calentador, debida a la reducción del volumen de agua libre y controlada por el equilibrio del agua de poro con la thenardita y la glauberita. Con el calcio ocurre lo mismo (Figura 41), y además, su concentración en el agua de poro se ve reducida en gran medida respecto a la determinada en el extracto acuoso (10 veces menor). Su presencia en el agua de poro está controlada por la presencia de yeso en la sección más próxima a la hidratación, por glauberita en la zona central y por anhidrita en las secciones próximas al calentador. La concentración de bicarbonato en el agua de poro disminuye hacia la zona más caliente de la columna (Figura 41). Esto podría deberse a la disminución de la solubilidad de carbonatos como la calcita con el aumento de temperatura. El promedio final de este anión es también menor que el de la

muestra de partida, lo que sugiere una precipitación global de carbonatos en la columna. Esto a su vez explicaría el aumento en la concentración promedio final del sulfato sin que aumenten proporcionalmente los promedios finales de calcio y sodio (Figura 40, Figura 41), que podrían haber precipitado en forma de carbonatos.

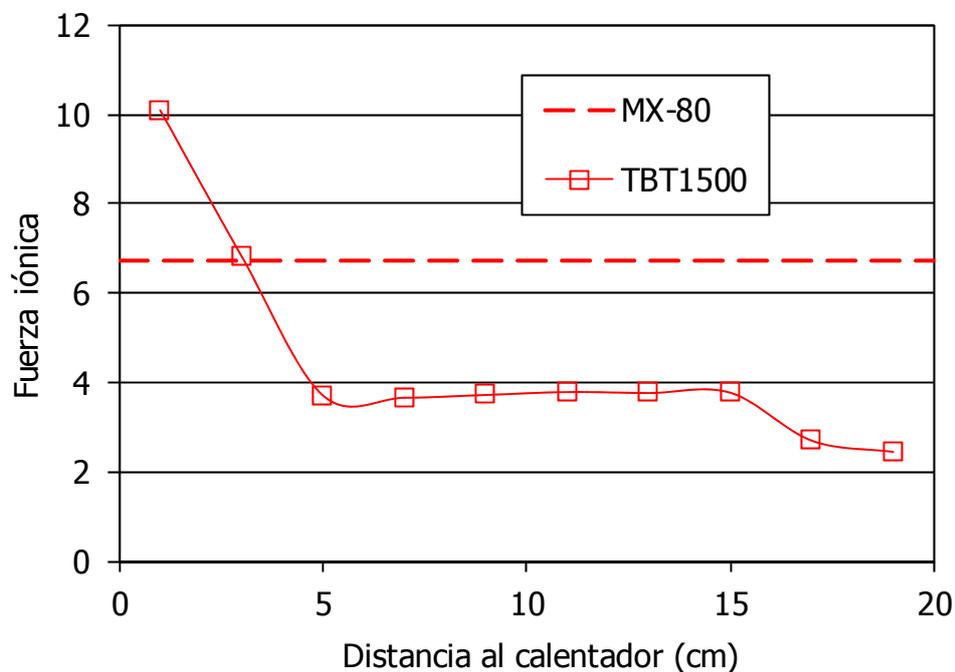


Figura 39.- Valores calculados para la fuerza iónica del agua de poro de la columna TBT1500 y de la bentonita MX-80.

Tabla 12.- Sales solubles en equilibrio con el agua de poro de la columna TBT1500 y de la muestra de partida según la modelización.

Muestra	Yeso	Anhidrita	Glauberita	Thenardita
MX-80	-	-	x	x
1	x	-	-	-
2	-	-	x	-
3	-	-	x	x
4	-	-	x	x
5	-	-	x	x
6	-	-	x	x
7	-	x	-	x
8	-	x	-	x
9	-	-	-	x
10	-	x	-	x

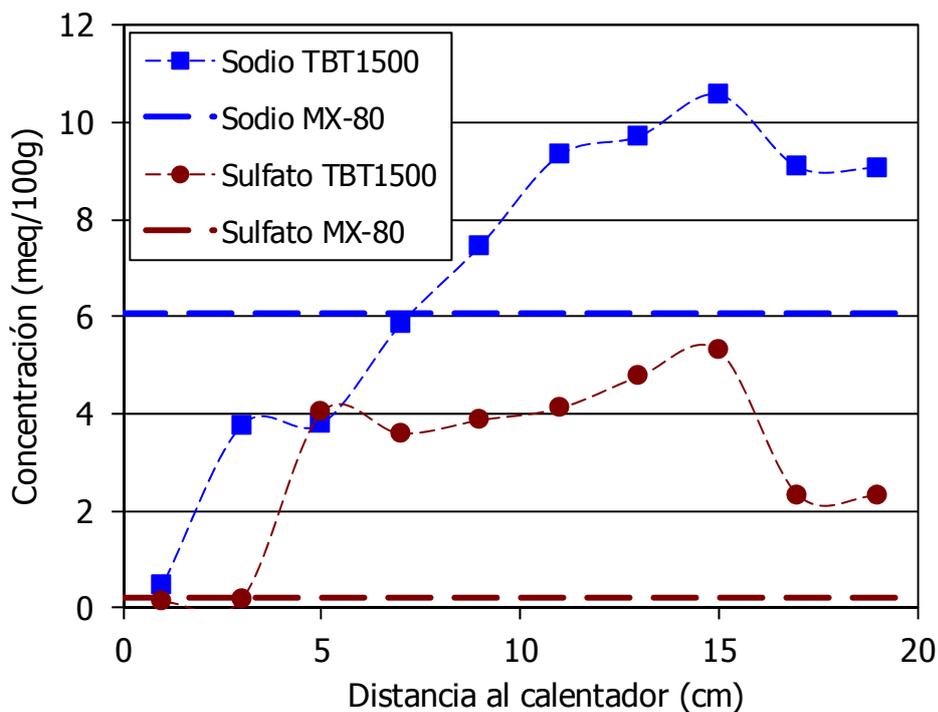


Figura 40.- Evolución de la concentración calculada de sodio y del sulfato en el agua de poro a lo largo de la columna TBT1500 y valores calculados para la muestra de partida (MX-80).

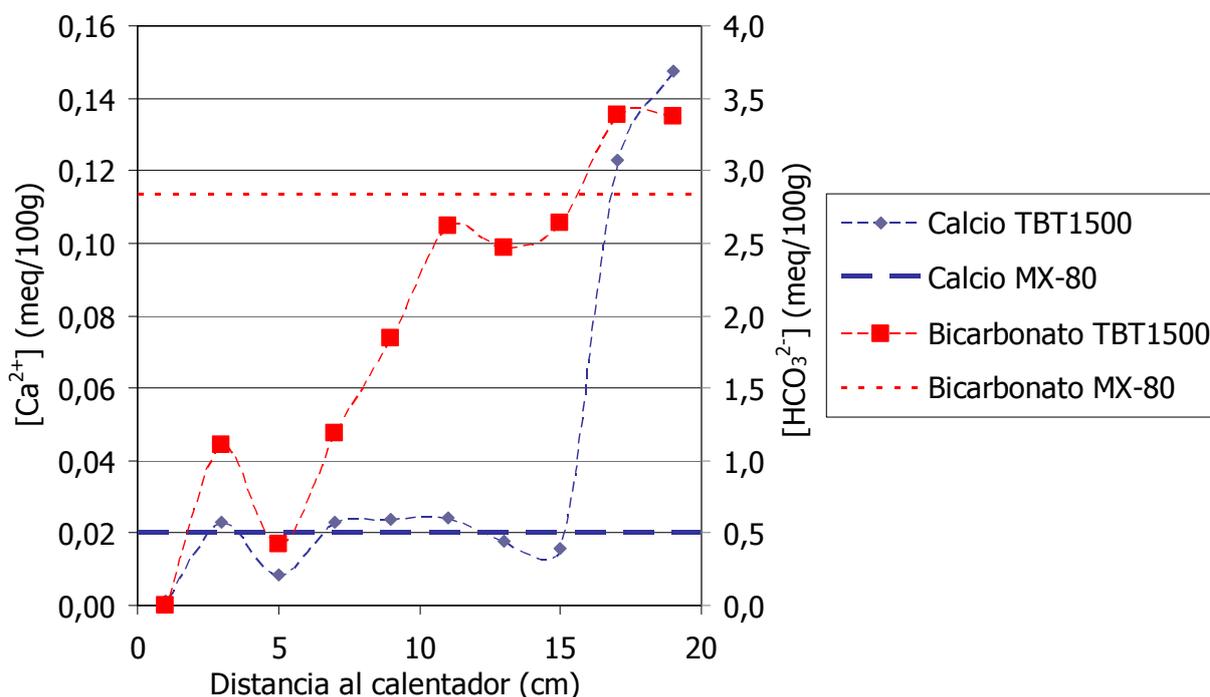


Figura 41.- Evolución de la concentración calculada de calcio y bicarbonato en el agua de poro a lo largo de la columna TBT1500 y para la muestra de partida.

Por otro lado, el Cl^- , Mg^{2+} y el K^+ presentan las mismas concentraciones en el agua de poro que en el extracto acuoso, puesto que presentan cantidades inferiores a las de saturación para cualquier sal soluble en el agua de poro.

El aumento de la concentración de cloruro en la zona caliente debido al transporte, podría implicar que se reduzca la solubilidad de otras fases, en este caso de los sulfatos, influyendo en la disminución en la concentración de sulfato disuelto en el agua de poro observada en esta zona, que es el principal anión presente en gran parte de la columna. El conjunto de procesos que tienen lugar debido al tratamiento termohidráulico producirían un cambio importante en el agua de poro, habiendo partido de una muestra inicial con un agua de poro tipo bicarbonatada sódica que evolucionaría durante el ensayo desde sulfatada sódica en las zonas hidratadas de la columna hasta clorurada sódica en las secciones cercanas al calentador.

7 Discusión

En el presente trabajo se han tomado medidas en línea durante el ensayo termohidráulico TBT1500 y tras su desmantelamiento se han analizado según diversas metodologías muestras extraídas del mismo. Asimismo, se han analizado muestras almacenadas del ensayo TBT500 para determinaciones de peso específico y análisis químicos, mientras que el resto de los resultados obtenidos para dicha columna con anterioridad pueden encontrarse en Gómez-Espina & Villar (2010a). Puesto que este trabajo es una continuación del anteriormente citado, en el presente apartado se discuten en conjunto los resultados obtenidos para el ensayo TBT1500 y los ya publicados del TBT500, con el fin de tener una visión de la evolución temporal de los procesos observados.

7.1 MEDIDAS EN LÍNEA

Una diferencia fundamental entre los dos ensayos analizados fue la secuencia de establecimiento del gradiente térmico y de la hidratación. En el ensayo TBT500 la temperatura del calentador se ajustó inicialmente a 100°C, y permaneció en este valor durante 8 días, transcurridos los cuales la temperatura del calentador se incrementó hasta 140°C, valor que permaneció hasta el final del ensayo. La hidratación se inició 18 días después de fijar la temperatura del calentador en 140°C. Sin embargo, en el ensayo TBT1500 el gradiente térmico final se estableció de manera mucho más lenta, a lo largo de 202 días, y una vez alcanzados los valores objetivo en la parte superior e inferior de la columna (30 y 140°C, respectivamente, aunque por error la temperatura del calentador se fijó en 160°C), éstos se mantuvieron durante 122 días antes de iniciar la hidratación (Tabla 2). Una vez iniciada la hidratación, ésta se mantuvo durante 496 días en el caso del ensayo TBT500 y 1510 días en el caso del ensayo TBT1500.

La Figura 42 muestra las temperaturas en el interior de la bentonita antes del inicio de la hidratación y al final de los dos ensayos. Las temperaturas fueron algo superiores para el ensayo TBT1500, especialmente hacia el calentador, donde la diferencia llegó a ser de 8°C, debido a que la temperatura de éste se fijó erróneamente en 160°C. En el caso del ensayo TBT1500 se observa una disminución de las temperaturas de la columna a lo largo del proceso de hidratación, lo que se debe probablemente al aumento de conductividad térmica causado por el aumento de humedad de la bentonita, así como al hecho de que la temperatura del calentador se ajustara al valor correcto de 140°C transcurridos 131 días de hidratación. La variación de temperaturas registrada en el ensayo TBT500 durante la hidratación no es significativa.

En el ensayo TBT500 los sensores registraban antes del inicio de la hidratación humedades relativas que aumentaban hacia el calentador, mientras que en el ensayo TBT1500 las humedades en el momento de inicio de la hidratación eran menores hacia el calentador (Figura

42). Esto es debido a que en el primer caso no se había alcanzado el equilibrio hidráulico correspondiente al gradiente térmico impuesto al fijar la temperatura del calentador en 140°C, ya que el calentamiento sólo había durado 28 días, mientras que la columna del ensayo TBT1500 se estuvo calentando durante 324 días antes de iniciar la hidratación, y el agua en fase vapor pudo desplazarse hacia el extremo más frío de la columna. Debido a que en los dos ensayos los sensores dejaron de registrar humedad relativa en fases tempranas de la hidratación, no es posible establecer comparaciones entre el comportamiento de las dos columnas. En cualquier caso es claro que el equilibrio térmico se estableció de forma mucho más rápida que el hidráulico.

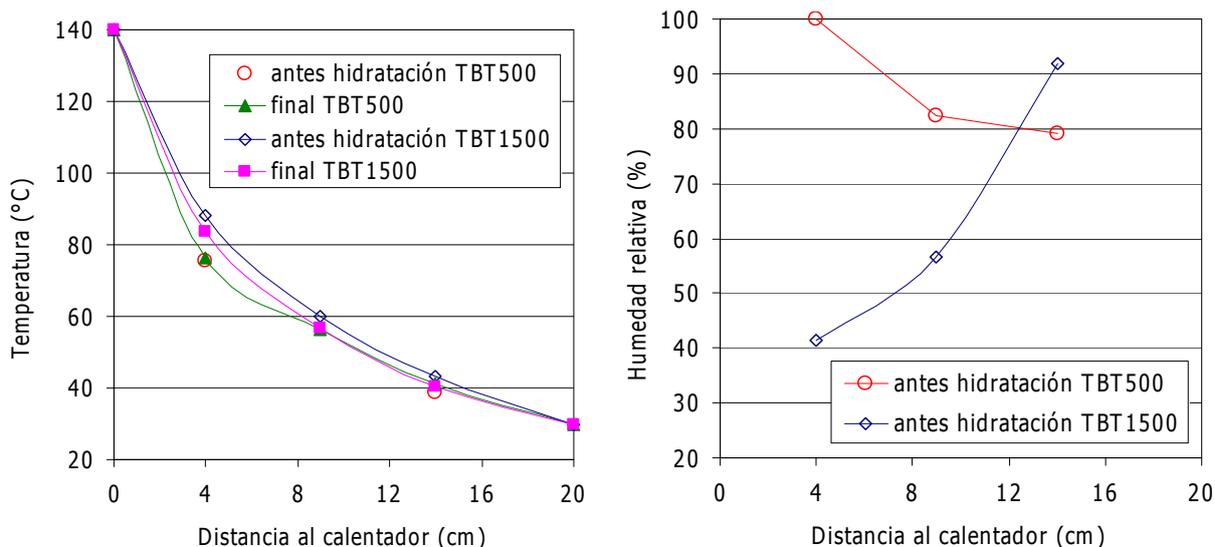


Figura 42.- Temperaturas y humedades relativas medidas por los sensores en la bentonita en diferentes fases de los ensayos TBT500 y TBT1500.

7.2 PROPIEDADES FÍSICAS

Los procesos de calentamiento e hidratación generaron en la columna de bentonita gradientes de temperatura (Figura 42) y de humedad (Figura 43) relacionados entre sí. Inicialmente, el incremento de la temperatura del calentador propició una redistribución de la humedad a lo largo de la columna muy dependiente del valor del gradiente térmico (es decir, de la temperatura exacta del calentador) y que, aunque se inició muy rápidamente, se prolongó mucho en el tiempo. Esto parece indicar una permeabilidad baja del material a la fase vapor, debido probablemente a la elevada humedad inicial de la bentonita (16,9%, correspondiente a un grado de saturación de 75%). A continuación, el proceso de hidratación incrementó paulatinamente la humedad de la columna hacia el calentador, haciendo evolucionar a su vez el gradiente térmico. Como se observa en la Figura 43, la mayor duración del ensayo TBT1500 hizo que se incrementase la humedad en todas las secciones respecto a la columna TBT500, siendo especialmente significativo el aumento en la mitad de la columna más caliente, exceptuando la sección adyacente al calentador, en la que la humedad al final de los dos ensayos fue similar.

La densidad seca es otra propiedad que se ve afectada directamente por la humedad de la bentonita e indirectamente por la temperatura, puesto que el incremento de ésta tiende a reducir la humedad de la muestra, con lo que el material pierde volumen, como se observa en las zonas más próximas al calentador en la Figura 44. En esta misma figura se puede ver la evolución que ha sufrido la densidad seca de la columna con la duración del ensayo, el incremento generalizado de agua en la columna hace disminuir la densidad seca. Como ya se ha

discutido en la sección 3.3, el hecho de que el valor promedio final de densidad seca sea menor al valor inicial, lo que implica un incremento global del volumen de la columna, es debido a la deformabilidad que presenta el Teflón, que es el material confinante en contacto directo con la bentonita, ante las presiones de hinchamiento ejercidas, en torno a 13 MPa para la bentonita compactada a $1,70 \text{ g/cm}^3$ (Villar 2005).

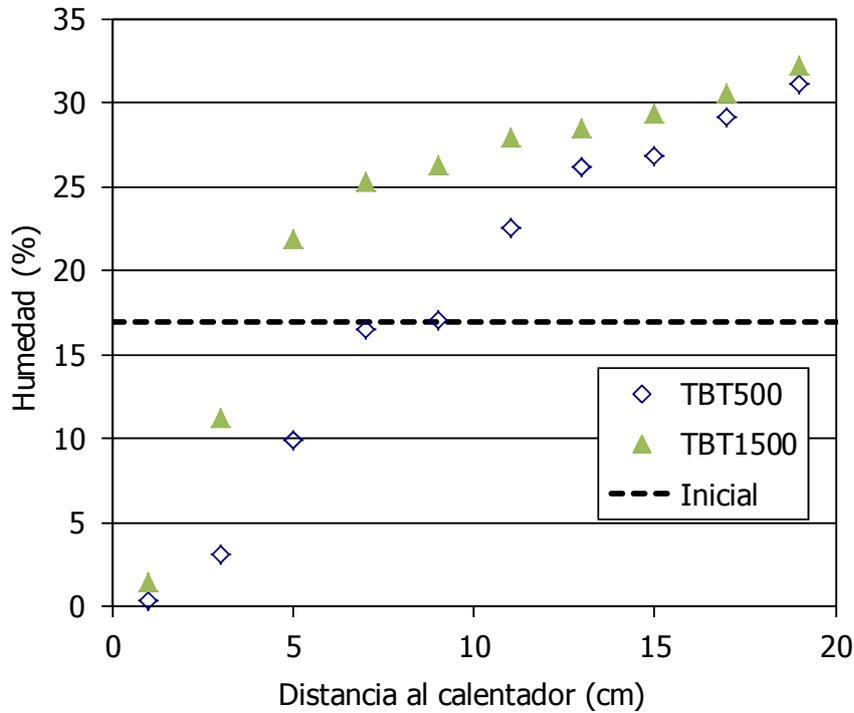


Figura 43.- Distribución final de la humedad a lo largo de las columnas TBT500 y TBT1500.

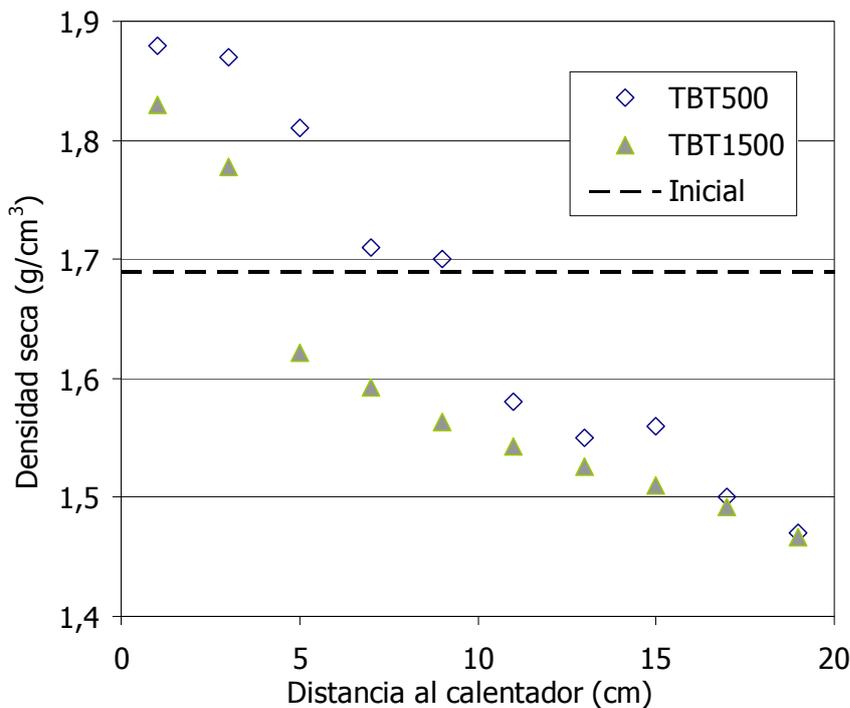


Figura 44.- Distribución final de los valores de densidad seca a lo largo de las columnas TBT500 y TBT1500.

En la Figura 45 se representan los valores de peso específico obtenidos para ambas columnas, observándose en la columna TBT500 una tendencia a la disminución del valor del peso específico respecto a la muestra de partida, siendo más notable hacia la zona del calentador. Por otro lado, en el ensayo de mayor duración, en general se obtienen valores mayores en las secciones de la columna que los que presentan la MX-80 sin tratar y las muestras del ensayo TBT500. Las variaciones en el peso específico de la bentonita pueden ser debidas a sustituciones isomórficas en la esmectita. Tanto las sustituciones en las capas tetraédrica y octaédrica como los intercambios en los cationes interlaminares pueden ser las causantes de estas variaciones. Por ejemplo, una disminución del número de posiciones intercambiables, que a su vez vendría motivada por cambios en la capa tetraédrica u octaédrica, podría provocar una reducción del peso específico. Otros procesos, como disolución y reprecipitación de nuevas fases, podrían causar cambios en el peso específico.

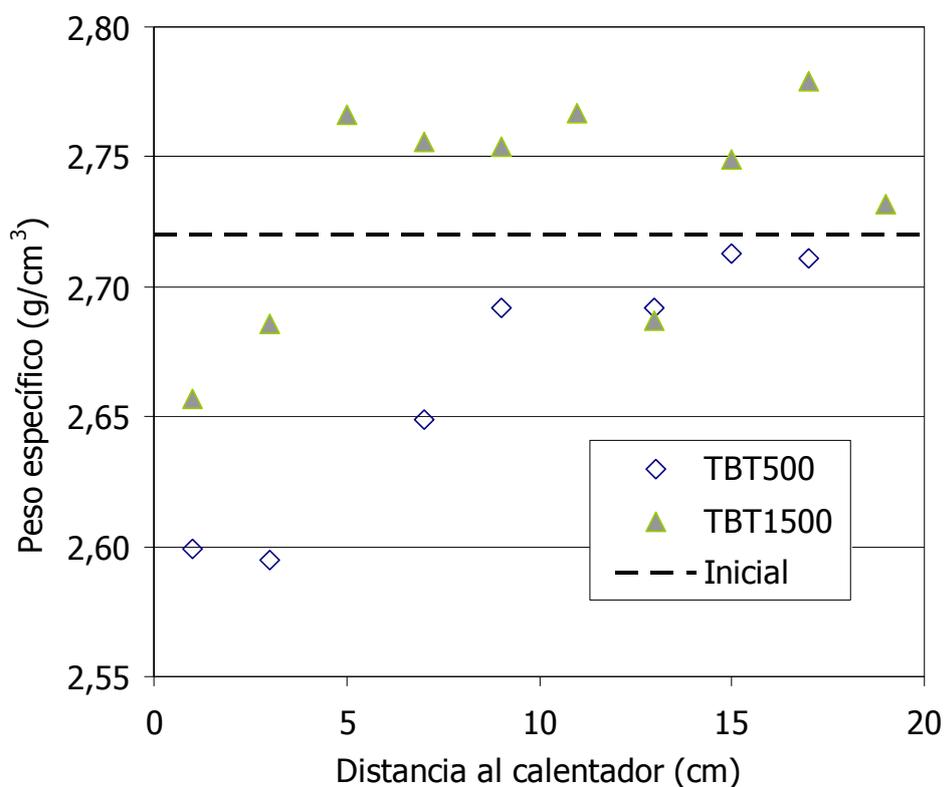


Figura 45.- Valores del peso específico en función de la distancia al calentador para la muestra de partida y las columnas TBT500 y TBT1500.

A partir de los valores de humedad, densidad seca y peso específico se obtiene el grado de saturación para cada sección (Figura 46). En el ensayo de mayor duración, los 13 cm más próximos a la hidratación se encuentran prácticamente saturados, y sólo permanecen por debajo de los valores iniciales de saturación las dos secciones más próximas al calentador.

Los valores de porosidad de ambas columnas, calculados a partir de la densidad seca y el peso específico (Figura 47), muestran una disminución del valor de ésta hacia la zona del calentador, lo cual es debido al cambio de volumen que sufre la bentonita por el hinchamiento con la hidratación y la retracción por el secado. Respecto al tiempo del ensayo, la porosidad se incrementa con éste debido al aumento de volumen causado por la deformación de las paredes de Teflón de la celda al hidratarse la bentonita y expandir. Básicamente el comportamiento de la porosidad es inverso al de la densidad seca.

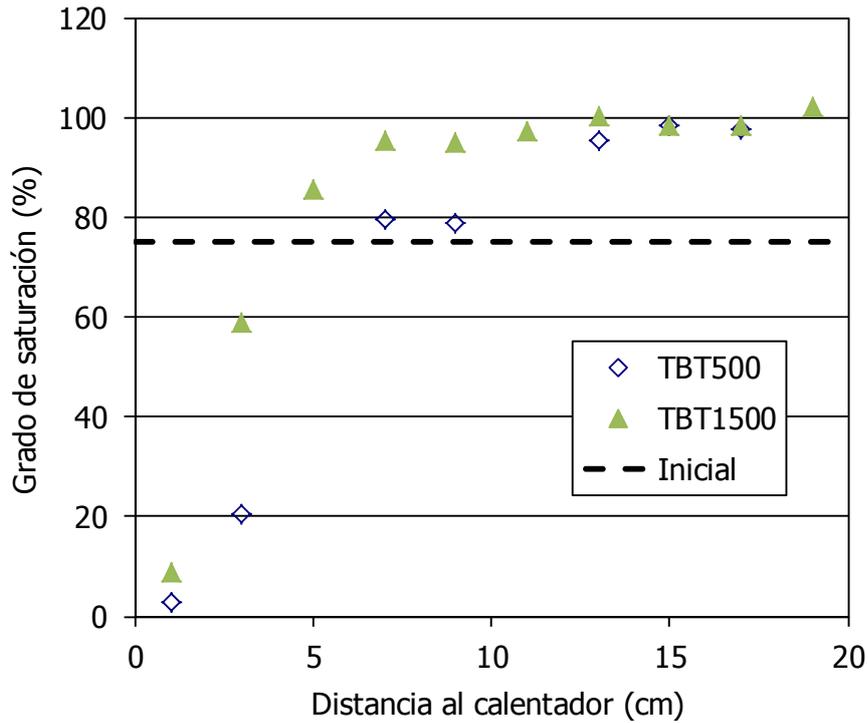


Figura 46.- Grado de saturación de las columnas TBT500 y TBT1500 calculado teniendo en cuenta el cambio de peso específico y valor inicial.

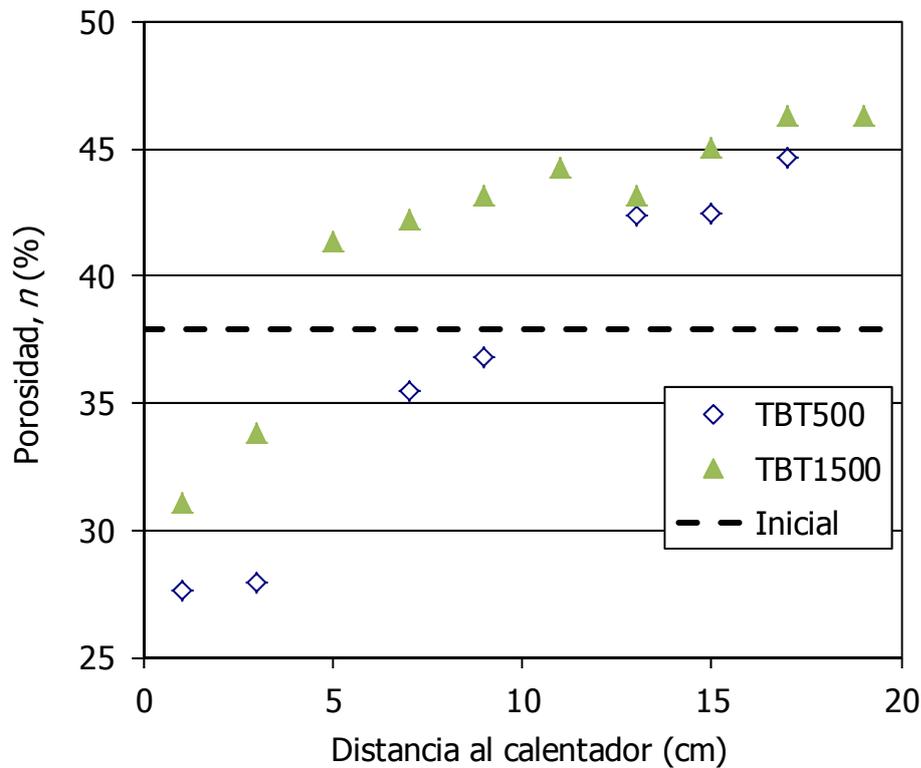


Figura 47.- Valores de porosidad en las columnas TBT500 y TBT1500 y porosidad inicial de la columna.

7.3 MICROESTRUCTURA

7.3.1 Distribución del tamaño de poro

A partir de los valores de porosidad total de la columna TBT1500 (Figura 47) y de los valores de porosidad intruida, obtenidos mediante porosimetría por intrusión de mercurio (Figura 20, Ecuación 4), se puede recalculer el porcentaje de macro, meso y microporos que presenta cada sección. Si bien, hay que tener en cuenta que cierta cantidad de poros de un tamaño superior a $0,0065 \mu\text{m}$ pueden no haber sido intruidos debido a que el acceso a los mismos presenta un tamaño inferior al que el equipo de intrusión puede penetrar. Por tanto, estamos asumiendo que esos poros forman parte de la microporosidad.

En la Figura 48 se representan los porcentajes para cada rango de tamaños de poro respecto a la porosidad total de cada muestra, en función de la humedad que presenta ésta. Para el rango de tamaños en la categoría de los mesoporos, el incremento de la humedad hace disminuir linealmente su proporción respecto al total de poros, pero no ocurre así con el tamaño principal (moda) que presentan éstos, que permanece prácticamente constante en torno a los $0,019 \mu\text{m}$ (Figura 49). Por lo cual, debe tratarse de un tipo de poros que no se ven afectados por los cambios de volumen que sufren los cristalitos de esmectita al hidratarse o deshidratarse, simplemente cambia su proporción en función de las variaciones del resto de poros presentes. Esto podría sugerir que nos encontramos ante una porosidad que aparece en el interior de los agregados. Por otro lado, Romero (1999), sugiere que la diferencia entre el volumen de mercurio intruido y el extruido corresponde a la porosidad inter-agregado, mientras que el volumen extruido correspondería a los poros intra-agregado, por tanto, este volumen marcaría el límite entre ambos tipos de porosidad. Para las muestras aquí analizadas, ese límite se corresponde con un tamaño de poro en torno a $0,018 \mu\text{m}$ (Figura 50), coincidente con el rango de tamaños de la familia de poros observada.

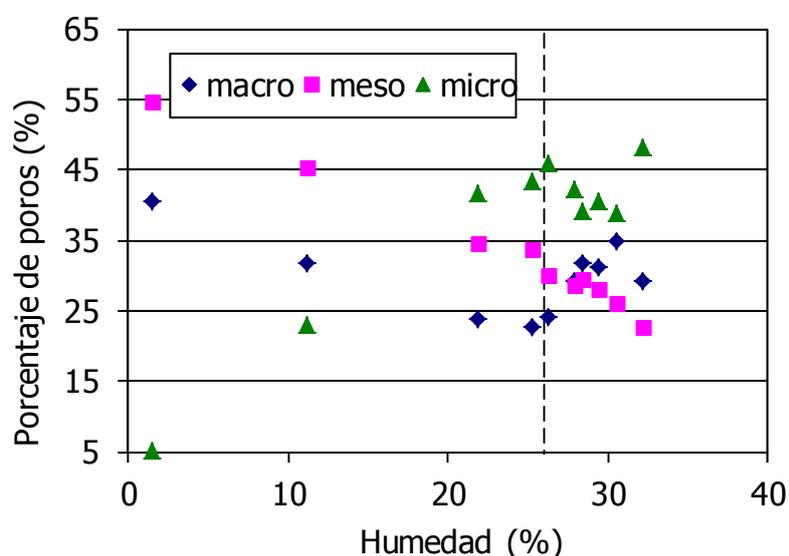


Figura 48.- Porcentaje de micro, meso y macroporos respecto al total de poros en función de la humedad de cada muestra de la columna TBT1500.

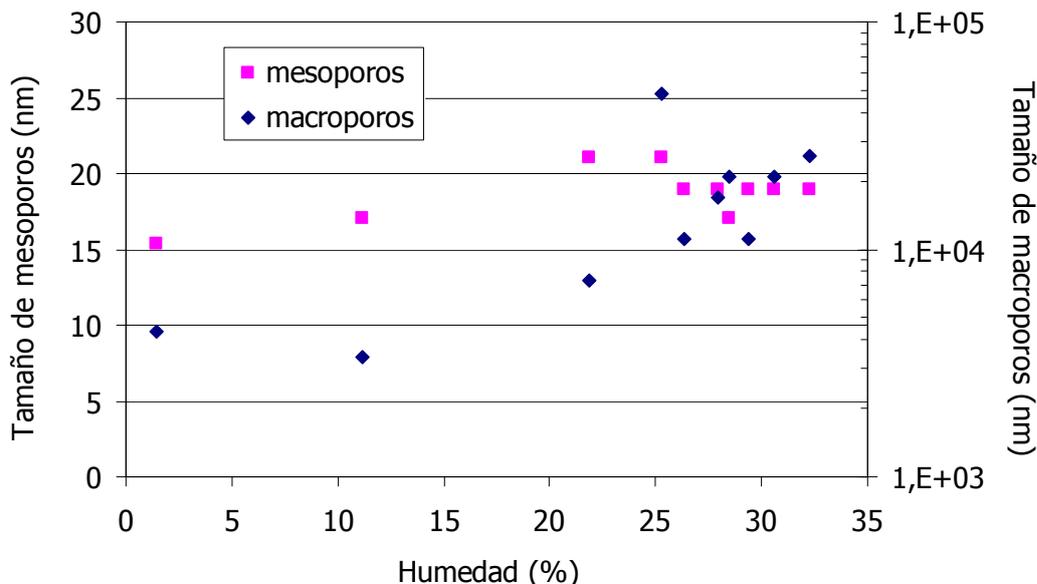


Figura 49.- Moda del tamaño de poro para las familias de macro y mesoporos observadas en función de la humedad de muestras de la columna TBT1500.

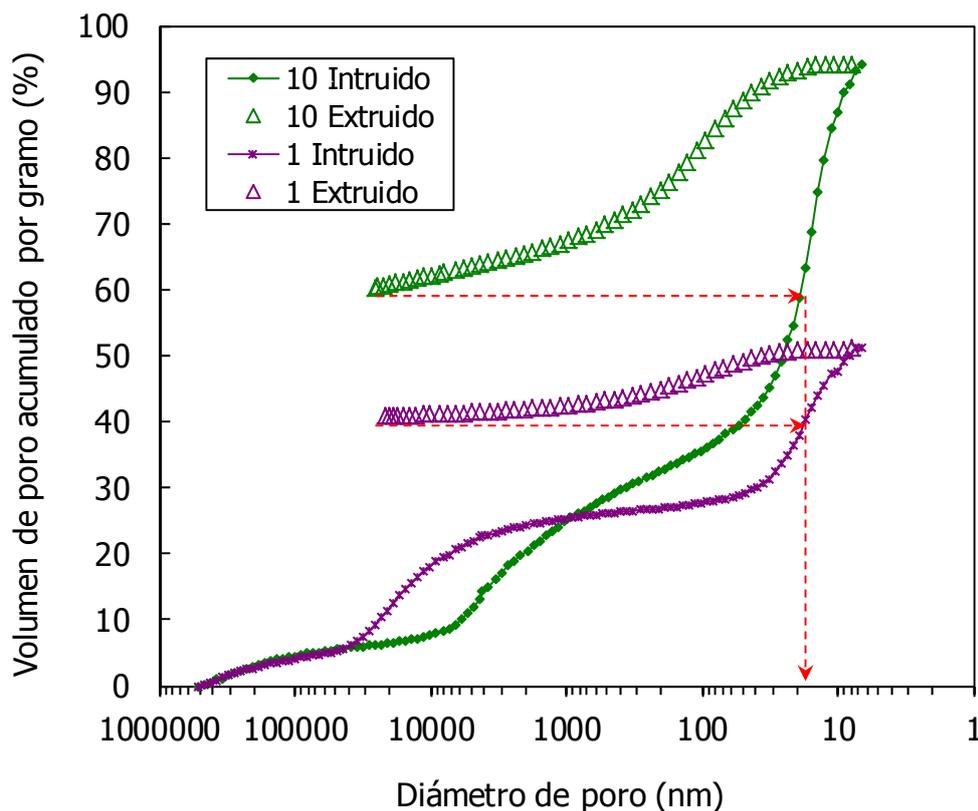


Figura 50.- Curvas de intrusión-extrusión de mercurio en las secciones 1 y 10 de la columna TBT1500.

En el caso del rango de tamaños que incluye los macroporos, encontramos una familia de poros en la que, no sólo varía su porcentaje con el incremento de la humedad (Figura 48), sino que también lo hace su tamaño principal (Figura 49). Con este tamaño de poros nos encontramos ante una porosidad que pertenece a los inter-agregados. Dicho tamaño no sufre variaciones

importantes para humedades bajas, sin embargo, en el rango de humedades del 10 al 30%, el tamaño aumenta hasta alcanzar valores un orden de magnitud mayor. Este aumento del tamaño de los macroporos con la humedad puede ser debido a varios motivos. Por un lado, en secciones con una humedad por debajo de la saturación, el incremento de la humedad en los poros reduce notablemente la succión y por tanto la presión capilar que generan los meniscos de agua entre los granos o agregados (Figura 51), lo que permitiría una expansión de los macroporos. Por otro lado, como ya hemos visto, el hinchamiento de la bentonita con la hidratación hace disminuir la densidad seca de ésta (Figura 44), con lo cual se reduce también la presión de hinchamiento que genera la bentonita. La relajación de las tensiones sobre el agua en los macroporos saturados podría provocar un aumento del tamaño de los mismos.

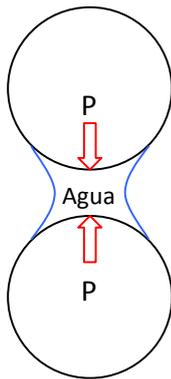


Figura 51.- Fuerzas de atracción entre granos debidas a la presencia de un menisco de agua entre ambas.

En la Figura 48 se observa que existe un punto de inflexión en el porcentaje de macroporos en torno a un contenido en agua próximo al 25%. El porcentaje de estos macroporos disminuye al aumentar la humedad de la muestra hasta alcanzar una humedad en torno al 25% y a partir de ahí, aumenta con el incremento de ésta. Esta evolución está ligada con la de la microporosidad, cuya tendencia es inversa a ésta. El incremento del porcentaje de microporosidad con el aumento de la humedad de la muestra está relacionado con la entrada de agua en la interlámina, que causa la expansión de los cristalitos de esmectita, y que conlleva a su vez el cierre de poros de mayor tamaño, puesto que la muestra está confinada durante el ensayo, hecho responsable de la disminución del porcentaje de macroporosidad observada. El cambio de tendencia en la micro y macroporosidad en muestras con un contenido en agua superior al 25% podría estar relacionado con la acomodación en la interlámina de las capas de agua. Villar *et al.* (2012) observan que la bentonita MX-80, para humedades en un rango del 20 al 30%, presenta un espaciado basal que se corresponde a una hidratación de 2 capas de agua en la interlámina, lo cual concuerda con los valores obtenidos en este trabajo (Figura 53). Esto podría causar que, en este rango de humedad no se diera expansión interlaminar, mientras que el agua que penetra en los macroporos continúa expandiendo éstos por los mecanismos antes sugeridos, aumentando así su proporción respecto a la porosidad total. En la Figura 48, se puede observar cómo en el punto de mayor humedad (32,2%) parece cambiar nuevamente la tendencia, lo que podría indicar que en la interlámina se está formando la tercera capa de agua.

7.3.2 Superficie específica

En la Figura 52 se representa la superficie específica a lo largo de la columna para los ensayos TBT500 y TBT1500. En general, los valores de superficie específica en el ensayo de menor duración presentan una disminución respecto al valor de partida, mientras que en el ensayo más largo estos valores se recuperan, superando incluso los iniciales. Esto ocurre en toda la

columna, salvo en las dos secciones contiguas al calentador. Esta tendencia es similar a la observada en las medidas de peso específico realizadas (Figura 45).

La recuperación de los valores de la superficie específica podría estar relacionada con la evolución de humedad de la columna y con la duración del ensayo (Figura 43). Para el ensayo TBT1500 las dos secciones contiguas al calentador presentan una humedad muy baja respecto al resto y presentan unos valores de superficie específica similares a los de la TBT500. Por otro lado, en las secciones centrales, que en etapas iniciales perdieron agua respecto a su contenido inicial debido al calentamiento, y que a medida que avanza la duración y por tanto la hidratación del ensayo recuperan los valores iniciales, llegando incluso a saturarse, es en las que mejor se aprecia el incremento de la superficie específica con la duración del ensayo.

Por otro lado, las diferencias en los valores de superficie específica obtenidos para las muestras liofilizadas analizadas respecto a las muestras en polvo son similares en los tres casos, aunque son mayores cuanto más próximas están las muestras al calentador ($2,4 \text{ m}^2/\text{g}$ en la sección 1, $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$ en la sección 5 y $4,2 \text{ m}^2/\text{g}$ en la sección 10). Dichas diferencias pueden deberse a las superficies de contacto entre las partículas que existen en las muestras liofilizadas, dado que en estos casos se conserva prácticamente inalterada la estructura de la muestra compactada. En dichas zonas de contacto entre partículas no podrían ser absorbidas las moléculas de N_2 durante la medición, mientras que en las muestras molidas no existirían dichas limitaciones. Esta circunstancia sería más remarcable en muestras con una menor porosidad, que en este caso disminuye hacia el calentador (Figura 47), donde la superficie de contacto entre las partículas será mayor, lo cual concuerda con las mayores diferencias obtenidas entre las medidas en polvo y liofilizadas. Por tanto, en el caso de muestras compactadas podría resultar más realista la determinación de su superficie específica en muestras liofilizadas que la obtenida a partir de muestras molidas, dado que la estructura que conforman las partículas y sus relaciones también condicionan este parámetro.

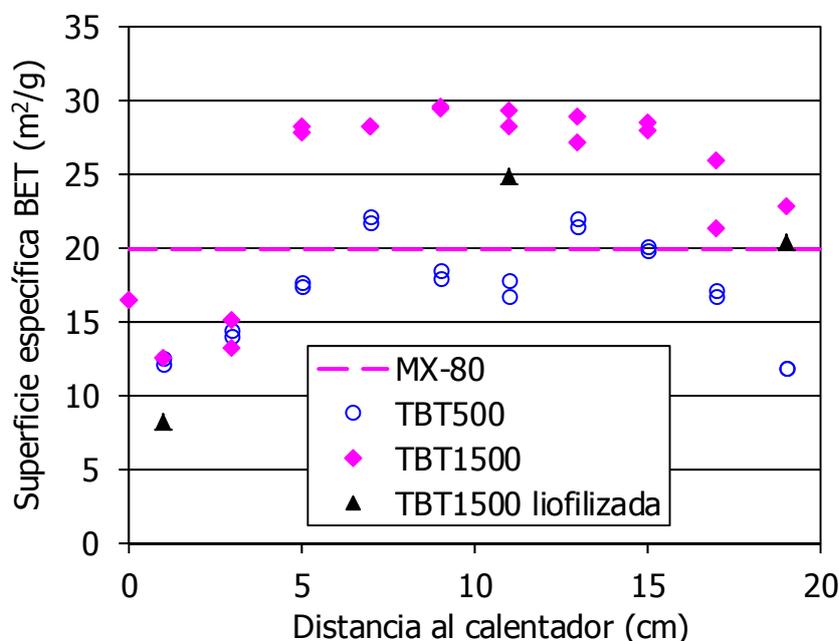


Figura 52.- Valores de la superficie específica en función de la distancia al calentador para muestras de las columnas TBT500 y TBT1500 y muestra de partida.

7.3.3 Espaciado basal y tamaño de cristalito

7.3.3.1 MUESTRA INALTERADA

El espaciado basal determinado en muestras inalteradas de cada una de las secciones se relaciona con la humedad que presentaban al finalizar el ensayo en la Figura 53. Para bajas humedades, el espaciado basal se corresponde con una carencia de agua en la interlámina de las esmectitas y por tanto un colapso de dicha interlámina. Esto concuerda con el bajo porcentaje de microporosidad observado en la sección contigua al calentador (5% de la porosidad total). Para una humedad del 11,2%, el espaciado aumenta notablemente, lo que da una idea de que para humedades bajas el agua penetra principalmente en la interlámina. Las secciones con humedad comprendida entre 22 y 29%, presentan un espaciado basal correspondiente a dos láminas de agua, lo que concuerda con los estudios realizados por Villar *et al.* (2012). Este hecho puede ser achacable a la acomodación de cantidades variables de agua en la interlámina con pequeños ajustes estructurales (Colten 1986). Con humedades por encima del 30%, el espaciado basal de las muestras vuelve a aumentar.

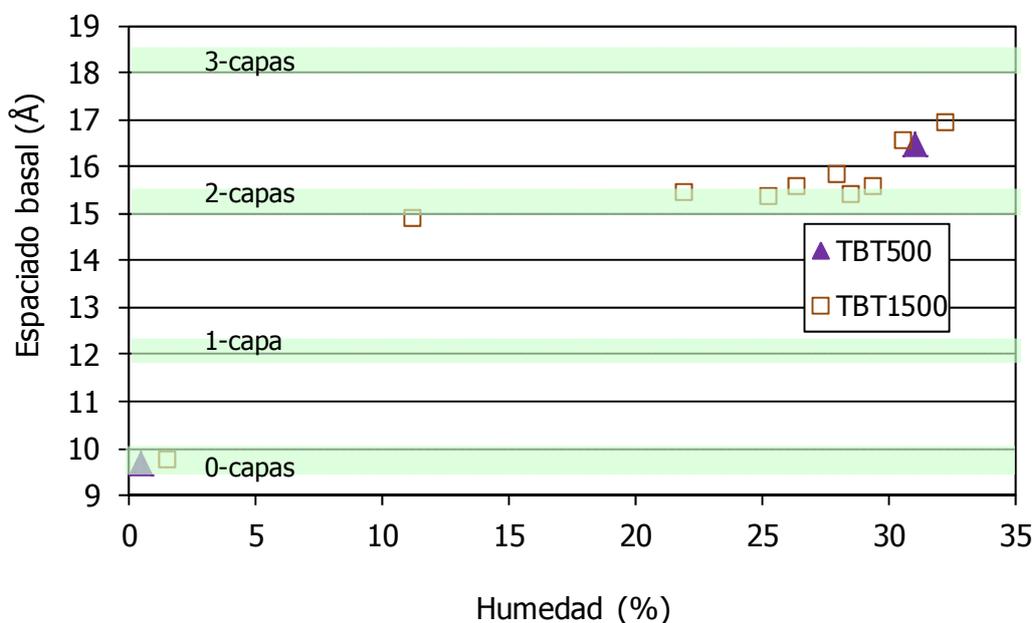


Figura 53.- Espaciado basal en función de la humedad de las secciones de la columna TBT500 y TBT1500, obtenidos a partir de difracción de rayos X en muestra inalterada.

Relacionando los tamaños de cristalito obtenidos a partir de los resultados de difracción en las muestras inalteradas (Figura 25) con los valores de superficie específica obtenidos en la columna TBT1500, se observa una relación directa entre el incremento del tamaño de cristalito y el aumento de la superficie específica (Figura 54), lo cual descarta la idea de que el incremento de unidades TOT por cristalito en la muestra más próxima al calentador haga disminuir su superficie específica. Esta relación entre tamaño de cristalito y superficie específica ya había sido observada en la bentonita FEBEX (Gómez-Espina 2008). Dicha relación contradice la tendencia lógica, ya que un aumento del tamaño de cristal debería conllevar una disminución de la superficie específica. Tal vez, este incremento de tamaño en la dirección del eje c cristalográfico vaya asociada a disminución del tamaño de partícula según los ejes a y b, los cuales, en la esmectita, pueden tener longitudes varios órdenes de magnitud mayores que el

eje c. Otra posible explicación sería que con el aumento del tamaño de cristalito existiera un mayor desorden en el apilamiento de las unidades TOT (Figura 55).

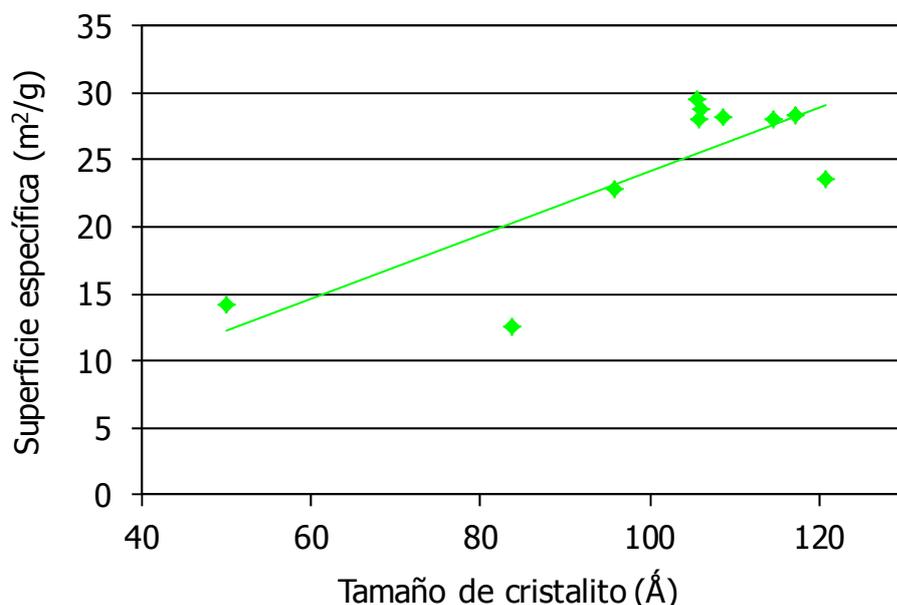


Figura 54.- Relación entre la superficie específica BET y el tamaño de cristalito obtenido para la muestra inalterada en la columna TBT1500.

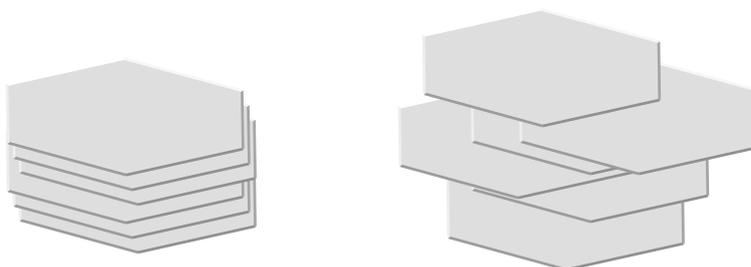


Figura 55.- Incremento del desorden de apilamiento de las unidades TOT con el crecimiento respecto al eje c.

7.3.3.2 AGREGADOS ORIENTADOS

La Figura 56 nos muestra los resultados obtenidos para el espaciado basal (00l) en los agregados orientados. Existe una notable diferencia en los resultados obtenidos para los dos ensayos, incluso en los valores obtenidos para la muestra de partida en la ejecución de ambas tandas de análisis. Esto puede deberse a la diferencia en la técnica de realización de las medidas en ambas tandas, ya que en las medidas más recientes realizadas sobre las muestras de la columna TBT1500, éstas se han rodado hasta $35^\circ 2\theta$ con el fin de ajustar la posición del difractograma con el pico del cuarzo, ajuste que no se hizo con la tanda de muestras de la columna TBT500. Por otro lado, las discrepancias en los resultados podrían deberse a diferencias en la humedad ambiente, puesto que en ambos casos las muestras se secaron al aire, sin embargo las diferencias entre columnas también han sido observadas en las muestras tratadas con etilén-glicol (Figura 57) lo que podría ratificar la primera hipótesis. Estas diferencias hacen difícil determinar la evolución temporal, si bien teniendo en cuenta ambos análisis de la muestra de partida, se puede determinar un incremento del espaciado basal con la duración del ensayo que se hace más notable hacia las zonas calientes de la columna.

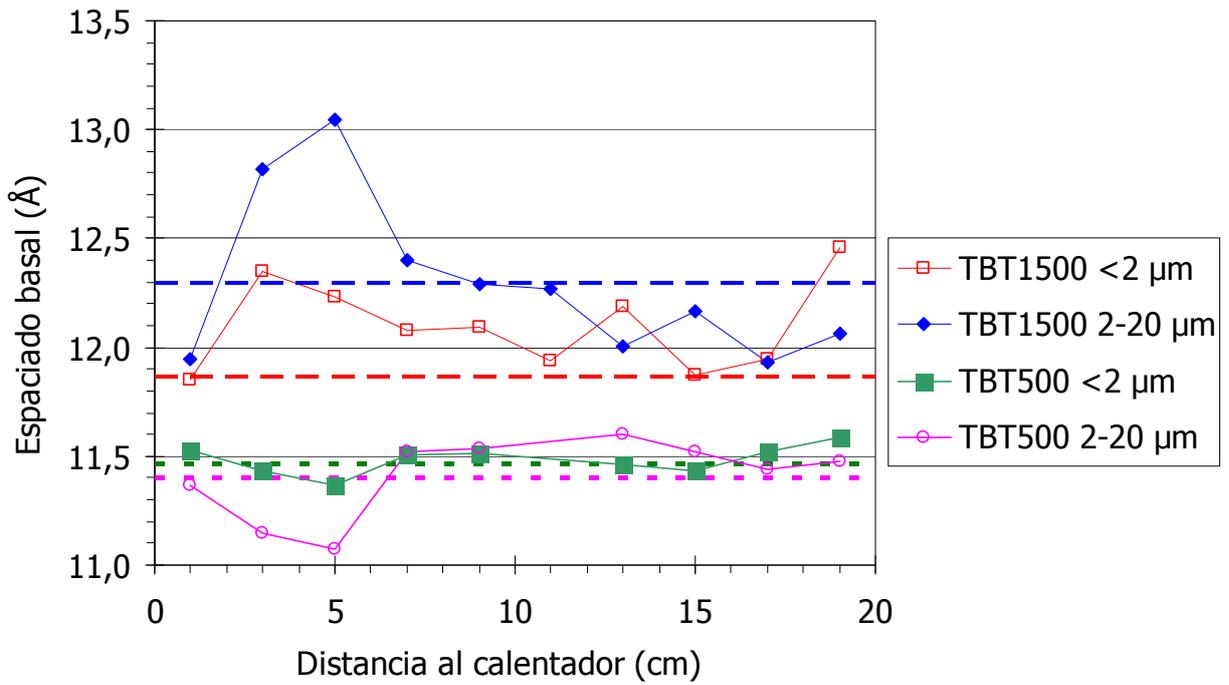


Figura 56.- Espaciado basal de los agregados orientados para las dos columnas. Líneas discontinuas: valores obtenidos para la muestra de partida.

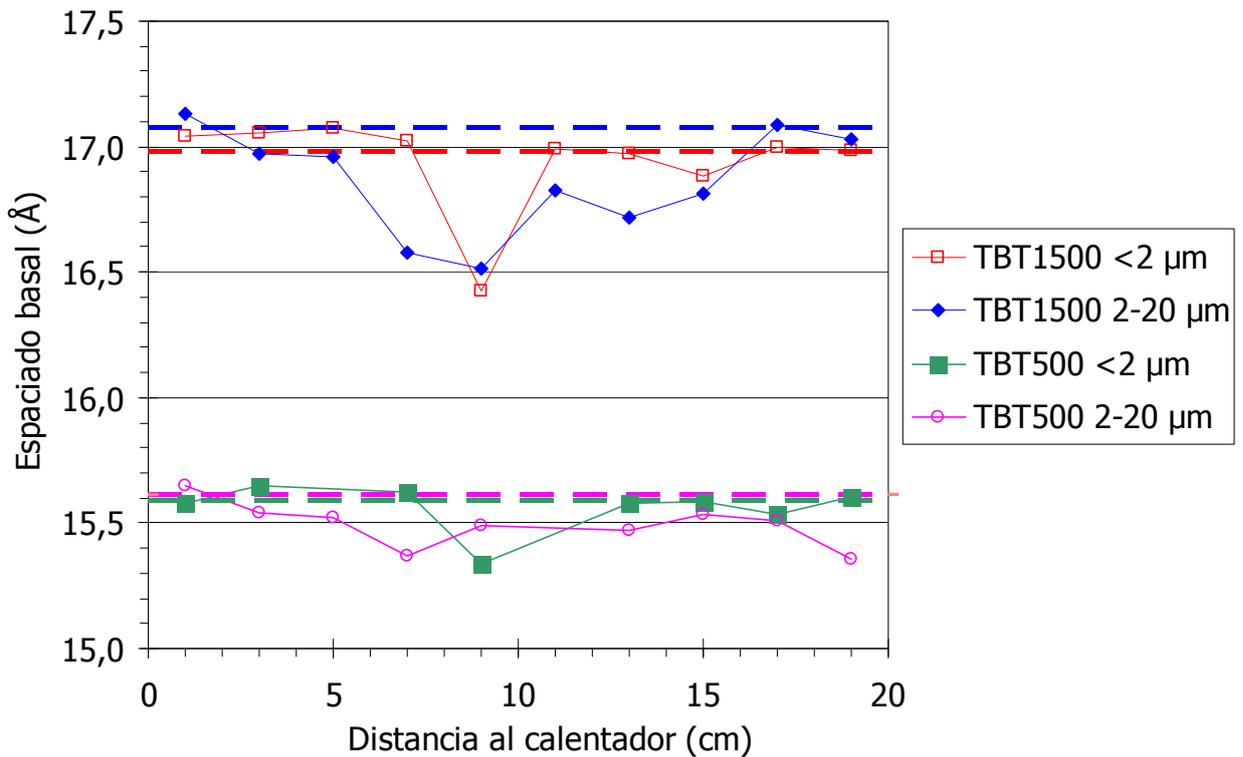


Figura 57.- Espaciado basal de los agregados orientados tratados con etilén-glicol para las dos columnas. Líneas discontinuas: valores obtenidos para la muestra de partida.

7.4 MINERALOGÍA

Mediante la difracción de rayos X de la muestra molida se realizó una semicuantificación de las fases presentes en cada sección en una muestra por sección (Tabla A III). Los datos obtenidos

para la columna TBT500 y publicados en Gómez-Espina & Villar (2010a, b), se reprocesaron con el fin de calcularlos de la misma forma sistemática y de que fueran comparables con los valores aquí obtenidos. En la Figura 58 se representan los porcentajes de esmectita en ambas columnas, las cuales presentan un valor inferior al inicial, que se hace más remarcable hacia la zona de hidratación, así como en el ensayo de mayor duración; mientras que feldespatos, cristobalita (Figura 59) y cuarzo (Figura 60), aumentaron su concentración respecto a la muestra de partida. En el caso de la calcita (Figura 60), también se observó un aumento generalizado respecto a la muestra de partida, que puede deberse al aumento de la temperatura del sistema, que reduce la solubilidad de esta fase mineral.

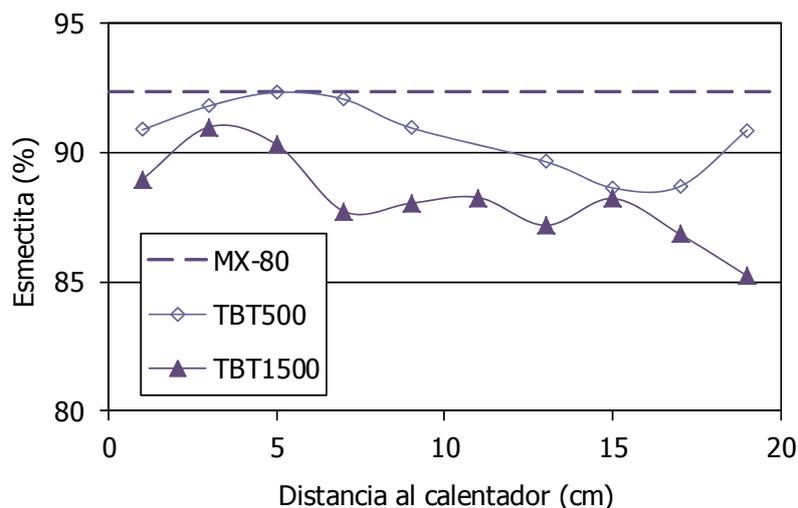


Figura 58.- Porcentaje de esmectita en la bentonita en función de su posición en las columnas TBT500 y TBT1500 y valor en la muestra de partida (línea discontinua).

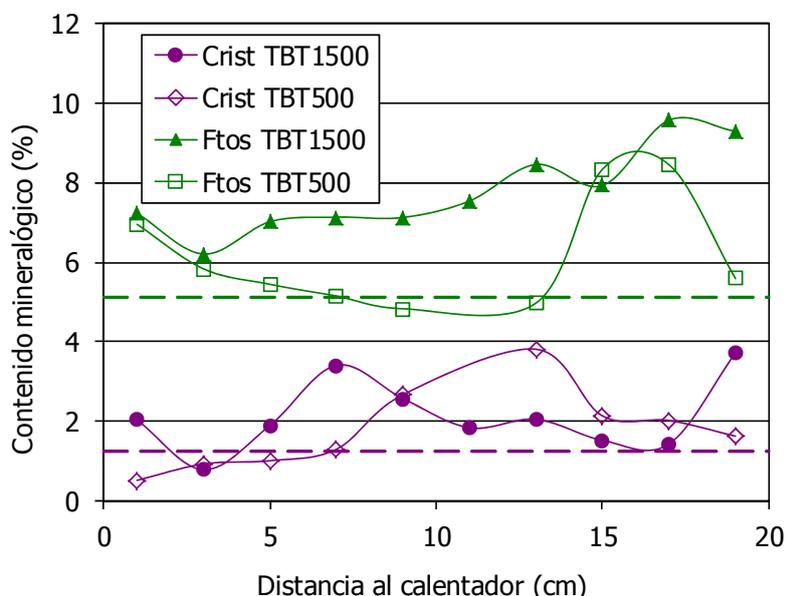


Figura 59.- Porcentaje de cristobalita y feldespatos en las columnas TBT500 y TBT1500 y valores en la muestra de partida (líneas discontinuas).

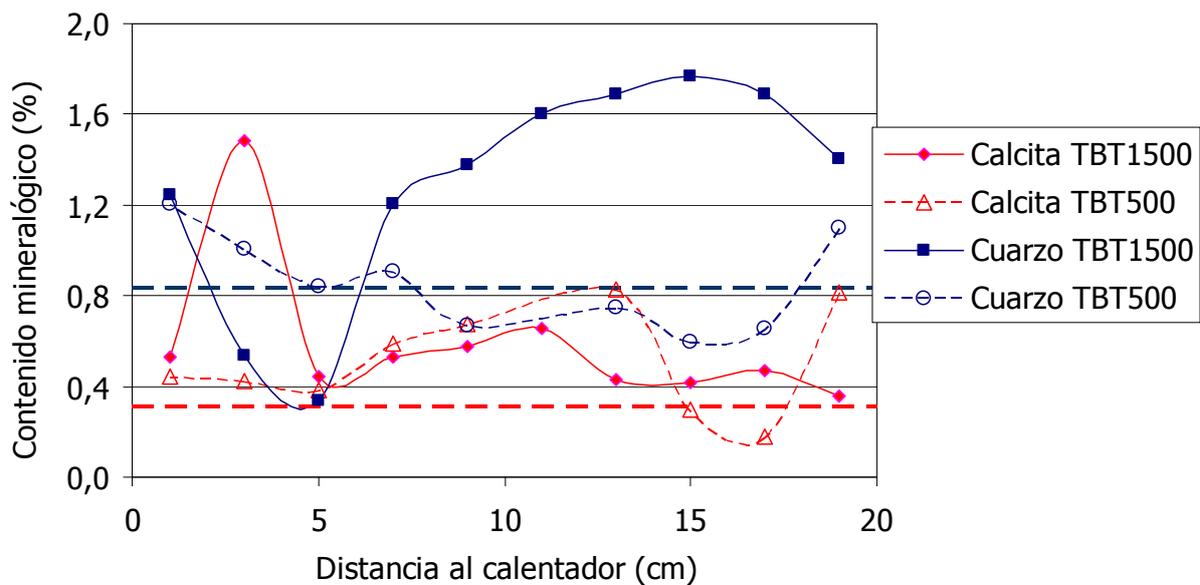


Figura 60.- Porcentaje de cuarzo y calcita en las columnas TBT500 y TBT1500 y valores en la muestra de partida (líneas discontinuas).

A partir de los difractogramas obtenidos en las muestras en polvo, se determinó el espaciado que corresponde a los picos (060) de la esmectita para cada una de las secciones de las columnas TBT500 y TBT1500 (Figura 61). Dicho espaciado aporta una idea del grado de ocupación de las posiciones octaédricas en dicha capa, tratándose de arcillas dioctaédricas cuando $d(060)$ está próximo a $1,50 \text{ \AA}$ y trioctaédricas cuando los espaciados (060) están en torno a $1,53 \text{ \AA}$. Según Grim y Kulbicki (1961), el contenido en Mg de la capa octaédrica afecta a dicho espaciado, el cual se incrementa con la mayor presencia de este catión.

Los valores del espaciado (060) en las columnas TBT500 y TBT1500 indican un aumento de la presencia de Mg en la capa octaédrica hacia el calentador y con el incremento de la duración del ensayo. Este aumento del Mg en la capa octaédrica podría ser en sustitución del Al, en cuyo caso podría conllevar un incremento del peso específico, puesto que dicho intercambio sería de 2 Al por 3 Mg, presentando ambos cationes un peso atómico similar. Este factor podría por tanto justificar el incremento del peso específico observado en la columna TBT1500 respecto al ensayo de menor duración. Sin embargo, además deben de existir otros factores que afecten a las variaciones del peso específico, puesto que dentro de cada una de las columnas el espaciado (060) aumenta hacia el calentador mientras que el peso específico disminuye hacia éste.

Por otra parte, en la Figura 62 se muestran las determinaciones del contenido de illita interestratificada a partir de los difractogramas de los agregados orientados tratados con etilén-glicol para ambas columnas. Esta gráfica refleja un incremento con la duración del ensayo del porcentaje de illita respecto a la muestra de partida hacia la zona de hidratación.

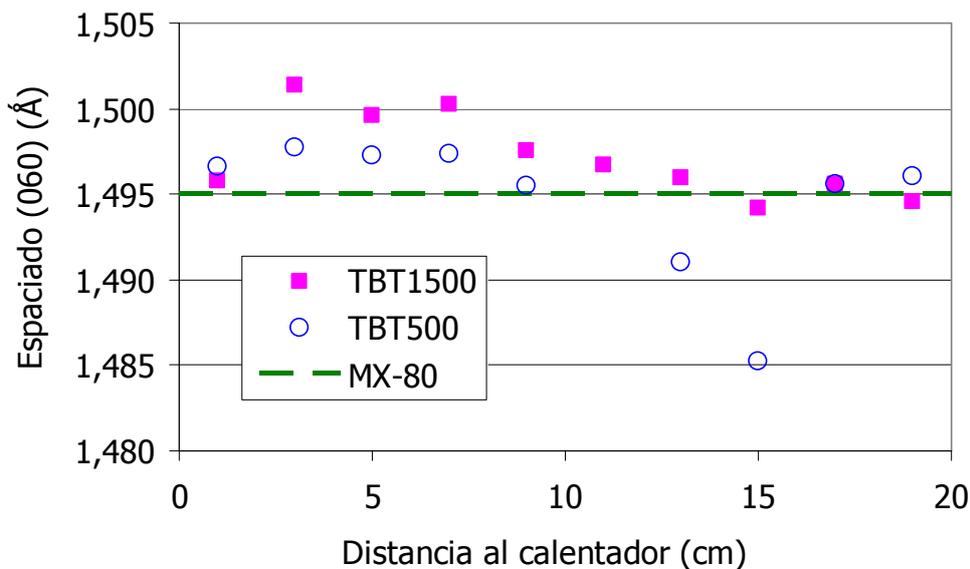


Figura 61.- Valores del espaciado (060) de muestras en polvo de las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida.

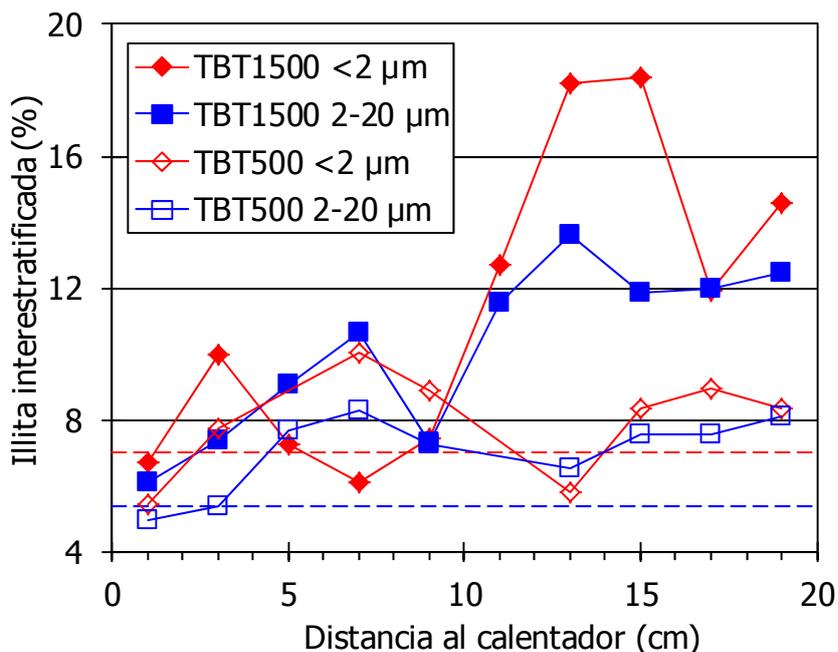


Figura 62.- Distribución del contenido en illita estratificada a lo largo de la columna para ambos ensayos. Líneas discontinuas: valores para la muestra de partida.

7.5 GEOQUÍMICA

7.5.1 Sales solubles

La concentración de sales solubles en las columnas tras el tratamiento termohidráulico, muestra un lavado de éstas desde la zona de hidratación hacia zonas más calientes (Figura 63). Observando los resultados de ambos experimentos se aprecia el desplazamiento de los iones desde zonas próximas a la hidratación hacia zonas próximas al calentador, y el efecto que la duración del ensayo tiene en estos procesos. Mientras que en la columna TBT500 se observa

una mayor concentración de las sales lavadas en la zona media, a unos 9 cm del calentador, tras los 1500 días de duración del ensayo TBT1500, el pico de máxima salinidad se ve desplazado y acrecentado a los 5 cm del calentador.

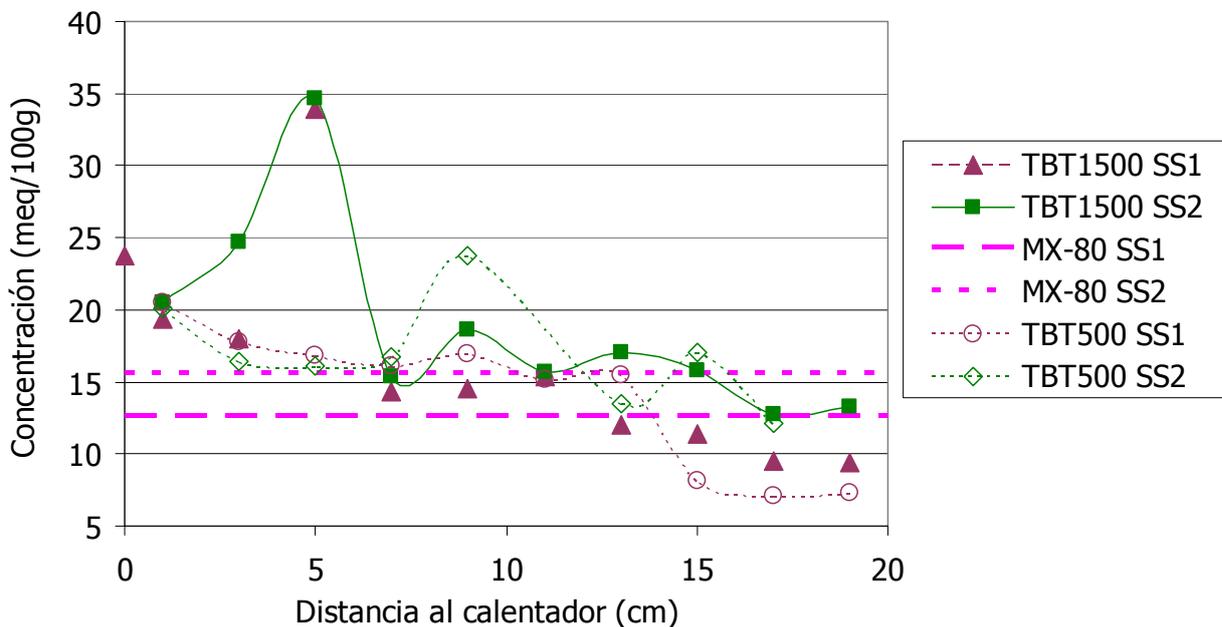


Figura 63.- Distribución de las sales solubles en los extractos acuosos obtenida según los dos procedimientos para las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida.

El incremento final de las sales solubles respecto a la muestra de partida está en torno a un 22% en la columna TBT1500 y un 15% en la TBT500. Dado que el aporte iónico por parte del agua de hidratación es despreciable, las variaciones observadas han de ser debidas a procesos de disolución de minerales poco solubles durante el tratamiento termo-hidráulico y/o a pérdida de posiciones intercambiables en los minerales que componen la MX-80. La mayor duración del ensayo TBT1500 y el incremento con la misma de la humedad de la columna han debido de influir en que estos procesos sean más notables en esta columna.

El análisis de cada uno de los iones solubles se detalla a continuación. Los procedimientos empleados para la determinación de las sales solubles aportaron en general resultados parejos, si bien para determinados cationes como el Mg^{2+} , y en menor medida Na^+ y Ca^{2+} , los valores obtenidos según la metodología SS2 son mayores que los obtenidos según la metodología SS1 en algunas secciones de las columnas y especialmente en el ensayo de 1500 días de duración.

El sodio es el catión mayoritario en las sales solubles y presenta una distribución similar a la de cationes totales en ambas columnas (Figura 64), exhibiendo una concentración creciente a lo largo de la columna hacia el calentador, con un máximo a 9 cm del calentador en la columna TBT500 y a 5 cm en la columna TBT1500 y otro nuevo aumento en el contacto con el calentador.

La Figura 65 muestra la distribución del calcio a lo largo de ambas columnas, siendo ésta similar a la observada para el sodio. Para la columna TBT1500, en los resultados obtenidos según el procedimiento SS2, se observan en la zona de hidratación valores mayores a los obtenidos mediante el otro procedimiento. Para ambos ensayos y metodologías aplicadas, el promedio final de calcio es mayor que en la muestra de partida.

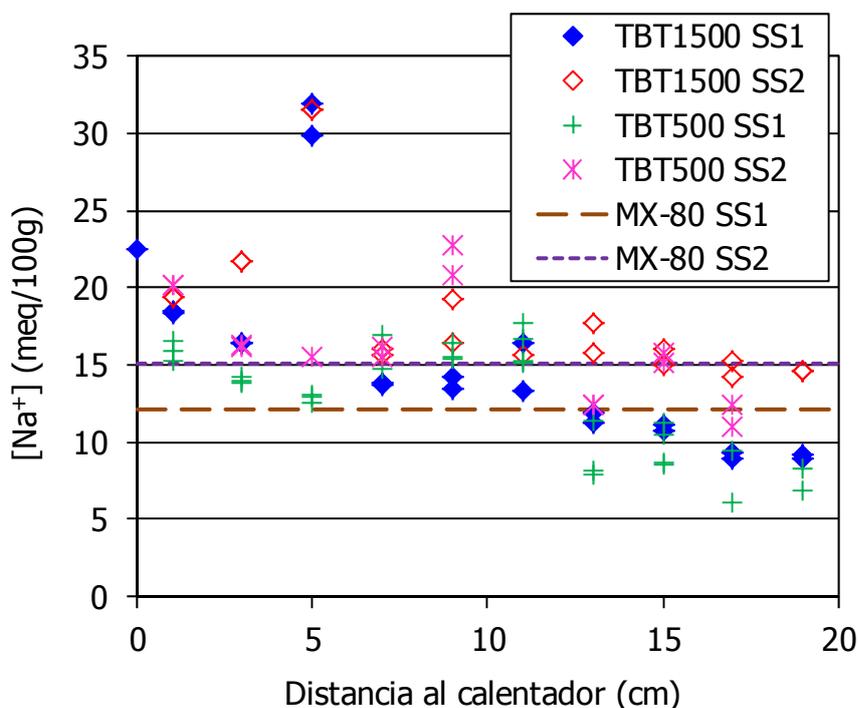


Figura 64.- Concentración del sodio en los extractos acuosos obtenidos según los dos procedimientos para las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida.

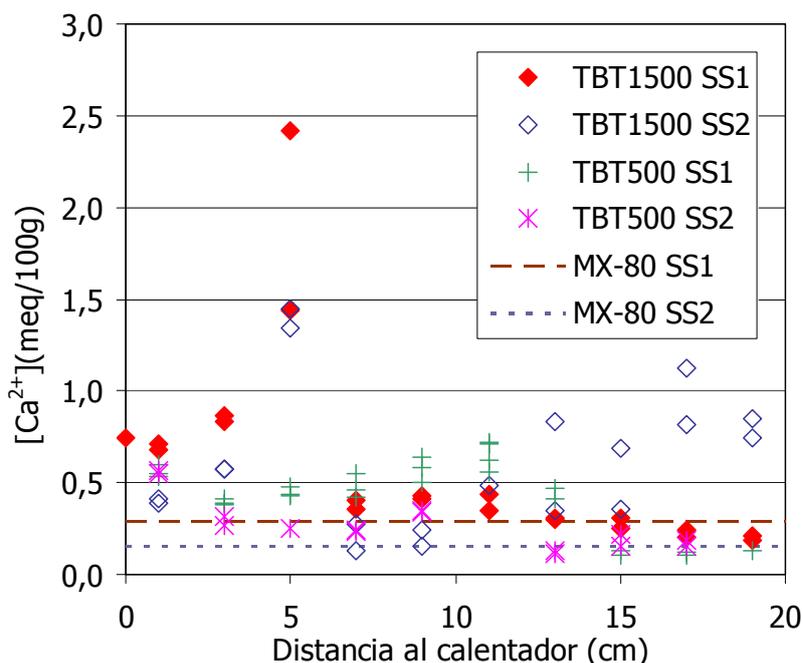


Figura 65.- Concentración del calcio en los extractos acuosos obtenidos según los dos procedimientos para las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida.

El contenido en magnesio inicial es muy bajo, especialmente respecto al sodio. Los valores obtenidos según la metodología SS1 nos muestran una distribución similar a la observada en Na^+ y Ca^{2+} a lo largo de ambas columnas (Figura 66 izq.), y presentan un promedio final similar o moderadamente superior al de la muestra de partida. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante el procedimiento SS2 reflejan una distribución distinta, especialmente en el ensayo de mayor duración, con una concentración muy alta respecto al valor de partida en la zona de hidratación, que disminuye hacia la zona intermedia y a partir de ésta con valores similares a

los obtenidos mediante el otro procedimiento (Figura 66 dcha.). Los valores promedio finales obtenidos con el procedimiento SS2 en la columna TBT1500 son muy elevados respecto al valor de partida.

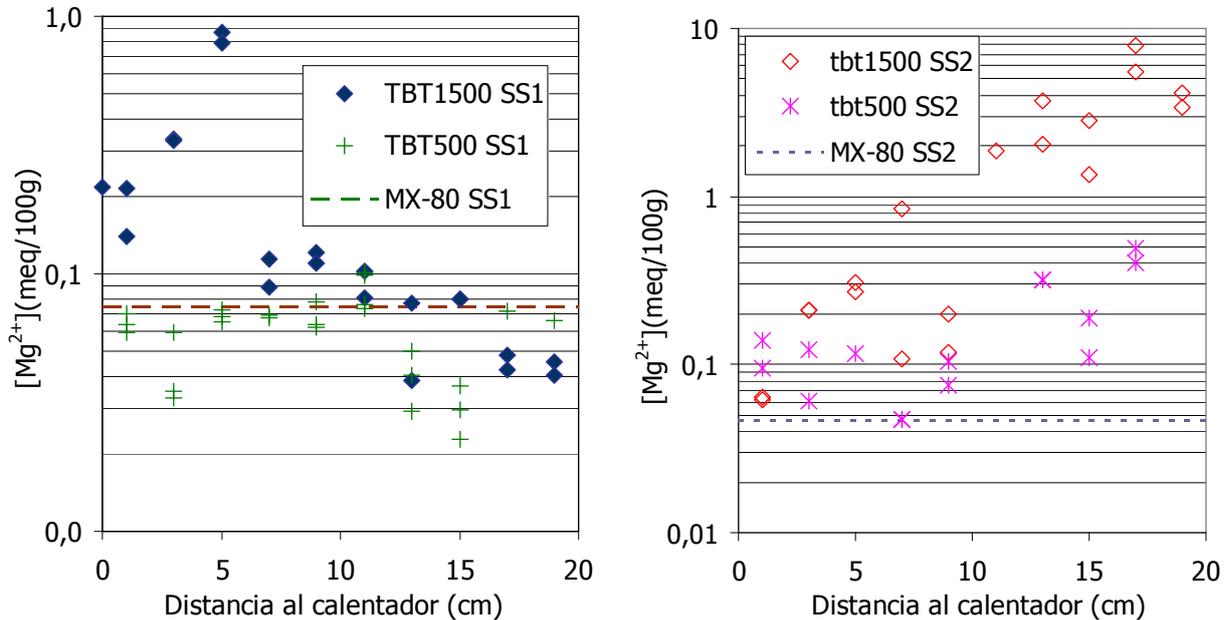


Figura 66.- Concentración del magnesio en los extractos acuosos obtenidos para las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida según el procedimiento SS1 (izq.) y SS2 (dcha.).

El sulfato es el principal anión en las sales solubles y su distribución y concentración en ambas columnas es similar a la del sodio, presentando sus máximas concentraciones a 9 y 5 cm del calentador para los ensayos TBT500 y TBT1500 respectivamente (Figura 67). El valor promedio final de este anión es superior al determinado en la muestra inicial.

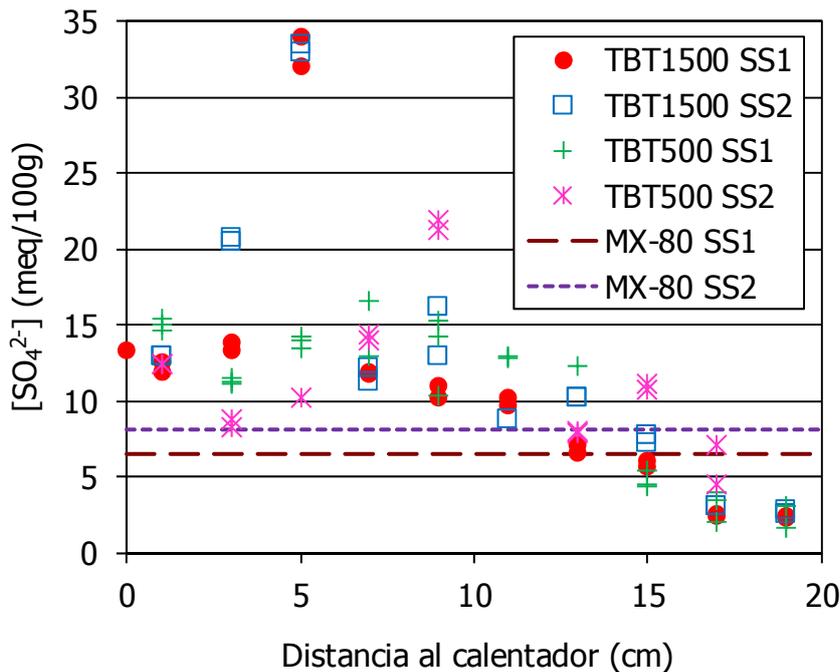


Figura 67.- Concentración del sulfato en los extractos acuosos obtenidos según los dos procedimientos para las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida.

Para el potasio (Figura 68), los valores obtenidos según ambos procedimientos muestran ligeras diferencias, dando valores más altos según el procedimiento SS2, sin embargo, la distribución de este catión a lo largo de ambas columnas presenta tendencias similares para los dos procedimientos. La mayor concentración se observa en torno a los 5 cm más próximos al calentador y los valores promedio finales no distan mucho de los de la muestra de partida.

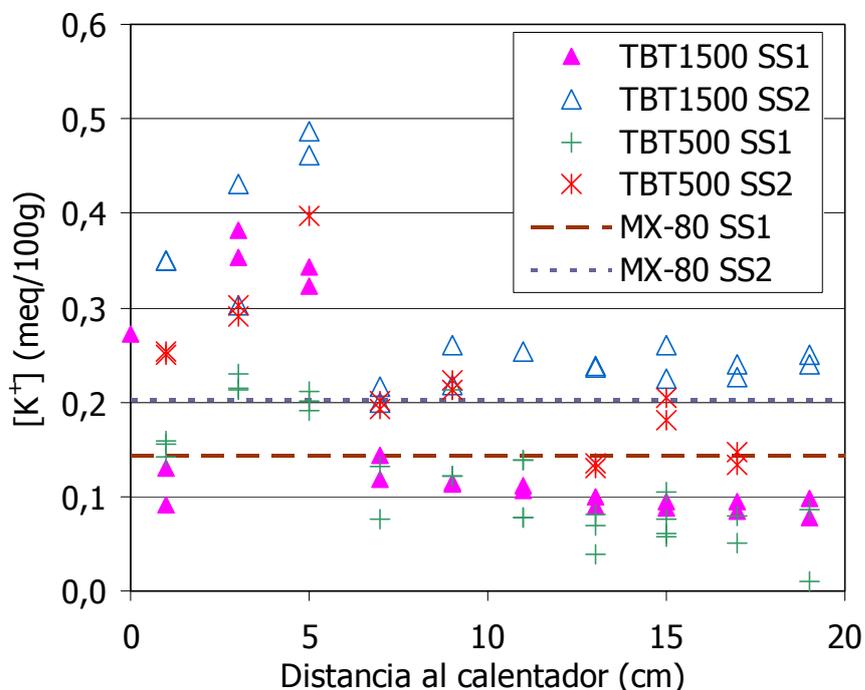


Figura 68.- Concentración del potasio en los extractos acuosos obtenidos según los dos procedimientos para las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida.

Las concentraciones de nitrato muestran un lavado desde la zona de hidratación y una concentración en las zonas más calientes, presentando máximos a 3 cm del calentador en la columna TBT500 y a 1 cm en la TBT1500. Los valores promedio finales de toda la columna son similares a los iniciales e incluso inferiores.

La distribución del cloruro es similar a la del nitrato, si bien presenta concentraciones mayores (Figura 70). El cloruro se lava desde la zona de hidratación hacia zonas calientes y se acumula principalmente en la sección localizada a 3 cm del calentador.

Por tanto, el sodio, calcio, magnesio y sulfatos muestran movilidades similares, puesto que presentan sus máximos en la misma zona para las dos columnas, mientras que el potasio, nitrato y cloruro localizan sus máximos más cerca de la placa calentadora, lo que indica una mayor movilidad.

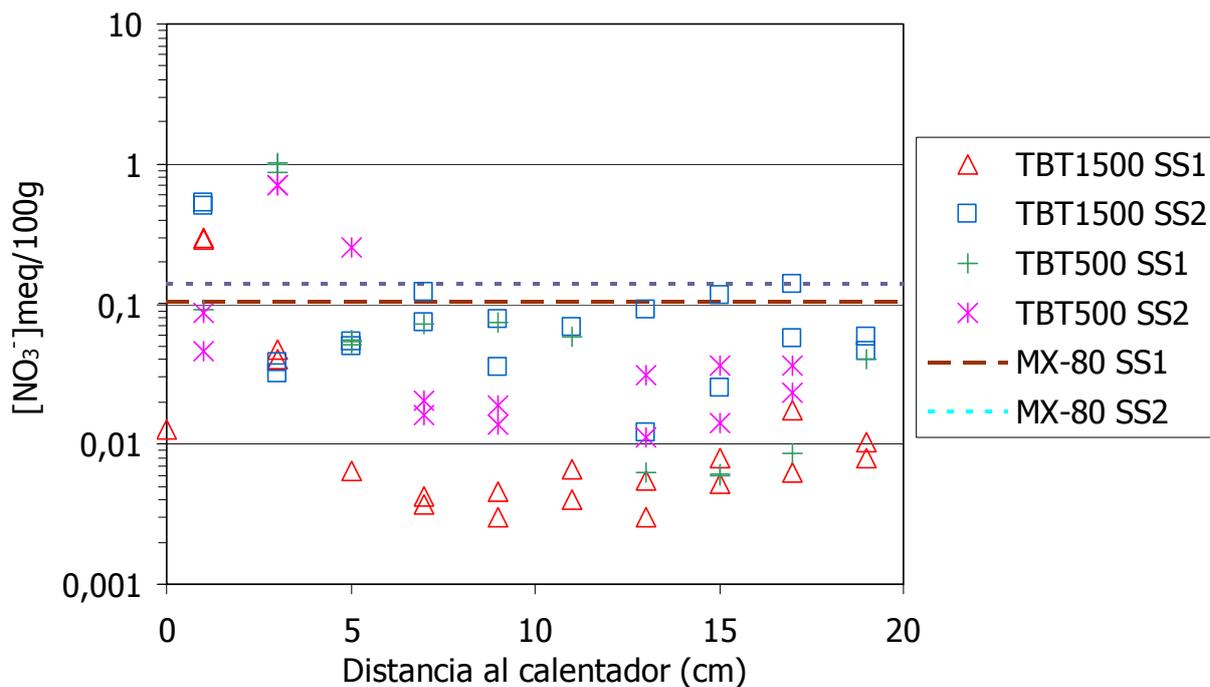


Figura 69.- Concentración del nitrato en los extractos acuosos obtenidos según los dos procedimientos para las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida.

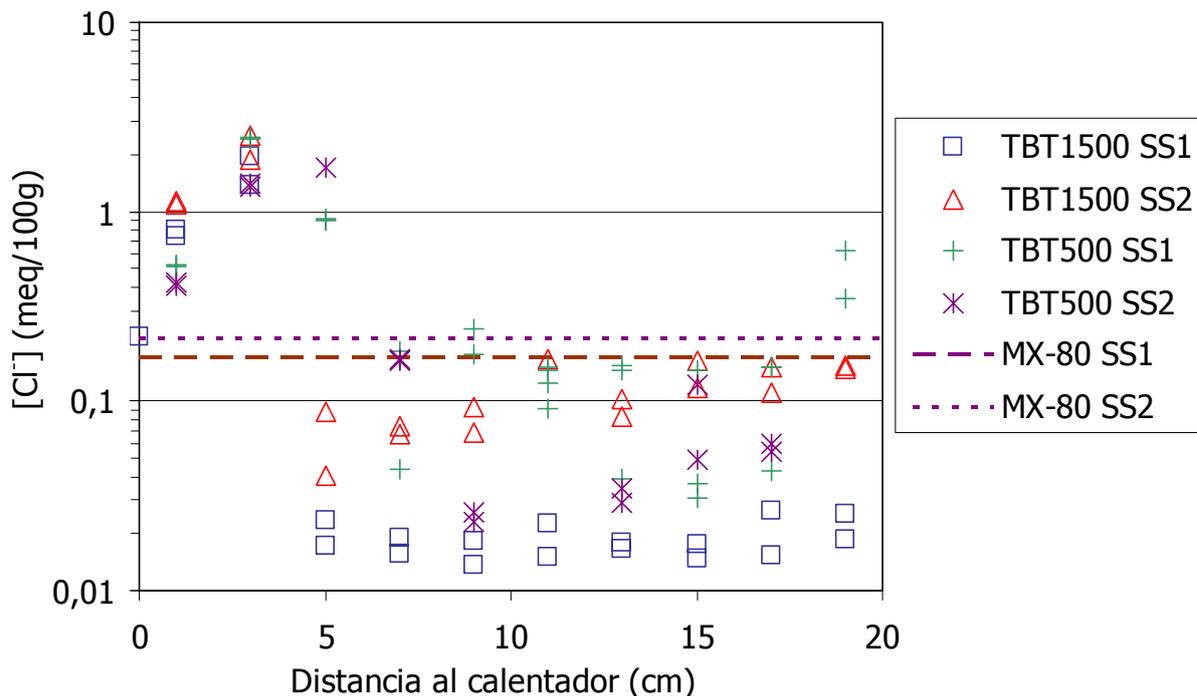


Figura 70.- Concentración del cloruro en los extractos acuosos obtenidos según los dos procedimientos para las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida.

Para el pH medido en los extractos acuosos, los resultados obtenidos presentan una tendencia similar a lo largo de la columna para los dos ensayos y para ambas metodologías empleadas (Figura 71), siendo los valores no muy diferentes de los de la muestra de partida, aunque en general menores que los de ésta, salvo en la zona de hidratación.

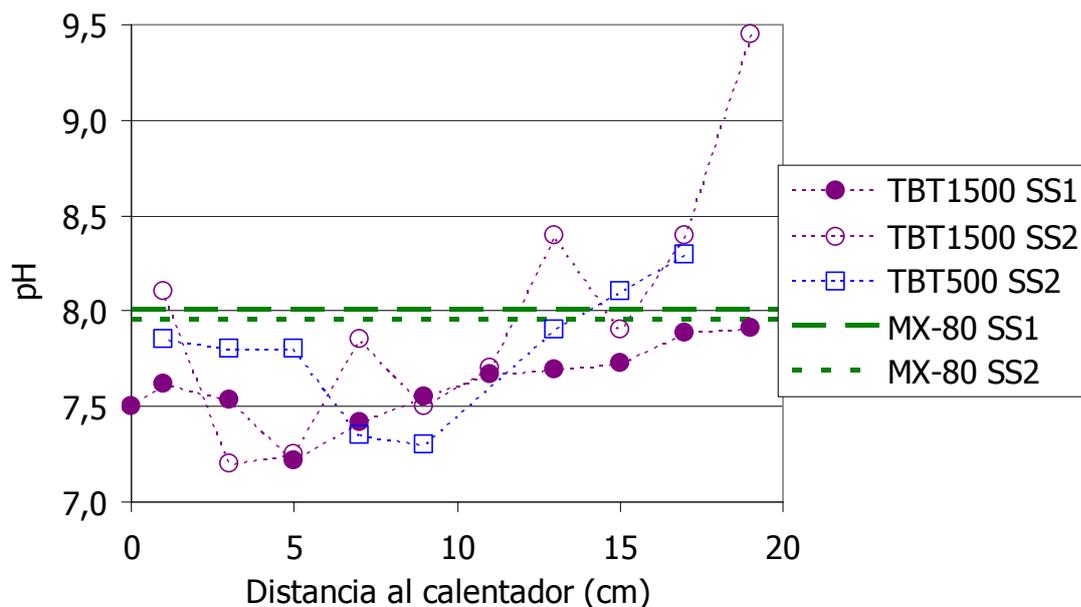


Figura 71.- Distribución de los valores de pH del extracto acuoso para las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida según las dos metodologías empleadas.

Los valores de la alcalinidad (Figura 72) muestran una clara tendencia a lo largo de ambas columnas, disminuyendo su valor desde la zona de hidratación hasta los 5-7 cm más próximos al calentador y aumentando nuevamente su concentración hacia la zona más caliente. En general hay una disminución del valor de la alcalinidad respecto al inicial, salvo en la zona de hidratación. Esto puede deberse a un aumento de la presión parcial de CO_2 generada por el incremento de la temperatura en la columna y por otro lado, a la disminución de la solubilidad de los carbonatos con el aumento de temperatura. La mayor alcalinidad localizada en la zona de hidratación podría explicar los valores más altos de pH encontrados en esta zona (Figura 71) dado el elevado potencial tamponador de carbonatos y bicarbonatos. Por otro lado, el incremento que se observa en la zona más próxima al calentador puede estar relacionado con el bajo contenido de agua de estas zonas, donde la humedad es menor a la inicial. Es probable que con la pérdida de agua hayan precipitado bicarbonatos solubles, probablemente de sodio, dadas las concentraciones existentes, lo que impediría al CO_2 migrar hacia zonas más frías. De hecho, la modelización del agua de poro en la proximidad al calentador muestra una disminución de la concentración tanto de bicarbonato como de sodio (Figura 40, Figura 41).

Por otro lado, los resultados de alcalinidad en la columna TBT1500 obtenidos mediante la metodología SS2, que fueron realizados mediante análisis por valoración potenciométrica, corroboran la validez de los calculados según la metodología SS1, obtenidos a partir de la diferencia entre aniones y cationes medidos.

El aumento de la calcita observado en las medidas de difracción de rayos X también justifica el descenso de la alcalinidad tras el tratamiento.

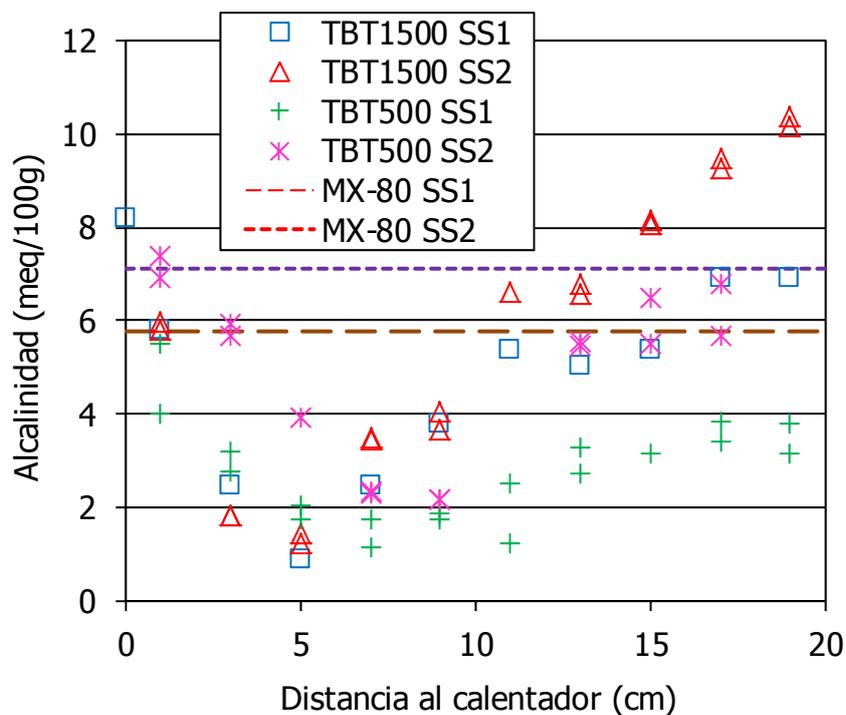


Figura 72.- Distribución de la alcalinidad en los extractos acuosos obtenidos según los dos procedimientos para las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida.

7.5.2 Procesos de disolución de la esmectita

Como se ha mencionado con anterioridad, en los extractos acuosos obtenidos mediante el procedimiento SS2, se ha observado un elevado incremento del valor promedio final en las concentraciones de Al, Fe, Si y Mg respecto de la muestra de partida, especialmente en el ensayo de 1500 días de duración (Tabla 5 y Tabla 10). En la Figura 73 se representan las concentraciones de estos elementos en las columnas de ambos ensayos y se aprecia un aumento de las concentraciones hacia la zona de hidratación. Este efecto parece por tanto directamente relacionado con el contenido en agua a lo largo de la columna y con la duración del ensayo.

Relacionando el contenido de Fe, Mg y Si respecto al Al se observa que hay una correspondencia directa entre ellos (Figura 74), aunque si bien la relación del Fe y Mg con el Al es lineal e independiente de la duración del ensayo, la relación entre el Si y el Al parece responder a una ley logarítmica y es distinta para el ensayo de 500 días y el de 1500 días.

La justificación del incremento de estos elementos tras los ensayos termohidráulicos respecto a la muestra de partida y la relación existente entre ellos puede achacarse a la disolución de una fase mineral durante el tratamiento. Esto también explicaría por qué estas concentraciones son mayores en la zona de hidratación y con la mayor duración del ensayo. Teniendo en cuenta la mineralogía de la bentonita MX-80 y los elementos de los que se trata, probablemente responda a procesos de disolución de la propia esmectita.

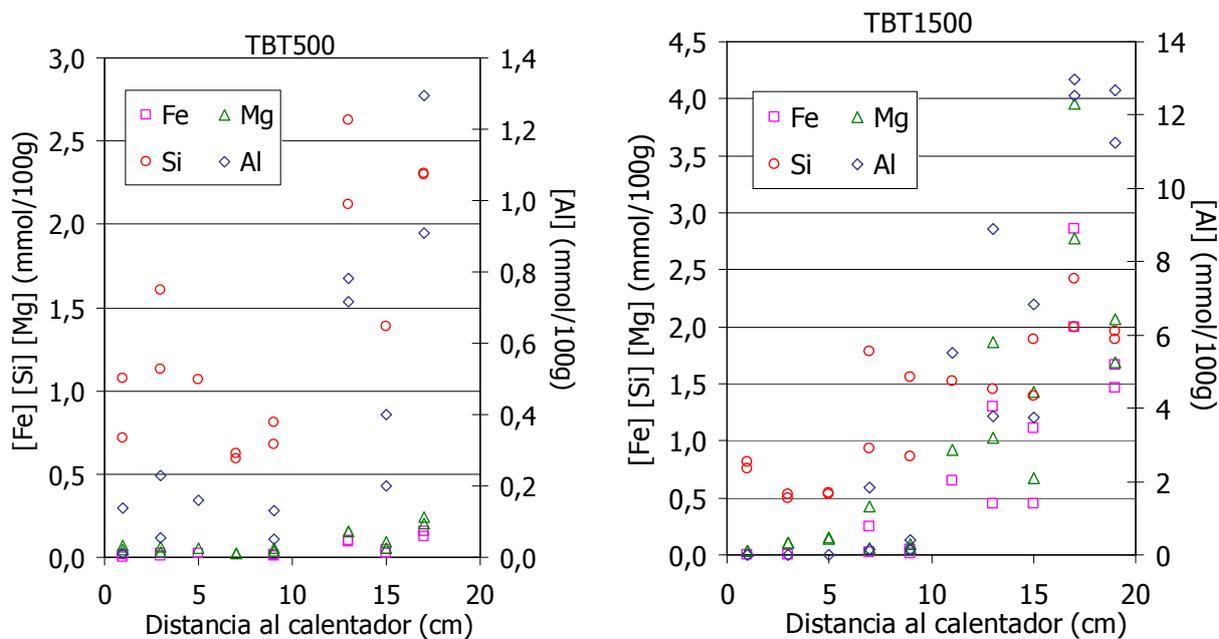


Figura 73.- Contenido en Fe, Si, Mg y Al en los extractos acuosos obtenidos según el procedimiento SS2 para las columnas TBT500 y TBT1500.

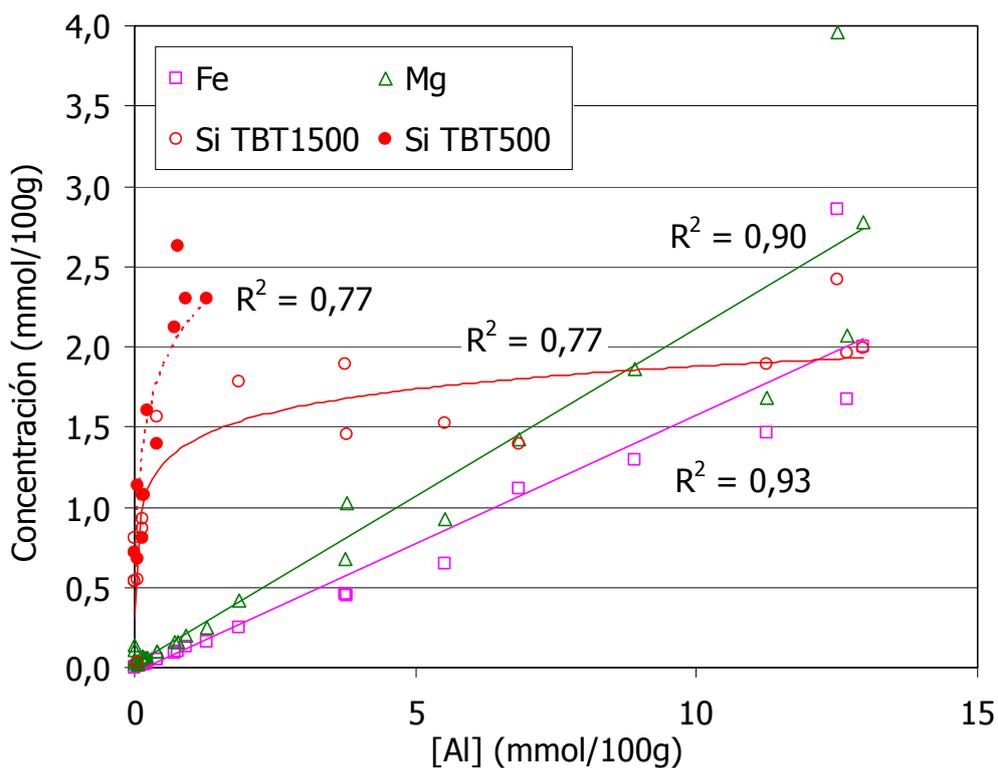
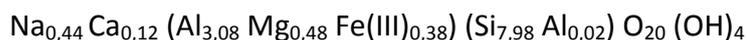


Figura 74.- Relación entre el contenido de Fe, Mg y Si respecto al Al en los extractos acuosos obtenidos según el procedimiento SS2.

Existen diversos autores que han determinado la fórmula estructural de la esmectita presente en la bentonita MX-80, como por ejemplo Herbert y Moog (1999), Sauzeat *et al.* (2001), Montes *et al.* (2003), etc., siendo la de este último la que se expone a continuación:



En la Figura 75, y Figura 76 se representan las concentraciones en los extractos acuosos de Fe, Mg y Si en función del contenido en Al, así como la relación existente entre el Al y dichos elementos en la fórmula estructural antes indicada. El ajuste para el Fe y Mg es bastante correcto, mientras que en el caso del Si se observan dos tendencias. Un buen ajuste, aunque con una relación Al/Si ligeramente menor a la estequiométrica, en el caso del ensayo de 500 días de duración, así como en la columna de 1500 días cuando la concentración de Al es menor de 0,5 mmol/100g, o sea, cuando la tasa de disolución es baja. Y por otro lado, una relación no estequiométrica en la columna TBT1500 cuando la concentración de Al está por encima de dicho valor, en cuyo caso el contenido en Si se mantiene más o menos constante con el incremento de Al.

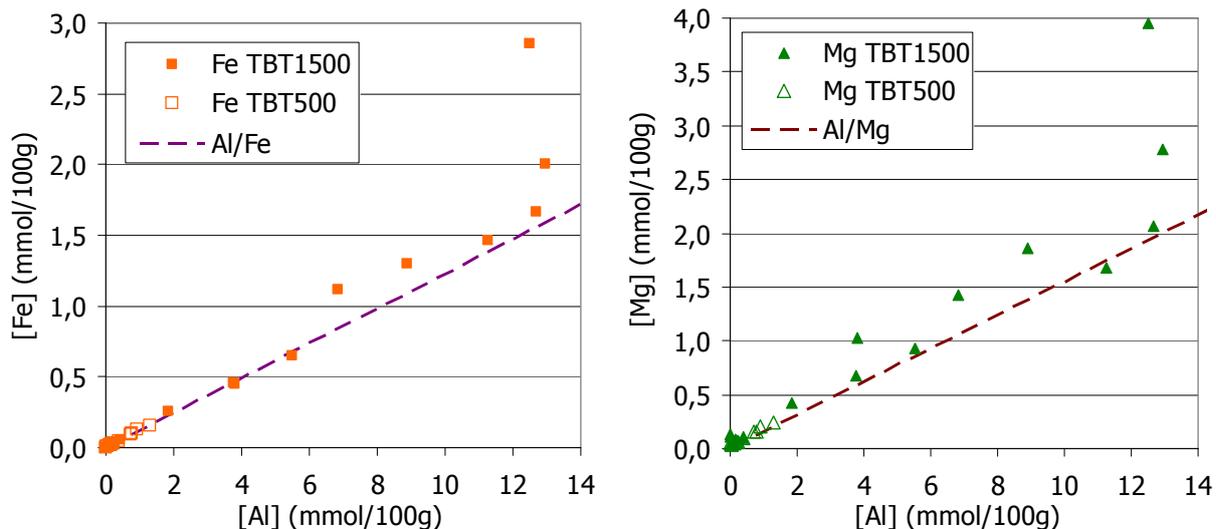


Figura 75.- Relación entre el contenido en Al/Fe y Al/Mg en los extractos acuosos obtenidos según el procedimiento SS2 para las columnas TBT500 y TBT1500 y relación Al/Fe y Al/Mg en la fórmula estructural de MX-80.

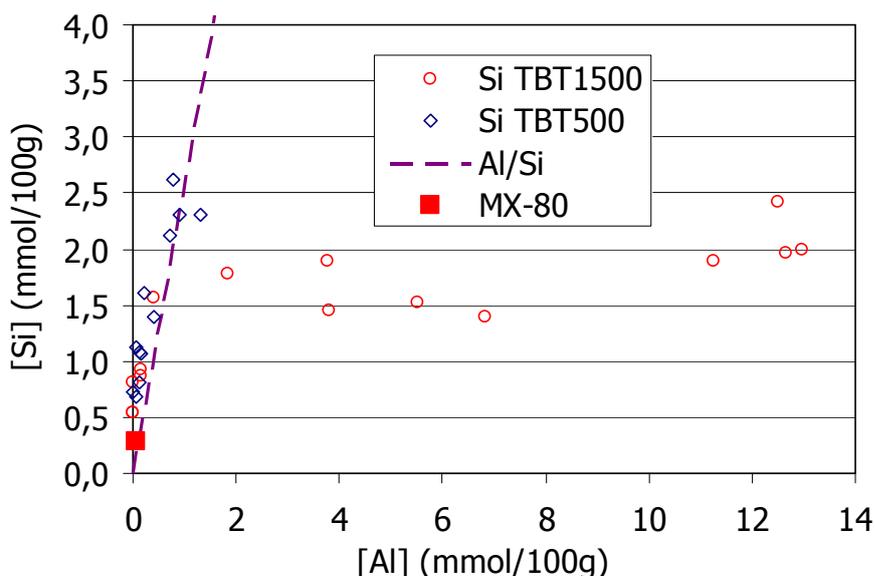


Figura 76.- Relación entre el contenido en Al y Si en los extractos acuosos obtenidos según el procedimiento SS2 para las columnas TBT500 y TBT1500 y en la muestra de partida y relación Al/Si en la fórmula estructural de MX-80.

Una posible explicación a las relaciones Al/Si no estequiométricas observadas sería una disolución incongruente de la esmectita, consecuencia de la cual se disolvería principalmente la capa octaédrica del filosilicato, con lo cual las relaciones del Al con el Fe y el Mg permanecerían constantes y no así con el Si, presente también en la capa tetraédrica. Existen numerosos trabajos que recogen procesos de disolución congruente e incongruente en esmectitas en función de las condiciones de los ensayos (Novak & Cícel 1978; Furrer *et al.* 1993; Nagy 1995; Bauer & Berger 1998; Kohler *et al.* 2003; Sato *et al.* 2003; Hoffmann *et al.* 2004, Golubev *et al.* 2006, Rozalén *et al.* 2008, 2009, Marty *et al.* 2011, etc.).

Otra explicación factible a lo observado sería que, en etapas iniciales, los procesos de hidratación produjeran fenómenos de disolución de fases cristalinas o amorfas de SiO₂ y con una menor tasa de disolución también se disolviese esmectita, lo cual explicaría que la relación Al/Si sea menor en el ensayo de corta duración y en las zonas poco hidratadas del de larga duración. A medida que evoluciona el proceso termohidráulico en el tiempo, la tasa de disolución de esmectita sería mayor, alcanzándose una concentración de Si a partir de la cual comienzan a precipitar fases de SiO₂, con lo cual se estabiliza su concentración mientras aumenta la de Al.

Metz *et al.* (2005), en ensayos realizados a 50°C y pH 2-3 observaron una rápida liberación inicial de Si, que asumen como procesos de disolución de sílice amorfa. Según estos autores, además de esmectita, la bentonita contiene considerables cantidades de fases con Si (cuarzo, cristobalita, y/o sílice amorfa). Como resultado, la relación molar Al/Si de las muestras es significativamente menor que la que corresponde a la esmectita pura.

Empleando el programa de modelización geoquímica Phreeqc, se han calculado las relaciones Al/Si para un supuesto equilibrio entre la esmectita disuelta y la precipitación de distintas especies de SiO₂. La fórmula de la esmectita empleada ha sido la anteriormente expuesta (Montes *et al.* 2003), y para cada una de las secciones de la columna se ha teniendo en cuenta la temperatura existente en ellas y fijado un pH con un valor de 8. Los resultados quedan expresados en la Figura 77, junto con los valores medidos en ambas columnas. Si bien el ensayo de 500 días de duración parece reflejar un equilibrio con SiO₂ amorfa, el ensayo de 1500 días parece ajustarse con la línea de equilibrio de la cristobalita. Esto puede indicar que en el ensayo TBT1500, al menos en la zona más hidratada, se ha alcanzado un equilibrio cinético entre la disolución de esmectita y la precipitación de cristobalita.

A pesar de que la cristobalita es un polimorfo de la sílice de alta temperatura, esta fase puede precipitar a temperaturas más moderadas siempre y cuando la concentración en la disolución de SiO₂ esté por encima de su índice de saturación y que existan previamente núcleos de cristobalita en la misma (Renders *et al.* 1995).

El aumento del porcentaje de feldespatos, cristobalita y cuarzo respecto a la muestra de partida observados a raíz de los análisis de difracción de rX (Figura 59 y Figura 60) puede deberse a procesos de disolución de la esmectita y posterior precipitación de fases ricas en sílice.

En la Figura 78 se representa el contenido en K⁺, Ca²⁺ y Na⁺ soluble obtenido según la metodología SS2, en función de la concentración de Si presente. Mientras que para el Ca²⁺ no se observa ningún tipo de relación, para el K⁺ y más claramente para el Na⁺, se aprecia una tendencia a la disminución de sus concentraciones a medida que aumenta la de Si. Probablemente esto no responda a una interacción entre el Si y el Na⁺ y el K⁺, sino a su distribución en la columna: mientras la concentración de Si aumenta hacia la zona de hidratación debido a mayores tasas de disolución en zonas húmedas de fases que liberan este elemento (Figura 73), el Na⁺ y el K⁺ presentan un aumento en su concentración hacia el calentador a causa del lavado y transporte que sufren por el avance de la hidratación (Figura 64 y Figura 68).

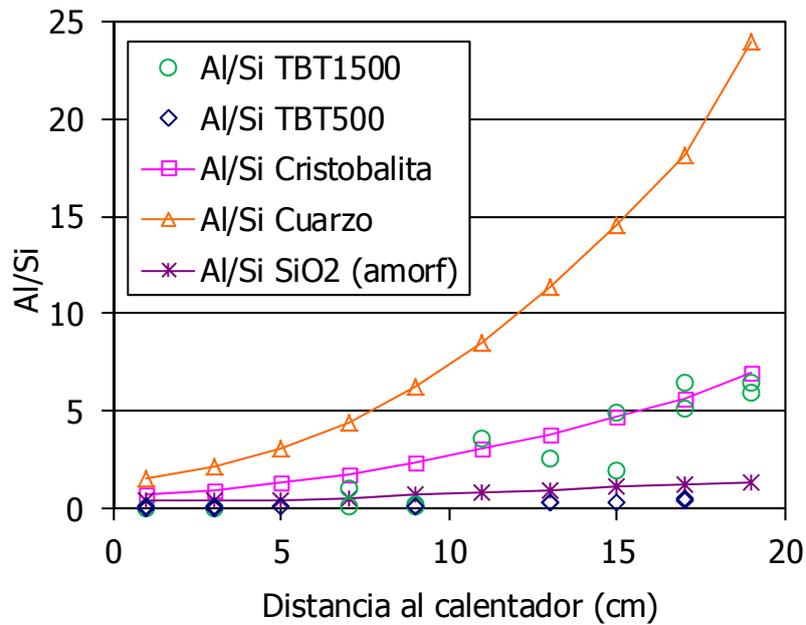


Figura 77.- Relación Al/Si en equilibrio de esmectita disuelta y precipitación de SiO_2 amorfo, cristobalita y cuarzo calculados con Phreeqc, y valores obtenidos en los ensayos TBT500 y TBT1500.

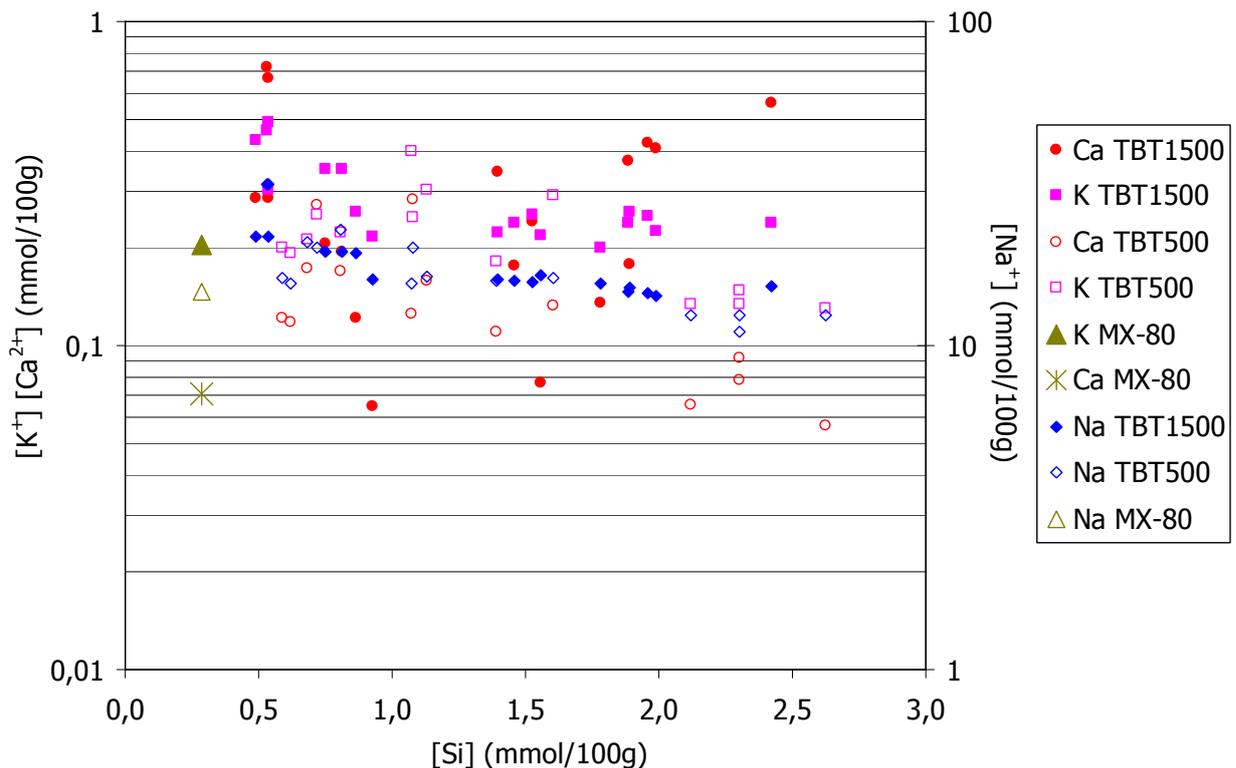


Figura 78.- Relación entre el contenido en Si y en K^+ , Ca^{2+} y Na^+ en los extractos acuosos obtenidos según el procedimiento SS2 para las columnas TBT500 y TBT1500.

Nuevamente, las concentraciones de K^+ , Ca^{2+} y Na^+ se exponen en la Figura 79, esta vez en relación con la concentración de Al. Se pueden observar dos tendencias: en el ensayo de menor duración y en las zonas poco hidratadas del ensayo más largo, donde la concentración de Al es pequeña (aproximadamente <1 mmol/100g), se observa un acusado descenso de la concentración de los cationes representados a medida que aumenta la concentración de Al.

Esta tendencia puede responder, al igual que en la figura anterior, al movimiento por lavado de estos cationes hacia la zona del calentador y a la mayor tasa de disolución de esmectita, y por tanto de concentración de Al, hacia la zona de hidratación. Además, en la zona más caliente, especialmente visible en el ensayo TBT1500, las secciones con mayor concentración de sales presentan menor concentración de Al, por lo que parece que la mayor salinidad inhibe los procesos de disolución de la esmectita. Por otro lado, en las zonas más hidratadas de la columna TBT1500 se observa una tendencia distinta. Mientras que el K^+ y el Na^+ mantienen una concentración constante a medida que aumenta el Al, la cantidad de Ca^{2+} aumenta. Esto puede interpretarse como que las partículas de esmectita que se disuelven son principalmente cálcicas o, más probablemente, que la cantidad de Na^+ que aporta la disolución de la esmectita no es importante respecto al alto contenido inicial de este catión en las sales solubles. En el caso del K^+ , su baja concentración en la interlámina respecto al Ca^{2+} y Na^+ haría también poco apreciable su aporte.

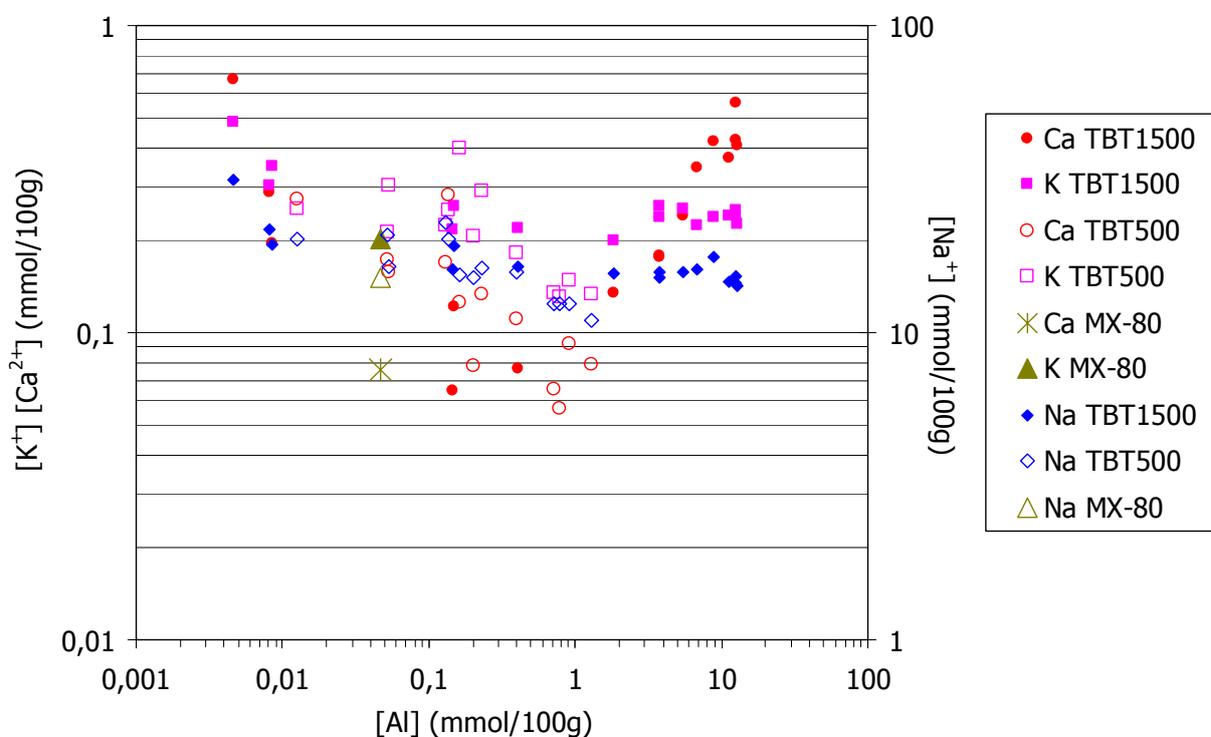


Figura 79.- Relación entre el contenido en Al y en K^+ , Ca^{2+} y Na^+ en los extractos acuosos obtenidos según el procedimiento SS2 para las columnas TBT500 y TBT1500.

La presencia de elementos como el Si, el Fe y elevadas concentraciones de Mg en los extractos acuosos podría deberse por tanto a la existencia de coloides en los mismos procedentes de la disolución de la esmectita durante el tratamiento termo-hidráulico. Se ha calculado la concentración de los coloides de esmectita, representada en la Figura 80, a partir de las concentraciones de Al y Fe obtenidas en los extractos acuosos y del contenido de estos elementos en la fórmula estructural dada por Montes *et al.* (2003). No se ha empleado para dicho cálculo el Mg puesto que también está presente como catión intercambiable en la interlámina, ni el Si, ya que como se ha visto, está involucrado en procesos de disolución/precipitación que afectan a su ratio. La concentración coloidal en la columna de bentonita parece depender de la duración del ensayo y del contenido en agua de la bentonita, sin embargo no parecen existir un transporte de coloides a lo largo de la columna causado por el tránsito de agua.

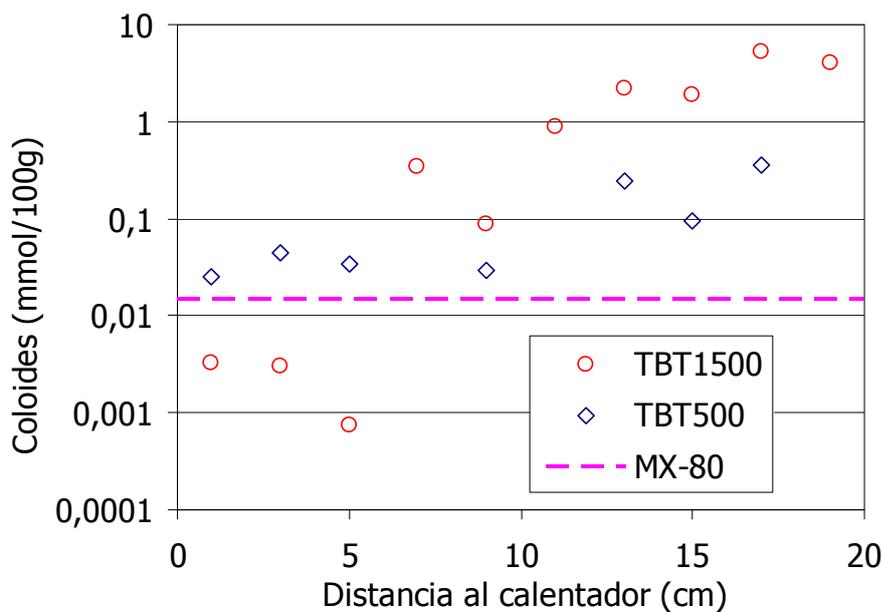


Figura 80.- Distribución de los coloides de esmectita a lo largo de la columna para los ensayos TBT500 y TBT1500 y contenido en el material de partida.

Por tanto, la relación no estequiométrica del contenido Al/Si podría deberse a que durante la disolución de los coloides se disolviera inicialmente la capa tetraédrica de los mismos y, alcanzada una determinada concentración de Si en la disolución, precipitaran fases ricas en sílice, o bien, por separación/reorganización de capas tetraédricas de los coloides formados.

Marty *et al.* (2011) observaron en ensayos a 80°C y pH entre 7 y 9 que la disolución de la esmectita tiene lugar estequiométricamente, mientras que a 25°C hay una liberación preferencial de Mg sobre Si, por lo que atribuyen la disminución del Si a disolución incongruente de la arcilla y formación de capas de tetraedros de Si separadas.

Por otra parte, la evolución de la superficie específica observada a lo largo de la columna y en el tiempo (Figura 52), podría estar causada por los procesos de disolución de la esmectita asociados al tratamiento termohidráulico, relacionados a su vez con la formación de coloides de la misma. Dichos procesos de disolución de la esmectita afectan en mayor medida a las secciones más próximas a la hidratación, pudiendo darse el caso de que en estadios iniciales del ensayo, la disolución se diera principalmente en los bordes de las partículas de esmectita, lo cual restaría rugosidad a las mismas, causando una disminución de su superficie específica. A medida que aumenta la duración del ensayo, y por ende la hidratación de la columna, la disolución habría causado la formación de partículas coloidales, con el consiguiente aumento en la superficie específica.

7.5.3 Influencia de la metodología de análisis en los resultados

Los resultados obtenidos para las sales solubles según los dos procedimientos (SS1 y SS2) concuerdan bastante bien entre sí, salvo en el caso del Mg^{2+} (Figura 66), para el cual existe una importante discrepancia en los mismos. Los valores obtenidos según el procedimiento SS2 son bastante mayores, hasta 2 órdenes de magnitud dependiendo de la sección analizada. Como se ha mostrado anteriormente, existe una relación lineal directa entre el contenido en Mg^{2+} presente en la bentonita tras los ensayos termohidráulicos y el contenido en Al medido con el procedimiento SS2, lo cual ha sido atribuido a procesos de disolución de la esmectita durante el tratamiento. De ser así, las diferencias observadas con los resultados obtenidos para el Mg^{2+}

según la metodología SS1 serían sólo justificables en caso de existir errores en el equipo de medida de este catión, en este caso un cromatógrafo Metrohm “861 Advanced Compact IC”.

Otra explicación plausible a estas diferencias observadas en el Mg^{2+} sería la presencia en los extractos acuosos de partículas coloidales de esmectita. Estos coloides aparecerían en los extractos acuosos obtenidos a partir de ambas metodologías, incluso puede que en mayor medida según el procedimiento SS1, puesto que en este caso se emplean filtros de $0,45\ \mu m$, mientras que en el SS2 los utilizados tienen un tamaño de paso de $0,22\ \mu m$. En el equipo cromatográfico empleado en el procedimiento SS1, que utiliza como eluyente catiónico una disolución de ácido nítrico 5 milimolar, probablemente no se hayan conseguido disolver los coloides antes de realizar la medida y por tanto su composición no habría sido registrada en la misma. Sin embargo, en el caso del ICP de masas utilizado en el procedimiento SS2, posiblemente los procesos inherentes a la medición con este equipo consigan disolver los coloides y por tanto que se registren sus concentraciones en las medidas obtenidas.

Esto explicaría, además de la mayor cantidad de Mg^{2+} medida siguiendo la metodología SS2 sobre la SS1, los valores ligeramente mayores observados para el Na^+ (Figura 64) y Ca^{2+} (Figura 65) en la zona de hidratación, puesto que la disolución de esmectita sería mayor en esas zonas y aportaría estos cationes interlaminares, aunque en menor medida que el Mg^{2+} cedido, el cual está presente también en la capa octaédrica. En este caso se trataría, no de una disolución real de esmectita, sino de una disolución coloidal de ésta.

Por tanto, los dos procedimientos empleados para la determinación de las sales solubles en extractos acuosos aportan resultados similares. Las diferencias obtenidas para uno y otro método en el Mg^{2+} , y en menor medida el Na^+ y el Ca^{2+} , son probablemente debidas a los equipos de medida empleados, y no a la metodología de preparación de las muestras, por lo que sería conveniente unificar el proceso de preparación y emplear los distintos equipos de medida en conjunto, puesto que aportan informaciones complementarias.

7.5.4 Cationes intercambiables

Los resultados obtenidos para los cationes de cambio muestran distribuciones similares según ambas metodologías, especialmente para el Na^+ y el Mg^{2+} . Tan solo se obtuvo una sobreestimación en la medida del Ca^{2+} según la metodología CI2 respecto a la CI1, proceso del que no se ha conseguido aclarar la causa.

Mientras que en la columna TBT500, el Na^+ presenta una disminución progresiva desde la zona de hidratación, donde posee valores similares a los de la muestra de partida, hacia el calentador, la columna TBT1500 presenta valores de Na^+ similares e incluso superiores a los de la muestra de partida en los 15 cm de la columna más hidratados y una caída abrupta en los 5 cm más próximos al calentador (Figura 81). Parece por tanto que la presencia de Na^+ como catión intercambiable está relacionada con la humedad de la muestra. En estadios iniciales del tratamiento termohidráulico disminuye respecto a su concentración en la muestra de partida hacia las zonas menos hidratadas, y a medida que evoluciona el ensayo aumenta nuevamente su concentración en las zonas más hidratadas, mientras que en los 5 cm contiguos al calentador en el ensayo TBT1500, donde la humedad es notablemente menor al resto de la columna (Figura 43), se mantienen las concentraciones de las etapas iniciales del ensayo, es decir, por debajo de los valores de partida.

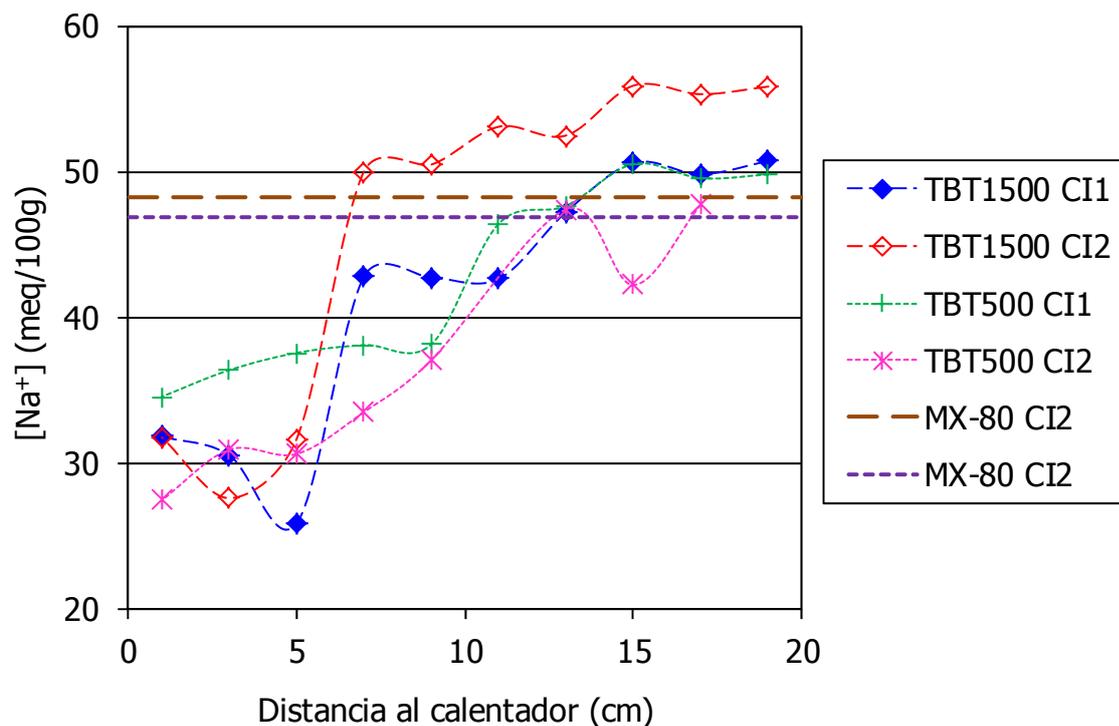


Figura 81.- Concentración del Na intercambiable en las columnas TBT500 y TBT1500 y contenido en la muestra de partida, según los procedimientos CI1 y CI2.

En el caso del Mg^{2+} (Figura 82), las etapas iniciales muestran una ligera disminución generalizada de su concentración como catión intercambiable respecto a la muestra de partida, hasta los 3 cm más calientes de la columna, donde presenta una mayor pérdida. En el ensayo de mayor duración parecen haberse recuperado los valores que presentaba la muestra de partida, e incluso existe un pico de mayor concentración en la sección localizada a 3 cm del calentador, mientras que en la más próxima al mismo se mantienen sus valores anteriores. Las concentraciones promedio de Mg^{2+} intercambiable son menores en ambas columnas respecto a la muestra de partida, especialmente en el ensayo de menor duración. Esta disminución no se podría justificar con el incremento de Mg^{2+} en sales solubles (Tabla 4), lo que sugiere que, en etapas iniciales del ensayo, se produce una salida de Mg^{2+} intercambiable al agua de poro y la precipitación de fases poco solubles que presentan magnesio, especialmente en la zona más caliente de la columna. A medida que evoluciona el ensayo, estas mismas fases se van disolviendo, probablemente debido al incremento de la hidratación, y vuelven a incorporarse al complejo de cambio de la esmectita. También hay que tener en cuenta que este catión puede estar presente en procesos de sustituciones isomórficas en la capa octaédrica de la esmectita. El intercambio de este elemento en las mencionadas posiciones, bien sea por Al o por Fe (III), podría dar lugar a cambios en las cargas totales, afectando al número de posiciones intercambiables y por otro lado, a cambios en el peso específico de la arcilla.

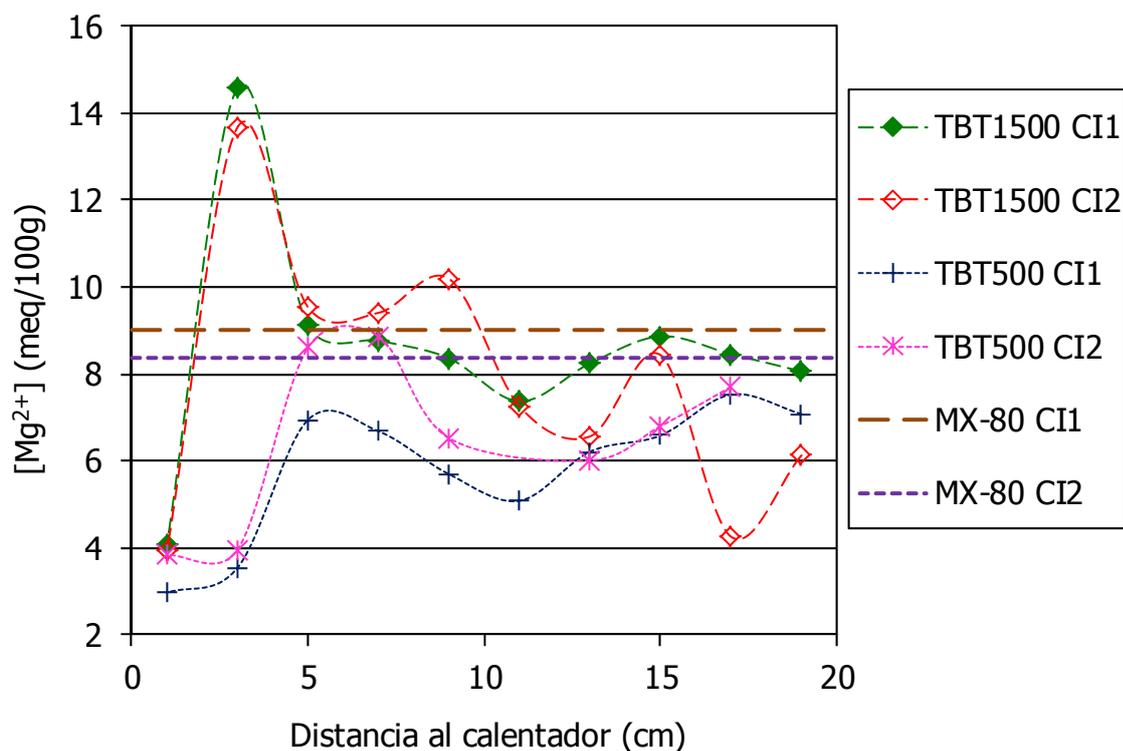


Figura 82.- Concentración del Mg intercambiable en las columnas TBT500 y TBT1500 y contenido en la muestra de partida, según los procedimientos CI1 y CI2.

Los resultados para el Ca^{2+} (Figura 83) presentan ciertas discrepancias entre las dos metodologías empleadas, obteniéndose valores más elevados según el procedimiento CI2. Una explicación posible a los mayores valores observados según esta metodología podría encontrarse en el proceso de obtención del extracto acuoso, ya que este método emplea un pH de 8,2 y una proporción sólido/líquido de 1:16, el doble que en el procedimiento CI1, que a su vez emplea una disolución de pH 7. Esto podría promover una mayor disolución de fases ricas en Ca, como el yeso, al emplear el método CI2. Sin embargo, estas diferencias en la concentración de calcio no han sido observadas en las sales solubles y las metodologías realizadas emplean estas mismas relaciones sólido/líquido. Además, las diferencias aquí observadas son demasiado grandes para atribuirlos a procesos de disolución.

Si bien las tendencias observadas a lo largo de la columna para ambos procedimientos no se ajustan entre sí, en ambos casos se observa un incremento del Ca^{2+} promedio final respecto a su valor inicial, al igual que ocurriría con este catión en las sales solubles. La diferencia es mayor en el ensayo de larga duración, de lo que se deduce que durante el proceso termohidráulico se disuelven fases de calcio poco o moderadamente solubles, lo que se hace más evidente con la duración del ensayo.

En la Figura 84 y Figura 85 se representa la capacidad de intercambio catiónico y la suma de cationes intercambiables para los ensayos TBT500 y TBT1500, respectivamente. Los resultados de ambos métodos no se ajustan demasiado bien, especialmente los obtenidos para la columna TBT1500, posiblemente debido a la sobreestimación en Ca^{2+} obtenida según el procedimiento CI2. En cualquier caso, existe una tendencia decreciente de estos valores hacia la zona del calentador. Además de esta tendencia hacia zonas calientes, también se observa que los valores para la columna TBT500 son menores que los obtenidos para el ensayo de mayor duración, tanto para la capacidad de intercambio catiónico como para la suma de cationes intercambiables, una tendencia similar a la observada en las medidas del peso específico (Figura 45). La disminución de la CIC y ΣCI puede ser debida a una pérdida de posiciones

intercambiables o bien a sustitución de cationes monovalentes por divalentes. En la Figura 86 se representa la suma de los cationes monovalentes respecto a los divalentes de la interlámina. La línea continua representa la proporción sin que varíe el valor inicial de la capacidad de intercambio. La gráfica obtenida a partir de los resultados según el procedimiento CI1 (izquierda), indica la existencia tanto de sustituciones entre cationes divalentes y monovalentes como pérdida de posiciones intercambiables. La pérdida de posiciones intercambiables se da en mayor medida en el ensayo de menor duración y en las regiones adyacentes al calentador. En la Figura 86 (derecha) se representan los resultados obtenidos según el método CI2. Los resultados muestran también la pérdida de posiciones intercambiables en las dos secciones más calientes, sin embargo, en el resto de la columna TBT1500 indican un incremento en el número de dichas posiciones respecto a la muestra de partida.

Tanto los cambios en el número de posiciones intercambiables, que implicarían sustituciones isomórficas en la capa octaédrica y/o en la tetraédrica, como los intercambios catiónicos en la interlámina, podrían ser causantes de las variaciones observadas en los pesos específicos determinados a lo largo de la columna.

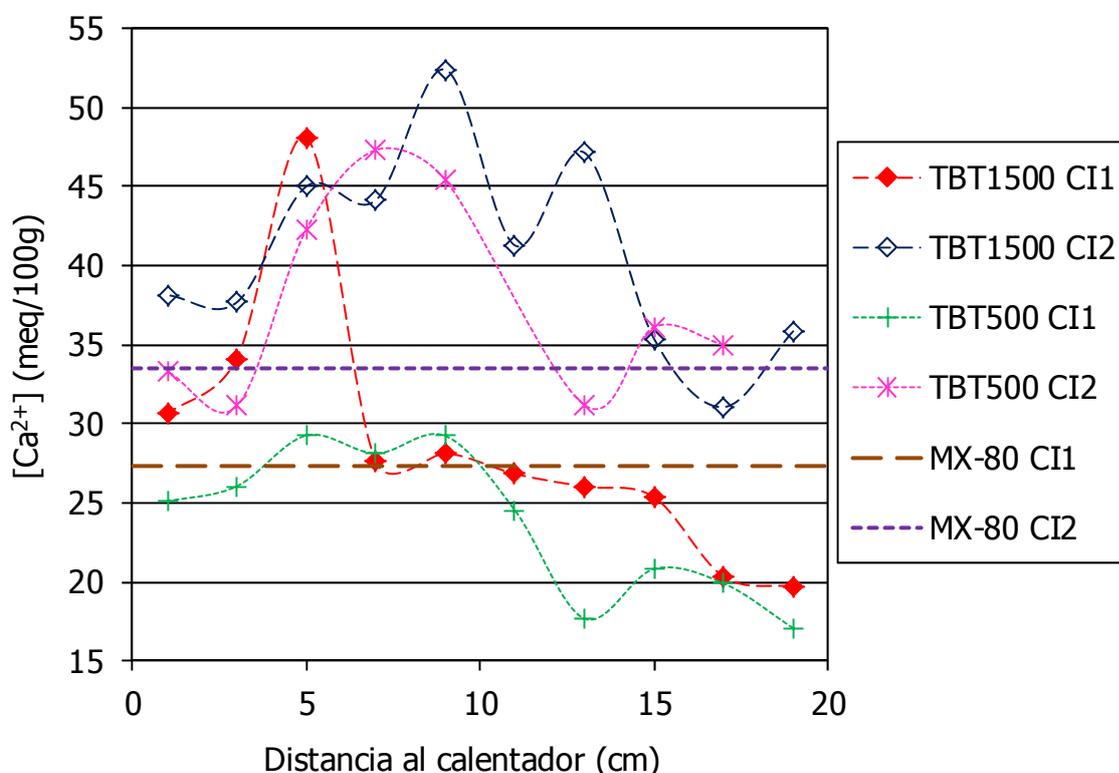


Figura 83.- Concentración del Ca intercambiable en las columnas TBT500 y TBT1500 y contenido en la muestra de partida, según los procedimientos CI1 y CI2.

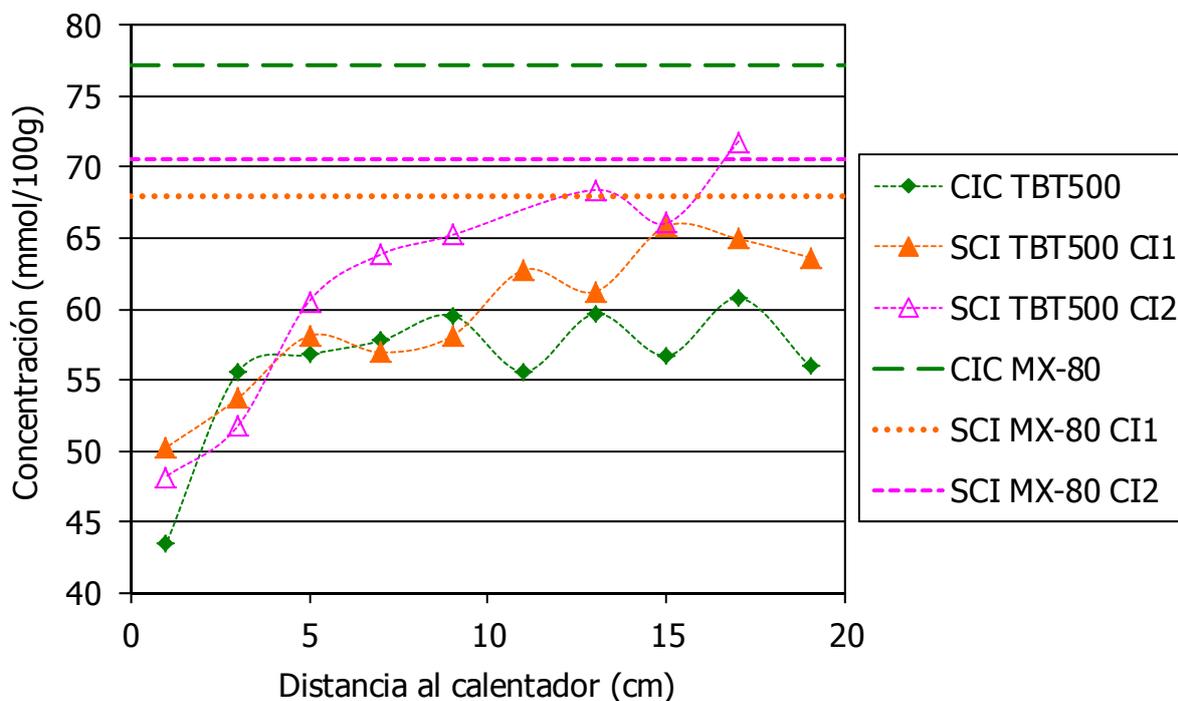


Figura 84.- Distribución a lo largo de la columna TBT500 y muestra de partida de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y de la suma de los cationes intercambiables (Σ CI) obtenidos según los procedimientos CI1 y CI2.

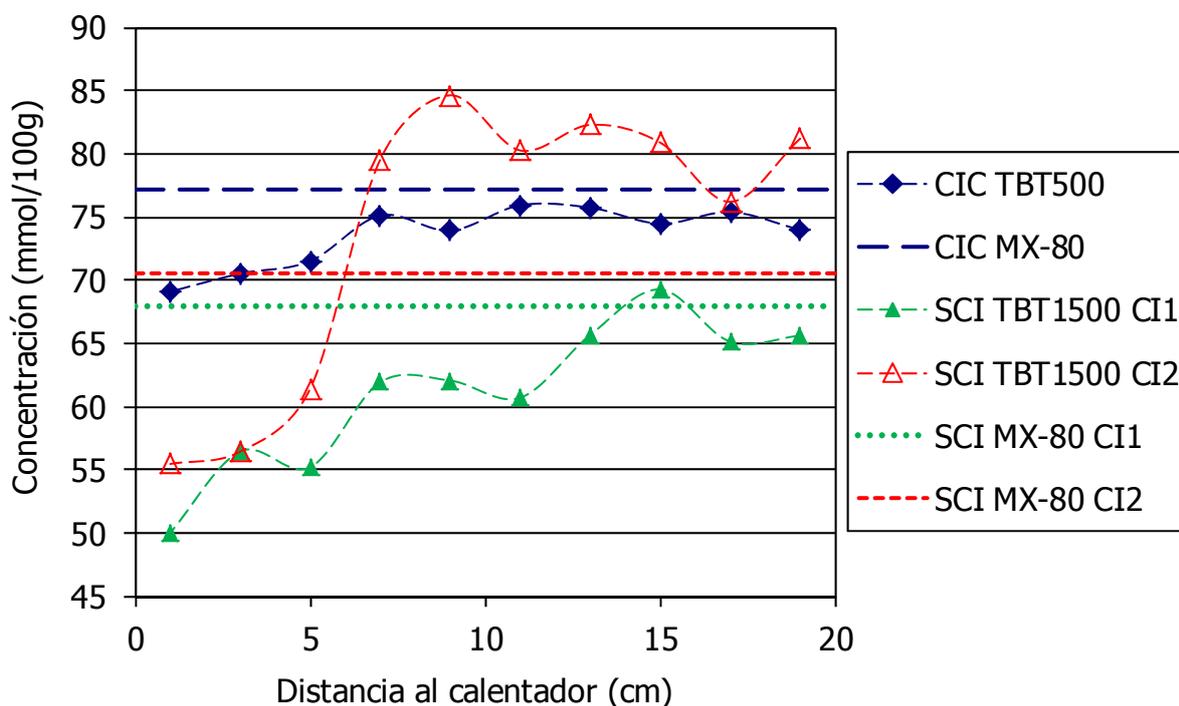


Figura 85.- Distribución a lo largo de la columna TBT1500 y muestra de partida de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y de la suma de los cationes intercambiables (Σ CI) obtenidos según los procedimientos CI1 y CI2.

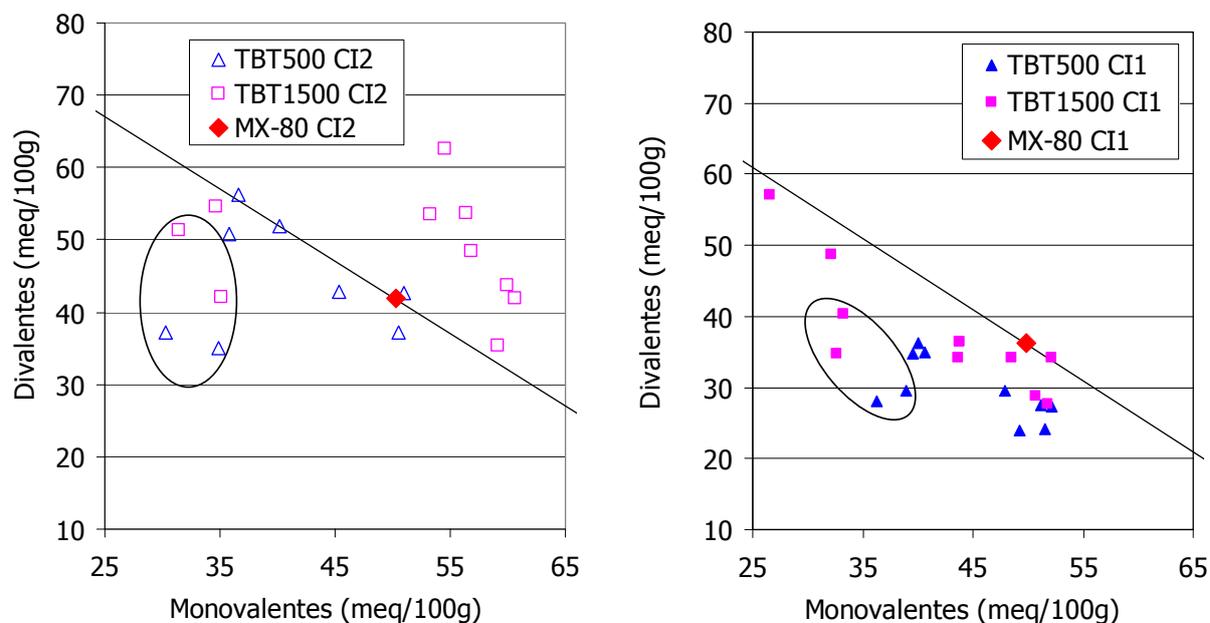


Figura 86.- Dependencia entre los cationes monovalentes y divalentes de la interlámina para las columnas TBT500 y TBT1500. Las líneas continuas indican las relaciones para la CIC inicial. En círculo, las dos secciones contiguas al calentador en cada columna.

8 Resumen y conclusiones

El ensayo termohidráulico TBT1500 consistió en el calentamiento por la base de una columna de 20 cm de altura de bentonita MX-80 compactada a densidad seca $1,69 \text{ g/cm}^3$ con una humedad inicial de 16,9%, correspondiente a un grado de saturación inicial de 75%. La temperatura del calentador fue de 140°C y tras 321 días se inició la inyección de agua desionizada por el extremo opuesto. La duración total del ensayo fue de 1834 días, durante los que se midió la entrada de agua y la humedad relativa y temperatura de la bentonita en tres posiciones a lo largo de la columna.

Al final del ensayo se extrajo la columna de bentonita y se dividió longitudinalmente en 10 secciones de 2 cm de longitud cada una. Sobre cada sección de la columna, así como sobre la muestra de partida, se realizó la determinación de humedad, densidad seca, peso específico, porosimetría por inyección de mercurio, difracción de rayos X, tanto en la muestra extraída de la columna sin tratamiento posterior, como en la muestra en polvo y en agregados orientados con tamaño de partícula menor de $2 \mu\text{m}$ y comprendidos entre 2 y $20 \mu\text{m}$, en ambas fracciones con y sin tratamiento con etilén-glicol. También se realizaron mediciones de la superficie específica externa BET de la muestra secada y molida y en muestras liofilizadas. Asimismo, se realizaron determinaciones químicas consistentes en la determinación del contenido en cationes intercambiables y de las sales solubles presentes, ambas según dos procedimientos distintos para cada una de ellas. También se determinó para este ensayo la capacidad de intercambio catiónico de la bentonita.

En el presente informe también se han recogido los resultados obtenidos para las sales solubles y cationes intercambiables del ensayo TBT500, realizado anteriormente en condiciones similares, pero con una duración de sólo 496 días, con una fase de calentamiento inicial mucho más corta. Estas determinaciones se hicieron mediante los nuevos procedimientos empleados en este trabajo (CI2 y SS2), mientras que los resultados obtenidos mediante los procedimientos SS1y CI1, pueden encontrarse en Gómez-Espina y Villar (2010a y 2010b). Esto ha permitido

realizar una comparación entre ambos ensayos y evaluar la evolución geoquímica de la bentonita con el tiempo.

Durante el ensayo termo-hidráulico se observó un rápido establecimiento del gradiente térmico en el interior de la bentonita. Este gradiente no se vio afectado por la hidratación, excepto en etapas avanzadas de ésta, que conllevaron una ligera disminución de la temperatura en el interior de la bentonita, debido al aumento de la conductividad térmica con la humedad. Sin embargo, el tiempo necesario para alcanzar una distribución estacionaria de humedad relativa en el interior de la columna antes del inicio de la hidratación fue muy largo, lo que indica que la permeabilidad de la fase vapor en la bentonita con un grado de saturación de 75% es muy baja. El inicio de la hidratación modificó nuevamente la distribución de humedad relativa dentro de la columna, con lo que al finalizar el ensayo se determinó un importante gradiente de humedad a lo largo de la columna, acompañado de un gradiente inverso de densidad seca debido a la expansión de la bentonita hidratada y la retracción de la bentonita más seca cerca del calentador, donde la humedad final fue muy inferior al valor inicial. El proceso de hidratación se ralentiza notablemente debido a la existencia del gradiente térmico y las altas temperaturas en el interior de la bentonita.

La hidratación conlleva también la modificación de la microestructura, con la disminución del porcentaje de macroporos para humedades de la bentonita superiores al 25% y el aumento del espaciado basal con la humedad, aunque éste se mantiene para un amplio rango de humedad en valores correspondientes a la formación predominante de dos capas de agua en la interlámina. La superficie específica también aumentó respecto a los valores iniciales al aumentar la humedad y el tiempo de ensayo, mientras que disminuyó claramente en las proximidades del calentador.

Durante el proceso termohidráulico al que se sometió la bentonita compactada en estos ensayos, se han observado procesos de disolución de la esmectita, si bien puede no tratarse de una disolución real sino coloidal. Estos procesos son más importantes en las regiones más hidratadas de las columnas así como con la duración del ensayo. Asimismo, se han observado sustituciones isomórficas en la estructura de la esmectita, al menos en su capa octaédrica, donde aumentó el contenido de magnesio. Además, el análisis por difracción de rayos X mostró una disminución generalizada del porcentaje de esmectita respecto al valor inicial, más notable en las zonas más hidratadas, donde también aumentó el porcentaje de illita interestratificada en la esmectita, y en el ensayo más largo. Esta disminución se vio acompañada de un aumento de las proporciones de cristobalita, feldspatos y calcita respecto al valor inicial, también más acusado en el ensayo más largo.

La hidratación y el aumento generalizado de humedad en la bentonita conllevan la disolución de minerales poco solubles y la pérdida de posiciones intercambiables en la esmectita, y por tanto el aumento de sales solubles respecto a la muestra de partida, especialmente en el ensayo de mayor duración. Se produce también un transporte de estos iones solubilizados, siendo la movilidad del sodio, calcio, magnesio y sulfato similar entre sí y a su vez menor que la del potasio y cloruro.

Realizando un balance general respecto a la evolución geoquímica con el tratamiento termohidráulico, el número de posiciones intercambiables que presenta la bentonita MX-80 se reduce ligeramente. Esta pérdida de posiciones es mayor en etapas tempranas del tratamiento, posteriormente, con la duración del mismo se revierte el proceso. En las primeras etapas se da una salida de la interlámina principalmente de Na^+ y en menor medida de Mg^{2+} , de forma más notable hacia las zonas calientes. Por otro lado el Ca^{2+} aumenta en la interlámina. En estadios más avanzados, el Mg^{2+} se recupera globalmente en la interlámina, mientras que el Na^+ lo hace en las zonas más hidratadas y continúa disminuyendo en las más calientes. El contenido en Ca^{2+}

prosigue incrementando su presencia en la interlámina. Este Ca^{2+} , que también se incrementa respecto a la muestra de partida en las sales solubles, probablemente esté asociado a la disolución del yeso, lo cual justificaría también el aumento de ión sulfato en las sales solubles. A su vez, ese aporte de calcio a las sales disueltas y el pH ligeramente alcalino, causaría la precipitación de calcita y la disminución de la alcalinidad observada hacia el calentador. La entrada de Mg^{2+} en la capa octaédrica explicaría su disminución en las sales solubles a pesar de la salida de este catión del complejo de cambio en el ensayo de corta duración. La precipitación de calcita debida al efecto ión común con el yeso se acompaña a menudo por disolución de dolomita (Sharif *et al.*, 2008), dicho proceso podría ser el que ocurre en el ensayo de mayor duración, explicando así la recuperación de Mg^{2+} en éste. El incremento del Na^+ soluble parece deberse a la salida de éste como catión de cambio, mientras que el K^+ aumenta en las sales solubles, pero no tanto como se espera debido a su salida del complejo de cambio, por lo que podría ir acompañado de procesos de precipitación. Por último, el Cl^- presenta un aumento considerable respecto a su valor inicial, dicho aumento podría ser debido a la salida del Cl^- como anión de cambio o bien a disolución de otras fases que no han sido determinadas.

A partir de los datos de las sales solubles, la densidad seca y el contenido en agua de las muestras, y empleando el software de modelización geoquímica Phreeqc, se ha tratado de realizar una aproximación a la composición química del agua de poro para la columna de bentonita y para la muestra de partida. Se ha observado que el agua de poro sufre una importante evolución debido a los procesos de disolución y transporte a causa del tratamiento termohidráulico. La composición en la muestra de partida, con un agua de poro tipo bicarbonatado sódico, evolucionaría a lo largo de la columna desde sulfatada sódica en las zonas hidratadas a clorurada sódica en las secciones cercanas al calentador, debido a su bajo grado de saturación.

Agradecimientos

Este trabajo se financió inicialmente a través del acuerdo de colaboración CIEMAT/CIMNE 04/113, y adicionalmente a través del Convenio Marco CIEMAT/ENRESA. La última parte del trabajo se ha financiado a través del Anexo XXIX del Convenio Marco entre CIEMAT y ENRESA. En el diseño de los ensayos de infiltración colaboraron A. Ledesma (UPC, Barcelona) y M. Velasco (DM-Iberia, Madrid). El trabajo de laboratorio ha sido realizado en el laboratorio de Mecánica de Suelos de CIEMAT (Madrid) por R. Campos, J. Aroz, A.M. González y F.J. Romero. J.M. Barcala de CIEMAT desarrolló el programa de adquisición de datos en línea. Los análisis químicos se han realizado en los laboratorios de la Unidad de Geología Ambiental Aplicada de CIEMAT con el asesoramiento y colaboración de A.M. Fernández, A. Garralón, L. Sánchez y A. Escribano. Los análisis de superficie específica se realizaron en la UAM (Madrid), por lo que se agradece la colaboración de J. Cuevas. Los análisis de porosidad y de superficie específica en muestra liofilizada se han realizado en el laboratorio de Petrofísica de CIEMAT bajo la dirección de R. Campos. Los análisis de difracción de rayos X se han realizado en la Unidad de Residuos de Alta Actividad de CIEMAT por L. Gutiérrez-Nebot.

9 Bibliografía

- Barahona, E. 1974. Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evolución de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 398 pp.
- Bauer, A. & Berger, G. 1998. Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C. Appl. Geochem. 13, 905–916.

- Bradbury, M.H. & Baeyens, B. 1998. A physico-chemical characterisation and geochemical modelling approach for determining porewater chemistries in argillaceous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 783–795.
- Bradbury, M.H. & Baeyens, B. 2002. Porewater chemistry in compacted resaturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterization and geochemical modelling. PSI Bericht Nr. 02-10 Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland and Nagra Technical Report NTB 01-08, Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Bradbury, M.H. & Baeyens, B. 2003. Porewater chemistry in compacted resaturated MX-80 bentonite. *J. Contaminant Hydrol.* 61, 329–338.
- Bradbury, M.H. & Baeyens, B. 2009. Experimental and modelling studies on the pH buffering of MX-80 bentonite porewater. *Applied Geochemistry.* 24, 419–425.
- Bradley, W.F. & Grim R.E. 1961. The X-ray identification and crystal structures of clay mineral. Ed. Ch. G. London. Mineralogy Society. 242-296.
- Brindley, G.W. 1980. Order-disorder in clay mineral structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London, 496 pp.
- Cuevas, J., Villar, M.V., Fernández, A.M., Gómez, P., Martín, P.L. 1997. Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration. *Appl. Geochem.* 12, 473–481.
- Curti, E. 1993. Modelling bentonite pore waters for the Swiss High-level Radioactive Waste Repository. Nagra Technical Report NTB93-45.
- Colten, V.A. 1986. Hydration states of smectite in NaCl brines at elevated pressures and temperatures. *Clays and Clay Minerals* 34 (4), 385–389.
- Fernández, A.M., Cuevas, J., Rivas, P. 1999. Estudio del agua intersticial de la arcilla FEBEX. Febex Project Technical Report 70-IMA-L-0-44. CIEMAT.
- Fernández, A.M., Cuevas, J., Rivas, P. 2001. Pore water chemistry of the FEBEX bentonite. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 663, 573–588.
- Fernández, A.M., Baeyens, B., Bradbury, M., Rivas, P. 2004. Analysis of the porewater chemical composition of a Spanish compacted bentonite used in an engineered barrier. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29, Issue 1, 105-118.
- Furrer, G., Zysset, M. & Schindler, P. W. 1993. Weathering kinetics of montmorillonite: Investigations in batch and mixed-flow reactors. In: Manning, D. A. C., Hall P. L. & Hughes, C. R. (ed). *Geochemistry of clay-pore fluid interaction*. Vol. 4, 243–262. Chapman & Hal.
- Golubev S. V., Bauer A. & Pokrovsky O. S. 2006. Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4436–4451.
- Gómez-Espina, R. 2008. Caracterización de bentonitas utilizadas en ensayos para almacén de materiales radiactivos. Trabajo de suficiencia investigadora. Universidad Complutense de Madrid, 65 pp.
- Gómez-Espina, R. & Villar, M.V. 2010a. Geochemical and mineralogical changes in compacted MX-80 bentonite submitted to heat and water gradients. *Informes Técnicos Ciemat* 1199. 33 pp. CIEMAT, Madrid, Spain.
- Gómez-Espina, R. & Villar, M.V. 2010b. Geochemical and mineralogical changes in compacted MX-80 bentonite submitted to heat and water gradients. *Applied Clay Science* 47, 400–408.
- Grim R. E. & Kulbicki E. 1961. Montmorillonite: High temperatura reactions and classification. *American Mineral.* 46, 1329–1369.
- Herbert, H.-J. & Moog, H., 1999. Cation exchange, interlayer spacing, and water content of MX-80 bentonite in high molar saline solutions. *Engineering Geology* 54 (1).
- Hofmann H., Bauer A. & Warr L. N. 2004. Behavior of smectite in strong salt brines under conditions relevant to the disposal of low-to medium-grade nuclear waste. *Clays Clay Minerals* 52, 14–24.
- Kohler S., Dufaud F. y Oelkers E. H. 2003. An experimental study of illite dissolution rates as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3583–3594
- Madsen, F.T. 1998. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals* 33, 109-129.
- Marty, N.C.M., Cama, J., Sato, T., Chino, D., Villiérás, F., Razafitianamiharavo, A., Breadle, J., Giffaut, E., Soler, J.M., Gaucher, E.C. & Tournassat, C. 2011. Dissolution kinetics of synthetic Na-smectite. An integrated experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5849–5864.
- Meier, L.P. & Karh, G. 1999. Determination of the Exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethyleneteramine and tetraethylenepentamine. *Clays and clay minerals* 47(3), 386-388.
- Metz, V., Amram, K. & Ganor, J. 2005. Stoichiometry of smectite dissolution reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(7), 1755–1772.

- Montes-H, G., Duplaya, J., Martinezb, L., Mendozac C. 2003. Swelling–shrinkage kinetics of MX80 bentonite. *Applied Clay Science* 22(6), 279–293.
- Müller-Vonmoss, M. & Kahr, G. 1983. Mineralogische untersuchungen von Wyoming bentonite MX-80 und Montigel. Technical Report NTB 83-13. NAGRA, Wettingen, Switzerland.
- Muurinen, A. & Lehtikoinen, J. 1999. Pore water chemistry in compacted bentonite. *Eng. Geol.* 54, 207–214.
- Muurinen, A., Penttila-Hiltunen, P., Rantanen, J., Uusheimo, K. 1987. Diffusion of uranium and chloride in compacted Na-bentonite. Report YJT-87-14. Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, Helsinki, Finland.
- Nagy K. L. 1995. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In: White, A.F. & Brantley, S. L. (ed.): *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals* Vol. 31, 173–233. Mineralogical Society of America.
- Novak I. & Cícel B. 1978. Dissolution of smectites in hydrochloric acid: II. Dissolution rates as a function of crystallochemical composition *Clays Clay Minerals* 26, 341–344.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. Users guide to PHREEQC (Version 2): a computer program for speciation, batch reactions, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. Water Resources Investigations Report 99-4259, US Geological Survey.
- Pearson, F.J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J.Y., Fernández, A.M., Gäbler, H.E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernan, P., Waber, H.N. 2003. Geochemistry of water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Swiss Federal Office for Water and Geology Series, No. 5, 319 pp.
- Pusch, R., Muurinen, A., Lehtikoinen, J., Bors, J., Eriksen, T., 1999. Microstructural and chemical parameters of bentonite as determinants of waste isolation efficiency. European Commission. Nuclear Science and Technology. Project Report EUR 18950 EN.
- Renders, P. J. N., Gammons, C. H. & Barnes, H. L. 1995. Precipitation and dissolution rate constants for cristobalite from 150 to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(1), 77-85.
- Reynolds. R. 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Diffraction*. Mineralogical Society, London.
- Romero, E. 1999. Characterisation and thermo-hydro-mechanical behaviour of unsaturated Boom clay: an experimental study. Tesis Doctoral. Universidad Politècnica de Catalunya. Barcelona. 405 pp.
- Rozalén, L., Huertas, F. J., Brady, P. V., Cama, J., García, Palma S. & Linares, J. 2008. Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4224–4253.
- Rozalén M., Huertas F. J. & Brady P. V. 2009. Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3752–3766.
- Sato T., Kuroda M., Yokoyama S., Fukushi K., Tanaka T. & Nakayama S. 2003. Mechanism and kinetics of smectite dissolution under alkaline conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (18): A415.
- Sauzeat, E., Villiéras, T. F., François, M., Pelletier, M., Barrés, O., Yvon, J., Guillaume, D., Dubbessy, J., Pfeiffert, C., Ruck, R. & Cathelineau, M. 2001. Caractérisation minéralogique, cristallochimique et texturale de l'argile MX-80. LEM-CREGU. France, ANDRA Technical Report.
- Sawhney, B. L. 1970. Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral microstructure. *Clays and Clay Minerals* 18, 47-52.
- Schultz, L.G. 1964. Quantitative interpretations of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierre Shale. Geological Survey of U.S.A. Professional paper 591-C.
- Sharif, M.U., Davis, R.K., Steele, K.F., Kim, B., Kresse, T.M. & Fazio, J.A. 2008. Inverse geochemical modeling of groundwater evolution with emphasis on arsenic in the Mississippi River Valley alluvial aquifer, Arkansas (USA). *Journal of Hydrology* 350, 41-55.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscow, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J. & Siemieniewska, T. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid system. *Pure & Applied Chemistry* 57, 603-619.
- Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Charlet, L., Jouny, C. & Page, A. L. 1983. Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background media. *Soil Science American Journal*, 47, 51-56.
- Villar, M.V. 2005. MX-80 bentonite. Thermo-hydro-mechanical characterisation performed at CIEMAT in the context of the Prototype Project. CIEMAT Technical Report 1053. CIEMAT, Madrid, Spain. 39 pp.
- Villar, M.V. & Lloret, A. 2004. Influence of temperature on the hydro-mechanical behaviour of a compacted bentonite. *Applied Clay Science* 26(1-4): 337-350.
- Villar, M.V., Martín, P.L. & Barcala, J.M. 2005. Infiltration tests at isothermal conditions and under thermal gradient. Technical Report CIEMAT/DMA/M2140/1/05. Madrid, 25 pp..
- Villar, M.V., Gómez-Espina, R. & Martín, P.L. 2006. Behaviour of MX-80 Bentonite at Unsaturated Conditions and under Thermo-Hydraulic Gradient. Technical Report CIEMAT 1081. 45 pp. Madrid.

Villar, M.V., Gómez-Espina, R. & Martín, P.L. 2007. Influence of temperature on the retention curves of MX-80 bentonite and thermo-hydraulic test TBT20_4. Update of the work performed by CIEMAT in the context of the TBT project. Technical report CIEMAT/DMA/M2146/02/07. 26 pp. Madrid.

Villar, M.V.; Gómez-Espina, R. & Martín, P.L. 2009. Update of results of thermo-hydraulic test TBT20_4. Informe Técnico CIEMAT/DMA/2G200/01/09. Madrid, 19 pp

Villar, M.V., Gómez-Espina, R. & Gutiérrez-Nebot, L. 2012. Basal spacings of smectite in compacted bentonite. Applied Clay Science 65-66, pp. 95–105.

Wanner, H., Wersin, P., Sierro, N. 1992. Thermodynamic modelling of bentonite-groundwater interaction and implications for near field chemistry in a repository for spent fuel. SKB Technical Report 92-37, 28 pp.

Washburn, E. W. 1921. The Dynamics of Capillary Flow. Physical Review 17, 273.

Webb, P.A. & Orr, C. 1997. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA. 299 pp.

Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P., Karnland, O. 1994. A surface chemical model of the bentonite–water interface and its implications for modelling the near field chemistry in a repository for spent fuel. SKB 94-26.

Anexo I TABLAS DE RESULTADOS

Tabla A I.- Humedad (w), densidad seca (ρ_d), peso específico (γ_s), grado de saturación (S_r), porosidad (n), superficie específica (a_s), espaciado basal ($d(001)$) determinados al final del ensayo TBT1500. Muestra 1 en contacto con la superficie de hidratación, muestra 10 en contacto con el calentador.

Muestra	w^a (%)	ρ_d (g/cm ³)	γ_s^b (g/cm ³)	S_r (%)	n (%)	a_s polvo ^a (m ² /g)	a_s liofilizada (m ² /g)	$d(001)$ (Å)
Inicial	16,9	1,69	2,721	75		19,9		
1	32,2	1,47	2,732	102	46.3	22,9*	20,45	16,95
2	30,6	1,49	2,779	98	46.3	23,6		16,56
3	29,4	1,51	2,749	98	45.1	28,2		15,61
4	28,4	1,53	2,687	100	43.2	28,0		15,41
5	27,9	1,54	2,767	97	44.2	28,7	24,81	15,85
6	26,3	1,56	2,754	95	43.2	29,5		15,59
7	25,3	1,59	2,756	95	42.2	28,3		15,38
8	21,9	1,62	2,766	86	41.4	28,0		15,47
9	11,2	1,78	2,686	59	33.8	14,2		14,90
10	1,5	1,83	2,657	9	31.1	12,5*	8,45	9,76
Promedio	23,5	1,59	2,733	84	41.7	16,4		

^a promedio de dos medidas, excepto las marcadas con *; ^b promedio de tres medidas

Tabla A II.- Valores obtenidos para el peso específico en las secciones de la columna TBT500 y valores de grado de saturación (S_r) y porosidad (n) calculados teniendo en cuenta su valor para cada sección.

Muestra	2	3	4	6	7	9	10	Promedio ^a
γ_s (g/cm ³)	2,711	2,713	2,692	2,692	2,649	2,595	2,599	2,664
S_r (%)	98	99	96	79	80	21	3	68
n (%)	44,7	42,5	42,4	36,8	35,4	27,9	27,7	36,8

^a no hay datos de todas las secciones, por lo que el promedio no es real

Tabla A III.- Componentes mineralógicos y sus porcentajes en peso de las secciones de la columna TBT1500 y material de partida.

Muestra	Cuarzo	Cristobalita	Calcita	Yeso	Fto K	Esmectita
MX-80	0,7	1,3	0,3	0,1	5,1	92,3
1	1,4	3,7	0,4	-	9,3	85,2
2	1,7	1,4	0,5	-	9,6	86,8
3	1,8	1,5	0,4	0,1	7,9	88,2
4	1,7	2,1	0,4	0,2	8,5	87,2
5	1,6	1,8	0,7	0,1	7,5	88,3
6	1,4	2,6	0,6	0,3	7,1	88,0
7	1,2	3,4	0,5	-	7,1	87,7
8	0,3	1,9	0,4	-	7,0	90,3
9	0,5	0,7	1,5	-	6,2	91,0
10	1,2	2,0	0,5	-	7,2	89,0
Promedio	1,3	2,1	0,6	0,1	7,7	88,2

Tabla A IV.- pH y composición química de los extractos acuosos en cada sección de la columna TBT1500 y valor promedio final (meq/100g), según el procedimiento SS1.

Muestra	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Alc.	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	pH
1	2,36	0,02	0,01	6,90	9,06	0,09	0,20	0,04	7,9
2	2,53	0,02	0,01	6,91	9,17	0,09	0,22	0,05	7,9
3	5,92	0,02	0,01	5,38	10,92	0,09	0,28	0,08	7,7
4	6,93	0,02	0,00	5,04	11,59	0,09	0,30	0,06	7,7
5	9,99	0,02	0,01	5,36	14,83	0,11	0,39	0,09	7,7
6	10,65	0,02	0,00	3,78	13,85	0,11	0,42	0,12	7,6
7	11,87	0,02	0,00	2,46	13,77	0,13	0,38	0,10	7,4
8	33,00	0,02	0,00	0,90	30,75	0,33	1,93	0,72	7,2
9	13,64	1,67	0,04	2,46	16,40	0,37	0,75	0,33	7,5
10	12,25	0,78	0,29	5,80	18,39	0,11	0,69	0,18	7,6
11	13,43	0,22	0,01	8,18	22,53	0,27	0,74	0,22	7,5
Promedio	11,14	0,26	0,04	4,83	15,58	0,16	0,58	0,19	

Tabla A V.- pH y composición química de los extractos acuosos en cada sección de la columna TBT1500 y valor promedio final (meq/100g) según el procedimiento SS2.

Muestra	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Alc.	SiO ₂	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	pH
1	2,77	0,15	0,05	10,27	1,92	14,62	0,25	0,65	3,75	35,89	3,13	9,4
2	3,12	0,13	0,10	9,36	2,21	14,75	0,23	0,79	6,74	38,21	4,86	8,0
3	7,47	0,14	0,07	8,11	1,64	15,55	0,24	0,42	2,10	15,90	1,57	8,8
4	10,25	0,09	0,05	6,68	1,46	16,77	0,24	0,47	2,89	19,03	1,74	8,4
5	8,87	0,17	0,07	6,60	1,52	15,68	0,25	0,48	1,85	16,53	1,29	7,9
6	14,63	0,08	0,06	3,86	1,21	17,84	0,24	0,18	0,16	0,73	0,07	7,9
7	11,72	0,07	0,10	3,46	1,35	15,84	0,21	0,18	0,47	3,00	0,27	7,9
8	33,19	0,06	0,05	1,34	0,53	31,54	0,47	1,24	0,29	0,01	0,00	8,9
9	20,65	2,20	0,04	1,82	0,51	21,71	0,37	0,54	0,21	0,01	0,00	7,9
10	13,00	1,12	0,51	5,88	0,78	19,45	0,35	0,40	0,06	0,01	0,00	8,4
Promedio	12,57	0,42	0,11	5,74	1,32	18,38	0,29	0,54	1,85	12,94	1,29	

Tabla A VI.- pH y composición química de los extractos acuosos en las secciones de la columna TBT500 y valor promedio final (meq/100g), según el procedimiento SS2.

Muestra	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Alc.	SiO ₂	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	pH
2	5,84	0,06	0,03	6,22	2,30	11,71	0,14	0,16	0,45	3,30	0,28	8,3
3	10,97	0,09	0,03	5,99	1,39	15,50	0,19	0,18	0,15	0,90	0,07	8,1
4	7,94	0,03	0,02	5,50	2,37	12,44	0,13	0,12	0,32	2,24	0,19	7,9
6	21,59	0,02	0,02	2,18	0,74	21,80	0,22	0,33	0,09	0,27	0,02	7,3
7	14,22	0,17	0,02	2,32	0,61	15,88	0,20	0,23	0,05	0,00	0,00	7,3
8	10,19	1,7	0,25	3,94	1,07	15,48	0,40	0,25	0,12	0,48	0,04	7,8
9	8,55	1,39	0,70	5,80	1,37	16,27	0,30	0,29	0,09	0,42	0,03	7,8
10	12,46	0,41	0,07	7,14	0,90	20,13	0,25	0,55	0,12	0,22	0,02	7,8
Promedio	11,47	0,48	0,14	4,89	1,34	16,15	0,23	0,27	0,17	0,98	0,08	

Tabla A VII.- Concentración de cationes intercambiables presentes en la columna TBT1500 y valor promedio final (meq/100g) determinados según los procedimientos CI1 y CI2.

Muestra	Procedimiento CI1				Procedimiento CI2				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺
1	50,7	1,0	19,7	8,1	55,8	4,4	35,8	6,1	0,4
2	49,8	0,9	20,3	8,5	55,3	3,2	31,0	4,3	0,6
3	50,6	1,6	25,4	8,9	55,9	3,1	35,4	8,4	0,9
4	47,2	1,3	26,0	8,2	52,5	3,0	47,1	6,6	1,0
5	42,6	1,0	26,8	7,4	53,1	2,9	41,3	7,3	0,9
6	42,7	1,1	28,1	8,4	50,5	2,9	52,4	10,2	1,2
7	42,8	1,0	27,6	8,8	50,0	2,8	44,1	9,4	0,5
8	25,9	0,7	48,1	9,1	31,6	2,5	45,0	9,5	0,5
9	30,5	1,6	34,1	14,6	27,6	3,2	37,7	13,7	0,7
10	31,8	0,9	30,6	4,1	31,8	2,7	38,1	3,9	0,7
11	32,3	1,0	34,2	6,1					
Promedio	40,6	1,1	29,2	8,4	46,4	3,1	40,7	7,9	0,7

Tabla A VIII.- Concentración de cationes intercambiables presentes en la columna TBT500 y valor promedio final (meq/100g) determinados según el procedimiento CI2.

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺
2	47,7	2,7	35,0	7,7	0,6
3	42,2	2,4	36,1	6,8	0,7
4	47,4	2,4	31,2	6,0	0,7
6	37,1	2,2	45,4	6,5	0,9
7	33,5	2,3	47,3	8,9	0,9
8	30,6	4,5	42,3	8,6	0,7
9	30,9	3,3	31,1	4,0	0,6
10	27,5	2,2	33,3	3,8	0,7
Promedio	35,2	2,7	37,7	6,5	0,7

Tabla A IX.- Valores de temperatura y valores calculados del contenido en agua libre para cada sección y muestra de partida.

Muestra	Distancia calentador (cm)	T (°C)	w libre (%)
MX-80		23	0,297
1	19	32,0	2,019
2	17	36,2	1,800
3	15	40,9	1,652
4	13	46,7	1,533
5	11	53,9	1,436
6	9	63,1	1,276
7	7	74,6	1,124
8	5	88,9	0,791
9	3	106,5	0,251
10	1	127,8	0,026

Tabla A X.- Valores calculados para los principales cationes y aniones en el agua de poro en la columna TBT1500 y en la muestra de partida (meq/100g).

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
MX-80	6,07	0,14	0,020	0,07	0,105	0,170	0,21	2,84
1	9,06	0,09	0,147	0,04	0,009	0,022	2,31	3,38
2	9,07	0,09	0,123	0,05	0,012	0,021	2,33	3,38
3	10,57	0,09	0,016	0,08	0,007	0,016	5,30	2,64
4	9,71	0,09	0,018	0,06	0,004	0,017	4,77	2,47
5	9,32	0,11	0,024	0,09	0,005	0,019	4,11	2,62
6	7,46	0,11	0,024	0,12	0,004	0,016	3,87	1,84
7	5,84	0,13	0,023	0,10	0,004	0,017	3,59	1,19
8	3,79	0,33	0,008	0,72	0,003	0,020	4,02	0,42
9	3,76	0,37	0,023	0,33	0,043	1,665	0,19	1,11
10	0,47	0,13	0,001	0,18	0,131	0,530	0,12	0,00
Promedio	6,90	0,15	0,041	0,19	0,022	0,234	3,06	1,90

