

FEBEX -DP

POSTMORTEM BENTONITE ANALYSIS PETROPHYSICS CHARACTERIZATION

Final Report

**Rocío Campos Egea
Beatriz Castro Rubio**

and the laboratory collaboration
Natalia Brea

Laboratorio de Petrofísica
Unidad de Geología Ambiental Aplicada
Departamento de Medio Ambiente

Código: CIEMAT/DMA/2G216/6/16
Fecha: Diciembre 2016

PREPARADO (Prepared)	REVISADO (Revised) APROBADO (Approved)
FIRMA (Signature): Rocío Campos Egea. 	FIRMA (Signature): PL Martín/MV Villar
FECHA (Date): Diciembre 2016	FECHA (Date): Diciembre 2016

Tabla de contenido

1	INTRODUCCIÓN	5
2	TÉCNICAS	7
2.1	POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE MERCURIO	7
2.1.1	Condiciones específicas de medida para la porosimetría	11
2.2	SUPERFICIE ESPECÍFICA MEDIANTE ADSORCIÓN DE N ₂	12
2.2.1	Condiciones específicas de análisis	16
3	MUESTREO.....	17
4	RESULTADOS - MIP	19
4.1	MIP - SECCIÓN 36	19
4.2	MIP - SECCIÓN 47	26
4.3	MIP – SECCIÓN 53.....	32
4.4	MIP – SECCIÓN 59.....	38
5	RESULTADOS – ADSORCIÓN N ₂	44
6	MICROPOROSIDAD - ADSORCIÓN N ₂	48
7	MODELIZACIÓN: CÓDIGO PorExpert	51
7.1	TEORÍA BÁSICA DE PorExpert	51
7.2	OPTIMIZACIÓN DEL MODELO: MODELO HÍBRIDO RECOCIDO SIMULADO- SIMPLEX	52
7.3	RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN PorExpert	54
	REFERENCIAS	59

Índice de Figuras y Tablas

Fig. 1	General layout of the in situ test during phase I.....	5
Fig. 2	Geometry of the clay barrier in the FEBEX <i>in situ</i> test at GTS	6
Fig. 3	Hg injection porosimeter AutoPore IV-9500 – Micromeritics.	8
Fig. 4	Representation of the Hg intrusion curve as a function of pressure increments.	10
Fig. 5	ASAP 2020 – Micromeritics. Petrophysical Characterization Laboratory (CIEMAT).	13
Fig. 6	The six basic adsorption isotherm types.....	14
Fig. 7	Location of sections sampled in the situ test during phase II.....	17
Fig. 8	Location of sampling position in the blocks for the petrophysical, water content and dry density determinations,.....	18
Fig. 9	Sample location for petrophysical studies in Section 36	19
Fig. 10	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius B-C – Section 36	22
Fig. 11	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius D – Section 36	23
Fig. 12	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius F. Section 36.....	24
Fig. 13	Variation of porosity in Section 36. Radial variation (a), variation within the block (b).....	25
Fig. 14	Sample location in petrophysical studies in Section 47	26
Fig. 15	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius B- Section 47	28
Fig. 16	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius D – Section 47	29
Fig. 17	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius E-F. Section 47.....	30
Fig. 18	Variation of porosity in Section 47. Radial variation (a), variation within the block (b).....	31
Fig. 19	Sample location for petrophysical studies in Section 53	32
Fig. 20	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius B- Section 53	34
Fig. 21	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius D – Section 53	35
Fig. 22	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius E-F. Section 53.....	36
Fig. 23	Variation of porosity in Section 53. Radial variation (a), variation within the block (b).....	37
Fig. 24	Sample location for petrophysical studies in Section 59	38
Fig. 25	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius B- Section 59	40
Fig. 26	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius D – Section 59	41
Fig. 27	Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius F - Section 59.....	42
Fig. 28	Variation of porosity in Section 53. Radial variation (a), variation within the block (b).....	43

Fig. 29	Adsorption and desorption isotherms and pore distribution (BJH) for the samples in Section 36 (a-b) Section 47 (c-d), Section 53 (e-f) and Section 59 (g-h).	46
Fig. 30	Radial variation of BET Surface Area in the Sections 36, 47, 53 and 59.	47
Fig. 31	Adsorption-desorption isotherm for sample BB36-3 in the micropore-mesopore N2 analysis. Red dots are used for t-plot analysis and green dots for Horváth-Kawazoe analysis.....	49
Fig. 32	T-Plot of sample 36-3 in the micropore-mesopore N2 analysis.	50
Fig. 33	Adsorption isotherm for sample BB36-3 in a Horváth-Kawazoe analysis (a) micropore distribution (b)	50
Fig. 34	Example of a cell generated in PoreCor which pores and throats	51
Fig. 35	Pore arrangement in the unit cell of PoreExpert	52
Fig. 36	Graphical representation of the motion of a 4-Simplex, in a three-dimensional space X, Y, Z.	53
Fig. 37	Evolution of simplex. (A) Reflection. (B) Expansion. (C) Contraction. (D) Shrinkage.	53
Fig. 38	(a) Simulated mercury injection curve compared with experimental data for sample BB36-3(2) and (b) 3D visualization of pores and throats distribution in a simulated structure.....	56
Fig. 39	Connectivity distribution of each sample modeled in PorExpert	57
Fig. 40	3D graphic representation of the fluid (water) uptake at atmospheric pressure in the pore structure modeled (a) 0.1 ms (b) 0.5 ms (c) 1.0 ms (d) 5.0 ms (e) 50 ms y (f) 200 ms.	58
Fig. 41	Fluid uptake for the samples modeled in PorExpert.	58
Tab. 1	Pore size classification (Boucher, 1976). Classification used by IUPAC and ISO 15901-1:2005.	9
Tab. 2	Results of the Hg intrusión porosimetry in the Radius B-C, D and F – Section 36.....	20
Tab. 3	Results of the Hg intrusión porosimetry in the Radius B, D and E-F – Section 47.	27
Tab. 4	Results of the Hg intrusión porosimetry in the Radius B, D and E-F – Section 53.	33
Tab. 5	Results of the Hg intrusión porosimetry in the Radius B, D and F – Section 53.	39
Tab. 6	N2 adsorption results in Sections 36, 47, 53 and 59.....	45
Tab. 7	Micropore N2 adsorption results in Sample 36-3.....	49
Tab. 8	Parameters resulting from the PorExpert modeling of the pore space in each sample.....	55

FEBEX - DP

CARACTERIZACIÓN PETROFÍSICA

1 INTRODUCCIÓN

El objetivo del Proyecto FEBEX (Full-scale Engineered Barriers Experiment) ha sido estudiar el comportamiento de los componentes del campo próximo en un almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad en roca cristalina (granito) (ENRESA 1995). Como una parte de este proyecto se llevó a cabo un test “in situ” a escala natural en Grimsel Test Site (GTS, Switzerland). Los componentes básicos de este test se representan en la figura 1 (Fig. 1).

La barrera de arcillas está realizada con bentonita FEBEX, las características de estas arcillas junto con sus propiedades físico-químicas y termo-hidro-mecánicas obtenidas durante el desarrollo de los proyectos FEBEX I y II, están resumidas en los informes finales de dichos proyectos (ENRESA 2000, 2006) y otros documentos (Villar y Gómez-Espina 2009).

Para construir la barrera de arcillas se realizaron varios tipos de bloques que se dispusieron en anillos concéntricos en secciones verticales (Fig. 2). Los bloques fueron obtenidos por compactación uniaxial .

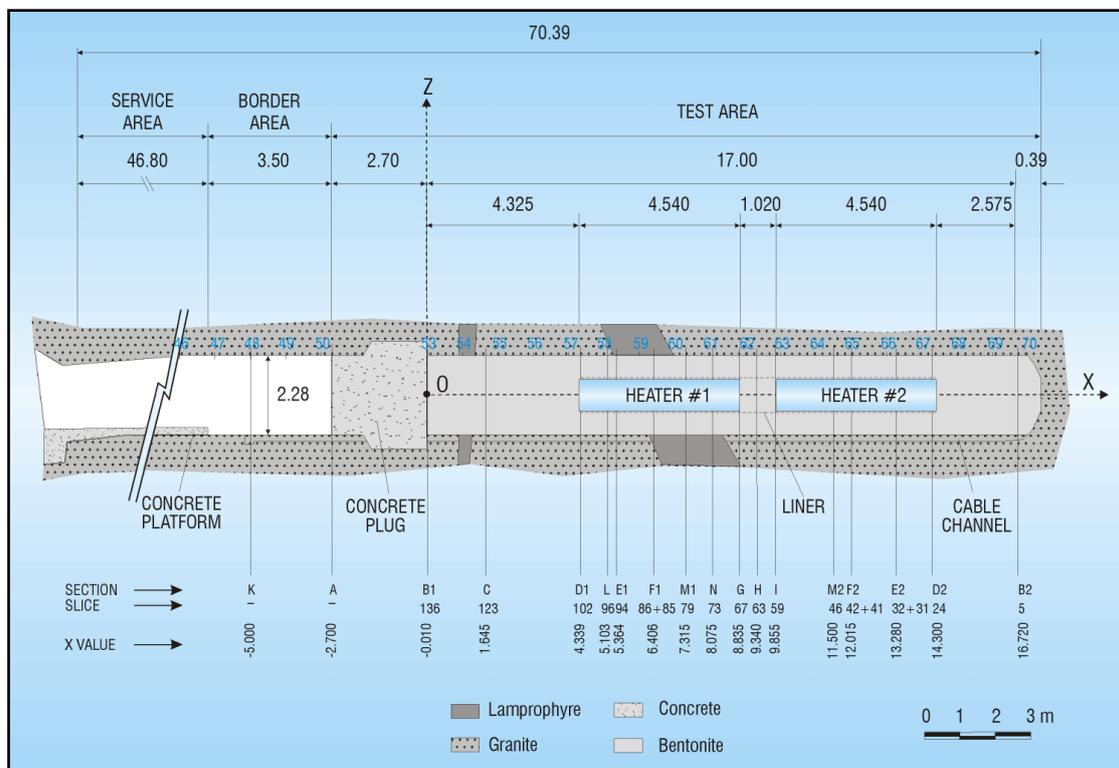


Fig. 1 General layout of the in situ test during phase I, including instrumented sections (ENRESA, 2000)

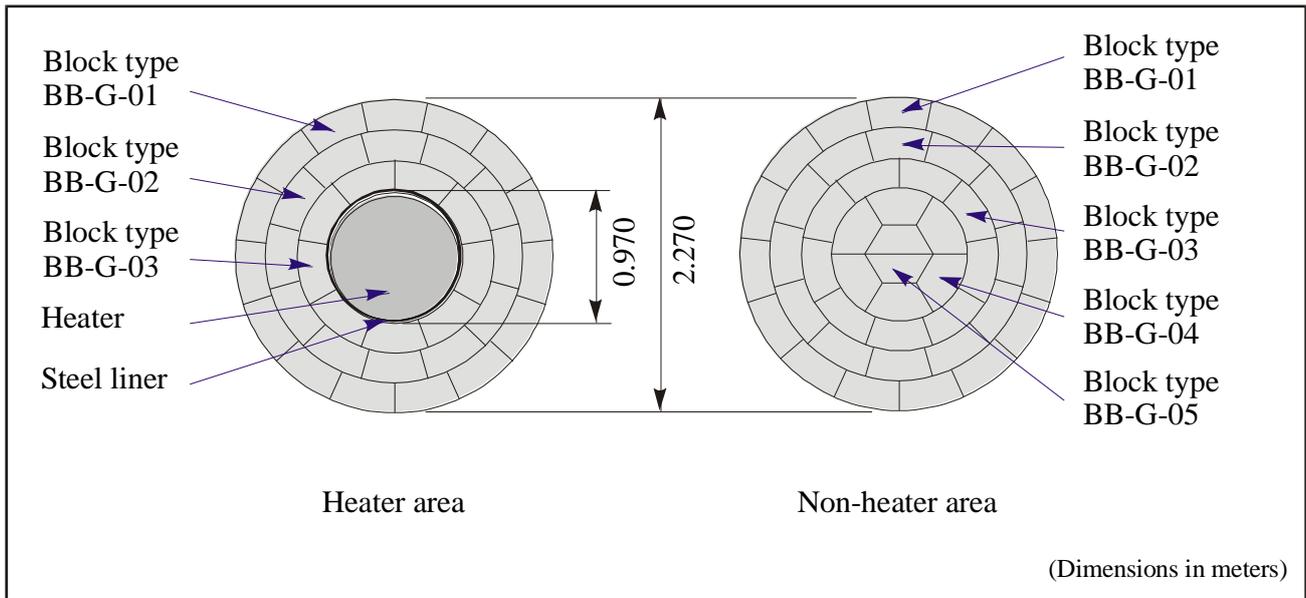


Fig. 2 Geometry of the clay barrier in the FEBEX *in situ* test at GTS (ENRESA 2000)

La experimentación comenzó en 1997, después de cinco años de calentamiento ininterrumpido, el calentador # 1 fue apagado (Febrero 2002) y en los meses siguientes se extrajo y muestreó toda la bentonita asociada a este calentador (Bárcena et al., 2003, Villar et al., 2006). La parte restante del experimento se selló con un nuevo tapón de hormigón pulverizado. Se instalaron nuevos sensores en el *buffer* a través del tapón de hormigón, y se inició una segunda fase operativa. La prueba continuó funcionando hasta abril de 2015, cuando el calentador # 2 fue apagado. El tapón de hormigón comenzó a ser demolido unos días antes, y la retirada y el muestreo del tampón tuvo lugar entre el 8 de mayo y el 5 de agosto (AITEMIN 2016). Se diseñó un exhaustivo programa de muestreo de bentonita post mortem (AITEMIN 2015). Se tomaron muestras de arcilla para caracterizar las fases sólida y líquida, con el fin de confirmar predicciones y validar modelos existentes de THM y THG. La caracterización prevista y el tipo y número de pruebas a realizar por el CIEMAT en estas muestras fueron detalladas en CIEMAT (2014).

Este informe describe, dentro del objetivo de caracterización de la fase sólida, los resultados obtenidos en la caracterización petrofísica realizada en el Laboratorio de Petrofísica de la Unidad de Geología Ambiental Aplicada del Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT. Estos estudios petrofísicos se han centrado fundamentalmente en la determinación de la porosidad mediante porosimetría por intrusión de Hg y en la determinación de la superficie específica mediante la técnica de adsorción de N₂. Las muestras para el estudio petrofísico se han obtenido de los bloques muestreados según el programa de muestreo realizado por AITEMIN (AITEMIN, 2015).

2 TÉCNICAS

La caracterización de materiales porosos implica la determinación del volumen total de poros (o porosidad) y la distribución de tamaño de poro, pero para tener un análisis completo del sistema es importante también estudiar la morfología de poros y su conectividad, así como determinar la superficie específica interna y externa disponible para la adsorción.

La porosimetría por intrusión de Hg (MIP) y la adsorción de N₂ (AN₂) son los métodos más utilizados para la caracterización del sistema de poros de un material, y son los que se han utilizado para la realización de este trabajo.

En la MIP los poros son ocupados por Hg por efecto de la aplicación de una presión creciente y controlada, mediante esta técnica el volumen de Hg intruido en cada incremento de presión frente a la presión aplicada genera las curvas de intrusión y extrusión de Hg.

En el caso de la AN₂, las curvas generadas con los incrementos de presión relativa, son las isotermas de adsorción-desorción del gas y estas isotermas son características para cada material.

La MIP trabaja en un rango de tamaño de poros comprendido entre 0,006 y 360 μm (60-3600000 Å) mientras que la AN₂ trabaja en el rango de tamaños comprendidos entre $3 \cdot 10^{-4}$ μm (3 Å) y 0,3 μm (3000 Å). Ambas técnicas resultan de enorme interés por cubrir un amplio rango de tamaños de poros -siete órdenes de magnitud- y además porque proporcionan datos relativos a la geometría del espacio de poros la cual se puede correlacionar con diferentes propiedades físicas del material.

A lo largo de este informe utilizaremos el término porosidad como la relación entre el volumen de huecos accesible (V_v) y el volumen total (V_t). En ocasiones, y para propósitos geotécnicos, se utiliza el índice de poros (e) que relaciona el volumen de huecos accesible a la técnica utilizada (V_v) con el volumen de la parte sólida de la roca (V_s), este índice de poros lo hemos utilizado para indicar y corregir los datos a la porosidad intruida respecto a la no intruida, lo cual depende de la técnica utilizada.

2.1 POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE MERCURIO

La medida con el porosímetro de mercurio (Normas ASTM D 4284-03 y 4404-84) se basa en la capilaridad generada por el Hg, que no moja el sólido con el que está en contacto. El mercurio no penetra espontáneamente en los conductos capilares sino que precisa la aplicación de una presión que es inversamente proporcional al diámetro (D) de los conductos o poros por los que intruye. Para el caso de líquidos no humectantes como el mercurio, y poros cilíndricos, este fenómeno se expresa según la ecuación de Washburn (Washburn, 1921):

$$D = - 4 \gamma \cos \theta / P$$

Donde (P) es la presión aplicada, (D) es el diámetro de poro, (θ) es el ángulo de contacto entre el sólido y el mercurio y (γ) es la tensión superficial del fluido.

Este método permite conocer el volumen de la muestra (V_t) y el volumen de los poros rellenos con mercurio (V_{Hg}) con lo que la porosidad efectiva, abierta a la penetración del Hg (E%) se determina de la siguiente forma:

$$E (\%) = (V_{Hg}/V_t) \times 100$$

La porosidad total ($E_t\%$), conectada y no conectada, no se puede calcular mediante MIP ya esta técnica solo contabiliza los poros conectados.

La porosidad total ($E_t\%$) se calcula en función de las densidades:

$$E_t (\%) = 100 \times (1 - D_b/D_r),$$

Donde (D_b) es la densidad del conjunto (Bulk density), determinada como la relación entre la masa seca y el volumen de la probeta y (D_r) es la densidad real (skeletal density), de la fase mineral o grano (peso específico), obtenida a partir del ensayo de picnometría de Helio. Puesto que la muestra analizada en el porosímetro está totalmente seca, esta bulk density coincide con la densidad seca.

El cálculo de la porosidad conectada (E%) se ha realizado a partir de las medidas con el porosímetro de intrusión de mercurio del Laboratorio de Petrofísica del Ciemat, AutoPore Serie IV 9500 (Fig. 3) de Micromeritics. Permite mediante la intrusión forzada de mercurio a unas presiones máximas de trabajo de 33000 psia (228 MPa).

La técnica consta de dos medidas consecutivas, una medida a baja presión, y otra a alta presión, hasta alcanzar la máxima proporcionada por el equipo y su consiguiente despresurización. Teóricamente en el rango de bajas presiones (Máximo hasta 50 psia – 345 kPa) se intruyen poros con diámetros comprendidos entre 360 μm y 3.6 μm (macroporos) mientras que a alta presión se alcanzan las presiones máximas (hasta 33000 psia – 228 MPa) y el rango de poros estudiados varía entre 6 μm y 0.0055 μm de diámetro (macro-mesoporos Tab. 1).



Fig. 3 Hg injection porosimeter AutoPore IV-9500 – Micromeritics. Petrophysics Laboratory (CIEMAT).

Tab. 1 Pore size classification (Boucher, 1976). Classification used by IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) and accepted in the ISO 15901-1:2005.

Tamaño de poro	Radio	Diámetro
Macroporos	R > 25 nm	D > 50 nm (500 Å)
Mesoporos	25 > R > 1 nm	50 > D > 2 nm
Microporos	R < 1 nm	D < 2 nm (20 Å)

Los parámetros de carácter general obtenidos mediante MIP son:

- **Volumen total de intrusión:** es el volumen total de mercurio introducido en la muestra durante el ensayo, medido en mL/g. Incluye el llenado interpartícula y los efectos de la compresibilidad del material. Este parámetro por sí sólo, da una idea de la porosidad del material. *Es equivalente al volumen de poros específico, o volumen total de poros por gramo de muestra (mL/g), y se corresponde con el máximo volumen de mercurio que penetra en la muestra como respuesta a la aplicación de la máxima presión del ensayo.*

- **Área total de poros:** Suponiendo la geometría de los poros cilíndrica, es posible calcular el área de poros (A) correspondiente a cada incremento de volumen de poros mediante la ecuación:

$$A = 4V/D$$

Siendo (D) el diámetro de poro correspondiente a la presión aplicada y (V) el volumen de poros deducido del volumen de Hg introducido a dicha presión.

- **Diámetro medio de poro (en función del volumen o del área):** Es el diámetro de poro (μm) que corresponde al valor medio del volumen específico de intrusión o al valor medio del área total de poros.

- **Valor medio de diámetro de poro ($4V/A$):** Se calcula a partir del volumen total intruido (V) y del área total de poros (A) como $4V/A$.

- **Densidad aparente** del fragmento de muestra a una presión determinada, 0.38 psia (0,00262 MPa). Corresponde a la "Bulk density" y generalmente se calcula al inicio del análisis, el equipo reduce la presión del sistema hasta 0,00262 MPa e introduce mercurio en el portamuestras junto con la muestra. Dado que el mercurio es un fluido no humectante, no penetrará en la muestra a esta presión y se limita a rodear la muestra envolviéndola. Entonces es posible determinar el volumen del fragmento introducido a partir del volumen del portamuestras vacío (y calibrado) y el volumen de mercurio que ha penetrado. A partir de la determinación del volumen del fragmento y de su masa (medida en balanza) se calcula la densidad aparente, equivalente a la densidad seca.

- Densidad esquelética, también denominada “peso específico aparente”, es la densidad de la parte sólida de la muestra, sin vacíos (sin huecos). Se calcula a la presión máxima del ensayo, a la cual se supone que los poros han sido llenados en su “totalidad” con mercurio.
- Porosidad (E%) que se define como la relación entre el volumen total de poros intruidos por Hg (VHg) y el volumen total de la muestra (Vt) ($\text{Porosidad } E\% = (V_{Hg}/V_t)100$).
- Porcentaje de capilar usado del penetrómetro: Al principio del ensayo, este capilar se llena de Hg y a medida que va transcurriendo el análisis, el mercurio abandona este capilar empujado por la presión aplicada y penetra en los poros de la muestra. La variación de volumen de Hg en el interior del capilar provoca una variación de capacitancia del sistema.

Los parámetros obtenidos mediante MIP relativos a la descripción de la estructura porosa son:

- Presión umbral (TP): Es la presión a la cual el fluido empieza a percolar atravesando el medio poroso. Se considera que corresponde a la presión en el primer punto de inflexión de la curva de intrusión acumulada (Fig. 4) donde ésta se hace convexa ascendente, según Katz y Thompson (1986 y 1987), esta presión corresponde a la presión a la cual el mercurio comienza a atravesar la muestra, comenzando el proceso de percolación.
- Longitud característica (CL): Es el diámetro de poro correspondiente a la presión umbral definida anteriormente (Pt), también se encuentra descrita por Katz y Thompson (1986, 1987).

• Distribución de tamaño de partícula: Independientemente de la morfología real de las partículas, esta distribución de tamaño de partículas corresponde a esferas. Aplicando el modelo matemático de Pospesch y Schneider (1989), se busca la curva de distribución de tamaño de partículas esféricas que mejor reproduce la curva experimental de intrusión de mercurio.

• Relación entre tamaño de poro y tamaño de conexión o garganta: En ocasiones huecos o canales de pequeño tamaño pueden conectar poros de mayor tamaño en el interior del material. A los primeros se les llama “conexiones o gargantas” y a los segundos “poros”. La diferencia entre ambos se refleja en la histéresis de las curvas de intrusión-extrusión.

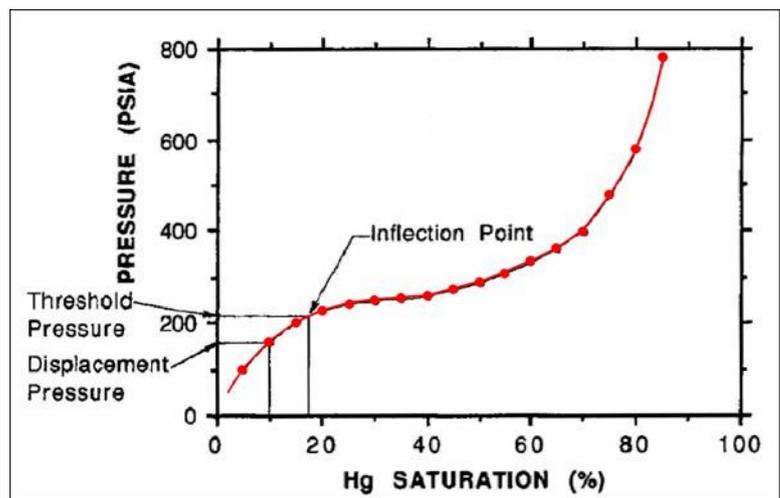


Fig. 4 Representation of the Hg intrusion curve as a function of pressure increments. The Threshold pressure is defined graphically by Katz and Thompson (1987) and corresponds to the inflection point from which the curve becomes upward convex

Otros parámetros relativos a la estructura porosa deducidos durante el ensayo MIP son el factor de tortuosidad y la tortuosidad (véase Santiago, 2008).

Aunque existen numerosas clasificaciones de tamaños de poros en la literatura científica (Choquette y Pray, 1970; Russel, 1927; Setzer, 1990), se ha utilizado la clasificación de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), que adopta la clasificación de Boucher (1976) para los tamaños de poros mostrados en la Tabla 1 (Tab. 1).

Teniendo en cuenta las presiones de inyección del porosímetro utilizado, la porosidad medida mediante la intrusión de mercurio queda restringida a la macroporosidad y una parte de la mesoporosidad. La existencia y cuantificación de las poblaciones de microporos ($D < 2$ nm) y mesoporos que no mide el porosímetro (2-6 nm aproximadamente) se ha realizado mediante la técnica de AN2.

2.1.1 Condiciones específicas de medida para la porosimetría

En general las muestras no necesitan un pre-tratamiento específico, únicamente han sido cuarteadas a los tamaños adecuados para los portamuestras de los diferentes equipos y antes de ser analizadas, para conseguir una medida óptima las muestras se han liofilizado en el liofilizador Telstar LyoQuest a -50°C y 0.2 mbar durante 29h. Con la liofilización de las muestras se consigue eliminar cualquier resto de humedad de la muestra por sublimación sin destruir su estructura. Posteriormente se han conservado las muestras tapadas y selladas en desecador hasta su análisis. Con ello se ha conseguido optimizar la medida del peso, una medida que es necesaria para todos los cálculos de porosimetría y superficie específica.

Con la fase de secado en liofilizador también se ha conseguido optimizar la fase de desgasificación mediante evacuación. Esta desgasificación se realiza con el fin de eliminar los gases y vapores (generalmente agua) de los poros, de forma que el tiempo de evacuación en muestras secadas en estufa o liofilizador previamente se reduce drásticamente.

Las condiciones de medida en la porosimetría por inyección de mercurio se pueden variar dependiendo del objetivo y precisión requerida en la medida. Para el desarrollo de este trabajo se han establecido unas condiciones específicas con las que se han medido todas las muestras, estas condiciones de medida son reproducibles en trabajos futuros o en cualquier repetición de medidas que se considere necesaria.

Estas condiciones varían con respecto a tres parámetros: (1) respecto al modo de realizar la evacuación previa a la medida y objetivo máximo de vacío, (2) respecto a la presión aplicada y (3) respecto a los parámetros relativos al mercurio.

- ✓ En cuanto a las condiciones de evacuación, se ha empezado con una medida inicial de 5 psia/min (0.034 MPa/min) con un límite de succión de 500 μmHg y un vacío máximo de 50

μmHg . Esta evacuación se ha mantenido durante unos minutos (5 min) antes de proceder con la inyección de mercurio.

- ✓ La presión creciente aplicada para el ensayo se ha distribuido en 110 puntos de medida para cada ensayo, comprendidos entre 0.36 y 31900 psia (0.0025 - 220 MPa), siendo 30 psia (0.207 MPa) la divisoria entre la alta y la baja presión. La presión decreciente para la determinación de la rama de extrusión de la curva, se ha aplicado entre 31900 y 4.44 psia con un total de 57 puntos de medida. La curva de intrusión extrusión para cada muestra presenta un total de 167 puntos.
- ✓ Los parámetros referentes al mercurio que pueden influir en los resultados del ensayo son: densidad (13.5335 gr/mL), tensión superficial (485.00 dinas/cm) y ángulo de contacto de avance y retroceso en el proceso de medida (139).

Por último señalar que el tiempo de equilibrado del Hg, desde la inyección ha sido de 10 s, tanto en baja como en alta presión, este tiempo es imprescindible para la estabilización del mercurio en el vástago antes de la medida y condiciona la duración del experimento

2.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA MEDIANTE ADSORCIÓN DE N₂

Todos los gases por debajo de sus temperaturas críticas tienden a adsorberse por fuerzas de van der Waals entre las moléculas del gas y la superficie del sólido, a este proceso se le conoce como adsorción física.

El área superficial es la medida de la superficie como dimensión. Cuando ésta se refiere a una masa unitaria de sólido hablamos de área superficial específica o superficie específica. En este informe se emplea para su cálculo el método BET que parte de la determinación del número de especies adsorbidas que completan una monocapa sobre la superficie y lo relaciona con el área superficial del sólido en cuestión, mediante al área ocupada por una molécula.

La adsorción ocurre porque el gas y la superficie del sólido no están en equilibrio, este equilibrio se alcanza por la acumulación de moléculas del gas en la superficie del sólido, se forma una capa de gas adsorbido sobre el sólido y este proceso continúa hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico.

Las isothermas de adsorción se obtienen variando la presión relativa (p/p_0) del gas a una temperatura constante y registrando la cantidad (volumen) de gas adsorbido en el sólido. A presiones relativas bajas se forma la primera capa de gas adsorbido, a medida que aumenta la presión relativa, se van formando otras capas sobre la existente.

La superficie específica de las muestras se determina con el método BET. La idea central del método BET consiste en que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa (y por lo tanto el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Para estimar la cantidad de

gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa (n_m) se utiliza la ecuación BET (Brunauer, et. al., 1938):

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{p}{p_0}$$

donde el término C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de la primera monocapa. Con la representación de $p / n (p_0 - p)$ frente a la presión relativa se obtiene una recta con cuya pendiente y ordenada en el origen se calcula el valor de n_m . Una vez determinado n_m se calcula la superficie específica (S_{BET}) mediante la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{n_m}{M} \right) * N * A_m * 10^{-20}$$

donde M es el peso molecular del gas, N el número de Avogadro, y A_m el área transversal de la molécula adsorbida sobre la superficie, que depende del gas elegido para realizar la isoterma de adsorción.

En el Laboratorio de Petrofísica del Ciemat el equipo utilizado para realizar las isotermas de adsorción-desorción de N₂ ha sido el ASAP 2020 de Micromeritics (Fig. 5), que trabaja con N₂, a una presión de 1 bar.

El analizador de ASAP 2020 cuenta con numerosas ventajas, entre ellas destaca los dos sistemas de vacío independientes, uno para la preparación de muestras (desgasificación) y otro para el análisis de la muestra. Disponer de dos sistemas separados permite que la preparación de muestras y el análisis de la muestra se puedan realizar al mismo tiempo evitando así el riesgo de posibles contaminaciones.

La AN2 a 77 K es la que más se utiliza debido a que cubre todo el rango de porosidad, y a que el N₂ interacciona débilmente con la mayoría de sólidos. Sin embargo, cuando se utiliza para la caracterización de sólidos con microporosidad se obtienen valores menores de los esperados. La AN2 a 77 K presenta ciertas limitaciones para la caracterización de los poros de menor tamaño debido a que las moléculas de este gas, a una temperatura tan cercana a su temperatura de ebullición, tienen problemas para acceder a dicha porosidad (Sing et al., 1985).

La interpretación de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno permite determinar la distribución de tamaño de poro (microporos y mesoporos) de los materiales, así como obtener valores del área superficial total y externa del material. El cálculo del área superficial externa se ha realizado mediante el método BET, el cálculo de la superficie específica total y el estudio de la micro



Fig. 5 ASAP 2020 – Micromeritics. Petrophysical Characterization Laboratory (CIEMAT).

y mesoporosidad se han realizado mediante el método t-plot (de Boer et al, 1966) y la distribución de tamaños de poro se ha realizado mediante el método BJH.

Los parámetros determinados a partir de la AN2 se pueden resumir de la siguiente forma:

- Isotermas de adsorción: Las isotermas de adsorción (Fig. 6) se pueden agrupar en seis tipos según Gregg y Sing (1982).

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa, aumenta rápidamente a baja presión y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones.

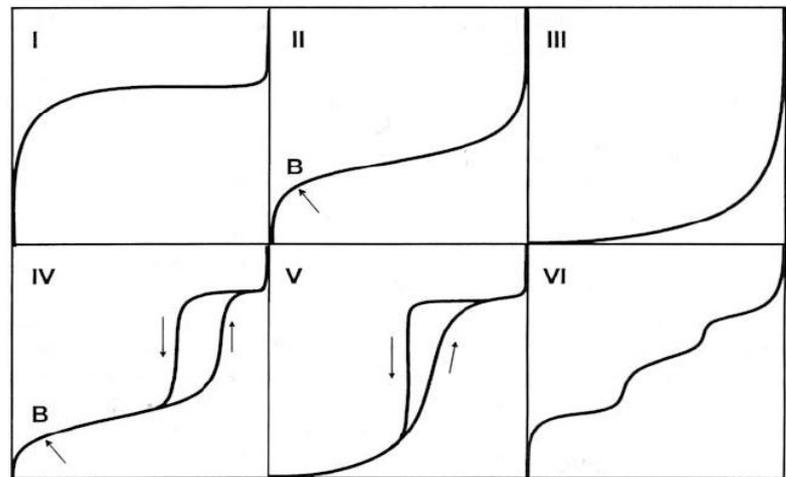


Fig. 6 The six basic adsorption isotherm types. (Gregg & Sing 1982).

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa, luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o macroporosos. El punto B se toma como indicativo del estado a partir del cual el recubrimiento monocapa se ha completado y comienza la adsorción multicapa. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: Es convexa respecto al eje de la presión relativa en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar.

Tipo V: Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada al mecanismo de llenado y vaciado de poros.

Tipo VI: Es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato.

- Superficie específica por el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller – Brunauer et al., 1938): El cálculo de este parámetro ya ha sido descrito en párrafos anteriores. Tan sólo destacar una particularidad de la constante C de la ecuación BET que está relacionada, según el modelo, con el

llamado calor neto de adsorción. Se pueden hacer una serie de consideraciones sobre los valores que puede tomar C, que ayudan a decidir en qué condiciones es aplicable la ecuación BET, para determinar el área superficial específica.

Si C tiene valores bajos, estamos muy lejos de cumplir las suposiciones que permiten obtener la ecuación BET, la aparición de multicapas se solapa en gran medida, con la formación de la monocapa y el punto B (punto que se corresponde a un cambio brusco del trazado de la isoterma, donde termina el codo y comienza la zona lineal o casi lineal de la misma – Fig. 6) queda totalmente indefinido. El modelo no debe aplicarse para $C < 20$, tomando este valor como un límite muy extremo.

A medida que la constante C es mayor, el valor de p/p_0 es más bajo, es decir, el punto B está mejor definido, lo que va ligado a una determinación de la monocapa de mayor confianza. Valores intermedios de C, por ejemplo entre 50 y 200, son el intervalo de aplicación del modelo para la determinación de superficies específicas.

Un valor muy elevado de C indica una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. Probablemente existe quimisorción o microporosidad, en estos casos el modelo no debe aplicarse, ya que en este caso la adsorción está parcialmente condicionada por los centros superficiales, lo que hace que el valor del área ocupada por una molécula (A_m) dependa de la superficie que los centros ocupen y no del empaquetamiento del adsorbato. El valor obtenido para la superficie adsorbida sería erróneo.

- Determinación de la mesoporosidad aplicando el modelo BJH (Barret, Joyner y Halenda - Barret et al., 1951). La distribución del tamaño de poros se determina con este modelo, el cual se aplica a materiales mesoporosos donde tiene lugar la condensación capilar del nitrógeno. Para ello se aplica la ecuación de Kelvin en un rango de diámetros de poros entre 2 nm y 300 nm.

$$\ln \left[\frac{p_{eq}(r)}{p_{eq}} \right] = \ln \left[\frac{p}{p_0} \right] = - \frac{2\sigma_{sv} V_s}{RT r} \cos \theta$$

donde $p_{eq}(r)$ es la presión de vapor del líquido en equilibrio con la superficie curvada del nitrógeno líquido en un poro de radio r , p_{eq} es la presión en equilibrio del mismo líquido en una superficie plana, σ_{sv} es la tensión superficial de la interfase líquido-gas, V_s el volumen molar del nitrógeno líquido y θ es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del poro. Para esta técnica, el uso del término p/p_0 está más extendido que el término $p_{eq}(r)/p_{eq}$.

El aumento de la presión relativa provoca el colapso de las dos multicapas de la superficie, produciéndose de esta forma la condensación capilar. La representación de p/p_0 frente al volumen de gas adsorbido por unidad de masa se denomina curva de adsorción, la cual finaliza cuando se alcanza la saturación ($p/p_0=1$). A partir de este punto disminuye la presión relativa registrándose la curva de desorción. Al aplicar la ecuación de Kelvin a este proceso se observa que el radio de curvatura en el proceso de desorción, es diferente al que corresponde, a igual presión relativa, al proceso de adsorción. Este hecho produce la denominada histéresis y se observa, en general, en materiales con mesoporosidad y donde ocurre la condensación capilar.

- Determinación de la microporosidad aplicando el modelo t-plot (Lippens y de Boer – Lippens y de Boer, 1965). Este modelo está basado en la idea de disponer una curva universal de datos de adsorción en forma de una isoterma estándar válida para todas las muestras de distintos materiales de características químicas superficiales más o menos parecidas. Considera que la cantidad adsorbida a cada presión relativa viene dada por el espesor de la capa de adsorbato y la superficie específica del adsorbente. El modelo define un espesor estadístico, $t = (n^a / n_m^a) \cdot \sigma$, donde σ es el espesor de cada capa. Para un grupo de sólidos similares, el espesor t con un mismo adsorbato, a una misma temperatura, sólo dependerá de la presión relativa.

Con los datos de adsorción de la muestra problema, $n^a - p/p_0$, se obtienen los valores $n^a - t$, que representados gráficamente deben dar una recta, de cuya pendiente se obtiene la superficie específica. La utilidad de las representaciones t va más allá del cálculo de la superficie específica, se extiende al estudio de la mesoporosidad, y sobre todo, es de gran importancia en la medida del volumen y área de microporos.

2.2.1 Condiciones específicas de análisis

Las muestras no requieren un tratamiento específico, únicamente se han cuarteado y homogeneizado y posteriormente liofilizado como se describe en el apartado 2.1.1 y han sido preservadas en desecador hasta su análisis.

En la primera parte del análisis se lleva a cabo una desgasificación que a su vez consta de dos fases (evacuación y calentamiento), la segunda parte corresponde al análisis de adsorción propiamente dicho.

En la primera parte, la desgasificación se ha realizado en dos pasos, la fase de evacuación que se ha realizado a 90 C, temperatura que se ha alcanzado mediante una rampa de 3 C/min. Se ha evacuado la muestra a una velocidad de evacuación de 5 mmHg/s, hasta alcanzar los 50 μ mHg, en donde se ha mantenido la muestra 10 minutos más. Una vez terminado este proceso se ha pasado a la fase de calentamiento, al tratarse de arcillas se ha realizado también a 90 C, para no aumentar más la temperatura, durante 480 minutos (8 h). Realizado este proceso, la muestra ha quedado libre de humedad e impurezas y se puede proceder al análisis en nitrógeno líquido a 77 K.

La isoterma consta de al menos 55 puntos, de los cuales 32 corresponden a la adsorción con presiones relativas entre 0.01 y 0.995 y 23 puntos a la desorción entre 0.995 y 0.14 de presiones relativas. El método BET se ha aplicado en el rango 0.06-0.2 de P/P_0 , el t-plot entre 0.01 y 0.65 y el BJH en toda la rama de adsorción y de desorción.

3 MUESTREO

En este apartado se hace referencia al muestreo descrito en el informe de progreso realizado el mes de Febrero del 2016 (Villar et al., 2016) presentando aquí solo un escueto resumen relativo al muestreo para análisis petrofísico. Este muestreo se realizó en cuatro secciones S36, S47, S53 y S59

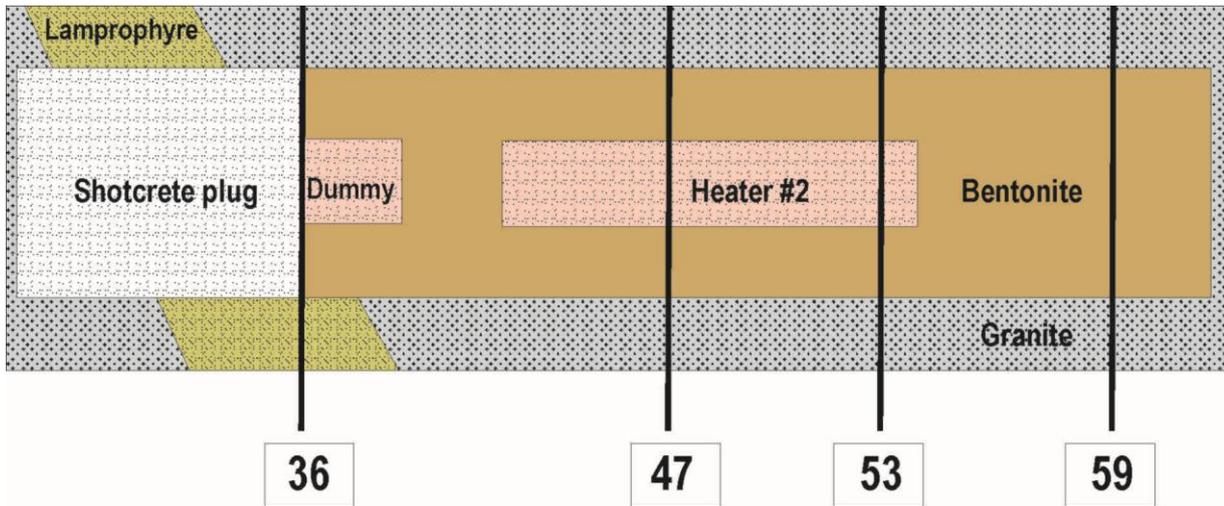


Fig. 7 Location of sections sampled in the situ test during phase II

(Fig. 7) y coincide con el realizado para el análisis de la densidad seca.

El muestreo fue coordinado para que los diversos análisis se realizaran de forma inmediata a la toma de muestras así como para optimizar la toma de muestras relativas a todas las pruebas que se realizaron. En cada una de las Secciones 36 (Fig. 9), 47 (Fig. 14), 53 (Fig. 19) y 59 (Fig. 24), se seleccionaron una serie de bloques a lo largo de tres radios. Las tres primeras secciones contaban con radios de tres bloques, mientras que la última contaba con radios de 5 bloques, se tomaron dos muestras en cada bloque en la parte externa e interna del mismo. Se realizaron dos taladros de 4.5 cm de diámetro y unos 6-8 cm de longitud (Fig. 8), desechando la superficie así como las paredes del propio taladro y tomando la muestra central, unos 10-15 g para la determinación de porosidad, superficie específica y densidad.

La referencia de estas muestras son: número de sección, número de bloque y un número añadido entre paréntesis (1) para la cara externa o parte más próxima al granito ó (2) para la cara interna del bloque o parte más próxima al eje de la galería.



Fig. 8 Location of sampling position in the blocks for the petrophysical, water content and dry density determinations,

4 RESULTADOS - MIP

En este apartado se exponen los resultados obtenidos para la porosidad por intrusión de Hg en cada una de las muestras analizadas. Se han analizado un total de 81 muestras correspondientes a los tres radios de cada sección.

4.1 MIP - SECCIÓN 36

En la Sección 36 se han tomado 15 muestras distribuidas en tres Radios (36B-C, 36D y 36F - Fig. 9). El muestreo no ha sido totalmente uniforme como en otras secciones muestreadas posteriormente de tal forma que el Radio B-C consta de 8 muestras, el Radio D de 4, y el Radio F, que fue el primero que se muestreó, consta de 3 muestras. La particularidad de esta Sección es que se encuentra en contacto con el tapón de hormigón.

Las variaciones que se quieren observar con este muestreo y análisis son: (1) las variaciones radiales por comparación entre las muestras atribuidas a cada radio, (2) las variaciones dentro del bloque, que se observarán por comparación entre las muestras "1" y "2" de cada bloque y las variaciones hacia el interior del bloque que se determinaran en una única muestra tomada en el bloque 36-2 a espaciados regulares desde la superficie del bloque hacia el interior, a 0, 5, 10 y 15 mm desde la superficie del bloque en contacto con el tapón de hormigón

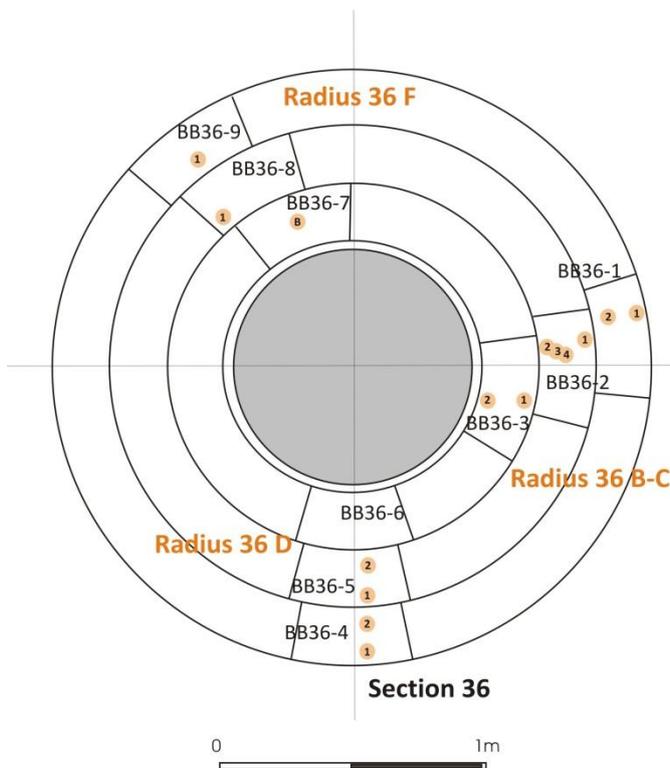


Fig. 9 Sample location for petrophysical studies in Section 36

Los resultados del análisis mediante porosimetría de mercurio se muestran en la Tabla 2a, b y c para los Radios B-C, D y F respectivamente (Tab. 2).

La porosidad presenta un valor medio de 27.58% en las 15 muestras medidas. La porosidad máxima es 33.36% -muestra BB36-4 (1)- y mínimo de 23.52% -BB36-7-.

El volumen de Hg intruido presenta un valor medio de 0.16 mL/g y marca la misma tendencia que la porosidad en cada muestra.

El área total de poros presenta un valor medio de 16.70 m²/g con variación entre 22.66 y 15.21 m²/g máximo y mínimo respectivamente.

La presión a la cual el Hg percola o fluye a través de todo el material es muy parecida en todas las muestras y presenta un valor medio de 0.038 MPa siendo 416481.4 nm el diámetro medio intruido a ese umbral de percolación.

Tab. 2 Results of the Hg intrusion porosimetry in the Samples from Radii B-C, D and F – Section 36

		Section 36 B-C							
Sample ID:		BB36-1(1)	BB36-1(2)	BB36-2(1)	BB36-2(2)	BB36-2(3)	BB36-2(4)	BB36-3(1)	BB36-3(2)
Total Intrusion Volume	mL/g	0.19	0.17	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14
Total Pore Area	m ² /g	22.66	16.75	18.84	16.31	15.26	15.21	15.60	15.43
Median Pore Diameter (Volume)	nm	5308.60	4448.60	4814.60	3269.20	3770.30	4456.70	2440.10	2291.30
Median Pore Diameter (Area)	nm	10.10	11.80	11.00	11.90	12.40	12.40	12.40	12.10
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	33.70	40.30	34.50	36.20	39.80	40.50	38.80	36.90
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	1.57	1.68	1.69	1.77	1.75	1.74	1.74	1.76
Apparent (skeletal) Density	g/mL	2.24	2.35	2.34	2.40	2.38	2.38	2.37	2.36
Porosity	%	29.93	28.35	27.49	26.18	26.52	26.83	26.39	25.10
Threshold Pressure	MPa	0.0029	0.0039	0.0028	0.0031	0.0035	0.0028	0.0038	0.0032
Characteristic length	nm	511609.40	376679.20	520698.50	465491.80	413787.90	518425.70	383860.50	463156.60
Tortuosity factor		1.89	1.91	1.92	1.93	1.93	1.93	1.93	1.95
Tortuosity		3.87	4.15	3.38	4.36	3.96	3.88	4.39	3.88
% Total Porosity		54.20	53.32	53.49	50.03	50.91	51.73	48.32	45.18

		Section 36 D			
Sample ID:		BB36-4(1)	BB36-4(2)	BB36-5(1)	BB36-5(2)
Total Intrusion Volume	mL/g	0.21	0.20	0.15	0.16
Total Pore Area	m ² /g	15.67	16.64	15.90	16.29
Median Pore Diameter (Volume)	nm	8860.50	7035.70	1957.60	2380.00
Median Pore Diameter (Area)	nm	12.00	12.30	12.60	12.40
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	54.10	47.60	38.50	38.20
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	1.57	1.61	1.74	1.73
Apparent (skeletal) Density	g/mL	2.36	2.36	2.38	2.37
Porosity	%	33.36	31.80	26.68	26.95
Threshold Pressure	MPa	0.0032	0.0032	0.0038	0.0032
Characteristic length	nm	463560.90	462696.60	382664.80	463892.60
Tortuosity factor		1.85	1.87	1.93	1.93
Tortuosity		4.47	3.81	4.36	3.74
% Total Porosity		55.53	54.09	49.05	50.47

		Section 36 F		
Sample ID:		BB36-7(B)	BB36-8	BB36-9
Total Intrusion Volume	mL/g	0.13	0.16	0.16
Total Pore Area	m ² /g	16.21	17.36	16.33
Median Pore Diameter (Volume)	nm	447.30	1583.00	3854.70
Median Pore Diameter (Area)	nm	11.80	12.60	12.10
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	31.90	36.40	38.60
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	1.82	1.73	1.73
Apparent (skeletal) Density	g/mL	2.38	2.38	2.38
Porosity	%	23.52	27.30	27.29
Threshold Pressure	MPa	0.0088	0.0046	0.0044
Characteristic length	nm	165447.90	319520.10	335728.50
Tortuosity factor		1.96	1.92	1.92
Tortuosity		6.42	3.87	4.99
% Total Porosity		41.46	50.60	46.92

Finalmente mencionar la tortuosidad del espacio de poros que presenta un valor medio de 4.24. Este valor representa la mediana en la distribución de la probabilidad de encontrar rutas que atraviesen toda la muestra en el espacio vacío de poros.

La última fila de cada uno de los bloques de la Tab. 2, muestra un importante parámetro, que es el cálculo del “porcentaje de porosidad total intruida” por la técnica de intrusión de Hg, es decir, la porosidad estudiada por esta técnica. Hay que tener en cuenta que existe una porosidad no conectada y por tanto no accesible al Hg y otra porosidad que por ser menor de 6 nm de diámetro tampoco es accesible y por lo tanto no es evaluada por este método. Esta porosidad recalculada se muestra en porcentaje (%) en la fila “% Total Porosity” y se obtiene por la diferencia entre el índice de poros calculado a través de la técnica MIP y el índice de poros obtenido a partir de la densidad seca medida macroscópicamente y el peso específico determinado por picnometría de agua. Este valor en el caso de arcillas y bentonitas es muy alto, como es el caso, y presenta un valor medio del 50.35%. Es decir la mitad de la porosidad de la muestra puede ser estudiada por MIP pero el resto necesita de otras técnicas para su evaluación.

Las figuras 10, 11 y 12 (a y b) (Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12) representan (a) las curvas de intrusión-extrusión y (b) las distribuciones de tamaños de poros para las muestras tomadas en los Radios B-C, D y F respectivamente. Las curvas de intrusión – extrusión están recalculadas al “porcentaje de porosidad total intruida – Total Porosity” por lo que se disponen desplazadas en el eje Y.

En estas gráficas junto con la tabla 2 (Tab. 2) se observa como las muestras más alejadas del calentador presentan una porosidad ligeramente más alta, las diferencias entre unas y otras son pequeñas pero la tendencia es constante en los tres radios.

Por otra parte las distribuciones de tamaños de poros presentan una tendencia bimodal en todas las medidas con un máximo relativo en el campo macroporoso, con diámetros de poro medios mayores de 10 μm (10000 nm) y otro máximo en el campo mesoporoso, con diámetros medios en el rango de 10-15 nm.

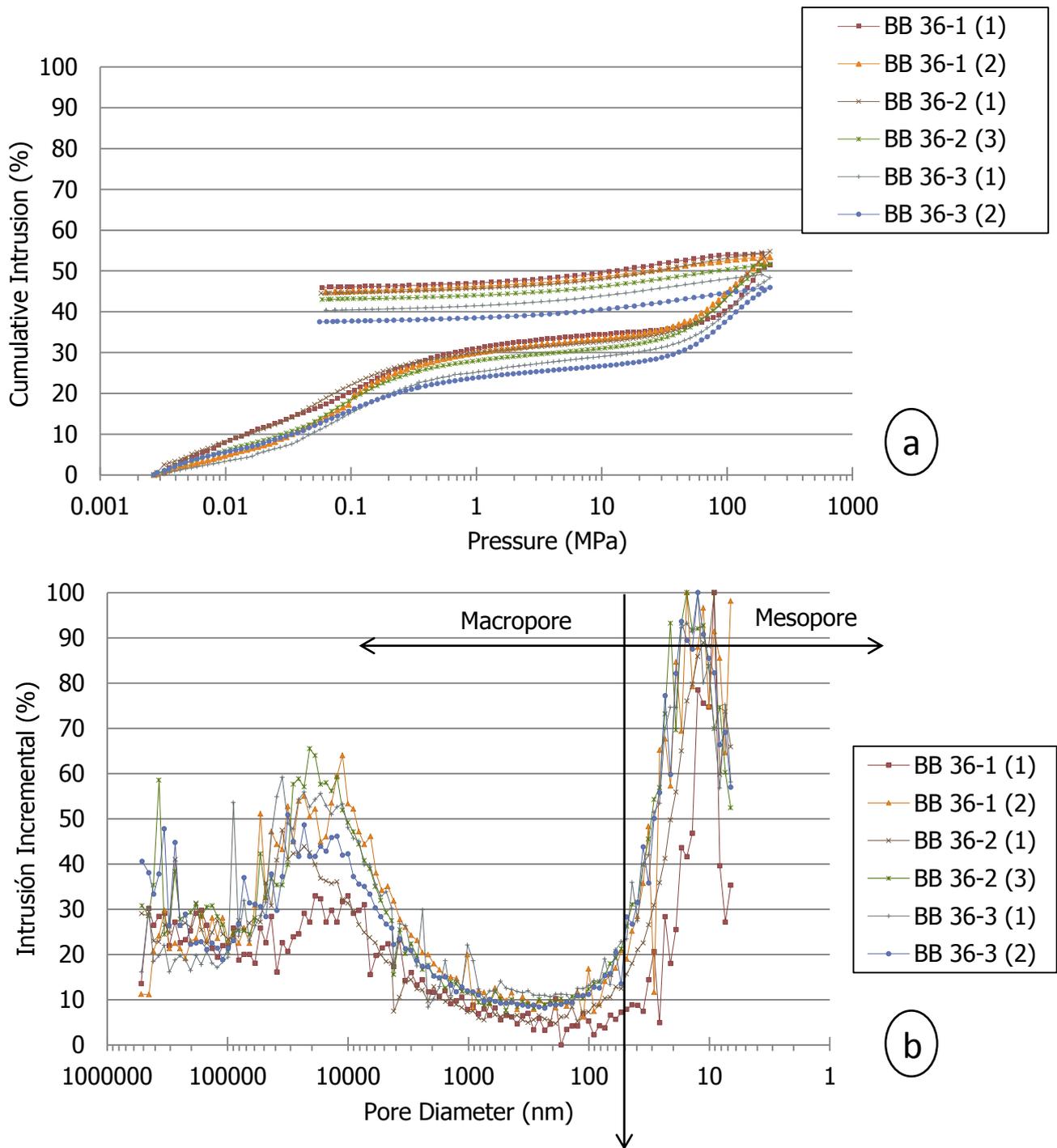
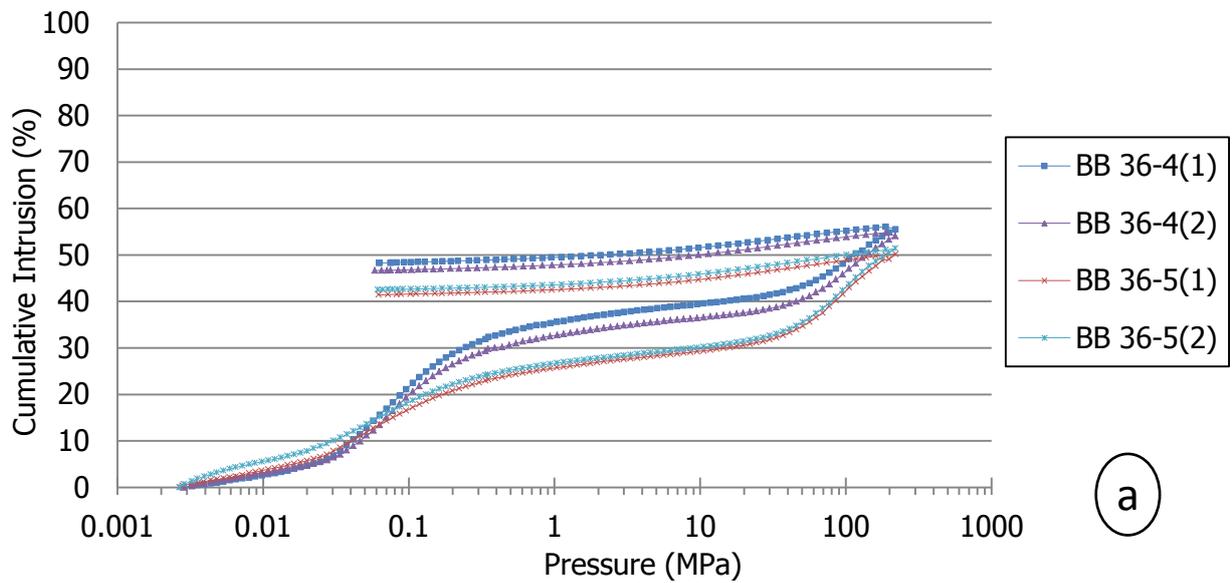
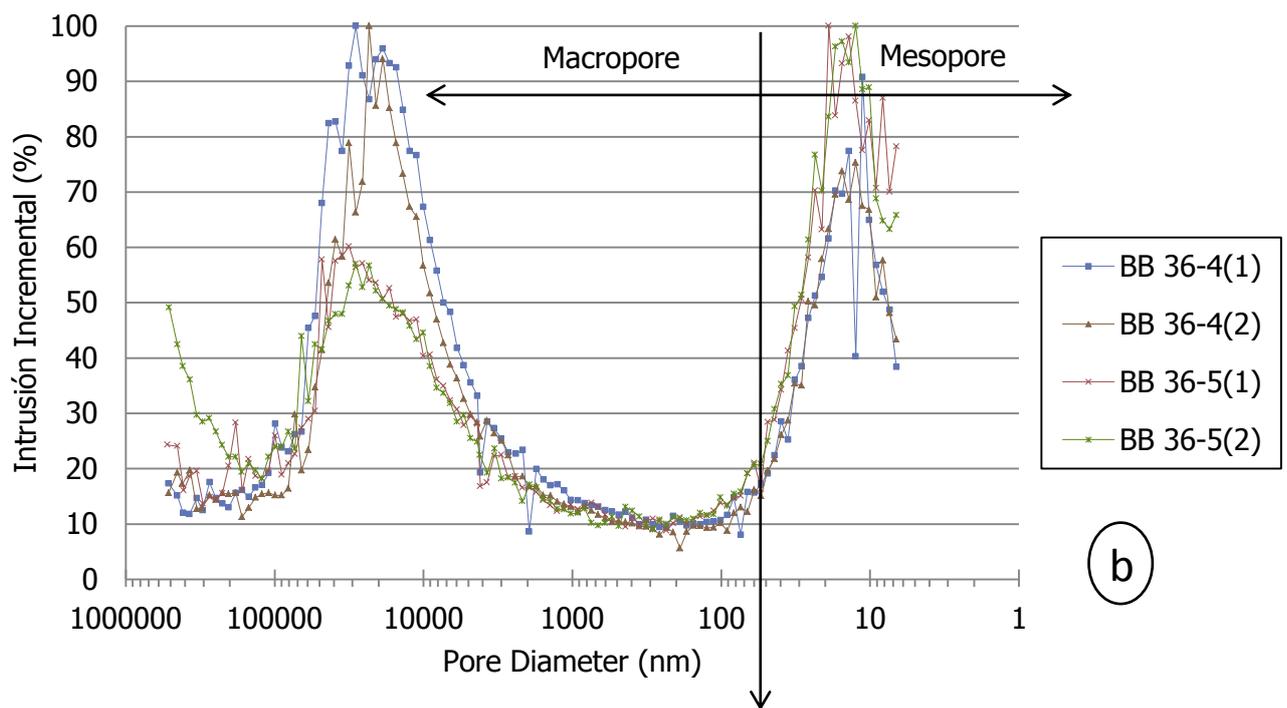


Fig. 10 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius B-C – Section 36



(a)



(b)

Fig. 11 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius D – Section 36

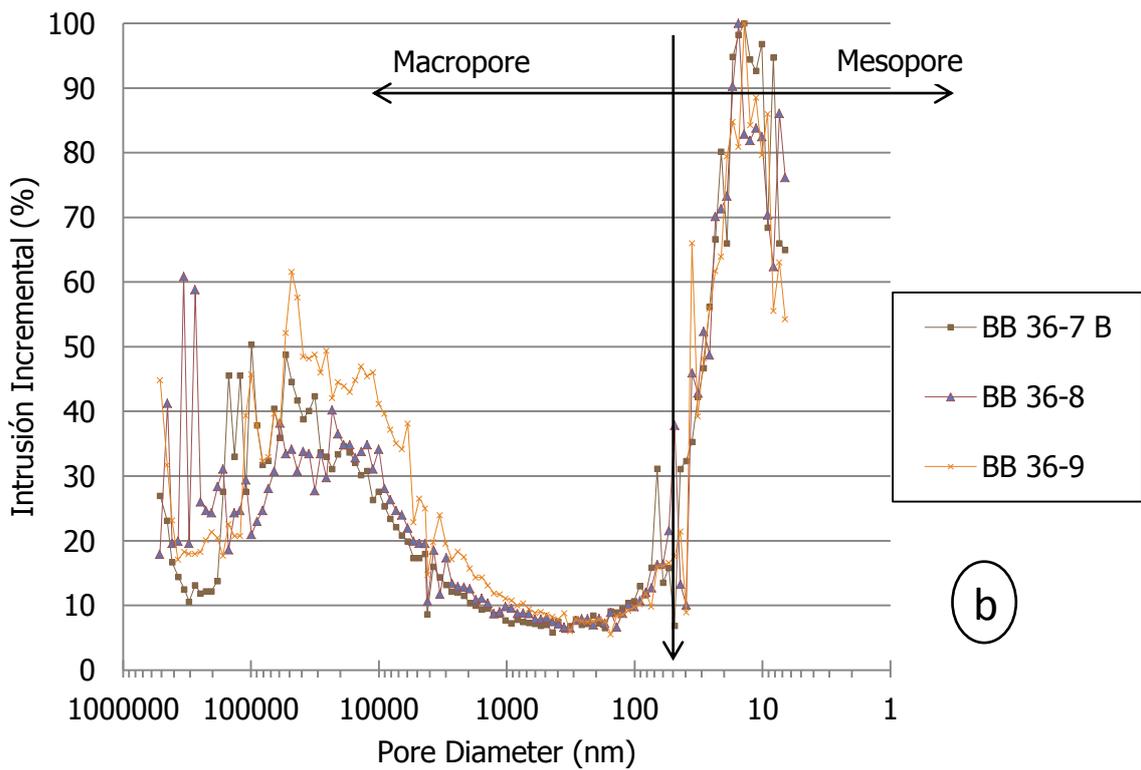
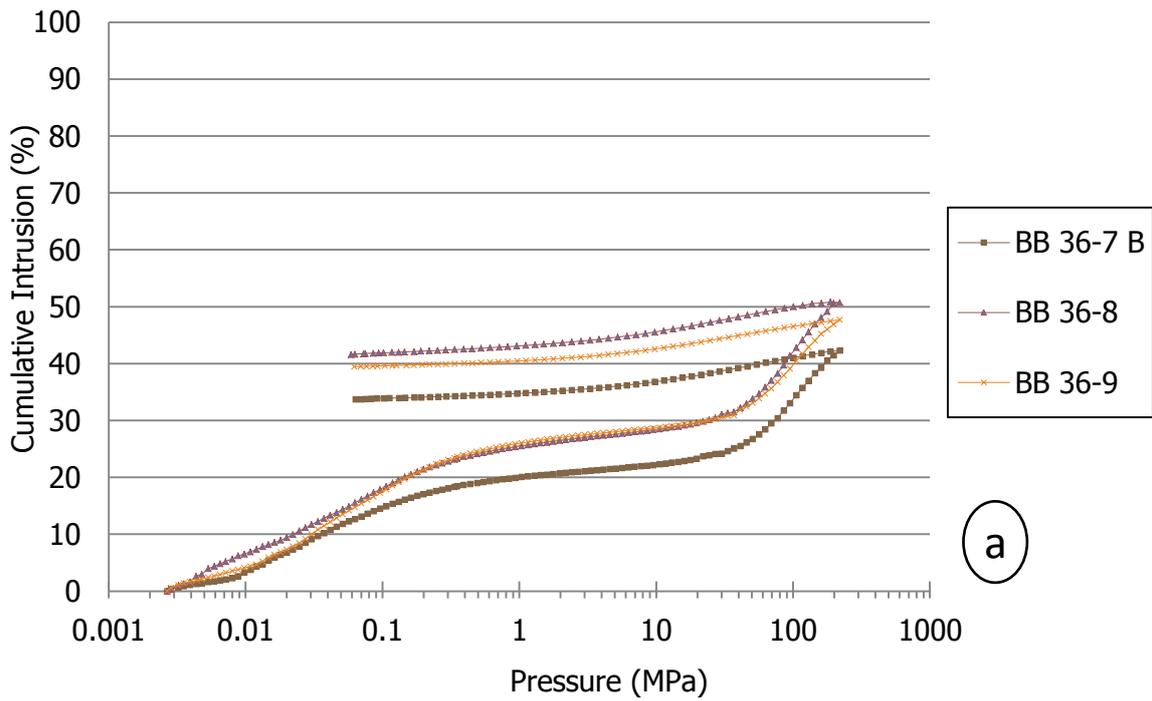


Fig. 12 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius F. Section 36

Se han determinado las posibles variaciones de porosidad en las secciones (1) de forma radial desde la parte externa en contacto con la roca de caja (granito Aare) hacia el calentador (Fig. 13a), (2) la variación dentro del bloque desde la cara externa del bloque a la interna (Fig. 13b) y (3) la posible variación hacia el interior del bloque.

La variación de la porosidad de forma radial muestra una tendencia muy clara a disminuir ligeramente hacia el calentador, lo que se representa en la figura 12a, mediante el ajuste lineal de una recta con pendiente negativa. La variación en el bloque también tiene una tendencia muy constante marcando una ligera disminución hacia el calentador (Fig. 13b) y finalmente en profundidad no se observa ninguna tendencia hacia el interior del bloque, es decir a medida que nos alejamos de la interfase con el hormigón.

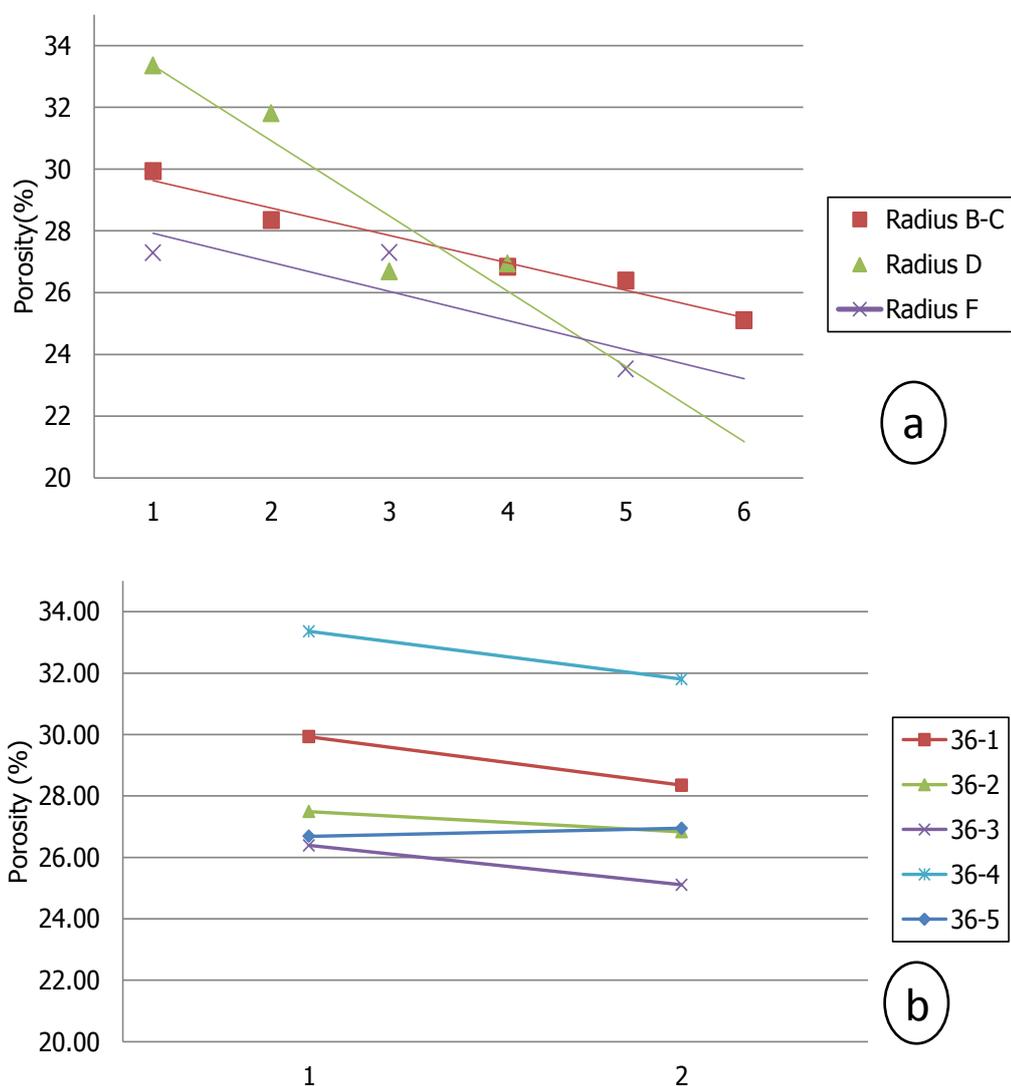


Fig. 13 Variation of porosity in Section 36. Radial variation (a), variation within the block (b)

4.2 MIP - SECCIÓN 47

En la Sección 47 se han tomado para medida de porosidad y superficie específica 18 muestras distribuidas en tres Radios (47 B, D y E-F). El muestreo en esta sección si ha sido totalmente uniforme tomando dos muestras por bloque y seis muestras por radio (Fig. 14) para observar las variaciones radiales y dentro del bloque.

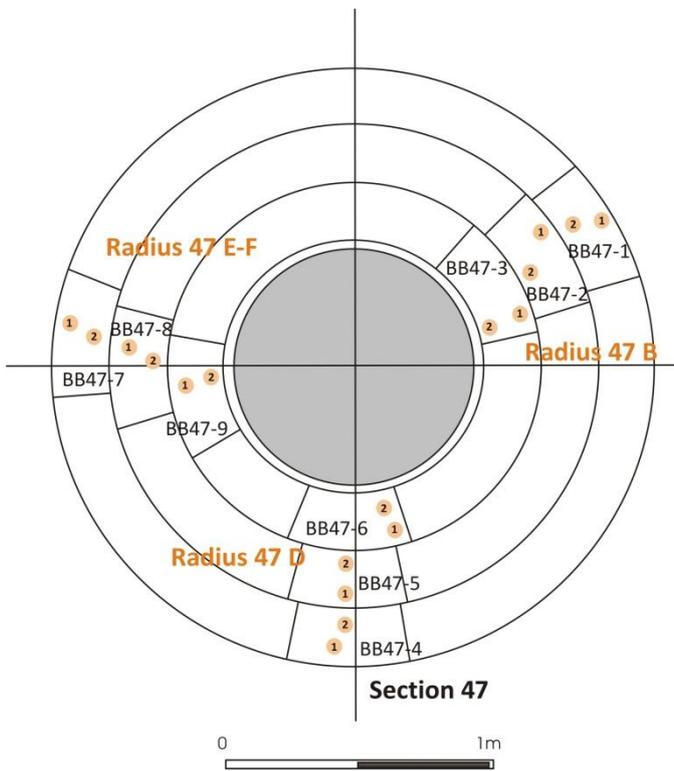


Fig. 14 Sample location in petrophysical studies in Section 47

Los resultados de medida mediante porosimetría de Mercurio se muestran en la Tabla 3 a, b y c para los Radios B, D y E-F respectivamente (Tab. 3).

La porosidad presenta un valor medio de 24.50% en las 18 muestras medidas con un valor máximo de 28.43% y mínimo de 22.70%. De la misma forma el volumen de mercurio intruido presenta un valor medio 0.14mL/g.

El área total de poros presenta un valor medio de 15.95 m²/g con variación entre 16.88 y 13.73 m²/g de máximo y mínimo respectivamente.

La presión a la cual el Hg percola o fluye a través de todo el material es muy parecida en todas las muestras y se agrupa en torno al valor de 0.005 MPa, excepto en tres muestras donde este valor aumenta a 0.012, 0.018 y 0.036 MPa. El diámetro medio

intruido a ese umbral de percolación es 294044 nm (294 μm).

La tortuosidad del espacio de poros presenta un valor medio de 6.12 Este valor representa la mediana en la distribución de la probabilidad de encontrar rutas que atraviesen toda la muestra en el espacio vacío de poros. Este valor medio es ligeramente mayor que el valor medio de la Sección 36 y aumenta especialmente en las muestras con un valor en el umbral de percolación alto (por ejemplo en la muestra BB 36-9).

El “porcentaje de porosidad total intruida” que hemos explicado en la sección anterior (Sección 36) presenta un valor medio del 47.28 %, es decir casi la mitad de la porosidad de la muestra puede ser estudiada por intrusión de mercurio pero el resto necesita de otras técnicas para su evaluación.

En las figuras 15, 16 y 17 (a y b) se representan (a) las curvas de intrusión-extrusión y (b) las distribuciones de tamaños de poros para las muestras tomadas en los Radios B, D y E-F

respectivamente (Fig. 15, Fig. 16 y Fig. 17). Las curvas de intrusión – extrusión están recalculadas al “porcentaje de porosidad total intruida”.

En estas gráficas junto con la tabla 3, igual que en el caso de la Sección 36, se observa como las muestras más alejadas del calentador presentan una porosidad ligeramente más alta, las diferencias entre unas y otras son pequeñas pero la tendencia es constante en los tres radios. Este efecto se observa mejor en la Fig. 18.

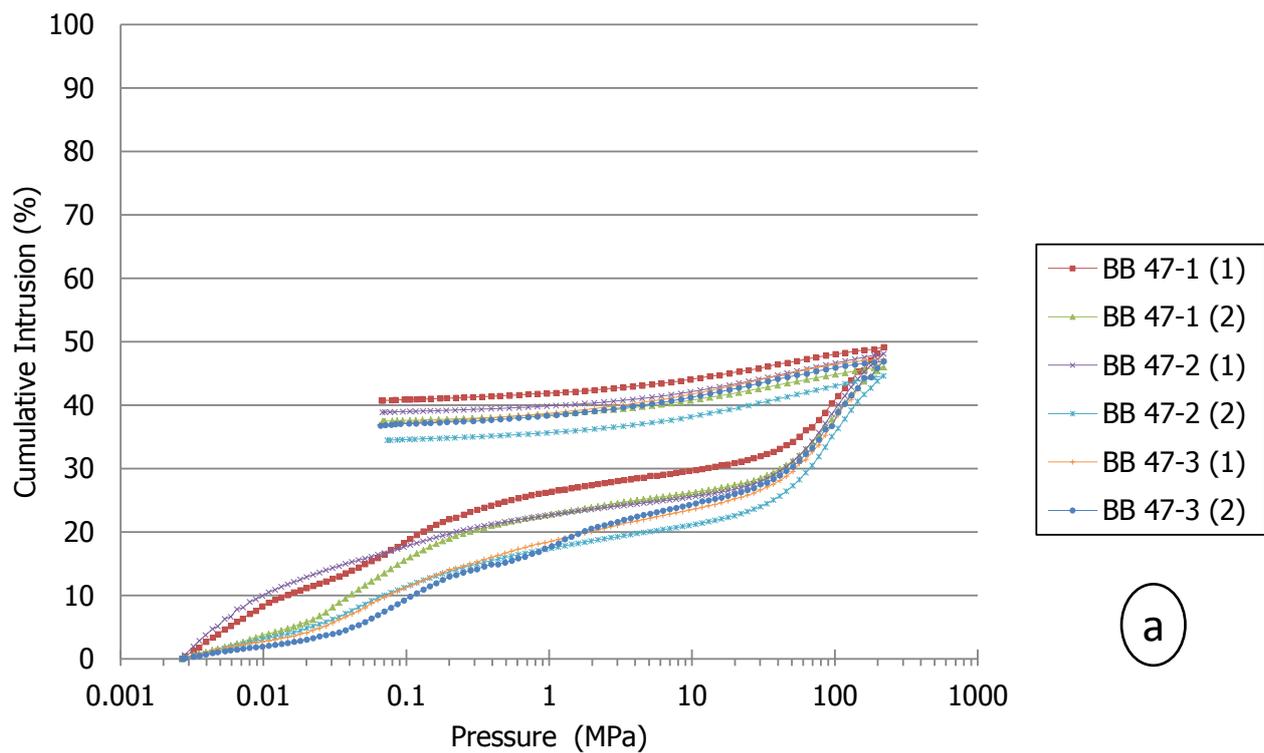
Por otra parte las distribuciones de tamaños de poros presentan una tendencia bimodal en todas las medidas con un máximo relativo en el campo macroporoso, con diámetros de poro medios mayores de 10 micras (10000 nm) y otro máximo en el campo mesoporoso, con diámetros medios en el rango de 10-15 nm.

Tab. 3 Results of the Hg intrusion porosimetry in samples from Radii B, D and E-F – Section 47.

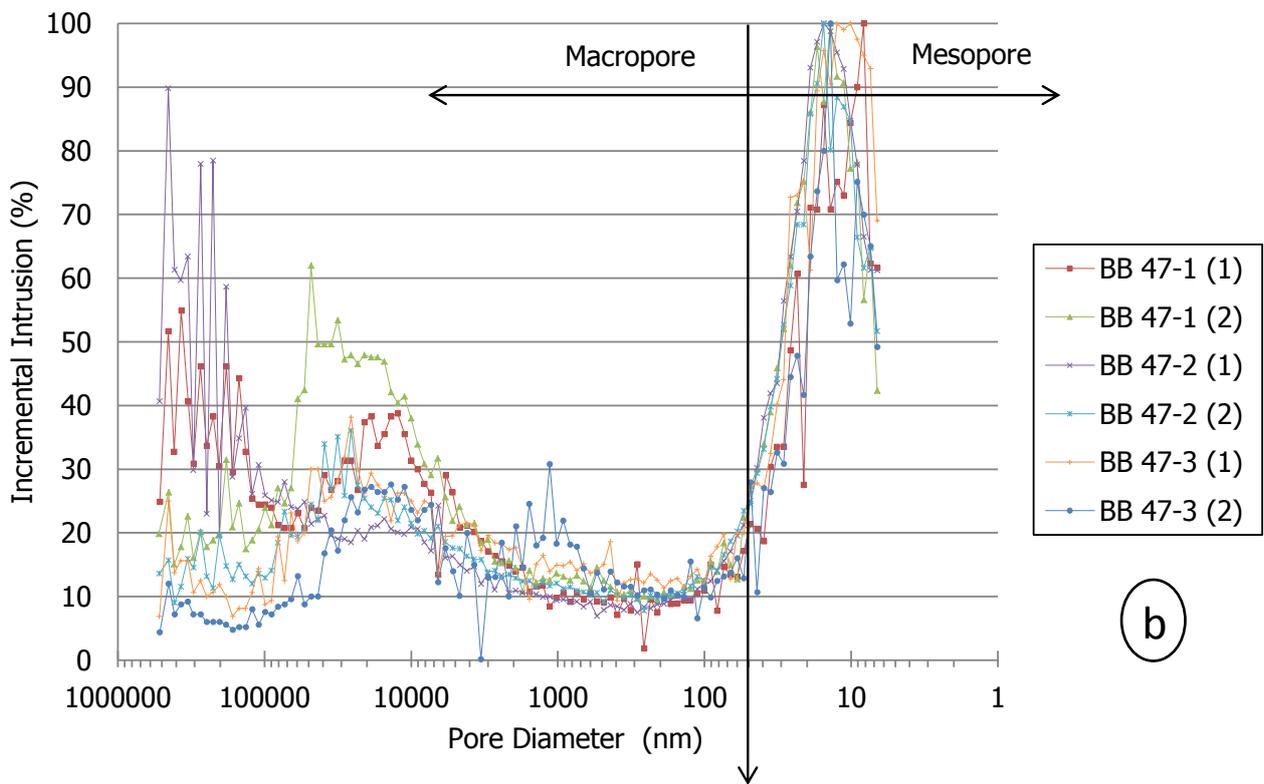
		Section 47 B					
Sample ID:		BB47-1(1)	BB47-1(2)	BB47-2(1)	BB47-2(2)	BB47-3(1)	BB47-3(2)
Total Intrusion Volume	mL/g	0.16	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13
Total Pore Area	m ² /g	16.83	15.18	16.27	16.53	16.44	15.82
Median Pore Diameter (Volume)	nm	3249.00	1250.50	493.90	81.80	140.80	226.00
Median Pore Diameter (Area)	nm	11.60	12.70	12.40	12.40	11.90	12.20
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	37.90	37.50	33.80	30.50	30.80	32.80
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	1.70	1.77	1.79	1.82	1.82	1.82
Apparent (skeletal) Density	g/mL	2.33	2.37	2.37	2.36	2.37	2.37
Porosity	%	27.02	25.16	24.56	22.93	23.11	23.55
Threshold Pressure	MPa	0.0035	0.007	0.0052	0.0043	0.0064	0.012
Characteristic length	nm	423163.40	209004.30	280046.20	343086.60	230494.40	122065.70
Tortuosity factor		1.93	1.95	1.95	1.97	1.97	1.96
Tortuosity		4.04	5.62	4.28	4.22	4.97	9.51
% Total Porosity		49.16	46.01	48.10	44.62	47.25	46.92

		Section 47 D					
Sample ID:		BB47-4(1)	BB47-4(2)	BB47-5(1)	BB47-5(2)	BB47-6(1)	BB47-6(2)
Total Intrusion Volume	mL/g	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.12
Total Pore Area	m ² /g	15.46	15.79	15.81	16.14	15.96	13.73
Median Pore Diameter (Volume)	nm	567.30	795.20	1508.40	153.30	152.80	521.80
Median Pore Diameter (Area)	nm	12.70	12.50	12.60	12.60	12.90	12.50
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	36.00	35.70	36.50	32.50	33.20	36.40
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	1.78	1.78	1.76	1.80	1.80	1.82
Apparent (skeletal) Density	g/mL	2.37	2.37	2.36	2.36	2.36	2.35
Porosity	%	24.77	25.00	25.37	23.66	23.79	22.70
Threshold Pressure	MPa	0.0032	0.0032	0.0049	0.0078	0.0181	0.0046
Characteristic length	nm	463772.30	460884.80	296390.50	187916.60	80862.00	316662.70
Tortuosity factor		1.95	1.95	1.94	1.96	1.96	1.97
Tortuosity		4.09	4.04	4.18	6.57	11.05	4.03
% Total Porosity		45.06	46.32	49.44	45.07	49.06	46.14

		Section 47 E-F					
Sample ID:		BB47-7(1)	BB47-7(2)	BB47-8(1)	BB47-8(2)	BB47-9(1)	BB47-9(2)
Total Intrusion Volume	mL/g	0.17	0.15	0.13	0.13	0.13	0.14
Total Pore Area	m ² /g	16.03	16.19	16.50	16.88	15.43	16.14
Median Pore Diameter (Volume)	nm	5978.10	865.60	154.50	156.50	164.10	461.00
Median Pore Diameter (Area)	nm	11.90	12.50	12.50	11.80	12.90	11.90
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	41.90	36.70	31.90	30.00	33.60	34.50
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	1.69	1.75	1.79	1.83	1.81	1.77
Apparent (skeletal) Density	g/mL	2.36	2.36	2.34	2.38	2.37	2.35
Porosity	%	28.43	25.96	23.57	23.16	23.55	24.68
Threshold Pressure	MPa	0.0028	0.0035	0.0053	0.0052	0.0367	0.0043
Characteristic length	nm	521891.60	418130.70	276150.60	279852.20	39883.80	342537.30
Tortuosity factor		1.91	1.94	1.96	1.97	1.96	1.95
Tortuosity		4.16	4.13	4.73	4.76	21.38	4.36
% Total Porosity		52.74	48.72	44.86	43.85	46.20	51.49

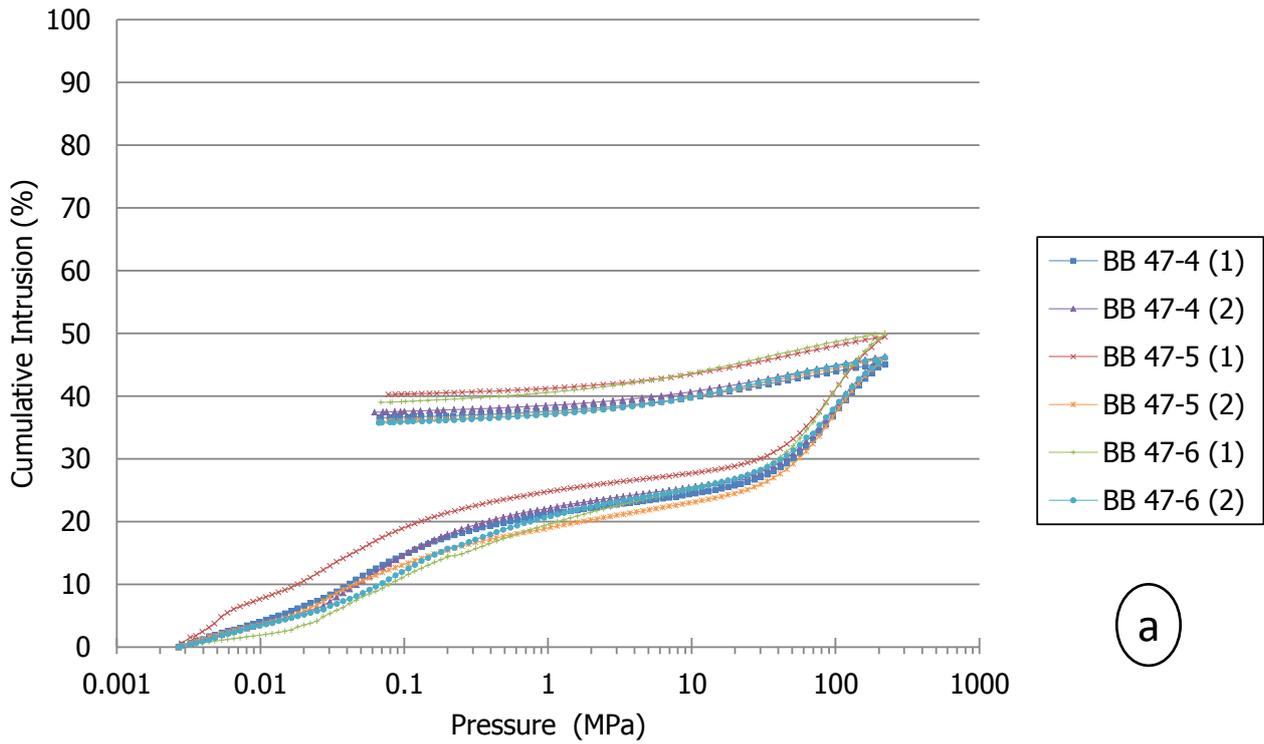


a

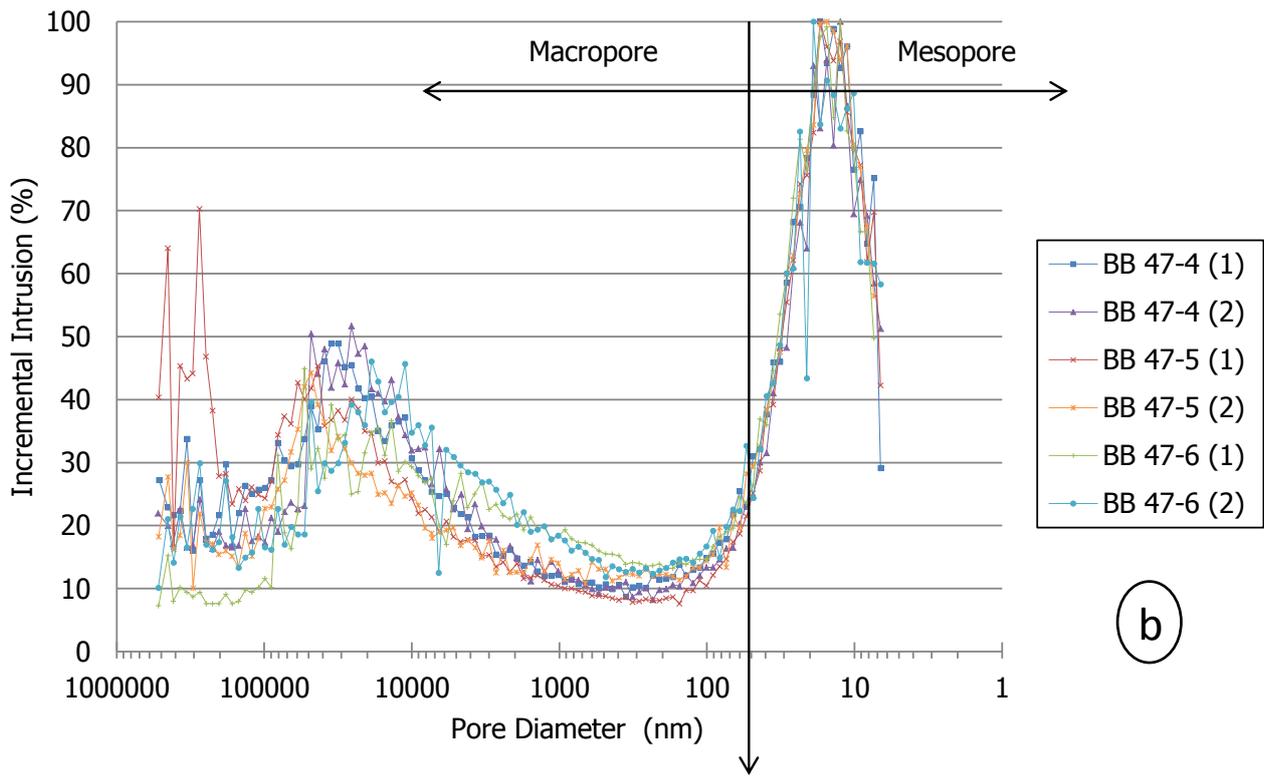


b

Fig. 15 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius B- Section 47



(a)



(b)

Fig. 16 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius D – Section 47

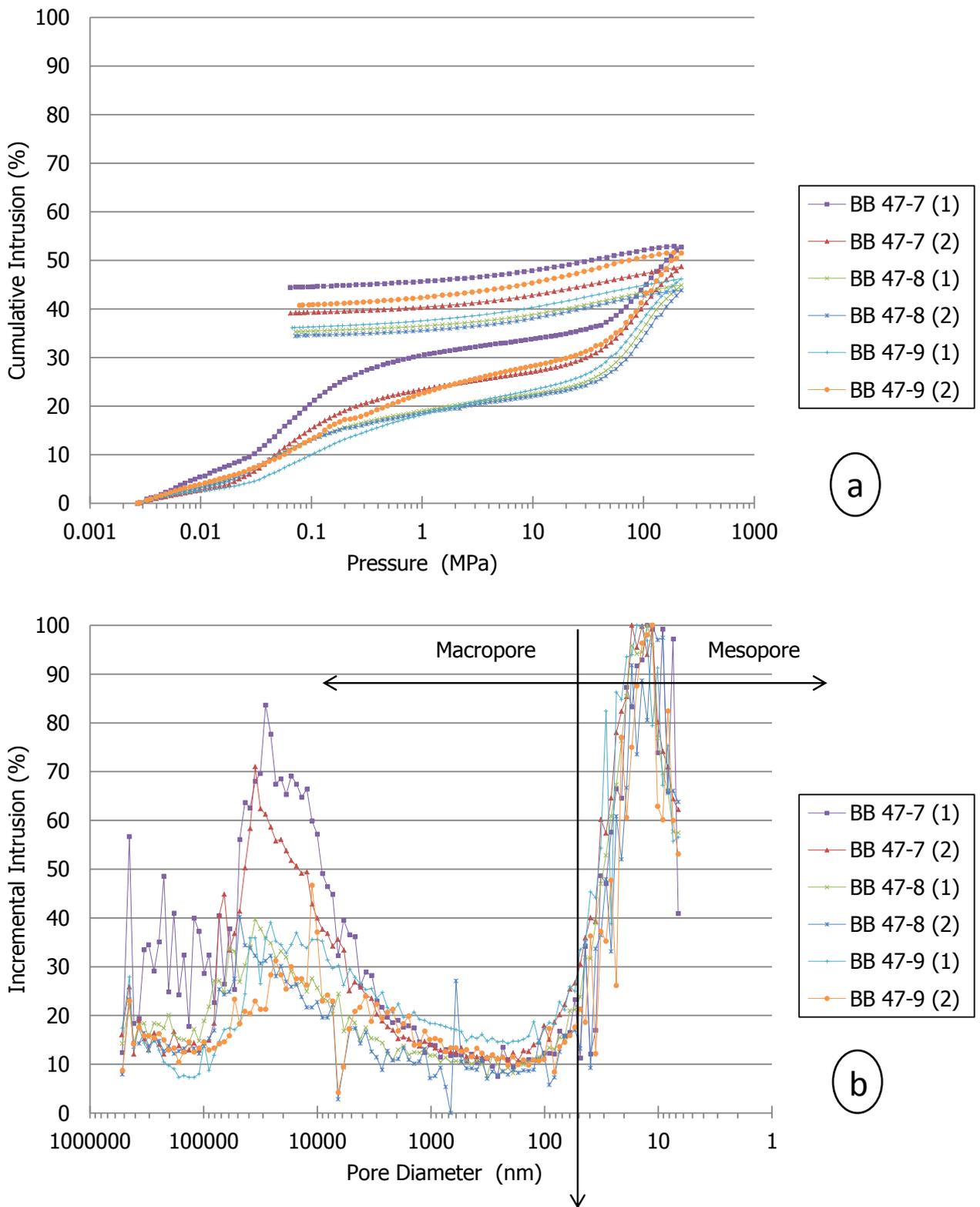


Fig. 17 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius E-F. Section 47

En la Fig. 18 se ha representado las variaciones radiales (a) y en el interior del bloque (b), se aprecia igual que en la Sección 36 una variación en la porosidad de forma radial desde la parte externa en contacto con la roca de caja hacia el calentador (Fig. 13) esta variación se puede cuantificar mediante el ajuste lineal de una recta con pendiente negativa a los datos de porosidad. La variación en el bloque también tiene una tendencia marcada por una disminución en casi todos los bloques hacia el calentador (Fig. 18b).

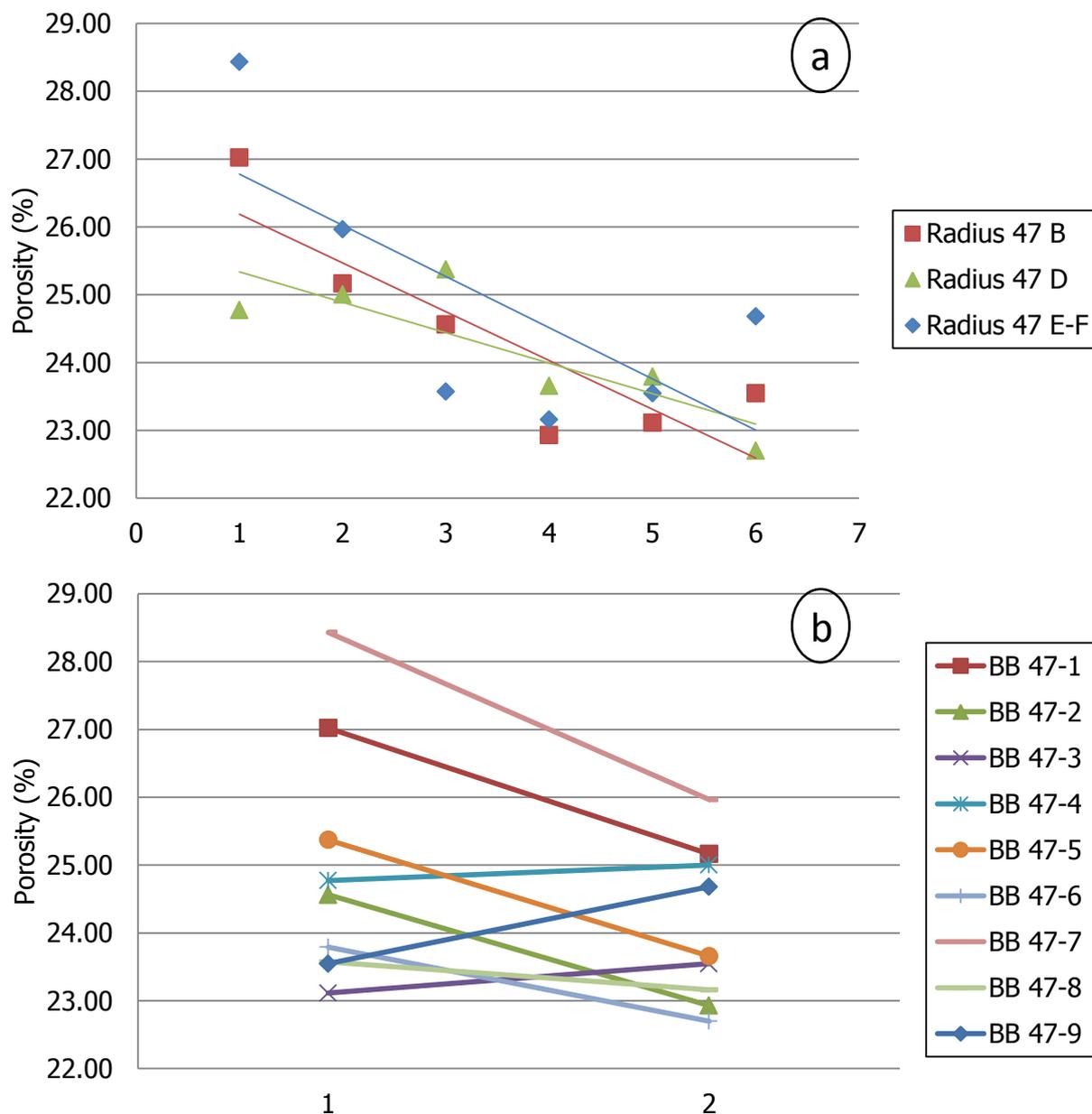


Fig. 18 Variation of porosity in Section 47. Radial variation (a), variation within the block (b)

4.3 MIP – SECCIÓN 53

En la Sección 53 se han tomado para medida de porosidad y superficie específica 18 muestras distribuidas en tres Radios (47 B, D y E-F). El muestreo en esta sección ha sido totalmente uniforme tomando dos muestras por bloque y seis muestras por radio (Fig. 19) para observar las variaciones radiales y dentro del bloque.

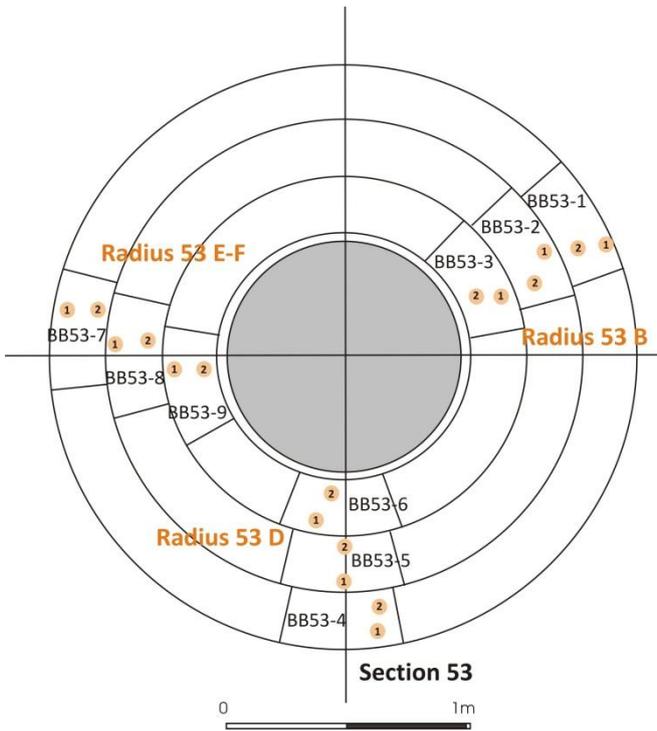


Fig. 19 Sample location for petrophysical studies in Section 53

Los resultados de medida mediante porosimetría de Mercurio se muestran en la Tabla 4 a, b y c (Tab. 4) para los Radios B, D y E-F respectivamente.

La porosidad presenta un valor medio de 25.35% en las 18 muestras medidas con un valor máximo de 29.02% en la muestra BB53-7(1) que tiene una posición pegada a la roca de caja (granito) y un valor mínimo de 23.8%. De la misma forma y con la misma tendencia en cuanto a variaciones entre las muestras el volumen de mercurio intruido presenta un valor medio de 0.14 mL/g.

El área total de poros es otro parámetro importante y presenta un valor medio de 16.79 m²/g con variación entre 18.96 y 12.85 m²/g de máximo y mínimo respectivamente.

La presión a la cual el Hg fluye a través de todo el material es muy parecida en todas las

muestras y presenta un valor medio de 0.0035 MPa exceptuando las muestras BB53-4(1) y (2) donde este valor aumenta notablemente. El aumento de esta presión umbral de percolación se interpreta como una mayor dificultad para el flujo de Hg a través de la muestra y normalmente va acompañada de un aumento de la tortuosidad como es el caso. Mientras el promedio de la tortuosidad (Mediana de la distribución de probabilidad) es 4.31, las dos muestras mencionadas presentan una tortuosidad media de 13.20.

El “porcentaje de porosidad total intruida” que hemos explicado en las secciones 36 y 47 presenta un valor medio del 50.36%. y las curvas mostradas en las figuras 19, 20 y 21 (a y b) - Fig. 20, Fig. 21, Fig. 22 - están recalculadas al “porcentaje de porosidad total intruida”. Estas curvas representan (a) las curvas de intrusión-extrusión y (b) las distribuciones de tamaños de poros para las muestras tomadas en los Radios B, D y E-F respectivamente.

En estas graficas junto con la tabla 4 (Tab. 4), igual que en el caso de las secciones 36 y 47 se observa como las muestras más alejadas del calentador presentan una porosidad ligeramente más

alta, las diferencias entre unas y otras son pequeñas pero la tendencia es constante en los tres radios.

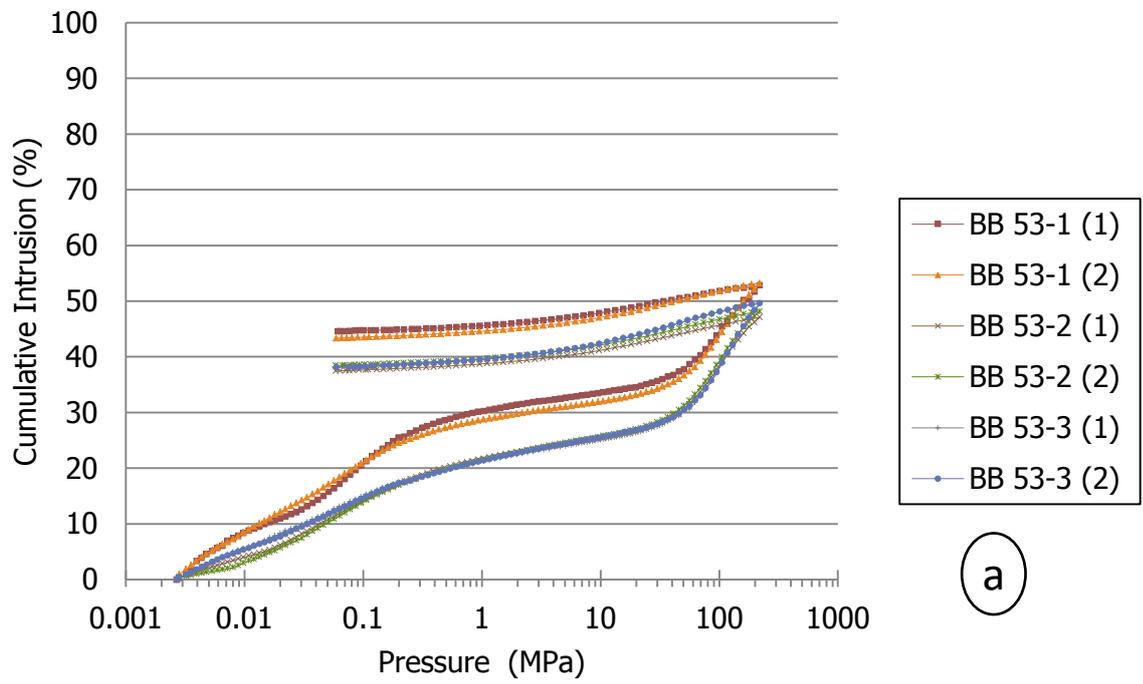
Por otra parte las distribuciones de tamaños de poros presentan una tendencia bimodal en todas las medidas con un máximo relativo en el campo macroporoso, con diámetros de poro medios mayores de 10 micras (10000 nm) y otro máximo en el campo mesoporoso, con diámetros medios en el rango de 10-15 nm.

Tab. 4 Results of the Hg intrusión porosimetry in the Radii B, D and E-F – Section 53.

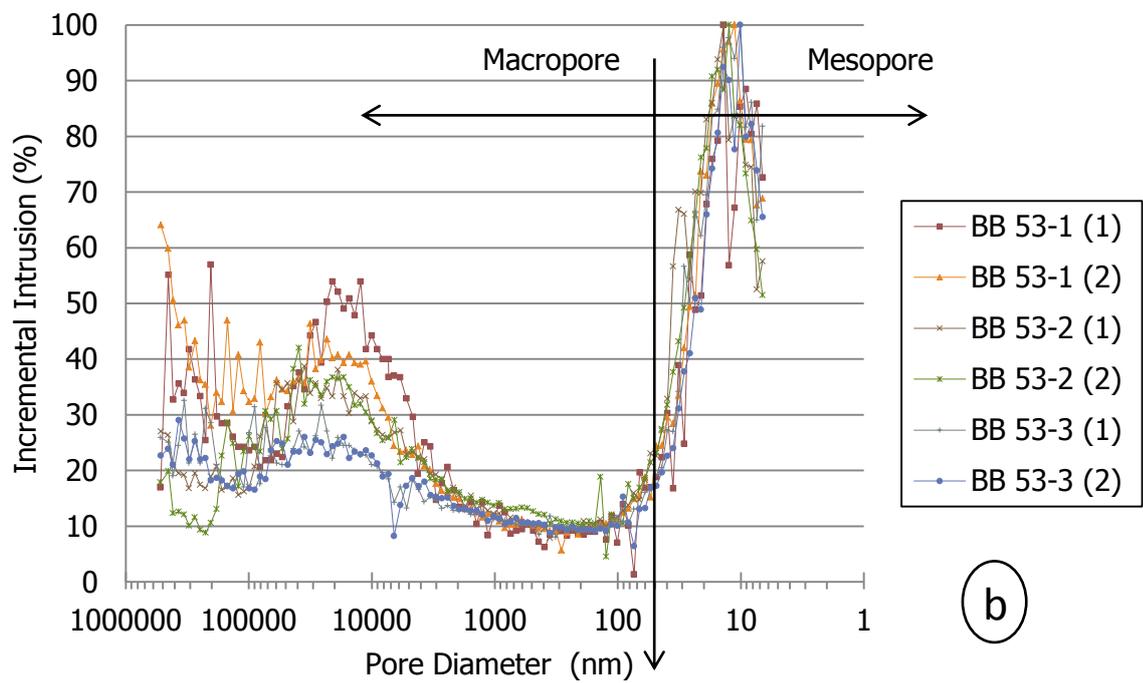
		Section 53 B					
Sample ID:		BB53-1(1)	BB53-1(2)	BB53-2(1)	BB53-2(2)	BB53-3(1)	BB53-3(2)
Total Intrusion Volume	mL/g	0.13	0.16	0.13	0.14	0.14	0.14
Total Pore Area	m ² /g	12.85	17.14	15.79	16.05	18.80	18.75
Median Pore Diameter (Volume)	nm	5669.00	3849.80	473.10	388.90	178.10	229.40
Median Pore Diameter (Area)	nm	11.50	11.70	12.20	12.50	11.30	11.10
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	40.90	37.30	33.90	33.90	29.10	29.50
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	2.17	1.69	1.79	1.79	1.75	1.76
Apparent (skeletal) Density	g/mL	3.03	2.32	2.35	2.36	2.30	2.32
Porosity	%	28.47	27.08	23.89	24.29	23.98	24.29
Threshold Pressure	MPa	0.0035	0.0031	0.0031	0.0032	0.0039	0.0036
Characteristic length	nm	422555	465854	464975	462850	374059	401346
Tortuosity factor		1.91	1.92	1.96	1.96	1.96	1.96
Tortuosity		3.37	3.92	4.05	4.18	4.17	4.12
Characteristic length		52.83	53.19	47.08	48.13	49.56	49.63
% Total Porosity		52.83	53.19	47.08	48.13	49.56	49.63

		Section 53 D					
Sample ID:		BB53-4(1)	BB53-4(2)	BB53-5(1)	BB53-5(2)	BB53-6(1)	BB53-6(2)
Total Intrusion Volume	mL/g	0.16	0.14	0.14	0.13	0.14	0.15
Total Pore Area	m ² /g	17.60	16.63	15.67	16.09	18.96	17.81
Median Pore Diameter (Volume)	nm	1734.60	894.60	1165.40	349.70	260.00	1154.90
Median Pore Diameter (Area)	nm	12.00	12.10	12.40	12.50	11.30	10.80
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	36.20	34.10	36.50	33.40	30.30	33.80
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	1.69	1.76	1.74	1.78	1.74	1.72
Apparent (skeletal) Density	g/mL	2.32	2.34	2.31	2.35	2.32	2.32
Porosity	%	26.98	24.90	24.85	23.99	24.98	25.88
Threshold Pressure	MPa	0.0284	0.0197	0.0031	0.0032	0.0032	0.0031
Characteristic length	nm	51639	74137	465272	464228	462874	468348
Tortuosity factor		1.93	1.95	1.95	1.96	1.95	1.94
Tortuosity		13.19	13.26	4.25	4.14	4.07	4.16
Characteristic length		52.92	47.48	49.59	48.84	53.99	54.87

		Section 53 E-F					
Sample ID:		BB53-7(1)	BB53-7(2)	BB53-8(1)	BB53-8(2)	BB53-9(1)	BB53-9(2)
Total Intrusion Volume	mL/g	0.17	0.15	0.13	0.13	0.14	0.14
Total Pore Area	m ² /g	16.02	15.60	15.59	16.97	18.65	17.28
Median Pore Diameter (Volume)	nm	6673.60	2479.40	554.00	280.90	130.90	709.40
Median Pore Diameter (Area)	nm	12.20	12.30	12.50	11.80	11.40	11.30
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	43.50	38.50	34.20	31.80	29.10	33.50
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	1.67	1.74	1.79	1.80	1.77	1.76
Apparent (skeletal) Density	g/mL	2.35	2.36	2.35	2.37	2.33	2.36
Porosity	%	29.02	26.16	23.81	24.18	24.03	25.48
Threshold Pressure	MPa	0.0042	0.0036	0.0035	0.0042	0.0031	0.0087
Characteristic length	nm	348212	411860	418090	349119	466388	168108
Tortuosity factor		1.90	1.93	1.96	1.96	1.96	1.94
Tortuosity		4.51	4.30	4.09	4.40	4.07	7.19
% Total Porosity		54.29	49.22	46.86	48.58	48.18	51.28



(a)



(b)

Fig. 20 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius B- Section 53

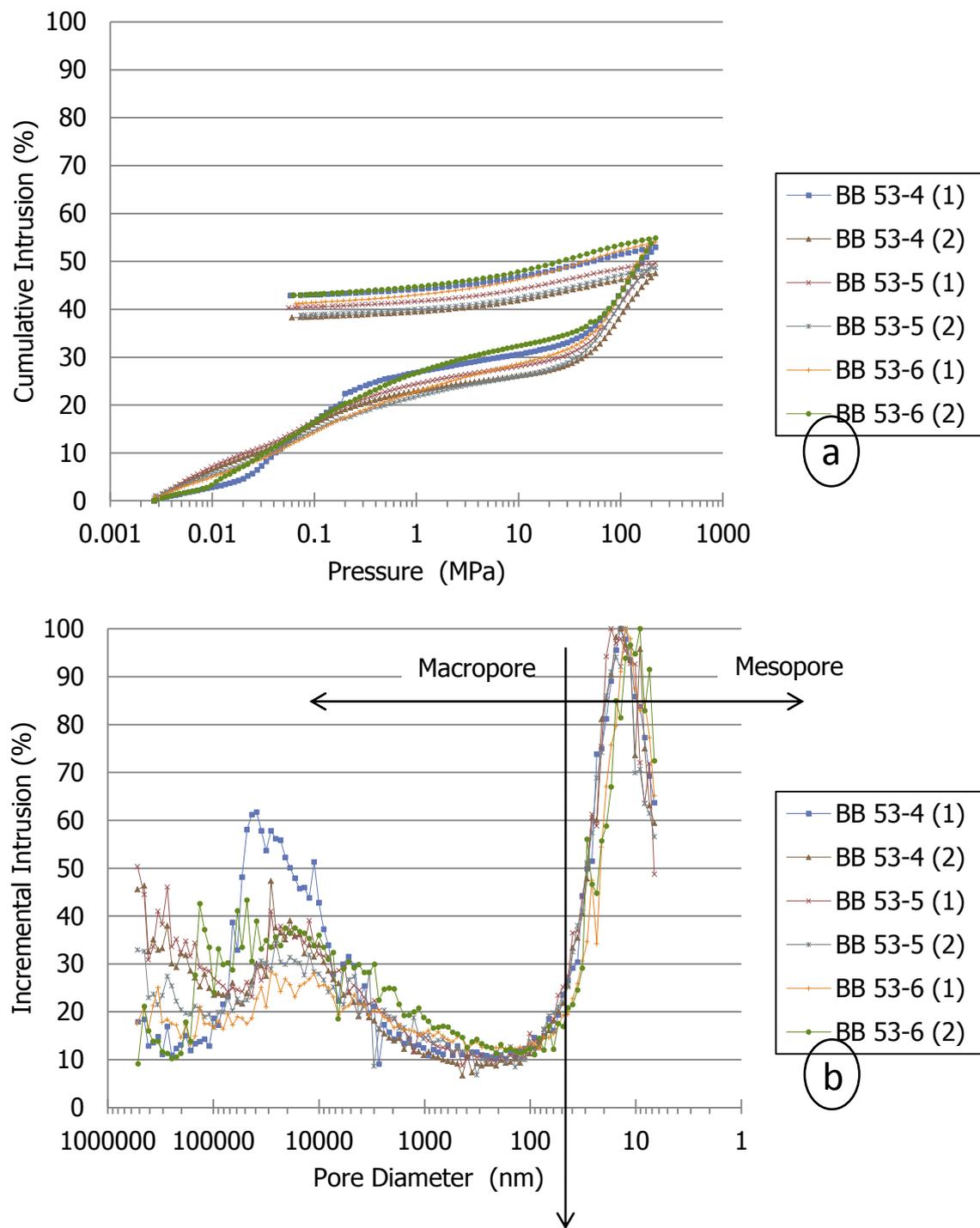


Fig. 21 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius D – Section 53

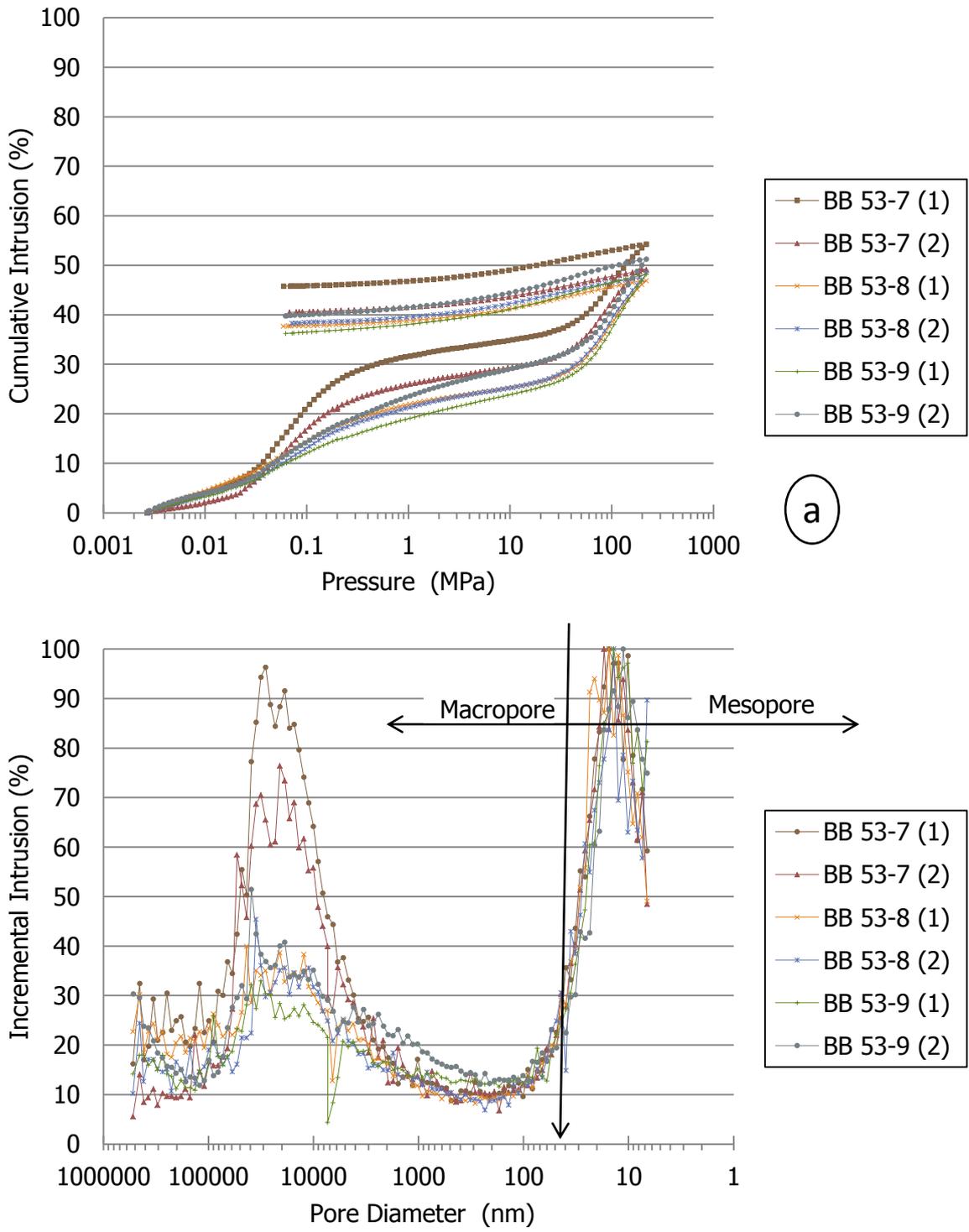


Fig. 22 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius E-F. Section 53

En la Fig. 23a y b se han representado las variaciones radiales y en el interior del bloque, se aprecia igual que en las secciones 36 y 47 una variación en la porosidad de forma radial desde la parte externa en contacto con la roca de caja hacia el calentador (Fig. 13 y Fig. 18). Esta variación se puede cuantificar mediante el ajuste lineal de una recta con pendiente negativa a los datos de porosidad, pero en esta sección este ajuste no es realmente satisfactorio puesto que en la zona próxima al calentador hay un repunte de la porosidad aumentando ligeramente. Por esta razón hemos ajustado además una curva polinómica de grado 2 que si describe la tendencia en la variación dentro de los tres radios. Por otra parte la variación dentro del bloque tiene una tendencia marcada por una disminución de la porosidad hacia el calentador, en los bloques externos (Muestras 53-1, 53-4, 53-5 y 53-7) mientras que aumenta o se mantiene casi constante en el resto de los bloques (Fig. 23b).

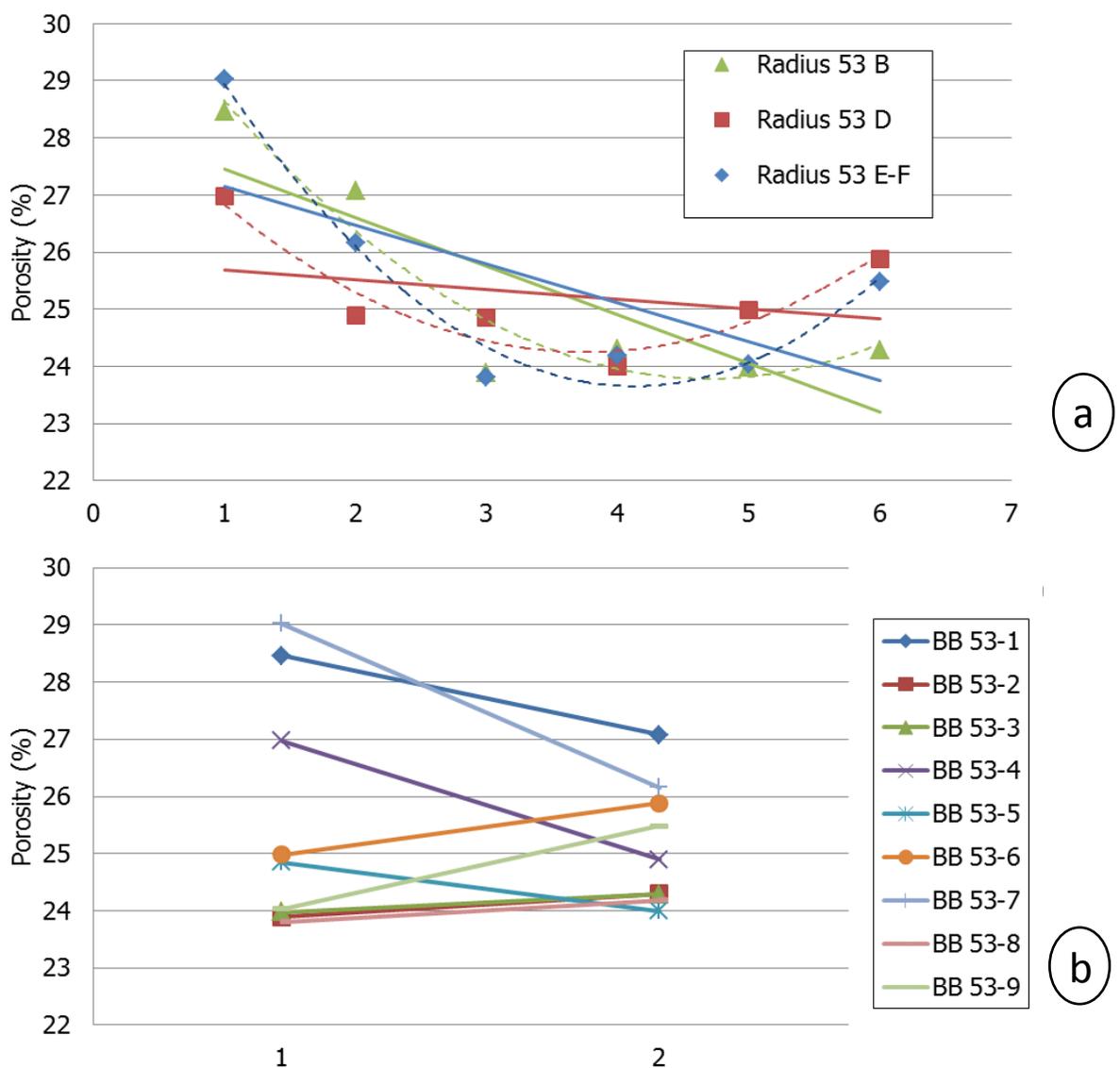


Fig. 23 Variation of porosity in Section 53. Radial variation (a), variation within the block (b)

4.4 MIP – SECCIÓN 59

En la Sección 59 se han tomado para medida de porosidad y superficie específica 28 muestras distribuidas en tres Radios (59 B, D y F). El muestreo en esta sección ha sido totalmente uniforme tomando dos muestras por bloque y 8-10 muestras por radio (Fig. 24) para observar las variaciones radiales y dentro del bloque. Al tratarse de una sección alejada del calentador, cada radio está constituido por cuatro bloques más un núcleo central.

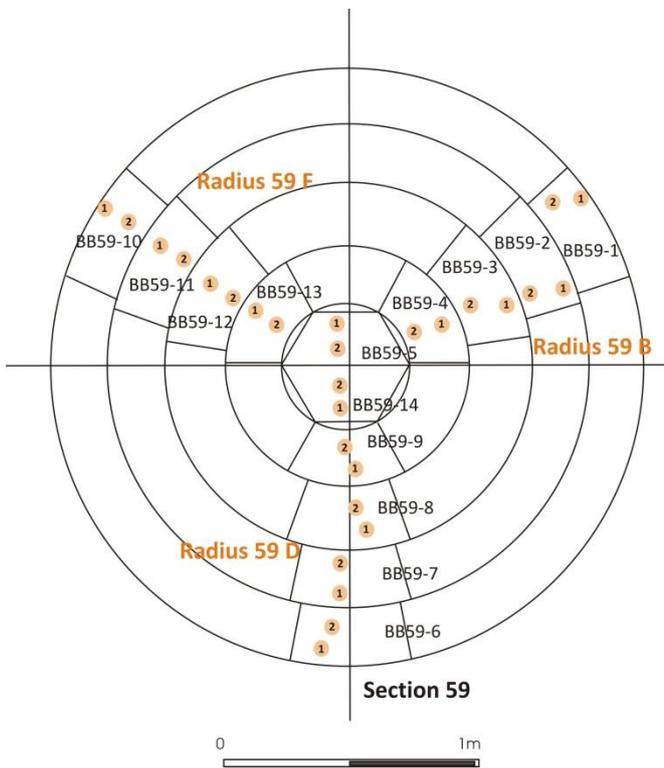


Fig. 24 Sample location for petrophysical studies in Section 59

Los resultados de medida mediante porosimetría de Mercurio se muestran en la Tabla 5 a, b y c para los Radios B, D y F respectivamente (Tab. 5).

La porosidad presenta un valor medio de 25.79% en las 18 muestras medidas con un valor máximo de 30.31% en la muestra BB59-10(1) que tiene una posición pegada a la roca de caja (granito) y un valor mínimo de 18.72% en la Muestra BB59-4(1) situada muy próxima al eje de la galería. De la misma forma y con la misma tendencia en cuanto a variaciones entre las muestras el volumen de mercurio intruido presenta un valor medio de 0.15 mL/g.

El área total de poros es otro parámetro importante y presenta un valor medio de 15.02 m²/g con variación entre 16.24 y 14.06 m²/g de máximo y mínimo respectivamente.

La presión a la cual el Hg fluye a través de todo el material es muy parecida en todas las muestras y presenta un valor medio de 0.0042 MPa variando entre un valor máximo (0.0119 MPa) y mínimo (0.0028 MPa). Como ya hemos mencionado en la sección anterior el aumento de esta presión umbral de percolación se interpreta como una mayor dificultad para el flujo de Hg a través de la muestra y normalmente va acompañada de un aumento de la tortuosidad. El promedio de la tortuosidad (Mediana de la distribución de probabilidad) es 4.48.

El “porcentaje de porosidad total intruida” que hemos explicado en las secciones 36, 47 y 53 presenta un valor medio del 46.77%. y las curvas mostradas en las Fig. 25, Fig. 26 y Fig. 27 (a y b) están recalculadas al “porcentaje de porosidad total intruida”. Estas curvas representan (a) las curvas de intrusión-extrusión y (b) las distribuciones de tamaños de poros para las muestras tomadas en los Radios B, D y F respectivamente.

Por otra parte las distribuciones de tamaños de poros presentan una tendencia bimodal en todas las medidas con un máximo relativo en el campo macroporoso, con diámetros de poro medios mayores de 10 micras (10000 nm) y otro máximo en el campo mesoporoso, con diámetros medios en el rango de 10-15 nm.

Tab. 5 Results of the Hg intrusión porosimetry in the Radii B, D and F – Section 59.

		Section 59 B									
Sample ID:		59-1(1)	59-1(2)	59-2(1)	59-2(2)	59-3(1)	59-3(2)	59-4(1)	59-4(2)	59-5(1)	59-5(2)
Total Intrusion Volume	mL/g	0.17	0.17	0.16	0.15	0.14	0.15	0.14	0.13	0.13	0.14
Total Pore Area	m ² /g	15.54	15.41	14.67	14.44	14.58	15.25	15.40	15.05	14.39	14.07
Median Pore Diameter (Volume)	nm	4903.20	8586.90	3801.10	2799.00	2046.30	2571.30	1805.70	1579.60	435.10	1046.60
Median Pore Diameter (Area)	nm	12.30	12.60	12.30	12.50	11.80	11.90	11.70	11.70	12.50	12.80
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	42.90	43.60	42.50	41.10	39.50	38.20	36.30	35.40	34.80	39.20
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	1.68	1.67	1.72	1.75	1.91	1.77	1.34	1.81	1.83	1.78
Apparent (skeletal) Density	g/mL	2.33	2.31	2.34	2.35	2.64	2.39	1.65	2.39	2.38	2.36
Porosity	%	27.96	27.98	26.77	25.89	27.50	25.88	18.72	24.15	22.99	24.56
Threshold Pressure	MPa	0.0041	0.0031	0.0041	0.0028	0.0028	0.0065	0.0029	0.0029	0.0031	0.0038
Characteristic length	nm	359315	470197	355935	522507	524094	223801	496776	513350	471137	385218
Tortuosity factor		1.91	1.91	1.93	1.94	1.92	1.94	2.02	1.96	1.97	1.95
Tortuosity		3.86	3.80	3.90	4.14	3.96	5.94	3.93	4.11	3.83	4.21
% Total Porosity		49.25	50.05	48.54	47.81	51.91	47.78	34.53	44.24	41.49	44.56

		Section 59 D									
Sample ID:		59-6(1)	59-6(2)	59-7(1)	59-7(2)	59-8(1)	59-8(2)	59-9(1)	59-9(2)	59-14(1)	59-14(2)
Total Intrusion Volume	mL/g	0.17	0.16	0.15	0.15	0.13	0.13	0.12	0.13	0.12	0.14
Total Pore Area	m ² /g	15.08	14.46	14.46	14.50	14.47	15.03	14.51	14.51	15.09	15.24
Median Pore Diameter (Volume)	nm	7287.70	4992.00	3616.80	3256.10	828.60	711.60	142.70	1128.00	325.60	1670.70
Median Pore Diameter (Area)	nm	12.20	12.50	12.30	12.40	12.40	12.20	12.20	12.60	12.10	12.40
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	46.10	43.70	41.10	40.40	35.40	34.70	32.10	36.10	32.90	35.90
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	1.68	1.73	1.76	1.77	1.83	1.81	1.85	1.81	1.82	1.78
Apparent (skeletal) Density	g/mL	2.38	2.38	2.39	2.38	2.40	2.37	2.36	2.37	2.35	2.36
Porosity	%	29.29	27.31	26.19	25.89	23.51	23.63	21.55	23.72	22.59	24.41
Threshold Pressure	MPa	0.0039	0.0032	0.0032	0.0044	0.0031	0.0037	0.0031	0.0039	0.0107	0.0043
Characteristic length	nm	376185	463958	460430	335133	465021	393813	475422	373003	136231	343563
Tortuosity factor		1.90	1.92	1.93	1.94	1.96	1.96	1.99	1.96	1.98	1.95
Tortuosity		4.17	4.38	4.25	4.21	3.75	3.81	4.16	3.83	7.77	4.36
% Total Porosity		51.78	48.39	47.82	47.80	42.05	42.36	37.02	44.53	41.18	44.86

		Section 59 F							
Sample ID:		59-10(1)	59-10(2)	59-11(1)	59-11(2)	59-12(1)	59-12(2)	59-13(1)	59-13(2)
Total Intrusion Volume	mL/g	0.18	0.17	0.17	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16
Total Pore Area	m ² /g	16.24	15.01	15.44	15.09	15.54	15.29	15.59	16.08
Median Pore Diameter (Volume)	nm	8873.50	6644.90	6709.80	3552.40	2770.80	4864.60	4120.30	3284.80
Median Pore Diameter (Area)	nm	11.60	12.20	12.00	12.40	12.10	12.20	11.90	12.20
Average Pore Diameter (4V/A)	nm	44.50	44.80	43.90	41.20	38.50	42.10	41.80	39.50
Bulk Density at 0.0027 Mpa	g/mL	1.68	1.69	1.67	1.72	1.74	1.71	1.68	1.70
Apparent (skeletal) Density	g/mL	2.40	2.37	2.32	2.34	2.35	2.36	2.31	2.32
Porosity	%	30.31	28.50	28.26	26.70	26.03	27.53	27.32	26.98
Threshold Pressure	MPa	0.0038	0.0031	0.0053	0.0119	0.0032	0.0032	0.0032	0.0044
Characteristic length	nm	383955	465185	278231	122536	464550	463953	463949	336476
Tortuosity factor		1.89	1.91	1.91	1.93	1.94	1.92	1.92	1.93
Tortuosity		4.31	4.20	4.82	9.73	4.06	4.21	3.87	3.76
% Total Porosity		52.75	48.35	51.50	47.63	46.73	51.98	51.45	51.34

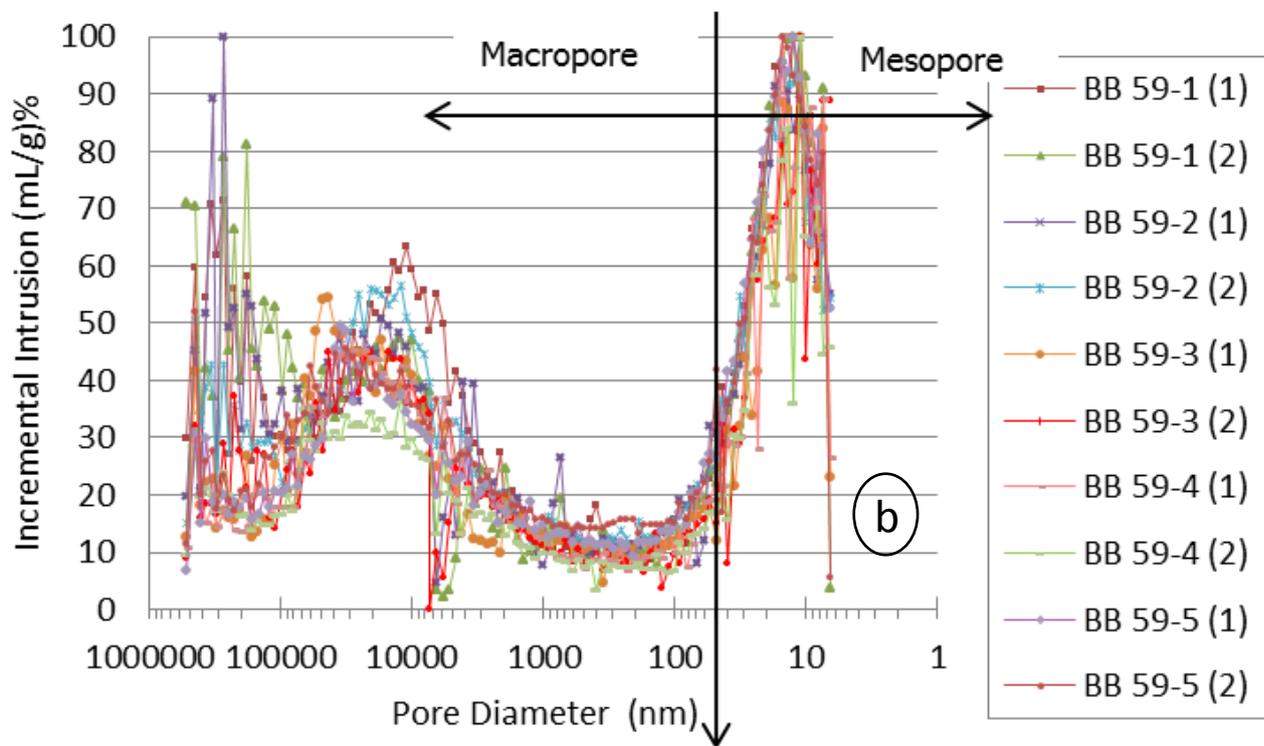
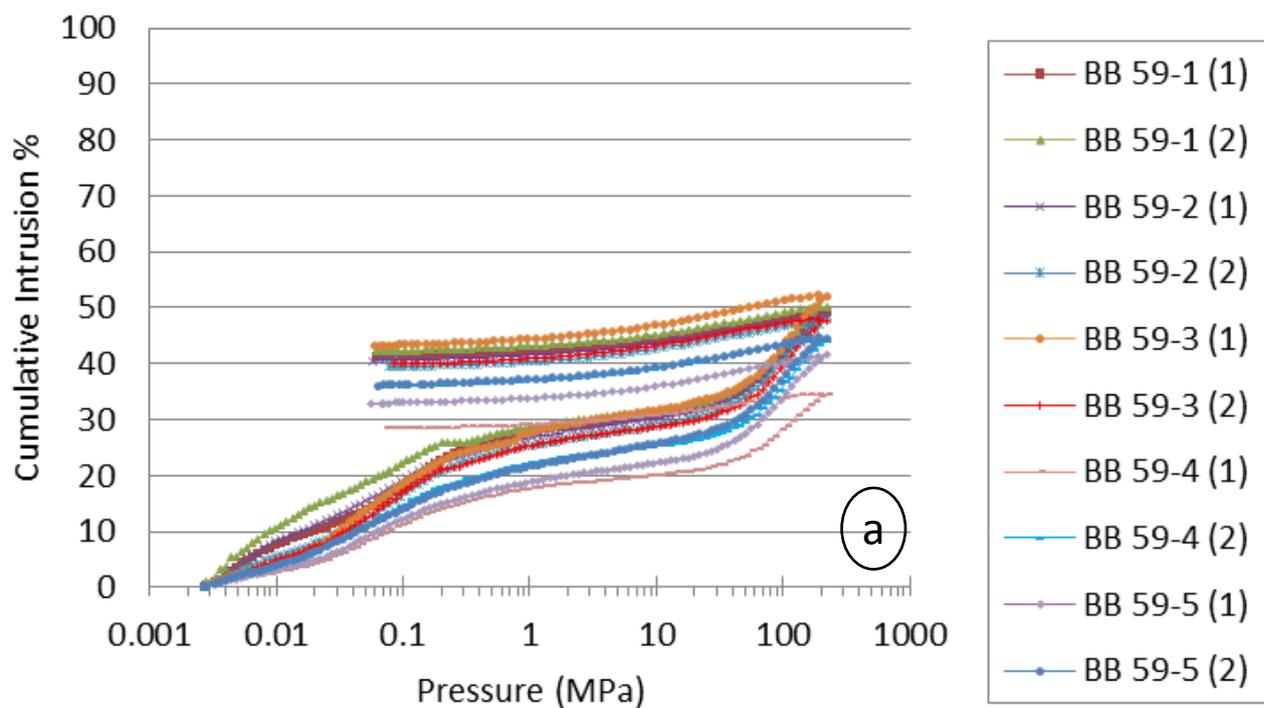


Fig. 25 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius B- Section 59

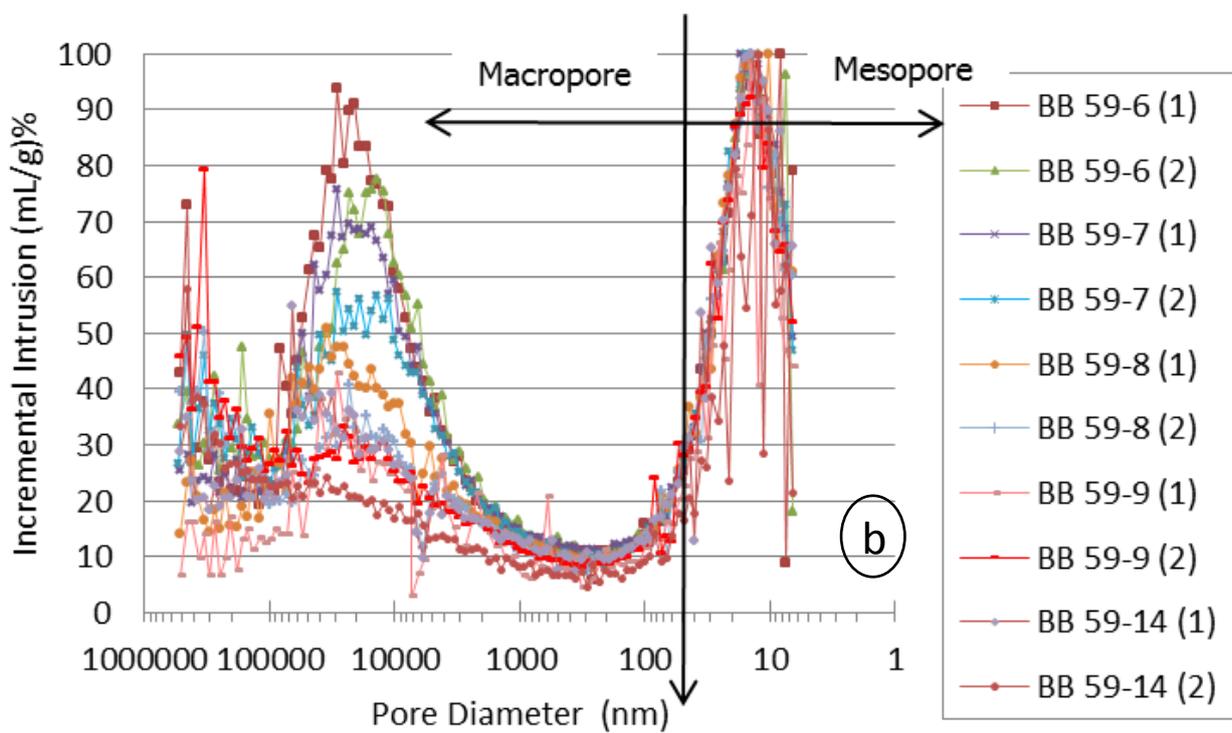
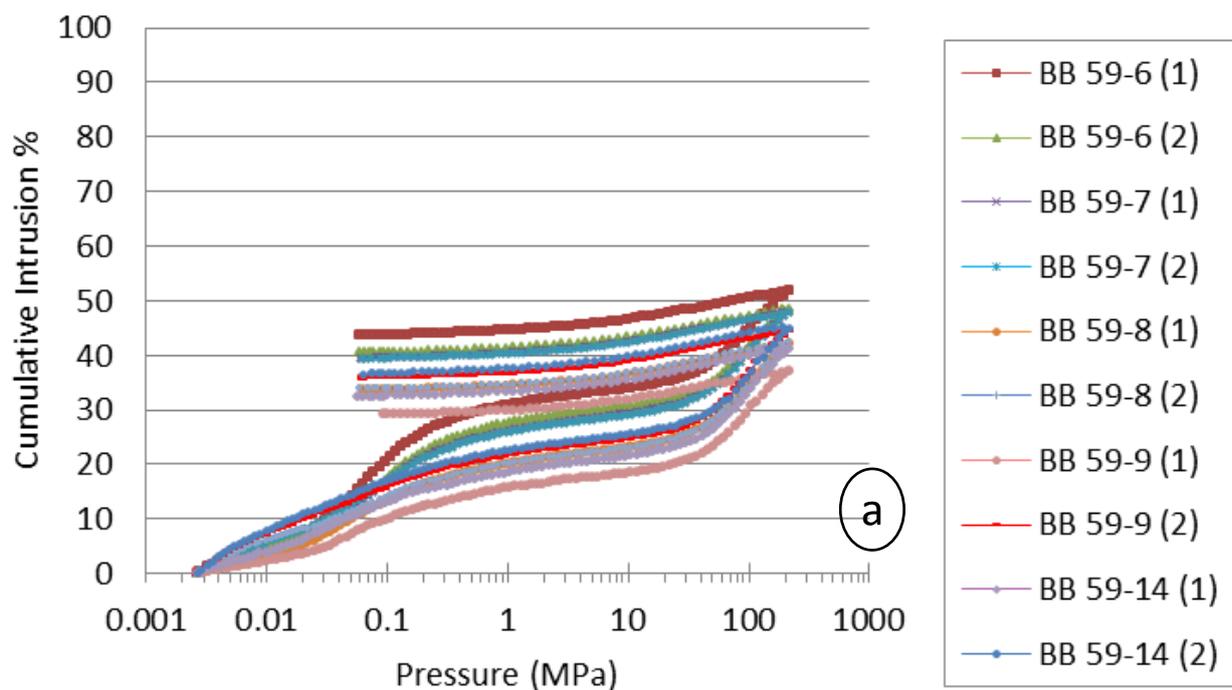


Fig. 26 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius D – Section 59

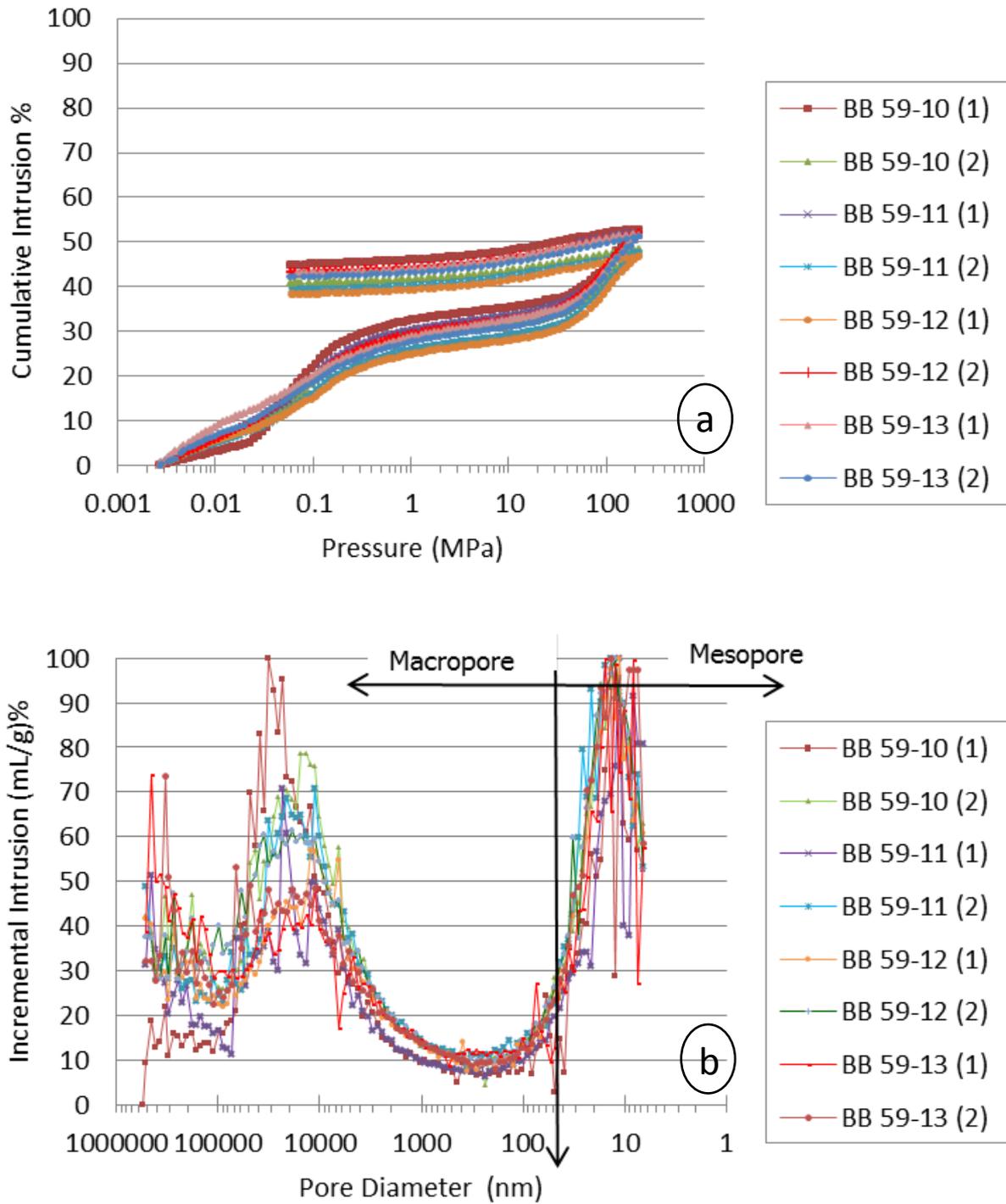


Fig. 27 Intrusion-extrusion curves from MIP analysis (a) and pore size distribution curves (b) for the samples of Radius F - Section 59

En la Fig. 28a y b se han representado las variaciones radiales y en el interior del bloque, se aprecia igual que en las secciones anteriores una variación en la porosidad de forma radial desde la parte externa en contacto con la roca de caja hacia el calentador (Fig. 13, Fig. 18 y Fig. 23) esta variación se puede cuantificar mediante el ajuste lineal de una recta con pendiente negativa a los datos de porosidad y es muy evidente en las tres secciones. Por otra parte la variación dentro del bloque tiene una tendencia marcada por una disminución de la porosidad hacia el calentador, en los bloques externos y medios, por ejemplo en las muestras 53-1, 53-4, 53-5 y 53-7, mientras que aumenta o se mantiene casi constante en los bloques interiores por ejemplo es el caso de las muestras 59-4, 59-5, 59-8, 59-9 y 59-14 (Fig. 28b). Este último grupo de muestras además presentan una porosidad menor.

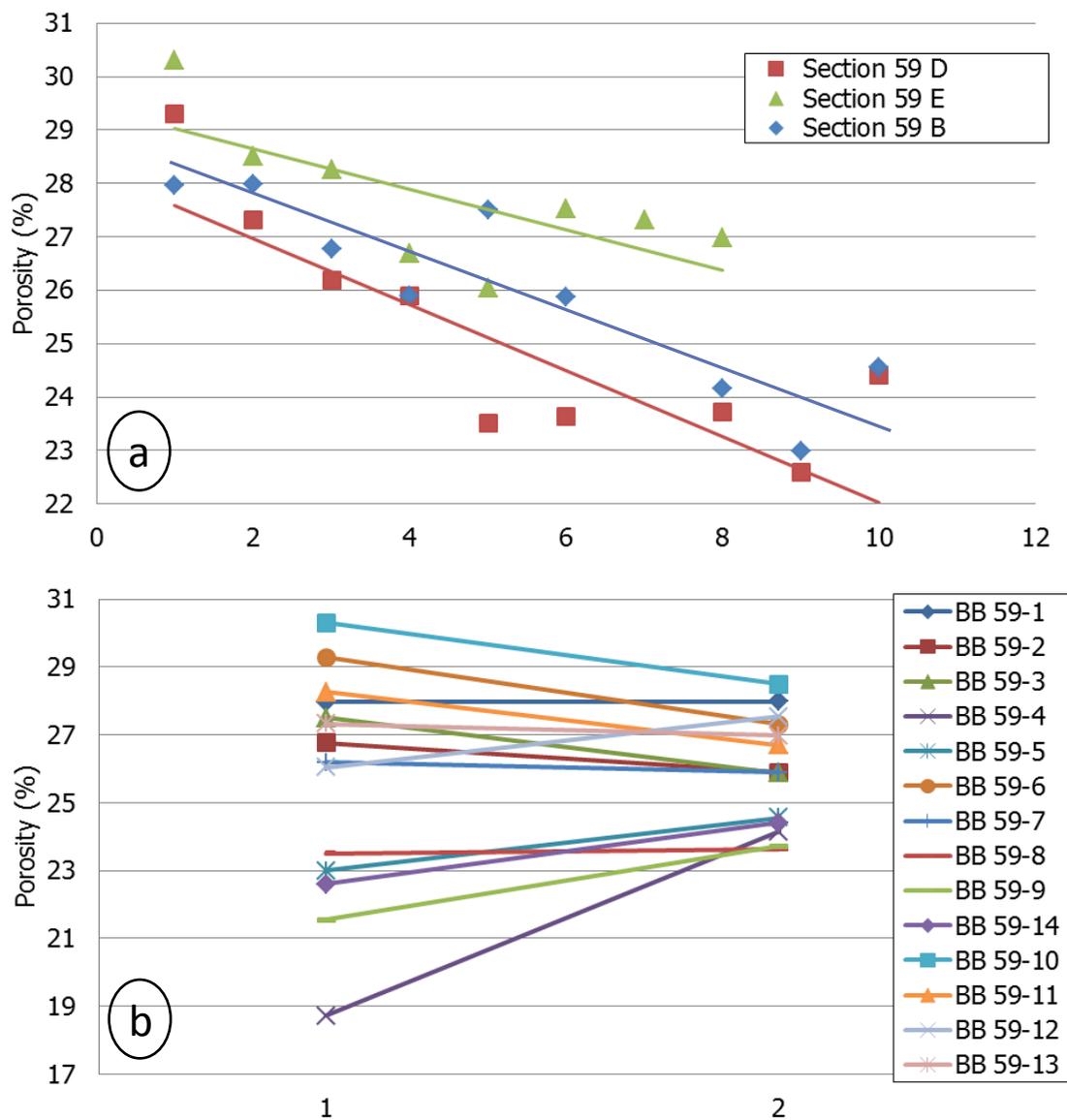


Fig. 28 Variation of porosity in Section 53. Radial variation (a), variation within the block (b)

5 RESULTADOS – ADSORCIÓN N₂

En primer lugar señalar que se han realizado medidas de superficie específica en uno de los tres radios de cada sección, en los Radios 36B-C, 47B, 53B y 59B. Las tres primeras secciones están en la zona del calentador por lo que constan de tres bloques muestreados y la Sección 59 de cinco bloques. Se ha analizado una única muestra por bloque y los resultados se muestran en la Tabla 6 (Tab. 6). De forma gráfica los resultados se muestran en la Fig. 29 donde se representan las isotermas de adsorción de cada sección así como la distribución BJH de tamaños de poros y en la Fig. 30 se realiza un análisis de la variación radial del área BET en función de la distancia al calentador o a la pared de la galería.

En primer lugar apuntar que la superficie específica calculada por el método BET varía en función de la muestra entre 64.76 y 52.80 m²/g. La SE BET media es 58.49 m²/g. Esta misma superficie específica calculada por el método Langmuir, que tiene en cuenta la contribución de microporos, aumenta hasta 79.42 m²/g, lo que indica una importante presencia de microporos. Teniendo en cuenta que el área microporosa se puede calcular a partir de la diferencia entre el área BET y la t-plot External Surface Area (Tab. 6) hemos calculado la contribución media de microporos al área total y ésta varía entre un 34 y un 38 %. En el próximo epígrafe se analiza la superficie específica realizando un análisis microporoso de una de las muestras de la Sección 36.

Los datos relativos a volúmenes de poros y microporos complementan los anteriores (véase Tab. 6) y los tamaños medios de poros estudiados mediante este análisis es de 5.21 nm, calculado mediante el método BJH para la rama de adsorción, así mismo el tamaño para los accesos a poro (o gargantas) calculado mediante el mismo método en la rama de desorción es 3.04 nm. Los tamaños medios de poros para ambas ramas (adsorción y desorción) es 5.35 nm, la proximidad en la medida entre poro y garganta indica una forma de poro laminar.

De forma gráfica la Fig. 29 muestra los resultados para cada sección analizada, en las figuras 29a, c, e, g, se muestran las isotermas de adsorción mientras que en las figuras 29 b, d, f, h se muestran las distribuciones de tamaños de poros de las secciones 36, 47, 53 y 59 respectivamente. Las isotermas obtenidas no son asimilables a ninguno de los seis tipos tradicionalmente definidos para materiales sintéticos y corresponderían a términos intermedios entre tipos I-II-IV. Tipo I porque presenta adsorción a presiones relativas muy bajas (véase epígrafe 6) indicando la presencia de microporo, tipo II porque presenta una rama ascendente a medida que aumenta la presión relativa indicando la presencia de mesoporos y tipo IV porque presenta un ciclo de histéresis (¿H3?) asociado a condensación capilar en mesoporos. Las isotermas de este tipo en ocasiones son clasificadas como Tipo IIb (H3).

Estos resultados están corroborados en las curvas de distribución de tamaños de poros (Fig. 29) en las que se observa un máximo en la posición de 25nm de radio medio, es decir, situado en campo mesoporoso, y otro máximo, parcialmente definido en torno a un radio medio de 1nm, abierto hacia tamaños menores o lo que es lo mismo abierto hacia el campo microporoso.

Tab. 6 N2 adsorption results for samples of Sections 36, 47, 53 and 59.

Sample BB		36-1	36-2	36-3	47-1	47-2	47-3	53-1	53-2	53-3	59-1	59-2	59-3	59-4	59-5
Surface Area															
Single point surface area at P/Po = 0.201700591	m ² /g	64.33	58.84	55.82	62.26	58.55	52.46	59.64	58.14	53.97	59.91	60.89	56.14	56.59	56.06
BET Surface Area	m²/g	64.76	59.26	56.26	62.57	58.77	52.80	59.92	58.38	54.47	60.31	61.30	56.52	57.03	56.50
Langmuir Surface Area	m ² /g	87.66	80.75	76.40	85.28	79.83	71.52	80.99	79.51	73.74	81.57	83.28	76.98	77.30	77.04
t-Plot Micropore Area:	m ² /g	22.83	20.12	19.79	22.47	22.16	18.88	22.68	21.48	18.71	22.03	21.53	19.50	19.87	18.96
t-Plot External Surface Area	m ² /g	41.93	39.14	36.47	40.10	36.61	33.92	37.24	36.91	35.76	38.28	39.77	37.03	37.16	37.54
BJH Adsorption	m ² /g	37.86	35.50	34.36	36.52	33.24	31.52	33.53	33.26	33.96	34.18	36.03	34.02	33.94	34.46
BJH Desorption	m ² /g	68.06	70.67	66.68	70.38	72.48	75.12	63.82	64.15	66.34	63.89	66.53	67.05	64.57	67.57
Pore Volume															
Single point adsp. total pore volume of pores	cm ³ /g	0.084	0.082	0.078	0.082	0.080	0.076	0.078	0.076	0.076	0.075	0.077	0.078	0.076	0.075
t-Plot micropore volume:	cm ³ /g	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.008	0.010	0.010	0.008	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008
BJH Adsorption cumulative volume of pores	cm ³ /g	0.091	0.091	0.089	0.093	0.090	0.095	0.087	0.086	0.091	0.088	0.087	0.090	0.087	0.090
BJH Desorption cumulative volume of pores	cm ³ /g	0.106	0.104	0.101	0.107	0.104	0.106	0.102	0.100	0.102	0.102	0.102	0.102	0.100	0.102
Pore Size															
Adsorption average pore width (4V/A by BET)	nm	5.20	5.52	5.53	5.21	5.42	5.79	5.19	5.22	5.57	5.01	5.03	5.50	5.36	5.30
BJH Adsorption average pore radius (2V/A)	nm	4.80	5.11	5.18	5.08	5.45	6.03	5.20	5.16	5.35	5.13	4.86	5.28	5.14	5.20
BJH Desorption average pore radius (2V/A)	nm	3.11	2.93	3.03	3.04	2.88	2.82	3.19	3.11	3.07	3.20	3.05	3.04	3.09	3.01

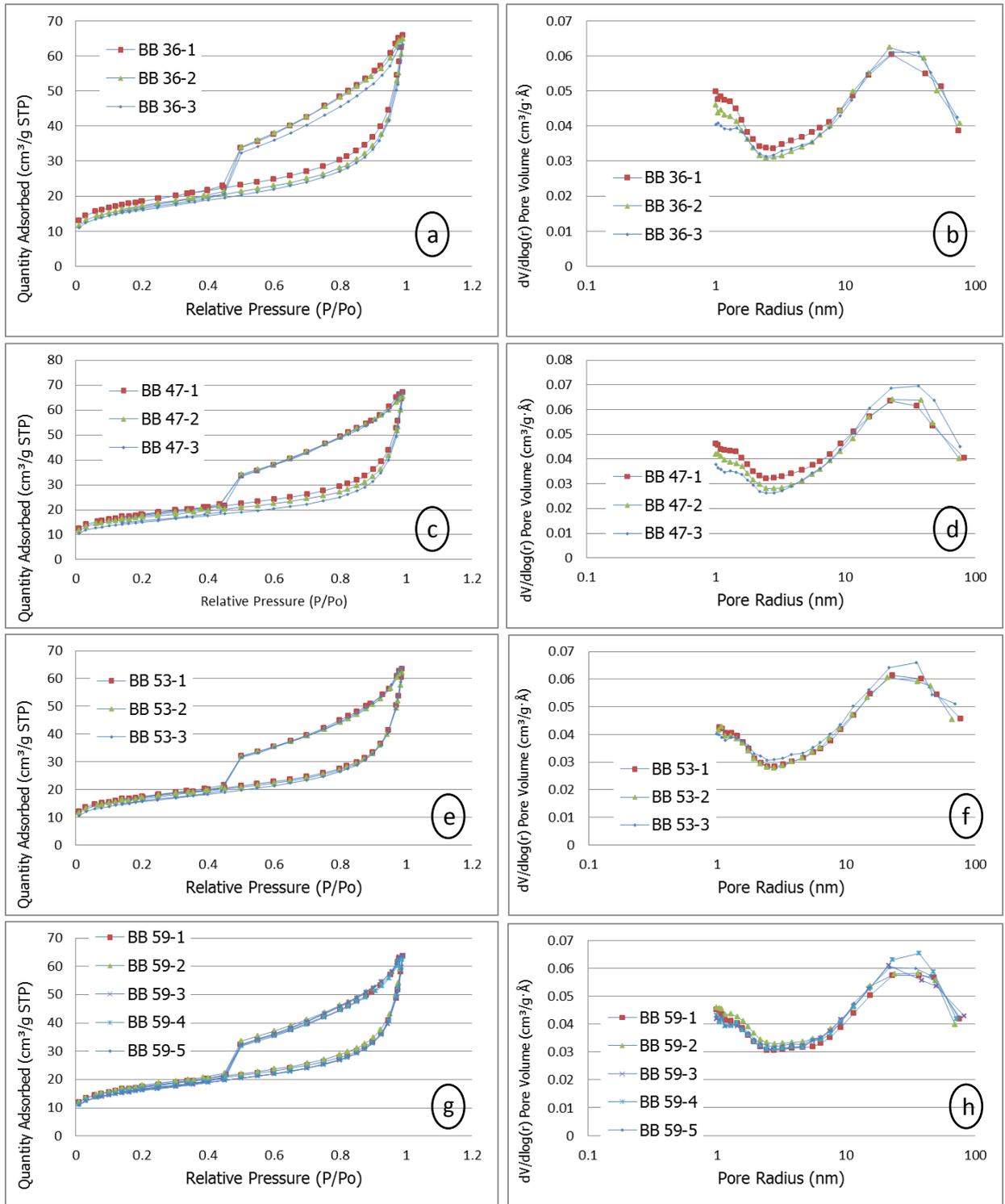


Fig. 29

Adsorption and desorption isotherms and pore distribution (BJH) for the samples in Section 36 (a-b) Section 47 (c-d), Section 53 (e-f) and Section 59 (g-h).

Finalmente se ha representado en la Fig. 30 la variación del área BET en función de su posición en cada radio, la parte izquierda del gráfico representa el contacto con el granito y la parte derecha representa el eje de la galería o calentador. Aunque la variación es pequeña, se observa una clara tendencia a la disminución del área BET hacia el calentador. Esta variación que ocurre claramente en las secciones 36, 47 y 53, se anula de forma radical para las muestras centrales de la Sección 59.

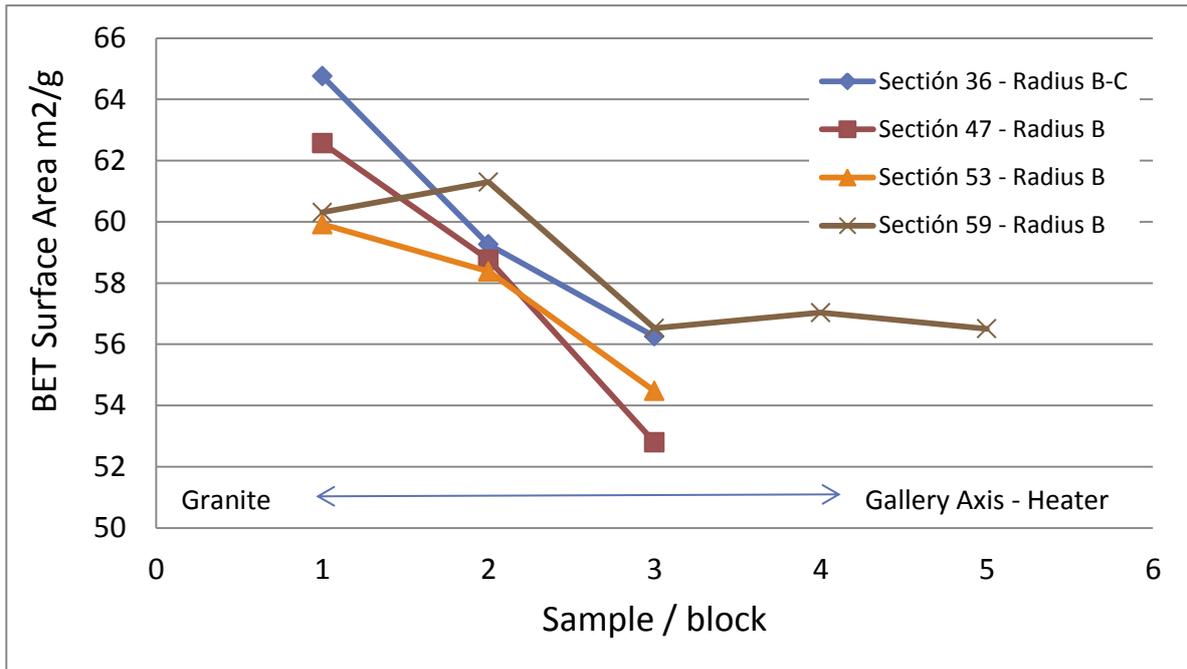


Fig. 30 Radial variation of BET Surface Area in the Sections 36, 47, 53 and 59.

6 MICROPOROSIDAD - ADSORCIÓN N₂

La evaluación de microporos en las bentonitas FEBEX es un objetivo importante dado el alto porcentaje de poros menores de 2 nm de diámetro que no son accesibles mediante intrusión de Hg ni adsorción de N₂ en un rango “normal” de presiones relativas. Los mecanismos de llenado de microporos (Rouquerol, et al., 1999; Dubinin, 1980) describen los mecanismos que se producen a presiones relativas bajas ($p/p_0 \sim 0.01-0.2$) y muy bajas ($P/p_0 < 0,01$) e implica poros con diámetros parecidos a los de la molécula de gas.

La identificación de microporos requiere un análisis complementario, mucho más laborioso y largo, que consta de una desgasificación rutinaria, una desgasificación adicional, un análisis que incide en la toma de valores a presiones relativas muy bajas, fundamentalmente por debajo de $p/p_0 = 0.03$ y finalmente un cálculo del espacio libre para el recálculo de los valores reales de adsorción. Como orientación general, señalar que la desgasificación rutinaria dura unas 24 h, la adicional 8 h, el análisis propiamente dicho unas 20-30 h y el cálculo del espacio libre 2-3 h, por lo que se trata de un ensayo que solo debe realizarse en una selección de muestras muy concretas.

Para este trabajo hemos seleccionado la muestra BB 36-3 (Sección 36, bloque 3) que consideramos representativa para un análisis de microporo. Para evaluar la presencia de microporo lo más importante es inspeccionar la isoterma y distribución de poros en la zona microporosa (Fig. 29a y b). En estas figuras observamos por una parte que la isoterma no queda bien definida a presiones relativas muy bajas ya que la curva tiene su inicio en una adsorción $>10 \text{ cm}^3/\text{g}$, no sabemos cómo ocurre la adsorción por debajo de esta cantidad y a qué presiones relativas se produce. Por otra parte en la Fig. 29b deducimos la presencia de microporo porque la curva que representa su distribución se queda abierta marcando un máximo que no llega a definirse completamente. La presencia de microporo en esta muestra por lo tanto es evidente, por esta razón obtenemos la isoterma completa reforzando la zona microporosa introduciendo el cálculo de la adsorción a bajísimas presiones relativas (Fig. 31 – Tab. 7). La figura 31 muestra la isoterma completa a la que se han incluido los puntos de cálculo a baja presión. En ella se marcan los puntos rojos que son los que se utilizan para el cálculo del área microporosa a partir del método t-plot que se explica en el siguiente párrafo y los puntos verdes que son los que se utilizan al aplicar el modelo de Horváth – Kawazoe (Horváth y Kawazoe., 1983) para la determinación de la distribución de tamaños en el rango microporo.

La tabla 7 muestra los valores de Área Superficial y BET así como Área microporosa calculada por el método t-plot. El método t-plot es un método semicuantitativo que está basado en la comparación de la isoterma de adsorción de la muestra, con una isoterma estándar de sólido no poroso (Lippens & de Boer 1965). En el gráfico se representa el espesor de la capa adsorbida frente a la cantidad adsorbida (Fig. 32). Si el sólido es no poroso se obtiene una línea recta que pasa por el origen, cuya pendiente es proporcional al área de la muestra, si la muestra es mesoporosa los datos se desvían hacia valores altos (hacia arriba) a presiones relativas altas. El límite inferior para la monocapa es 0.354 nm para el N₂. Si la muestra tiene microporo se obtiene una intersección positiva en el eje Y

al extrapolar la parte lineal de la curva (Fig. 32). La intersección es equivalente al volumen de microporos y la pendiente de la recta se debe al área externa, es decir a la no asociada al relleno de microporos, la diferencia de ésta última con el área BET es el área microporosa, $20.62 \text{ m}^2/\text{g}$ en la muestra estudiada, es decir más de un 37 % del área de poros.

Por último hemos deducido la distribución de microporos aplicado el Método HK (Horváth and Kawazoe, 1983) que deduce de la distribución efectiva de microporos en base a consideraciones termodinámicas de equilibrio (cambios de energía libre de Gibbs y calores diferenciales de adsorción) junto con funciones de potencial (interacciones entre las moléculas de adsorbato y los planos del material). En la Fig. 32 se observa la parte de la isoterma que se utiliza en la aplicación del método H-K y la distribución de tamaños de poros menores de 2.5 nm. Normalmente el método H-K se utiliza para poros menores de 2 nm, sin embargo muchos autores extienden este rango a tamaños mayores. Vemos en la Fig. 32b como la distribución tiende a cero para poros menores de 1 nm. Esta zona de la curva viene a completar el máximo no cerrado observado en la zona microporosa cuándo se aplica el método BJH (Fig. 29).

Tab. 7 Micropore N2 adsorption results for Sample BB36-3

Sample	BB 36-3 Microporo	
Single point surface area	m^2/g	55.63
BET Surface Area	m^2/g	55.96
t-Plot Micropore Area	m^2/g	20.62
t-Plot External Surface Area	m^2/g	35.33
t-Plot micropore volume	cm^3/g	0.01
Adsorption average pore width (4V/A by BET)	nm	5.16

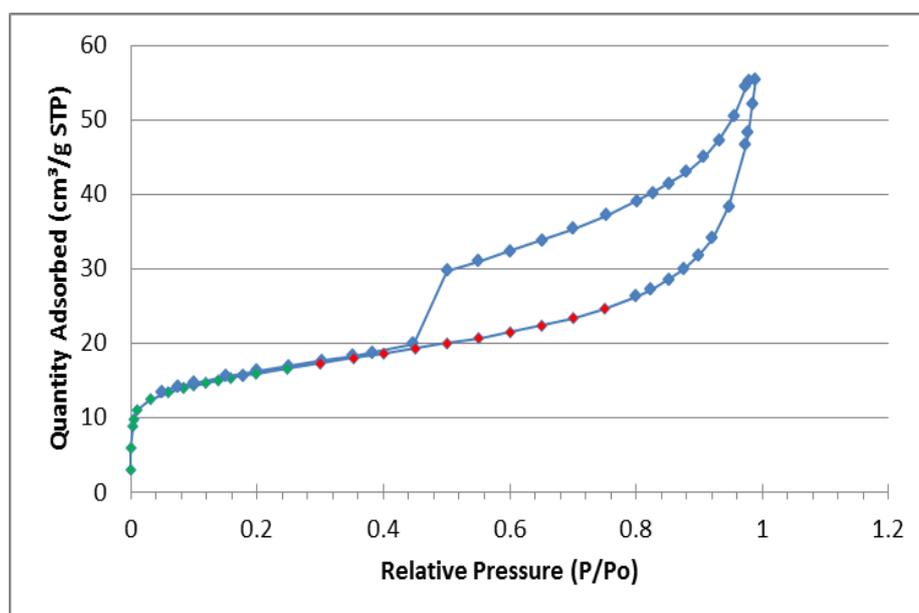


Fig. 31 Adsorption-desorption isotherm for sample BB36-3 in the micropore-mesopore N2 analysis. Red dots are used for t-plot analysis and green dots for Horváth-Kawazoe analysis.

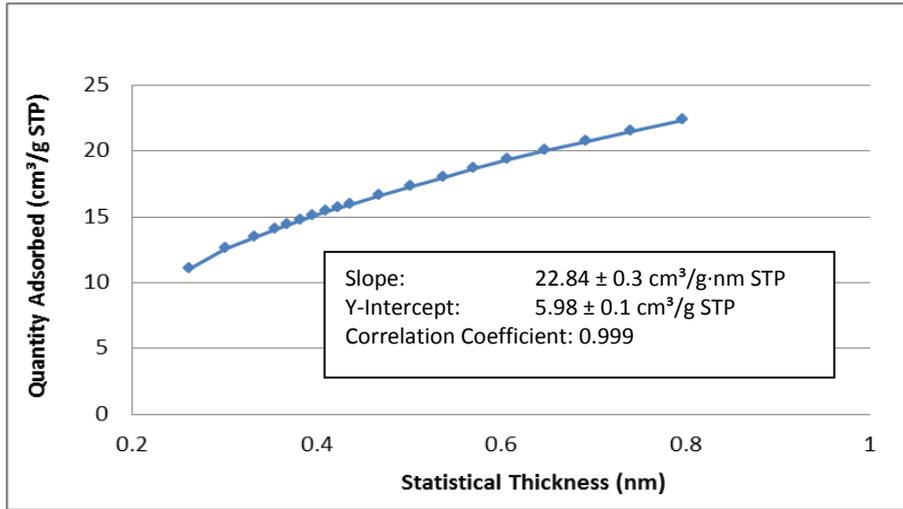


Fig. 32 T-Plot of sample 36-3 in the micropore-mesopore N2 analysis.

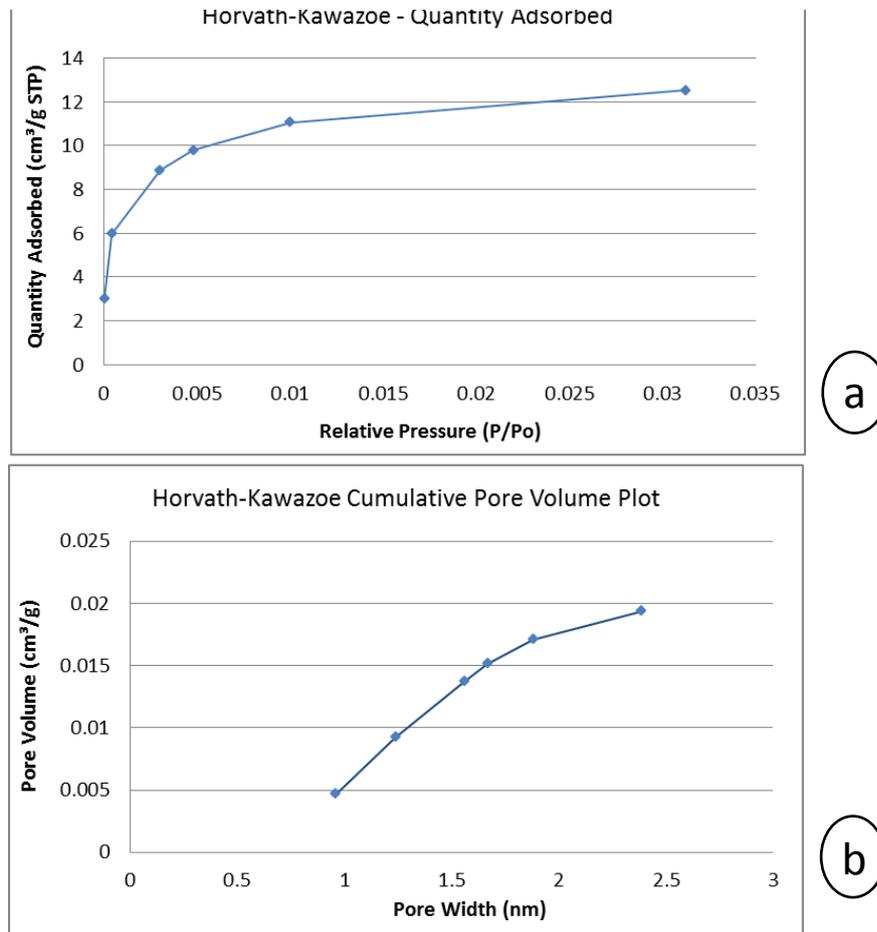


Fig. 33 Adsorption isotherm for sample BB36-3 in a Horváth-Kawazoe analysis (a) micropore distribution (b)

7 MODELIZACIÓN: CÓDIGO PorExpert

Los modelos que se utilizaban hasta hace unos años para la interpretación de las curvas de porosimetría de mercurio eran demasiado simplificados como para poder obtener resultados realistas sobre la estructura de los materiales, sus poros y sus conexiones entre poros. En el Cimat utilizamos el código de modelización PoreExpert¹ que genera modelos más realistas. Otros autores han utilizado ya este código de modelización en suelos, rocas, membranas, papel etc., por ejemplo Ridgway et al., 2002, para estudiar la capilaridad; Johnson et al., 2003, para simular la retención de agua en un modelo generado en PoreCor (versión anterior de PoreExpert); Schoelkopf et al., 2003, para estudiar la penetración y recubrimiento de pigmentos en determinados materiales; Bodurtha et al., 2005, para evaluar la influencia de las anisotropías en la permeabilidad y finalmente Laudone et al., 2005 y 2006; Matthews, et al., 1993 y 2006, que aplican PoreCor y PoreExpert a suelos y rocas incidiendo fundamentalmente en la correlación entre la porosidad y permeabilidad, en este mismo sentido Ridgway y Gane, (2002), lo utilizan como una herramienta de predicción de la absorción.

En este trabajo utilizamos esta herramienta de modelización para estudiar la microestructura de poros y espacios vacíos, generar una estructura que responda a la macro y mesoporosidad determinadas por MIP y describir y calcular algunas características asociadas al modelo determinado. Hay que señalar que como en toda herramienta de modelización las soluciones tienden a infinito y no existe una solución única.

7.1 TEORÍA BÁSICA DE PorExpert

PoreExpert representa el espacio poroso de un material, como una serie de celdas unidad, idénticas e interconectadas. Cada celda unidad presenta una disposición de 1000 nodos, distribuidos de forma regular en un espacio cúbico cartesiano. Los poros, que se representan como cubos, se disponen con su centro en cada uno de los nodos y están conectados unos a otros mediante pequeños poros cilíndricos orientados en las tres direcciones cartesianas. Estos poros cilíndricos más finos los denominamos gargantas o accesos

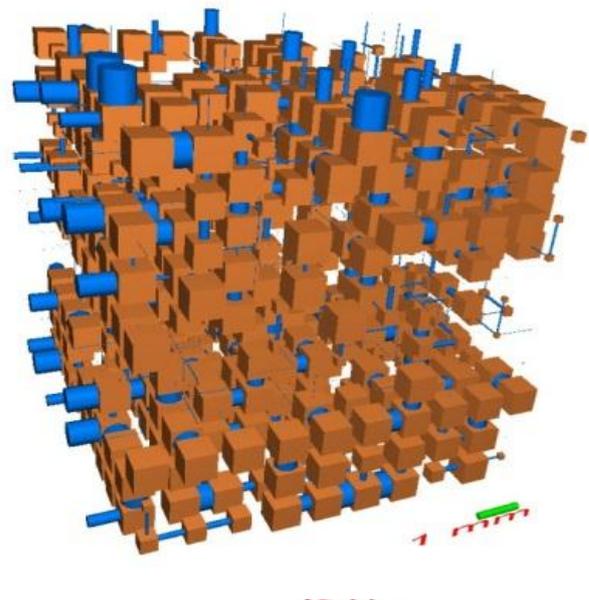


Fig. 34 Example of a cell generated in PoreCor which pores (orange cubes) and throats (blue cylinders)

¹ PoreCor – PorExpert : software de modelización de la estructura de materiales a partir de las curvas de porosimetría por inyección de Hg, desarrollado por el “Environmental and Fluid Modelling Group” de la Universidad de Plymouth en Inglaterra.

de poros. En la Fig. 34 se muestra una celda unidad generada en PoreCor.

El ajuste a la porosidad experimental se realiza alterando el espaciado entre los nodos, alterando las longitudes de las gargantas, lo que produce una aproximación o distanciamiento entre poros, variando el tamaño de los poros y/o el radio de los cilindros que representan las gargantas.

El modelo resultante se genera a partir de la elección de una estructura “tipo” y un grado de ajuste a esta estructura que puede ser más o menos permisivo, llegando incluso a poder elegir un coeficiente de correlación cero (CC=0) que indicaría una estructura aleatoria (o random).

En la celda unitaria simulada los poros están numerados de izquierda a derecha, de delante a atrás, y de abajo a arriba (Fig. 35). En ella para la simulación de los parámetros hidráulicos se considera que todos los fluidos penetran de arriba hacia abajo, en sentido vertical.

De una forma muy resumida los parámetros que utiliza PoreExpert para la generación de la celda son los siguientes:

Pore coordination number: Es el número de conexiones que tiene un poro con los poros adyacentes. Derivado de este número de coordinación se define la Conectividad como el promedio de los números de coordinación de todos los poros de la celda unidad, estará comprendido entre cero, que representaría una celda unidad con todos los poros aislados, y 6 que representa una conexión en todas las direcciones. PoreExpert trabaja con una estructura porosa conectada, con una conectividad >2.1.

Throat Skew, es el sesgo o la asimetría en la distribución de tamaños de poros que describe la cantidad o proporción entre gargantas y poros. El Throat Skew fuerza el sesgo de la distribución hacia tamaños más pequeños si es negativo, o hacia tamaños más grandes si es positivo.

Pore skew, es un factor de escala que multiplica a todos los tamaños de poro. El rango en el que puede moverse este parámetro es: $1 \leq \text{Pore Skew} \leq d_{\text{máx}}/d_{\text{mín}}$, donde el $d_{\text{máx}}$ y $d_{\text{mín}}$ son los diámetros máximo y mínimo de poro detectados en la experimentación.

7.2 OPTIMIZACIÓN DEL MODELO: MODELO HÍBRIDO RECOCIDO SIMULADO- SIMPLEX

Las estructuras generadas por el software se construyen bajo el criterio de que poseen las mismas características de percolación que las derivadas de los datos experimentales. Los datos

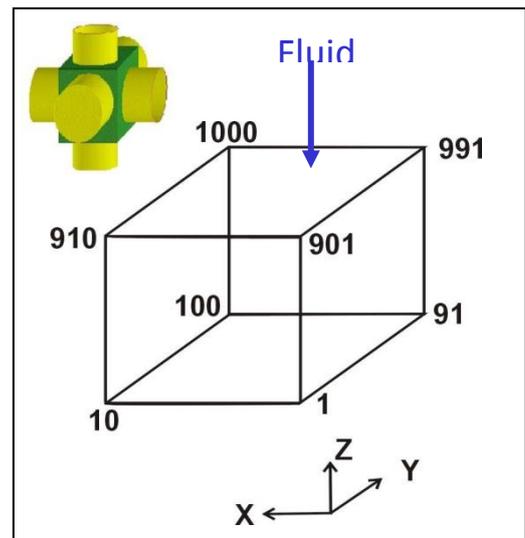


Fig. 35 Pore arrangement in the unit cell of PoreExpert

experimentales se ajustan mediante iteración modificando los tamaños de poros y gargantas hasta que se encuentra el "ajuste más cercano". El proceso de ajuste se lleva a cabo utilizando un algoritmo "simplex-recocido simulado", que trabaja para encontrar los mínimos globales para una superficie de cinco dimensiones (Johnson et al., 2003).

El método de optimización de funciones "Simplex" (Nelder y Mead., 1965), es local y puramente geométrico, mientras que el "Recocido Simulado" es de naturaleza estocástica y global (Metropolis et al., 1953). El objetivo general de este tipo de algoritmos es encontrar una buena aproximación al valor óptimo de una función en un espacio de búsqueda grande.

Así la combinación de Simplex con Recocido Simulado, es decir de un método local combinado con uno de naturaleza global mejora el rendimiento (Pérez López, 2005; Pérez López y Basterrechea, 2004), combinando el potencial de los métodos estocásticos (Simulated Annealing - Kirkpatrick et al., 1983) con la rapidez de convergencia del método de optimización local (Simplex).

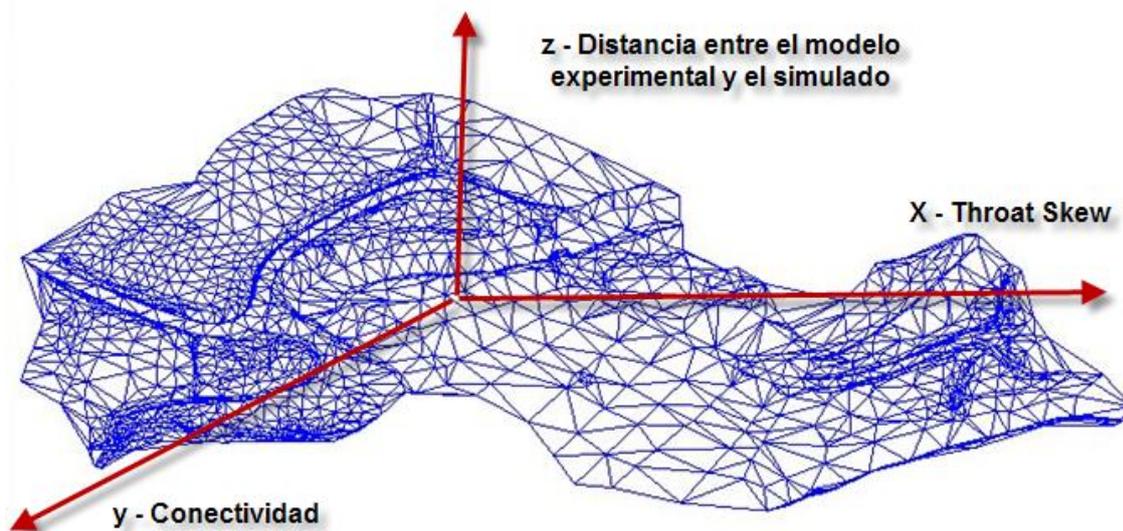


Fig. 36 Graphical representation of the motion of a 4-Simplex, in a three-dimensional space X, Y, Z.

En PorExpert el espacio tridimensional que recorre el simplex (Fig. 36) está definido por los parámetros Throat Skew (X), Conectividad (Y) y la distancia entre el modelo experimental y simulado (Z medido en la vertical), es el grado de ajuste entre el modelo calculado y la experimentación.

El espacio se recorre mediante una geometría Simplex ($n+1$ dimensiones = 4 dimensiones) que realiza una serie de pasos

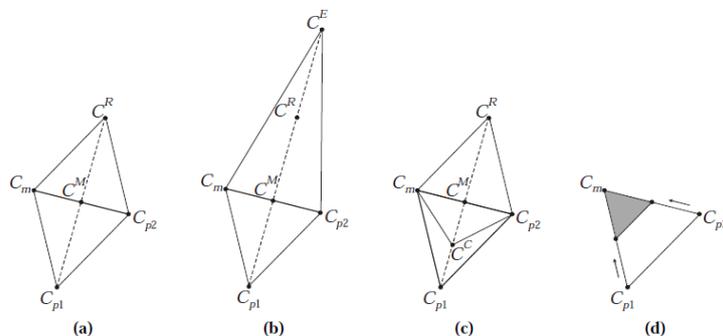


Fig. 37 Evolution of simplex. (A) Reflection. (B) Expansion. (C) Contraction. (D) Shrinkage. Pérez López, (2005).

que pueden consistir alternativamente en (Fig. 37): reflexión, expansión, contracción y encogimiento. El objetivo de estos movimientos es buscar el mínimo global de la superficie que define la distancia entre los datos experimentales y el modelo matemático (Z – Fig. 36). El algoritmo calcula la Z para cada vértice y cada vez que encuentra un punto mejor (más bajo), sustituye uno de los vértices del triángulo inicial, el de valor más alto. Estos movimientos se ejecutan en una secuencia lógica hasta que el Simplex converge en una solución satisfactoria o hasta donde defina el usuario.

7.3 RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN PorExpert

La modelización del sistema de poros utilizando el código de modelización PorExpert tal y como se ha descrito en este capítulo, se ha realizado en una muestra de cada sección. Esta modelización proporciona un modelo geométrico del espacio vacío en el cual se pueden calcular algunas propiedades muy interesantes relacionadas con la conectividad, permeabilidad y flujo de fluidos. Lo primero que hay que tener en cuenta es que esta modelización en PorExpert parte de los resultados obtenidos mediante porosimetría por intrusión de Hg y por lo tanto las limitaciones de la técnica MIP imponen los límites del modelo resultante.

Se han modelizado cuatro muestras: BB 36-3(2), BB 47-1(1), BB 53-2(1) y BB 59-3 (2). Los resultados se muestran en la Tab. 8. Esta Tabla muestra los parámetros geométricos y estadísticos básicos resultantes de la modelización así como algunos cálculos relativos a la permeabilidad, porosidad y tortuosidad.

En primer lugar se muestra el ajuste de la curva a los datos experimentales, que varía entre 1.44 y 1.76, lo que corresponde a un buen ajuste entre ambos datos. En segundo lugar se refleja el modelo aplicado como punto de partida que corresponde a un modelo bandeado con poros grandes dominando hacia los extremos y más pequeños hacia el centro. Este modelo es común a las cuatro muestras y lo hemos elegido como modelo de partida porque se ajusta muy bien a términos arcillosos.

Relacionado con el modelo de partida observamos el grado de correlación del modelo resultante al inicial que figura en la tabla bajo la denominación de “correlation”, este parámetro puede variar entre 0 y 1 según el nivel de correlación (mínimo=0, máximo=1). Los modelos determinados para las cuatro muestras modelizadas presentan un nivel de correlación entre 0.31 y 0.40 lo que es un nivel de correlación medio-bajo, es decir nuestros modelos geométricos resultantes se pueden ajustar a un modelo bandeado pero con una componente aleatoria muy importante, esta componente es muy común en materiales geológicos no sintéticos

Los tamaños máximos y mínimos de poros modelizados son muy parecidos en las cuatro muestras 0.0074 y 545 μm porque vienen impuestos por la propia técnica (MIP).

Tab. 8 Parameters resulting from the PorExpert modeling of the pore space for each sample.

Sample ID	36-3(2)	47-1(1)	53-3(1)	59-3(2)
Curve fitting (%)	1.44	1.52	1.76	1.49
Cell building	Horizontal banded - large to small pores			
Permeability (m2)	9.06 E-21	1.79 E-20	2.17 E-21	1.88 E-21
Tortuosity	1.90	2.00	2.20	1.90
Porosity (%)	25.10	27.02	23.98	25.88
Max Pore size (µm)	549	543	544	543
Min pore size (µm)	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074
Correlation	0.31	0.40	0.34	0.38
Conectivity	3.20	3.13	3.04	2.88
Throat spread	0.98	0.98	0.98	0.97
Throat skew	-9.84	-11.19	-24.93	-1.99
Pore skew	1.02	2.42	1.64	3.58

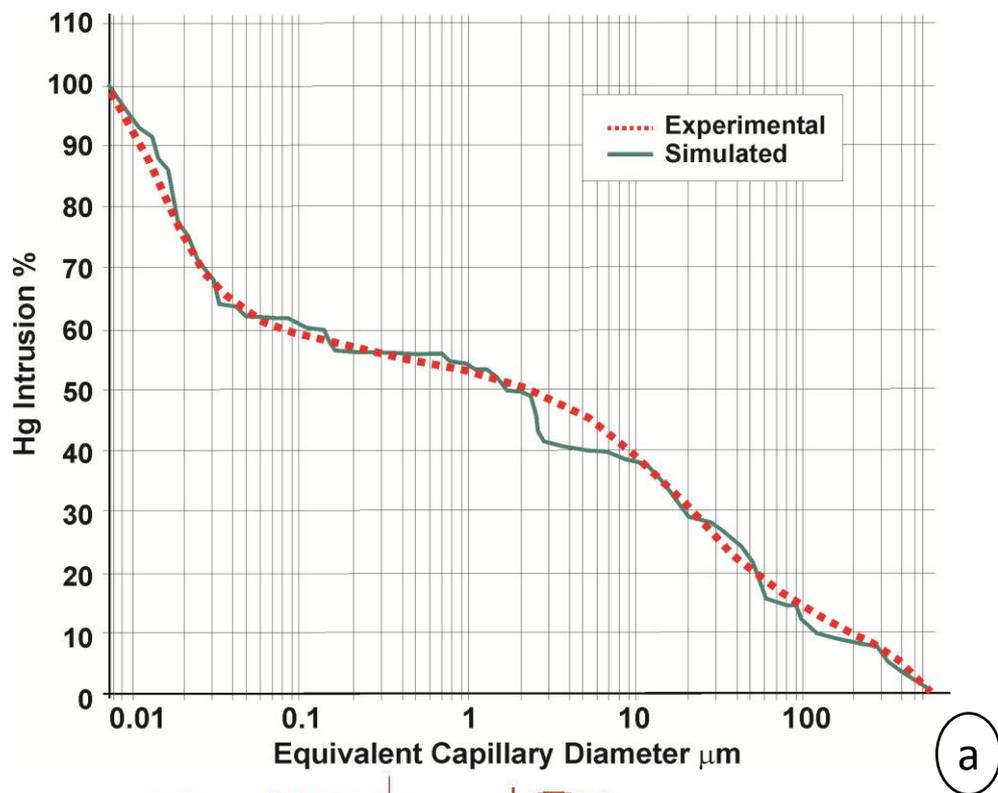


Fig. 38 (a) Simulated mercury injection curve (Green line) compared with experimental data (orange dotted line) for sample BB36-3(2) and (b) 3D visualization of pores and throats distribution in a simulated structure.

En la Fig. 38a se representa el ajuste de la curva calculada a partir del modelo bandeado a los datos experimentales en una de las muestras, el grado de ajuste medio para las cuatro muestras es 1.55. En la Fig. 38b se muestra el modelo geométrico del espacio de poros simulado en PorExpert para una de las muestras, en estos modelos los poros se representan en forma de cubos, mientras que las conexiones entre poros o gargantas se representan en forma de cilindros. La celda unitaria tiene 6118 μm de lado. Como ya hemos mencionado un poro puede estar conectado por todas sus caras (grado 6) o por ninguna de ellas, siendo un poro aislado (grado 0) - Fig. 35 - en este sentido la Fig. 39 muestra la distribución de conectividad de los cuatro modelos realizados donde se observa un predominio de conexiones en el rango 3-4.

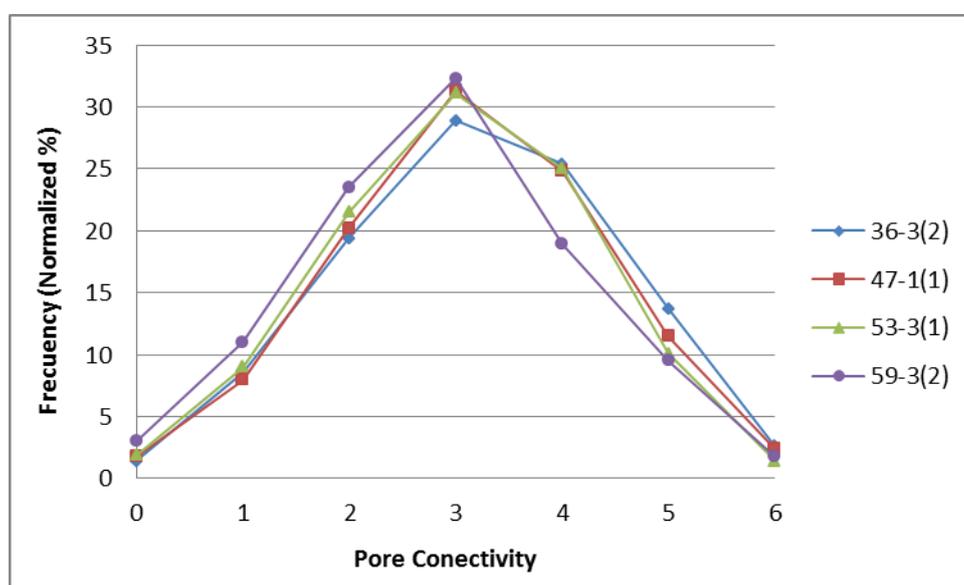


Fig. 39 Connectivity distribution of each sample modeled in PorExpert

Otros parámetros calculados a partir de la red de poros y que figuran en la Tab. 8 son la tortuosidad y la permeabilidad. La tortuosidad media para las cuatro muestras medidas es 2.0 y varía entre 1.9 y 2.2. Este valor representa la mediana estadística de la distribución de probabilidad de encontrar un camino de una determinada longitud. Así para cada muestra se determina estadísticamente la probabilidad de ocurrencia de vías de diferente longitud y con ello se determina la distribución de probabilidad, la mediana de cada distribución es la tortuosidad media. Muy relacionado con este parámetro se ha calculado también la permeabilidad de cada uno de los modelos (Tab. 8), determinando una permeabilidad media de $3.32 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$, ésta se ha calculado al agua a 25 C y 1 atm de presión.

Finalmente se ha realizado un ensayo de captación de agua a presión atmosférica sobre los modelos calculados, en la Fig. 40 se representa uno de ellos, mientras que en la Fig. 41 se muestran las curvas de captación de los cuatro modelos en función del tiempo en ms.

En la Fig. 40, se representa la captación de agua a 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 50.0 y 200.0 ms y para esta muestra en concreto se ha calculado que el porcentaje de poros (del modelo) rellenos por agua ha

side of 5.88, 9.96, 10.96, 20.00, 31.16 y 36.37 %. La permeabilidad del modelo es tan baja que la curva de captación de agua tiende a hacerse asíntota al eje X en las cuatro muestras Fig. 41.

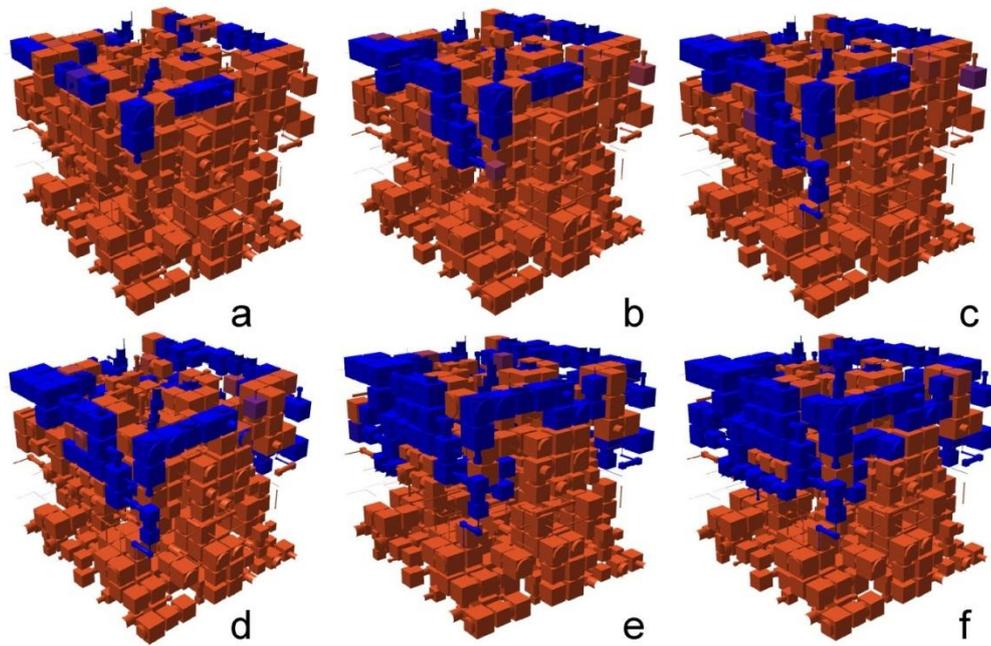


Fig. 40 3D graphic representation of the fluid (water) uptake at atmospheric pressure in the pore structure modeled (a) 0.1 ms (b) 0.5 ms (c) 1.0 ms (d) 5.0 ms (e) 50 ms y (f) 200 ms.

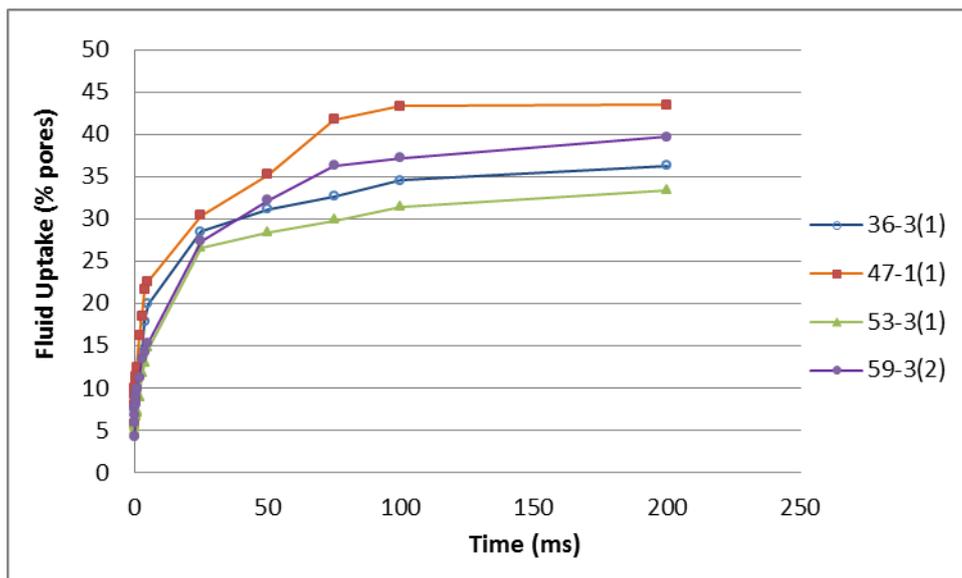


Fig. 41 Fluid uptake for the samples modeled in PorExpert.

REFERENCIAS

- AITEMIN 2015. Full dismantling sampling plan (In Situ Experiment). Rev. 5. Madrid, 105 pp.
- AITEMIN 2016. FEBEX-DP Dismantling of the heater 2 at the FEBEX "in situ" test. NAB16-011.
- ASTM D 4284-03., 2003: Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry.
- ASTM D 4404-84., 1984 reapproved 1992: Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry.
- Bárcena, I., Fuentes-Cantillana, J.L. & García-Siñeriz, J.L. 2003. Dismantling of the heater 1 at the FEBEX in situ test. Description of operations. FEBEX report 70-AIT-L-6-03 v. 1. 123 pp. Madrid.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Hallenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms. J. Amer. Chem. Soc., 76, 373-380.
- Bodurtha, P; Matthews, G.P; Kettle, J.P; Roy, I.M., (2005): Influence of anisotropy on the dynamic wetting and permeation of paper coatings. Journal of Colloid and Interface Science 283, 171–189.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. 1938: Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309-319
- Boucher, E.A., 1976: Porous materials: Structure, Properties and Capillary Phenomena. Journal of Materials Science, Vol. 11, pp. 1734-1750.
- Choquette, P.W.; Pray, L.C., 1970: Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. The American Association of Petroleum Geologist Bulletin, Vol. 54, pp.207-250.
- CIEMAT, 2014: FEBEX-e. Sampling and postmortem analyses - Contribution of Spanish groups: CIEMAT, CSIC, UAM, UPC. Technical Report CIEMAT/DMA/2G206/1/14. Madrid, 25 pp.
- de Boer, J.H., Lippens, B.C., Linesen, B.G., Brokhoff, J.C.P., Van der Heuvel, A., Osinga, J., 1966: The t-curve of multimolecular N₂ adsorption. J. Colloid Interface Sci., 21, pp. 405-414.
- Dubinin, M.M., 1980: Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents. Carbon, vol. 18, pp. 355-364.
- ENRESA, 1995: Almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad (AGP). Diseños conceptuales genéricos. Publicación Técnica ENRESA 11/95. 105 pp. Madrid.
- ENRESA, 2000: FEBEX Project. Full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high level radioactive waste in crystalline host rock. Final Report. Technical Publication ENRESA 1/2000, 354 pp. Madrid.
- ENRESA, 2006: FEBEX Full-scale Engineered Barriers Experiment, Updated Final Report 1994-2004. Publicación Técnica ENRESA 05-0/2006, Madrid, 590 pp.
- Gregg, S. J., Sing, K.S.W., 1982: Adsorption, Surface área and Porosity. Academic Press. 303 pp.
- Horváth G., & Kawazoe, K.J., 1983: Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, J. Chem. Eng. Japan, 16, 470-475 (1983).

- Johnson, A; Roy, I.M; Matthews, G.P; Patel, D., 2003: An improved simulation of void structure water retention and hydraulic conductivity in soil, using the Pore-Cor three-dimensional network. *European Journal of Soil Science* 54, 477–489.
- Katz, A.J.; Thompson, A.H., 1986: A quantitative prediction of permeability in porous rocks. *Phys. Rev. B*, Vol. 34 (11), pp. 8179-8181
- Katz, A.J.; Thompson, A.H., 1987: Prediction of rock electrical conductivity from mercury injection measurements. *Journal of Geophysical research*, Vol 92, N° B1, pages 599-607
- Kirpatrick,S; Gelatt,D; Vecchi,M.P., 1983: Optimization by simulated annealing. *Science*, Vol. 220, No. 4598, May 1983, pp. 671-680.
- Laudone, G.M; Matthews, G.P; Gane, P.A.C; Ridgway, C.J; Schoelkopf, J., 2005: Estimation of the effective particle sizes within a paper coating layer using a void network model. *Chemical Engineering Science* 60, 6795–6802.
- Laudone, G.M; Matthews, G.P; Gane, P.A.C., 2006: Modelling the shrinkage in pigmented coatings during drying: a stick-slip mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 304, 180–190.
- Lippens, B.C. & de Boer, J.H., 1965: Studies on pore systems in catalysts: V. The *t* method. *J. Catal.* 4, 319.
- Matthews, G.P; Moss, A.K; Spearing, M.C. and Volland, F., 1993: Network calculation of mercury intrusion and absolute permeability in sandstone and other porous media. *Powder technology*, Vol. 76, pp. 95-107.
- Matthews, G.P; Canonville, C.F.; Moss, A.K., 2006: Use of a void network model to correlate porosity, mercury porosimetry, thin section, absolute permeability and NMR relaxation time data for sandstone rocks. *Physical review E* 73, 031307
- Mehra, O.P. and Jackson M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals, 1960.
- Metropolis, N; Rosenbluth, A; Rosenbluth, N; Teller, A; Telle, E., 1953: Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.* 21: 1087-1092
- Nelder,J.A; Mead, R., 1965: A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, Vol. 7, No. 4, January 1965, pp. 308-313.
- Pérez López, JR., 2005: Contribución a los métodos de optimización basados en procesos naturales y su aplicación a la medida de antenas en campo próximo. Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria.
- Pérez López, JR; Basterrechea, J., 2004: Aplicación de algoritmos genéticos y recocido simulado a la reconstrucción del diagrama de radiación de antenas, XIX Symposium Nacional de la URSI, Barcelona, Septiembre 2004, Cd-rom.
- Ridgway, C.J; Gane, P.A.C., 2002: Dynamic absorption into simulated porous structures. *Colloids and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects* 206, 217–239.
- Ridgway, C.J; Gane, P.A.C; Schoelkopf, J., 2002: Effect of capillary element aspect ratio on the dynamic imbibition within porous networks. *Journal of Colloid and Interface Science* 252, 373–382.
- Rouquerol, F. Rouquerol, J., Sing, K., 1999: Adsorption by powders and porous solids., Academic Press, San Diego.
- Russel, S.A., 1927: Stone preservation committee report (Appendix I). H.M. Stationary Office, London

- Santiago de, C., 2008: La porosimetría de mercurio. Fundamentos físicos, estado del arte, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. Informe Técnico CEDEX. Lab. Geotecnia.
- Schoelkopf, J; Gane, P.A.C; Ridgway, C.J., 2003: Pigment coating permeability: measurement and correlation with wetting front penetration. 2003 TAPPI 8th Advanced Coating Fundamentals Symposium, Chicago, May 2003, TAPPI Press.
- Setzer, M. J., 1990: Interaction of Water with Hardened Cement Paste. In Ceramic Transactions, Vol. 16: Advances in Cementitious Materials, Ed. Sidney Mindness. The American Ceramic Society, pp. 415-439
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., 1985: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem. 57(4): 603-619. IUPAC.
- Villar, M.V. (Ed.), 2006: FEBEX Project Final report. Post-mortem bentonite analysis. Publicación Técnica ENRESA 05-1/2006, Madrid, 183 pp.
- Villar, M.V. & Gómez-Espina, R. 2009. Report on thermo-hydro-mechanical laboratory tests performed by CIEMAT on FEBEX bentonite 2004-2008. Informes Técnicos CIEMAT 1178. Madrid, 67 pp. Agosto 2009.
- Villar, M.V., Iglesias, R.J., Abós, H., Martínez, V., de la Rosa, C., Manchón, M.A. 2016a. FEBEX-DP onsite analyses report. NAB-16-012. 106 pp.
- Washburn, E.W., 1921: Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. Proc. Nat. Acad. Sci. Vol 7, pp. 115-116