

**Ciemat**

CIEMAT/IAE/54A15/6/97



Informe 70-IMA-M-0-2

# **FULL SCALE ENGINEERED BARRIERS EXPERIMENT IN CRYSTALLINE HOST ROCK**

**Caracterización geoquímica de bentonita compactada:  
efectos producidos por flujo termohidráulico**

**AUTORES:** M.V. VILLAR  
A.M. FERNÁNDEZ  
J. CUEVAS

**Abril/97**

# CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE BENTONITA COMPACTADA: EFECTOS PRODUCIDOS POR FLUJO TERMOHIDRÁULICO

## Indice

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>4</b>
2.1. MATERIALES .....	4
2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS Y DE MEDIDA .....	5
2.2.1. Determinaciones físico-químicas .....	5
2.2.2. Preparación de la muestra para análisis químico.....	6
2.2.3. Métodos utilizados en el análisis químico.....	6
2.2.4. Análisis bacteriológico.....	7
<b>3. ENSAYOS EN CELDAS.....</b>	<b>8</b>
3.1. ENSAYOS EN CELDAS PEQUEÑAS .....	8
3.1.1. Descripción de las celdas y ensayos realizados.....	8
3.1.1.1. Celda de alteración .....	8
3.1.1.2. Celda de teflón .....	9
3.1.2. Resultados.....	11
3.1.2.1. Distribución de humedad y densidad.....	11
3.1.2.2. Movimiento de sales.....	14
3.1.2.3. Complejo de cambio.....	16
3.1.2.4. Superficie específica y distribución del tamaño de poros.....	16
3.1.2.5. Conductividad hidráulica .....	17
3.1.2.6. Presión de hichamiento .....	19
3.2. ENSAYOS EN CELDA TERMOHIDRÁULICA.....	21
3.2.1. Descripción de las celdas .....	21
3.2.2. Procedimiento de los ensayos .....	22
3.2.3. Ensayos realizados.....	22
3.2.3.1. Experiencia CT9.....	23
3.2.3.2. Experiencia CT10.....	24
3.2.3.3. Experiencia CT11.....	24
3.2.3.4. Experiencia CT16.....	25
3.2.3.5. Experiencia CT17.....	25
3.2.3.6. Experiencia CT18.....	27
<b>4. ENSAYOS DE EXTRACCIÓN DE AGUAS INTERSTICIALES.....</b>	<b>30</b>
4.1. INTRODUCCIÓN .....	30
4.2. MÉTODO DE EXTRACCIÓN.....	30
4.3. ENSAYOS REALIZADOS .....	32
4.4. RESULTADOS .....	33
4.4.1. Análisis químico de las aguas .....	33
4.4.2. Cálculos de especiación .....	37
4.4.3. Análisis del sólido después de extracción .....	38
4.4.4. Cálculos de balance de masas .....	38
4.4.4.1. Cálculo de balance de masas mediante el programa NETPATH.....	39
4.4.4.2. Balance de masa de cloruros y sulfatos por secciones para el ensayo CT-18.....	40

<b>5. DETERMINACIÓN DEL CALOR ESPECÍFICO .....</b>	<b>44</b>
5.1. METODOLOGÍA.....	44
5.2. CÁLCULO DE RESULTADOS .....	44
<b>6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>46</b>
<b>7. REFERENCIAS.....</b>	<b>50</b>

## **Índice de figuras**

Figura 1: Representación esquemática de la celda de teflón.....	10
Figura 2: Distribución final de humedades en ensayos en la celda de alteración.....	12
Figura 3: Distribución de humedades al final de los ensayos en celda de teflón .....	12
Figura 4: Aspecto del bloque de arcilla una vez finalizado el ensayo H+C CTF5.....	13
Figura 5: Distribución final de densidad seca en los ensayos en celda de teflón .....	14
Figura 6: Distribución final de cloruros en el extracto acuoso 1:4 en los ensayos en celda de teflón.....	15
Figura 7: Distribución final de cloruros en el extracto 1:4 de algunos ensayos en celda de alteración .....	16
Figura 8: Logaritmo de la permeabilidad (expresada en m/s) en función de la distancia al frente de hidratación en ensayos en la celda de teflón.....	18
Figura 9: Presión de hinchamiento a diferentes niveles de muestras sometidas a calentamiento e hidratación en la celda de alteración.....	21
Figura 10: Aspecto del termopar L3 al final de la experiencia CT18 .....	28
Figura 11: Representación esquemática del dispositivo para extracción de agua intersticial .....	31
Figura 12: Muestreo para el análisis de a)aguas intersticiales y b)fase sólida en la experiencia CT17 .....	32
Figura 13: Muestreo para el análisis de a)aguas intersticiales y b)fase sólida en la experiencia CT18 .....	33
Figura 14: Diagrama de Piper de las aguas intersticiales obtenidas por compactación de arcillas sometidas previamente a calentamiento e hidratación en la celda termohidráulica.....	35
Figura 15: Calor específico de la arcilla S-2 en función de la temperatura .....	44
Figura 16: Calor específico de la arcilla S-2 para diferentes humedades.....	45
Figura 17: Velocidad de hidratación en las distintas experiencias en celda termohidráulica.....	46

## **Índice de tablas**

Tabla I: Características generales de la arcilla S-2 .....	4
Tabla II: Composición mineralógica de la arcilla S-2 .....	4
Tabla III: Análisis químico de la muestra total.....	5
Tabla IV: Ensayos realizados en la celda de alteración (CA) no publicados.....	9
Tabla V: Ensayos realizados en la celda de teflón (CTF).....	10
Tabla VI: Valores de permeabilidad obtenidos en las muestras sometidas a calentamiento e hidratación previos en la celda de teflón .....	17
Tabla VII: Presión de hinchamiento de arcilla sometida a calentamiento e hidratación en la celda de alteración .....	19
Tabla VIII: Características de los experimentos realizados en la celda termohidráulica.....	23
Tabla IX: Características físicas de la arcilla utilizada en los ensayos CT .....	23
Tabla X: Análisis bacteriológico realizado sobre muestras del ensayo CT17 .....	26
Tabla XI: Distribución de cloruros y sulfatos por unidad de masa de arcilla en el ensayo CT18.....	28
Tabla XII: Ensayo CT17. Análisis químico del agua intersticial (mmol/l) de las diferentes secciones .....	34
Tabla XIII: Ensayo CT18. Análisis químico del agua intersticial (mmol/l) de las diferentes secciones.....	34
Tabla XIV: Cálculo de la composición mezcla mediante WATEVAL. Ensayo CT-18.....	36
Tabla XV: Transferencia de masa entre la sección inferior (SI) y la sección media interna (MI) en el ensayo CT17 .....	39
Tabla XVI: Transferencia de masa entre la sección inferior (5) y la sección media (3) en el ensayo CT18 .....	39

Tabla XVII: Resumen de los datos sobre el ensayo CT-18 utilizados en el balance de masas.....	40
Tabla XVIII: Balance de masas de cloruros entre la arcilla sometida y no sometida a extracción. Ensayo CT-1841	
Tabla XIX: Balance de masas de sulfatos entre la arcilla sometida y no sometida a extracción. Ensayo CT-18 ..	42
Tabla XX: Contenido total de cloruros y sulfatos del agua intersticial en cada sección.....	42
Tabla XXI: Masa de sales de la fase sólida no solubilizadas en cada sección.....	42
Tabla XXII: Coeficientes de la relación $c_s = aT + b$ (kJ/kg.°C) en las arcilla S-2 para un rango de temperatura entre 45 y 150°C .....	45

### **Indice de Anexos**

Anexo I:	Resultados experimentales de ensayos en celda de alteración
Anexo II:	Resultados experimentales de ensayos en celda de teflón
Anexo III:	Resultados experimentales de ensayos en las celdas termohidráulicas
Anexo IV:	Resultados experimentales de aguas intersticiales obtenidas por compactación a alta presión

# **1. INTRODUCCIÓN**

El propósito del FEBEX (Full-scale Engineered Barriers Experiments) es el estudio del campo próximo para un almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad (RAA) en roca cristalina. El experimento consta de tres partes principales: 1) un ensayo "in situ", en condiciones y escala reales; 2) un ensayo en "maqueta", a escala casi real; y 3) un conjunto de ensayos experimentales de laboratorio, para complementar la información de los dos ensayos a gran escala. El experimento está basado en el concepto de referencia español en roca cristalina, en que las cápsulas de residuo se emplazan en galerías horizontales rodeadas por una barrera de arcilla formada por bloques fabricados con bentonita densamente compactada (ENRESA 1994).

El proyecto completo, de unos siete años de duración (1994-2001), ha sido dividido en cuatro etapas secuenciales, definidas por los aspectos principales de cada etapa en los dos ensayos a gran escala. Estas etapas son las siguientes: pre-operacional (planificación, diseño, instalación y modelización predictiva); operacional (calentamiento, monitorización y enfriamiento); desmantelamiento (extracción, muestreo y ensayos del material); y evaluación final del experimento completo. Este documento pertenece a la etapa preoperacional (1994-1996).

Las barreras de ingeniería (residuo, cápsula y relleno de arcilla) son elementos clave en el concepto de almacenamiento final para los RAA. La cápsula aísla el residuo durante un cierto periodo de tiempo. La barrera de arcilla tiene el propósito múltiple de proporcionar estabilidad mecánica a la cápsula, absorbiendo tensiones y deformaciones generadas por la roca alojante; retardar la llegada del agua a la cápsula; y retener/retardar la migración de radionucleidos, liberados por el deterioro de la cápsula.

El comportamiento de un almacenamiento está influido por los cambios que se producen en las propiedades mecánicas, físico-químicas y geoquímicas de las barreras de ingeniería y de la roca del entorno. Estos cambios se generan por los efectos combinados del calor producido por la desintegración del residuo, por el movimiento del agua, y por la composición geoquímica del campo próximo. Los criterios de diseño y los procedimientos de construcción de las barreras de ingeniería también influyen en el comportamiento de un almacenamiento. Por todo ello, para la evaluación del comportamiento, la comprensión y el análisis cuantitativo del campo próximo son fundamentales.

En planes de I&D de años anteriores, ENRESA ha estudiado fuentes de aprovisionamiento y el comportamiento térmico, hidráulico, mecánico y geoquímico de los materiales a utilizar en la barrera arcillosa. Ha estudiado también el comportamiento hidro-geoquímico de macizos graníticos. Teniendo en cuenta los resultados de estos estudios, y el hecho de que hasta ahora no se ha realizado ningún experimento a gran escala para el emplazamiento del residuo en galería horizontal en granito, ENRESA ha llegado a la conclusión de que el siguiente paso, para progresar en la comprensión y evaluación del comportamiento del campo próximo (especialmente de la barrera arcillosa), es la ejecución de un experimento a gran escala como el FEBEX. Esto requiere la ejecución de un experimento con el múltiple objetivo de demostrar la factibilidad de fabricar y construir las barreras de ingeniería y de buscar metodologías y modelos para evaluar el comportamiento termo-hidro-mecánico (THM) y termo-hidro-geoquímico (THG) del campo próximo. Para conseguir estos objetivos, ENRESA ha decidido realizar un ensayo "in situ", en un laboratorio subterráneo en condiciones (escala,

profundidad, y tipo de roca) similares a las del concepto de referencia; pero también ha considerado necesario realizar un ensayo en "maqueta", a escala casi real, y un conjunto de ensayos experimentales de laboratorio, por las razones que se describen a continuación.

El objetivo de demostración se realizará principalmente en el ensayo "in situ", con una contribución parcial del ensayo en "maqueta". Para el objetivo de comprobación de la capacidad predictiva de los modelos numéricos THM y THG, sin embargo, el ensayo "in situ" tiene varias limitaciones: la roca alojante es heterogénea; las condiciones iniciales y de contorno pueden no ser determinadas con precisión suficiente; y no se conseguirá, probablemente, la saturación completa, debido a la baja permeabilidad del macizo rocoso. Por estas razones, el ensayo "in situ" es complementado por el ensayo en "maqueta", en que tanto la geometría como las condiciones iniciales y de contorno están bien definidas y controladas; y se estima, además, que se conseguirá la saturación completa. Se ha considerado, no obstante, que además de los dos ensayos a gran escala es necesario ejecutar un programa específico de ensayos experimentales de laboratorio -para desarrollar (o mejorar) las ecuaciones constitutivas THM, estudiar los procesos físico-químicos y geoquímicos, y mejorar los modelos THG disponibles actualmente- puesto que en el laboratorio los materiales pueden ser ensayados en muchas condiciones (simples, definidas y controladas) para análisis más específicos de variables y procesos.

Para la realización del ensayo "in situ" se ha elegido el laboratorio gestionado por NAGRA en Grimsel (Suiza), debido a la semejanza de los conceptos de referencia suizo y español, a la experiencia de NAGRA en la planificación y ejecución de experimentos a gran escala y a las condiciones adecuadas del laboratorio. El ensayo en "maqueta" está siendo realizado en el laboratorio de CIEMAT en Madrid (España). Los ensayos experimentales de laboratorio están siendo realizados en varios centros de investigación españoles.

El Programa de Caracterización Hidrogeoquímica de Emplazamientos del CIEMAT (antes División de Técnicas Geológicas), dentro del marco de colaboración con ENRESA, viene llevando a cabo un programa experimental de laboratorio encaminado a identificar los procesos originados por el flujo termohidráulico en bloques de bentonita compactada y a determinar las consecuencias sobre sus propiedades y comportamiento. El tipo de ensayos realizado consiste básicamente en someter bloques cilíndricos de arcilla compactada, confinados en celdas herméticas e indeformables, a calentamiento y/o hidratación simultáneos y por frentes opuestos, con el fin de simular las condiciones a las que se verá expuesta la barrera de arcilla en un almacenamiento geológico profundo. El material utilizado ha sido una de las arcillas españolas de referencia, una bentonita de la región de Cabo de Gata (Almería), constituida mayoritariamente por montmorillonita.

Los primeros resultados de este programa se encuentran recogidos en el documento "Thermo-hydro-mechanical characterisation of the Spanish reference clay material for engineered barrier for granite and clay HLW repository: laboratory and small mock-up testing" (Villar 1995). En esta primera fase sólo se utilizaron dos tipos de celda: la celda termohidráulica y la celda de alteración. Las principales conclusiones de este trabajo previo se pueden resumir en los puntos siguientes:

- La distribución de temperaturas en los bloques de arcilla está condicionada fundamentalmente por la geometría y potencia del calentador.

- Para los períodos de tiempo considerados (hasta 2500 horas), la velocidad de entrada de agua bajo presión se ve afectada por la humedad inicial de la arcilla, mientras que la influencia del gradiente térmico no se pudo detectar.
- La distribución final de humedades está condicionada por el gradiente térmico. La entrada de agua produce un aumento de humedad que se traduce en un hinchamiento y consiguiente descenso de densidad de la arcilla hidratada. Esta expansión de la arcilla más hidratada produce un aumento de densidad en las áreas adyacentes no afectadas todavía por el proceso de hidratación, ya que todo el proceso se realiza a volumen constante.
- No se observaron concentraciones importantes y/o preferentes de sílice libre en ningún experimento, por lo que se supone que no se han producido cementaciones silíceas.
- Hacia las zonas calientes se produce una concentración de sales que previamente son lavadas de las zonas atravesadas por el frente de hidratación. Se trata fundamentalmente de cloruros y sulfatos, y se ha observado un comportamiento diferente de ambos. A largo plazo se observa también su difusión hacia el exterior obedeciendo a gradientes de concentración. Esta concentración salina cerca del calentador puede llegar a ser muy importante durante la fase de saturación de la barrera, por lo que podría afectar a la corrosión del contenedor.
- La superficie específica externa (BET) de la arcilla disminuye hacia las zonas más calientes, así como la proporción de poros pequeños registrada en las porosimetrías, lo que puede atribuirse a la agregación de partículas de montmorillonita por efecto del calor y/o precipitación de sales.

En el presente informe se presentan los resultados obtenidos en CIEMAT desde julio de 1995 hasta la fecha sobre caracterización de bentonita compactada sometida a flujos termohidráulicos. Se ha concebido como continuación del trabajo previamente citado, profundizándose en aquellos aspectos cuya comprensión quedó incompleta, como la cinética de hidratación y los mecanismos de transporte de especies minerales, e iniciando nuevas áreas de estudio, como las modificaciones del complejo de cambio y la extracción y estudio del agua intersticial, lo que ha permitido dar un paso más en el conocimiento de la geoquímica de la barrera. Se ha continuado trabajando con el mismo material, la arcilla proveniente del yacimiento de Serrata de Níjar (Almería), y se han utilizado las mismas celdas además de otras de nuevo diseño. La variedad y número de ensayos realizados ha permitido obtener una visión amplia del tipo de procesos geoquímicos que pueden ocurrir en la barrera y de las modificaciones que originan en su comportamiento físico, químico e hidromecánico. Por este motivo este informe se considera punto de partida para la planificación de ensayos termo-hidro-geoquímicos dentro del Proyecto FEBEX, ya que constituye una síntesis de los procesos identificados y de las técnicas de estudio empleadas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. MATERIALES

La muestra utilizada en los distintos ensayos corresponde a arcilla montmorillonítica, de referencia S-2, proveniente del yacimiento de Serrata de Níjar (Almería). De este mismo yacimiento proviene la arcilla extraída para el Proyecto FEBEX y utilizada en el ensayo de Grimsel y en el ensayo en maqueta del CIEMAT. Está originada por alteración hidrotermal de rocas volcánicas y su caracterización previa y detallada se puede encontrar en Rivas et al. (1991) y Villar (1995). Para su uso en el laboratorio, la arcilla fue desecada a 60 °C durante 48 horas y molida hasta tamaño menor de 2 mm.

Las características generales de esta arcilla, obtenidas a partir de los datos contenidos en este informe, la composición mineralógica (Linares et al. 1993) y la composición química (Pérez del Villar et al. 1991) aparecen en las siguientes Tablas:

**Tabla I: Características generales de la arcilla S-2**

Superficie específica externa (m <sup>2</sup> /g)	37
Límite líquido (%)	105±10
C.E.C. (meq/100g)	97±17
Cationes intercambiables (meq/100g) +(S <sub>r</sub> <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> )	Ca <sup>2+</sup> 41±7 Mg <sup>2+</sup> 31±7 Na <sup>+</sup> 22±3 K <sup>+</sup> 2,5±0,4
Sílice libre (ppm)	SiO <sub>2</sub> : 248±109
Sales solubles en el extracto 1:4 (mg/l)	Cl <sup>-</sup> : 299±75 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : 314±38
Peso específico	2.78
Conductividad térmica (W/m·K)	seca: 0,4 saturada: 1,3
Porosimetría: 3 familias	poros grandes (>3µm) poros medios (3-0,03µm) poros pequeños (0,03µm-30Å)
Humedad en condiciones de laboratorio (%)	10-13

**Tabla II: Composición mineralógica de la arcilla S-2**

Mineral	% peso
Esmectita	92
Cristobalita	2

Mineral	% peso
Calcita	1
Cuarzo	2
Plagioclasa	3

**Tabla III: Análisis químico de la muestra total**

Óxidos	%	Elementos Traza	ppm
SiO <sub>2</sub>	57,30	Ba	195
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,60	Be	<5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,87	Co	5,3
FeO	0,37	Cr	15
MnO	< 0,03	Cu	<5
MgO	4,73	La	26
CaO	2,86	Mo	<5
Na <sub>2</sub> O	1,87	Ni	20
K <sub>2</sub> O	1,43	S <sub>r</sub>	210
TiO <sub>2</sub>	0,33	V	17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	W	<25
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5,73	Y	23
CO <sub>2</sub> orgánico	0,62	Zn	77
CO <sub>2</sub> inorg.	0,08	Zr	180
SO <sub>2</sub> (S <sup>2-</sup> )	0,02	Rb	52
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,03	U	1,02
F <sup>-</sup>	0,16	Th	15,7
		Cl <sup>-</sup>	552

## 2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS Y DE MEDIDA

### 2.2.1. Determinaciones físico-químicas

- El contenido en humedad (w) se define como la relación entre el peso de agua perdido después de calentar la muestra a 105 °C durante 24 horas y el peso de arcilla seca al aire, expresado en porcentaje (Norma UNE 103-300-93).
- La densidad seca de las muestras se determinó mediante el método de desplazamiento por mercurio (Procedimiento IMA/X8/BI-F10).
- Los valores de superficie específica se refieren a superficie específica externa, puesto que se han medido con el método BET del punto único por adsorción de nitrógeno en un equipo Flowsorb II 2300 de Micromeritics. Este parámetro se ha determinado porque sus variaciones pueden significar modificaciones de la estructura microscópica de la arcilla.

- La distribución de tamaño de poro se mide mediante porosimetría de mercurio utilizando un Poresizer 9320 de Micromeritics, con un rango de presión de inyección de mercurio de 7 kPa a 210 MPa, lo que permite medir diámetros de poro entre 100 y 0,003  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, el mercurio no llega a intruir el espacio interlamilar (alrededor de 10  $\text{\AA}$ ). Antes de introducir las muestras en el porosímetro, se debe eliminar todo el agua de los poros. Para ello el método ideal, ya que no produce modificaciones en la microestructura, es la liofilización. La muestra se sumerge en un recipiente con nitrógeno líquido, cuya temperatura es de  $-196^{\circ}\text{C}$ , para congelar el agua de los poros rápidamente, en estado amorfo, sin permitir que el crecimiento de cristales produzca aumento de volumen de poros. Después se introduce en un liofilizador modelo Telstar donde se somete la muestra a un vacío de 10 Pa y una temperatura de  $-40^{\circ}\text{C}$ . Los datos obtenidos se dan de acuerdo con la siguiente clave (Tuncer 1988):
  - e1: índice de huecos medido experimentalmente.
  - e2: índice de huecos calculado de acuerdo a la intrusión de Hg.
  - % total: porcentaje total de huecos intruido por Hg.
  - average  $\phi$  (m): diámetro de poros medio.
  - % large, medium or small: porcentaje de poros grandes ( $>2-3 \mu\text{m}$ ), medios o pequeños ( $<0,05 \mu\text{m}$ ).
  - mode large, medium or small: moda de poros grandes ( $\mu\text{m}$ ), medios ( $\mu\text{m}$ ) o pequeños ( $\text{\AA}$ ).
  - unif. coef.: coeficiente de uniformidad de poros  $\phi_{40}/\phi_{80}$ .

### 2.2.2. Preparación de la muestra para análisis químico

- La extracción de sales solubles y la determinación de la conductividad eléctrica (CE) se ha realizado en un extracto acuoso de relación sólido/líquido 1:4, según el Procedimiento (IMA/X8/BI-Q2): Una masa de 2,5 g de arcilla seca fue dispersada en 10  $\text{cm}^3$  de agua destilada mediante un agitador mecánico durante 48 h. La suspensión fue centrifugada y en el sobrenadante se determinan la concentración de sales y la conductividad eléctrica.
- Para la extracción de sílice libre en el sólido se ha utilizado el método de disolución alcalina selectiva (Procedimiento IMA/X8/BI-Q5): 0.5 g de arcilla seca al aire fueron dispersados en 30 ml 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mediante un agitador mecánico durante 48 horas a temperatura ambiente. Una vez que la suspensión resultante fue centrifugada, se tomaron 10 ml del sobrenadante a los que se añadieron 100 ml de agua destilada. La concentración de sílice se registra como ppm.
- La extracción de cationes intercambiables del suelo se realiza por el método de Chapman de desplazamiento mediante extracciones sucesivas con solución 1 N de acetato amónico a  $\text{pH} = 7$  (Procedimiento IMA/X8/BI-Q6).

### 2.2.3. Métodos utilizados en el análisis químico

- Los cationes fueron determinados por espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma inductiva y acoplada, ICP-AES, (Procedimiento DT-QM/0901), salvo el  $\text{K}^+$  que fue analizado por espectroscopía de emisión con llama (Procedimiento ES 0503/I2).

- Los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  se determinaron mediante el uso de un cromatógrafo iónico Dionex DX-300 (Procedimiento QA 2901/N5).
- El anión  $\text{F}^-$  se midió por potenciometría.
- La sílice fue determinada por espectrofotometría mediante el método colorimétrico del molibdato amónico (Procedimiento DT-QM/1404).
- La alcalinidad ( $\text{HCO}_3^-$ ) se determinó por potenciometría mediante el titroprocesador Metrohm 682 (Procedimiento DT-QM/1401).
- Las medidas de pH se realizaron mediante un pH-metro Orion EA 920 (Procedimiento IMA/X8/BI-Q3).
- Las medidas de conductividad se realizaron por potenciometría mediante una célula CRISON de constante 1, calibrada previamente con  $\text{KCl}$  0,01M (Procedimiento IMA/X8/BI-Q4).

#### 2.2.4. Análisis bacteriológico

El procedimiento detallado utilizado para el análisis bacteriológico se puede encontrar en Rodríguez et al. (1996). En primer lugar se introduce la arcilla en un matraz estéril añadiendo posteriormente solución Ringer (para mantener la fuerza iónica constante), proporción 10:1 (agua:arcilla). La mezcla se somete a agitación orbital (150 rpm) durante 30 minutos. Se preparan sucesivas diluciones a partir de la muestra inicial ( $1$ ,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ...  $10^{-8}$ ). De cada una de las diluciones obtenidas se siembra por triplicado en medios de cultivo específicos (líquidos y sólidos) para los diferentes grupos de bacterias estimados. La estimación del número de bacterias se realiza mediante el método del número más probable (MPN).

El análisis ha consistido únicamente en estimar el número de bacterias de los siguientes grupos: aerobias heterótrofas, anaerobias heterótrofas (obligadas y facultativas), microaerófilas ( $[\text{O}_2]$ : < 0,2% -12%), bacterias sulfato reductoras ( $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$ , en condiciones anaerobias), bacterias autótrofas oxidantes del azufre ( $\text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ , en condiciones aerobias, p.e. *Thiobacilli*), bacterias autótrofas oxidantes del sulfuro ( $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ , en condiciones aerobias).

### **3. ENSAYOS EN CELDAS**

Los ensayos en celdas tienen como objetivo simular las condiciones de flujo térmico e hidráulico a las que serán sometidos los bloques de arcilla constituyentes de la barrera de ingeniería. Para ello, bloques de arcilla S-2 compactados a una densidad seca similar a la del almacenamiento, son sometidos simultáneamente a calentamiento e hidratación, o a uno solo de estos procesos, en celdas herméticas de diferentes dimensiones y características. Al final de los ensayos se comprueban los efectos producidos en la arcilla a nivel químico, físico-químico e hidráulico. Básicamente se dispone de dos tipos de celdas: celdas “pequeñas” y celdas “grandes”. Entre las primeras están la denominada celda de alteración y la celda de teflón. Se dispone de dos celdas “grandes”, de idénticas dimensiones y características, que se han denominado “celdas termohidráulicas”.

#### **3.1. ENSAYOS EN CELDAS PEQUEÑAS**

Las celdas "pequeñas" se han diseñado con unas dimensiones que permitan la observación de procesos en tiempos relativamente rápidos, al ser pequeño el volumen de arcilla involucrado. Su utilidad fundamental, por tanto, ha sido la identificación de procesos.

##### **3.1.1. Descripción de las celdas y ensayos realizados**

Se han utilizado dos tipos de celda, la celda de alteración y la celda de teflón. Ambas son herméticas y pueden calentarse por su parte inferior colocándolas sobre una placa calefactora e hidratarse por su parte superior. La temperatura de la placa calefactora se fija en 125°C, y la presión de inyección del agua de hidratación se ha fijado en 1,1 MPa. La distribución uniforme de agua por toda la superficie se consigue mediante una placa porosa del diámetro del bloque de arcilla. Se ha utilizado agua destilada. Ambas celdas se han diseñado con el fin de obtener una distribución de temperaturas en el interior de la arcilla paralela a los frentes de hidratación y calentamiento.

###### **3.1.1.1. Celda de alteración**

La celda de alteración (CA) se describe en Villar (1995). Entre la carcasa de acero y la arcilla existe una camisa de teflón de 5 mm de espesor para evitar la transmisión lateral de calor a través del acero. La simulación realizada con ANSYS, un código de elementos finitos, considerando conductividades térmicas de 0,8 W/mK para la arcilla, 0,3 W/mK para el teflón, 3,6 W/mK para la piedra porosa y 15 W/mK para el acero, muestra el paralelismo de las isotermas y una temperatura en la superficie inferior del bloque de arcilla próxima a 100°C, lo que supone un gradiente térmico en el interior de la arcilla de unos 7 °C/cm. El bloque de arcilla utilizado en la celda de alteración se obtiene por compactación uniaxial de la arcilla con su humedad natural (10-13%) hasta densidad seca de 1,65 g/cm<sup>3</sup>. La compactación se realiza en cinco tongadas para asegurar una densidad más homogénea a lo largo del bloque. El bloque resultante tiene una longitud de 7,8 cm y un diámetro de 3,8 cm. Al ser las dimensiones de la celda de alteración menores que las de la celda de teflón, la saturación de la arcilla se consigue en menos tiempo, por lo que los procesos se producen más rápidamente y es posible realizar un

número mayor de ensayos. Los ensayos han consistido en calentamiento e hidratación simultáneos (H+C), sólo hidratación (H) o sólo calentamiento (C).

En el bloque extraído de la celda de alteración se realizan 5 secciones horizontales, que se corresponden aproximadamente con las cinco tongadas en que se fabrica el bloque. En ellas se determinan los parámetros descritos en la sección “Determinaciones físico-químicas”.

En algunos ensayos se ha determinado además la presión de hinchamiento de las diferentes secciones. En las secciones resultantes se tallan probetas de altura 1,2 cm y diámetro 3,6 cm que se introducen en anillos edométricos. Estos anillos se colocan en edómetros convencionales para determinar la presión de hinchamiento: la muestra se satura con agua destilada y se contrarresta el aumento de volumen mediante la aplicación de cargas verticales (Procedimiento IMA/X8/BI-F21).

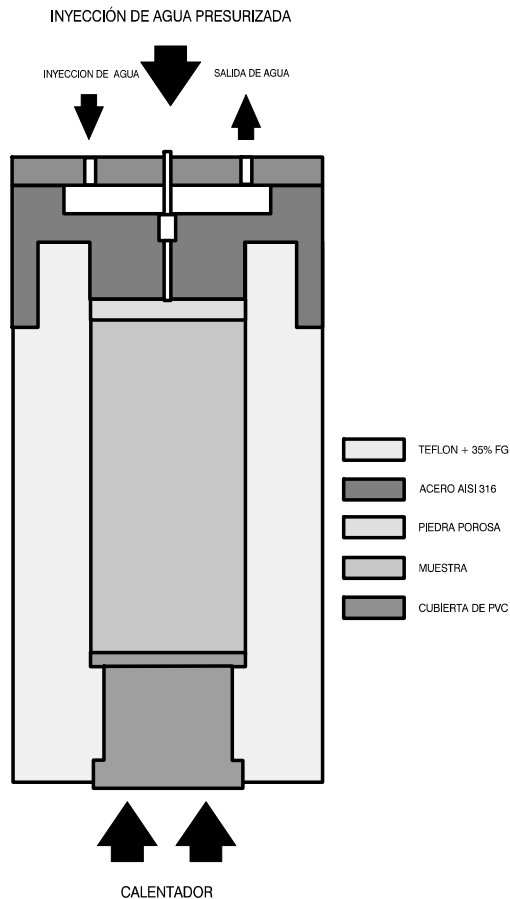
Los resultados de las experiencias CA1 a CA11 se pueden encontrar en Villar (1995). La duración y tipo de cada experiencia realizada posteriormente se muestra en la Tabla IV.

**Tabla IV: Ensayos realizados en la celda de alteración (CA) no publicados**

Ref.	Duración (días)	Proceso	w final %	$\rho_s$ final g/cm <sup>3</sup>	S <sub>r</sub> final %
CA14	16	H	24-14	1,58-1,61	90-52
CA15	7	H	20-10	1,68-1,66	84-42
CA16	32	H	19-11	1,71-1,63	84-44
CA17	7	H+C			
CA18	7	H+C	21-11	1,66-1,69	88-48
CA19	41	H+C	17	1,56-1,79	
CA20	105	H+C	20-16	1,69-1,76	86-78

### 3.1.1.2. Celda de teflón

La representación esquemática de la celda de teflón (CTF) se muestra en la Figura 1.



**Figura 1: Representación esquemática de la celda de teflón**

En esta celda se consigue un mejor paralelismo de las isothermas, ya que el cuerpo de la celda está fabricado con una mezcla de teflón y fibra de vidrio, material de conductividad térmica muy baja y resistencia suficiente para soportar la presión de hinchamiento de la arcilla. Además, en la parte superior existe una cámara por la que circula agua a temperatura regulada (30°C), garantizándose así un gradiente térmico constante entre la parte superior y la inferior de la celda de aproximadamente 9 °C/cm. En el interior de la celda se introducen 4 bloques de altura 2,5 cm y diámetro 5,0 cm, fabricados con arcilla compactada uniaxialmente con su humedad natural hasta densidad seca de 1,65 g/cm<sup>3</sup>. Los ensayos han consistido en calentamiento e hidratación simultáneos (H+C), sólo calentamiento (C) o sólo hidratación (H), con el fin de discernir entre la influencia producida por cada uno de los gradientes. La duración y tipo de cada experiencia se muestra en la Tabla V.

**Tabla V: Ensayos realizados en la celda de teflón (CTF)**

Ref.	Duración (días)	Proceso	w final %	$\rho_s$ final g/cm <sup>3</sup>	$S_r$ final %
CTF1	14	C	16-2	1,48-1,60	51-9
CTF2	17	C	17-5	1,52-1,68	56-21
CTF3	34	H	34-15	1,36-1,43	91-50
CTF4	70	H	28-20	1,53-1,60	94-76

Ref.	Duración (días)	Proceso	w final %	$\rho_s$ final g/cm <sup>3</sup>	S <sub>r</sub> final %
CTF5	61	H+C	28-10	1,49-1,63	91-40
CTF6	40	H+C	28-7	1,47-1,63	88-29
CTF7	92	H+C	28-12	1,52-1,63	80-47
CTF8	48	H+C	30-6	1,47-1,68	94-26
CTF9	54	H+C	30-7	1,44-?	90-?

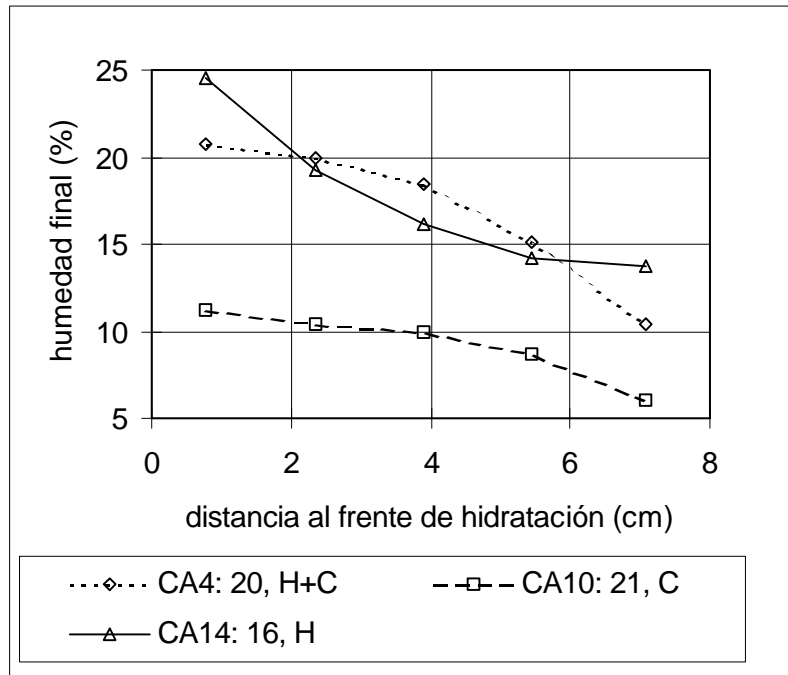
Las cuatro probetas contenidas en la celda de teflón se separan después del ensayo utilizando un cuchillo si están selladas, lo que suele suceder después de la hidratación. En cada una de ellas se determinan los parámetros especificados en la sección “Determinaciones físico-químicas”. En algunos ensayos, se ha determinado la permeabilidad de las cuatro secciones de altura 2,5 cm correspondientes a cada una de las pastillas que se introducen en la celda (Procedimiento IMA/X8/BI-F14). Estas probetas se pueden introducir después por separado en un anillo de acero inoxidable que forma parte de la celda para medida de la conductividad hidráulica. La muestra queda confinada por su parte superior e inferior entre piedras porosas a través de las cuales se inyecta agua para saturar la arcilla. Una vez saturada se aumenta la presión en la parte inferior y se mide el flujo de agua a la salida con un aparato de cambio de volumen automático. Los gradientes hidráulicos aplicados varían entre 1600 y 10400. La conductividad hidráulica saturada se calcula aplicando la ley de Darcy (Villar & Rivas, 1994).

### 3.1.2. Resultados

En los Anexos I y II se muestran las tablas de resultados de cada uno de los ensayos CA y CTF.

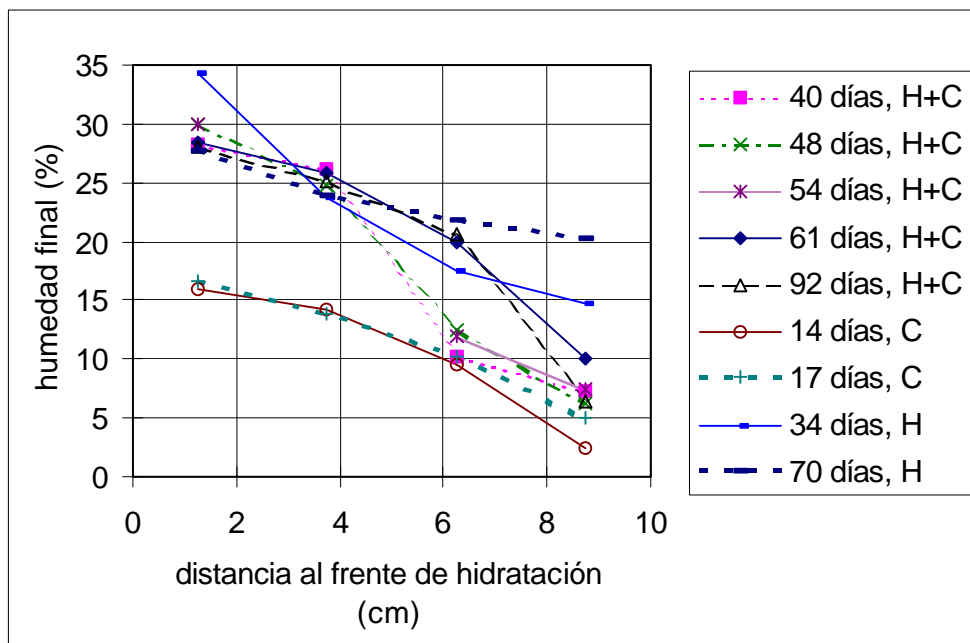
#### 3.1.2.1. **Distribución de humedad y densidad**

La distribución final de humedad y densidad está relacionada con la posición respecto a los frentes de hidratación y calentamiento: antes de alcanzarse la saturación total, las zonas cercanas al frente de hidratación tienen una humedad mayor y una densidad menor debido al hinchamiento. En las experiencias con hidratación y calentamiento simultáneos de duración mayor a 40 días de la celda de alteración (CA) se alcanza una distribución final de humedades homogénea y próxima al 100% de saturación. En las experiencias más cortas, la distribución final de humedades sigue influenciada por el gradiente térmico (Villar 1995). En la Figura 2 se puede observar la influencia del tipo de proceso implicado (hidratación y/o calentamiento) en la distribución final de humedades: para una misma duración de ensayo, en la experiencia sólo C se produce cierta desecación en las proximidades del calentador, mientras que en las otras experiencias se establece un gradiente de humedad que, en el caso de la experiencia H, se produce por advección, y en la experiencia H+C se produce por advección y convección actuando por frentes opuestos.



**Figura 2: Distribución final de humedades en ensayos en la celda de alteración**

En la celda de teflón (CTF) el proceso de hidratación es más lento, puesto que el volumen de arcilla es mayor, y después de 92 días de hidratación+calentamiento (CTF5) ó 70 días de hidratación (CTF4), no se ha alcanzado la saturación (Figura 3), e incluso se ha producido desecación por debajo del 8% de humedad en las experiencias de menos de 60 días de duración. Se puede observar cómo en los ensayos en los que sólo se ha calentado (CTF1 y CTF2), se ha producido una desecación importante en zonas próximas al calentador, disminuyendo la humedad hasta valores por debajo del 5 % y migrando este agua hacia las zonas más alejadas en un tiempo relativamente corto (14 días).

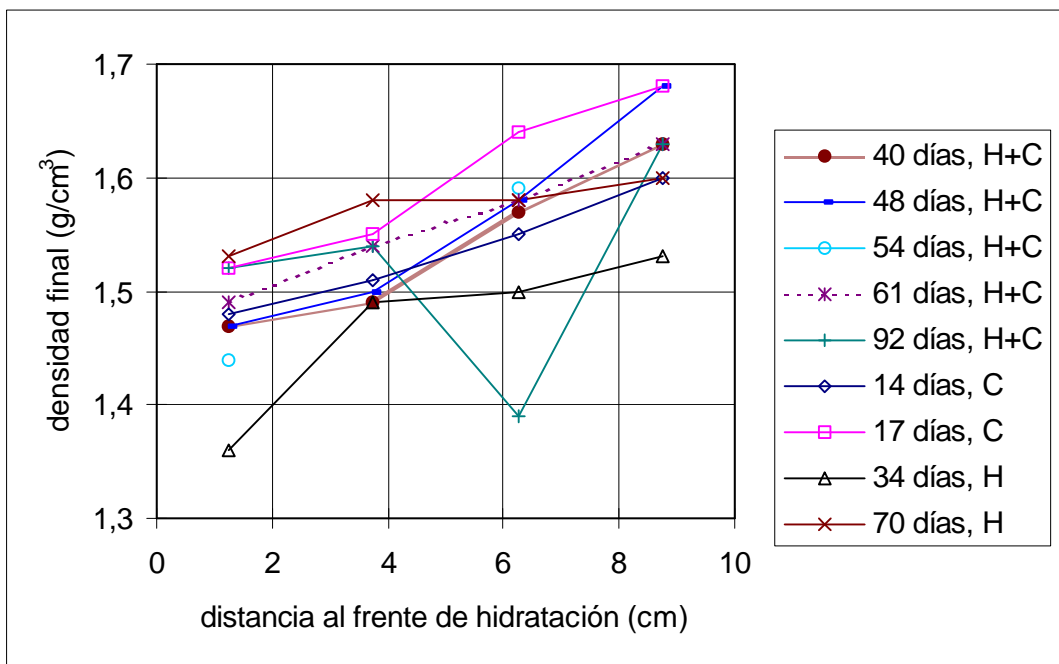


**Figura 3: Distribución de humedades al final de los ensayos en celda de teflón**

La Figura 4 muestra el aspecto de la probeta de arcilla después de extraerla de la celda de teflón una vez finalizado el ensayo de calentamiento e hidratación CTF5. Se puede observar cómo las 3 pastillas más próximas a la hidratación (derecha) se han sellado y sólo se reconocen las divisiones previas entre ellas por una variación de coloración. Sin embargo, la pastilla más próxima al calentador (izquierda), que ha sufrido desecación y presenta grietas de retracción, aparece separada de la pastilla contigua.

**Figura 4: Aspecto del bloque de arcilla una vez finalizado el ensayo H+C CTF5**

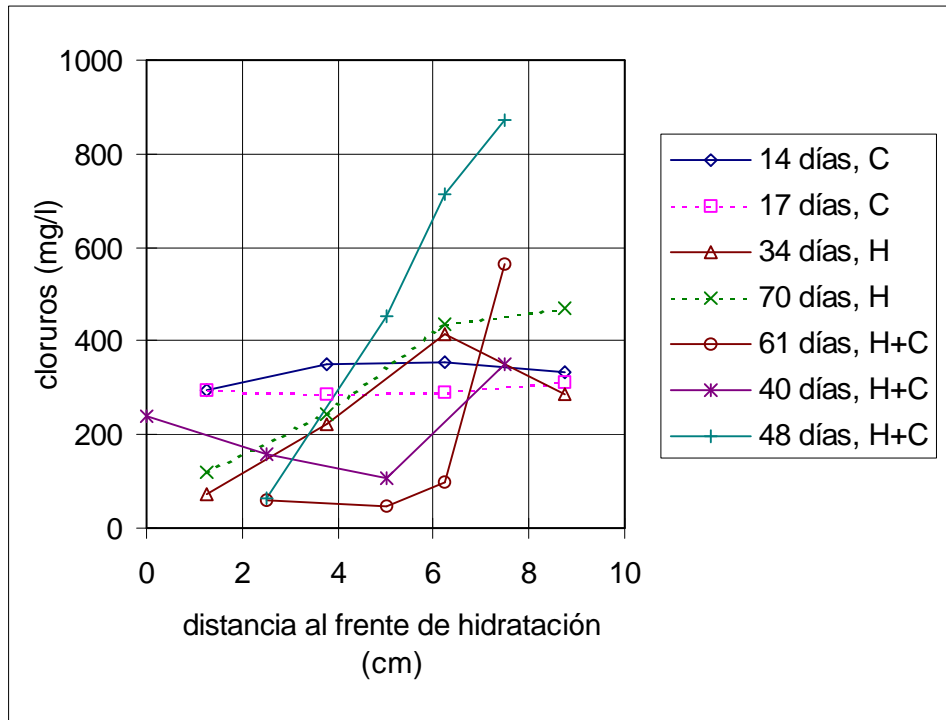
La distribución de densidades dentro de la probeta está relacionada con la de humedad: las zonas con mayor humedad disminuyen su densidad debido al hinchamiento y la zonas más alejadas del frente de hidratación sufren un aumento de densidad, bien debido a la compresión ejercida por las zonas próximas que están siendo saturadas, o bien debido a la “retracción” ocasionada por la pérdida de humedad en zonas próximas al calentador. Es decir, el gradiente de densidades se establece tanto por efecto de la hidratación como del calentamiento, por lo que se puede observar también en experiencias sólo C o sólo H (Figura 5).



**Figura 5: Distribución final de densidad seca en los ensayos en celda de teflón**

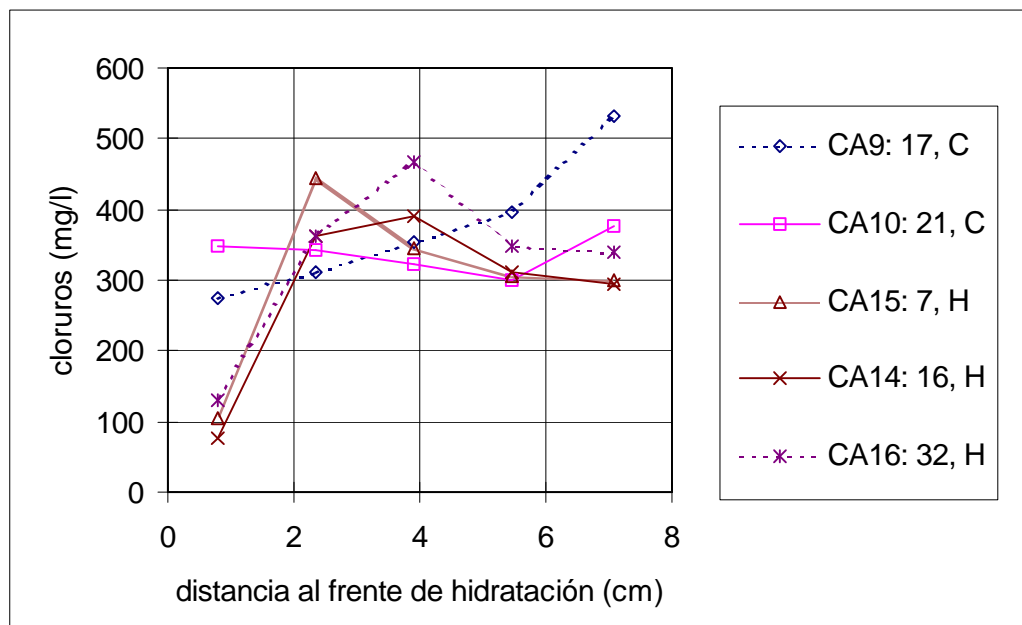
### 3.1.2.2. Movimiento de sales

En todos los ensayos se ha alcanzado un aumento significativo de la conductividad eléctrica en el extracto acuoso 1:4 obtenido de las muestras situadas hacia la zona más caliente. La concentración de cloruros y sulfatos se ha determinado en el extracto 1:4 utilizado para medir la conductividad eléctrica. La Figura 6 muestra las concentraciones finales de cloruros en el extracto acuoso de muestras a diferentes niveles de la probeta en ensayos en la celda de teflón de diferente duración y tipo.



**Figura 6: Distribución final de cloruros en el extracto acuoso 1:4 en los ensayos en celda de teflón**

En los ensayos sólo H se produce una movilización de sales por advección que es rápida en el caso de los cloruros (CTF3 y CTF4), alcanzándose a los 34 días el máximo de concentración a 6 cm del frente de hidratación, y más lenta en el caso de los sulfatos, que después de 70 días se concentran a sólo 4 cm del frente de hidratación. En los ensayos H+C el movimiento de sales es más intenso y se produce una concentración significativa de cloruros cerca del calentador, porque se combinan los efectos de advección y convección. Al no haberse producido saturación completa en ninguna de las experiencias en la celda de teflón, no es posible observar claramente la difusión salina por efecto del gradiente de concentración, como sucede en las experiencias largas en la celda de alteración (Villar 1995). En las experiencias en celdas de teflón no se ha observado movilización de sales por efecto exclusivo de la temperatura en tiempos cortos (CTF1 y CTF2), pero sí en los ensayos en la celda de alteración, como se comprueba en la Figura 7, donde se observa una concentración mayor de cloruros cerca del calentador en experiencias sólo C de duración próxima a los 20 días (CA9 y CA10).



**Figura 7: Distribución final de cloruros en el extracto 1:4 de algunos ensayos en celda de alteración**

No se ha observado una variación significativa del contenido en sílice libre en función de la posición dentro de la probeta o del tiempo del ensayo.

### 3.1.2.3. Complejo de cambio

No se han observado variaciones importantes del complejo de cambio de la arcilla una vez sometida a calentamiento e hidratación. Sólo en algunos ensayos se aprecia una disminución del contenido en  $\text{Na}^+$  del complejo de cambio al aproximarnos al calentador (CA20, CA7), acompañada en ocasiones de una disminución de la capacidad de intercambio catiónico (CCC), que se observa incluso en experiencias sólo con calentamiento (CTF2). En algunas experiencias se ha observado también un aumento del  $\text{Mg}^{2+}$  en el complejo de cambio hacia las zonas más calientes.

### 3.1.2.4. Superficie específica y distribución del tamaño de poros

La superficie específica externa disminuye hacia el extremo caliente de las probetas. Esta observación se confirma en todas las experiencias, incluso en las más cortas. En las experiencias en las que la muestra sólo se ha calentado se observa una disminución general de la superficie específica en toda la arcilla. Por lo tanto, el valor de la superficie específica parece estar relacionado con el contenido de humedad, siendo mayor al aumentar ésta.

En cuanto a los datos obtenidos por porosimetría de mercurio, se ha observado que en los ensayos realizados en la celda de teflón de tipo H+C y H, hacia las posiciones más alejadas del frente de hidratación, el porcentaje de poros pequeños es menor, con lo que se produce un aumento en la uniformidad de los tamaños de poros y un incremento del porcentaje total de poros intruidos por mercurio. Todas estas observaciones son coherentes entre sí, ya que es precisamente a los poros más pequeños (los inferiores a  $30 \text{ \AA}$ ) a los que no puede acceder el

mercurio. Como resultado, la diferencia entre el índice de huecos determinado experimentalmente y el determinado a partir de los datos de porosimetría es menos importante.

### 3.1.2.5. Conductividad hidráulica

En los ensayos realizados en la celda de teflón CTF5 a CTF8 se ha medido la conductividad hidráulica en cuatro niveles diferentes, los correspondientes a cada una de las pastillas introducidas en la celda. Estas pastillas suelen aparecer selladas al final del ensayo, debido al proceso de hidratación, por lo que es necesario separarlas con cuchillo antes de introducir las en la celda de permeabilidad (Figura 4). Los valores de permeabilidad registrados están relacionados con la densidad seca de la arcilla, por lo que la conductividad hidráulica disminuye hacia el extremo caliente, donde la densidad seca es mayor. Los valores obtenidos se han comparado con los valores de conductividad hidráulica en función de la densidad seca para S-2 obtenidos a partir del ajuste realizado con datos experimentales previos de muestras compactadas no sometidas a calentamiento o hidratación (cf. “Bentonita: origen propiedades y fabricación de bloques” 1997):

$$\log K = -2,97 \rho_s - 8,29 \quad (r^2 = 0,80)$$

donde K es la permeabilidad en m/s y  $\rho_s$  la densidad seca en  $\text{g/cm}^3$ .

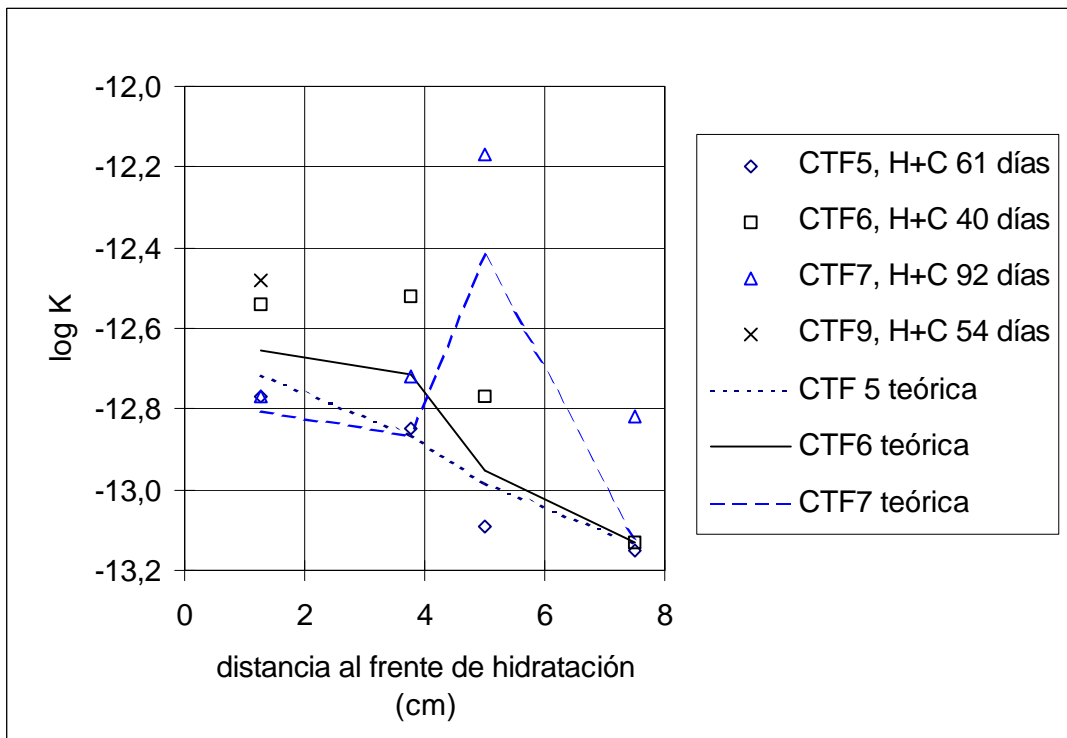
Los datos obtenidos se recogen en la Tabla VI.

**Tabla VI: Valores de permeabilidad obtenidos en las muestras sometidas a calentamiento e hidratación previos en la celda de teflón**

		NIVEL (distancia al frente de hidratación)			
		1 (0-2,5 cm)	2 (2,5-5,0 cm)	3 (5,0-7,5 cm)	4 (7,5-10,0 cm)
CTF5 H+C 61 días	Densidad seca $\text{g/cm}^3$	1,49	1,54	1,58	1,63
	K medida m/s ( $\times 10^{-13}$ )	1,7	1,4	0,8	0,7
	K calculada m/s ( $\times 10^{-13}$ )	1,9	1,4	1,0	0,7
	desviación %	0,4	-0,1	0,8	0,1
CTF6 H+C 40 días	Densidad seca $\text{g/cm}^3$	1,47	1,49	1,57	1,63
	K medida m/s ( $\times 10^{-13}$ )	2,9	3,0	1,7	0,7
	K calculada m/s ( $\times 10^{-13}$ )	2,2	1,9	1,1	0,7
	desviación %	-0,9	-1,5	-1,4	0,0
CTF7 H+C 92 días	Densidad seca $\text{g/cm}^3$	1,52	1,54	1,39	1,63
	K medida m/s ( $\times 10^{-13}$ )	1,7	1,9	6,8	1,5
	K calculada m/s ( $\times 10^{-13}$ )	1,6	1,4	3,8	0,7

		NIVEL (distancia al frente de hidratación)			
		1 (0-2,5 cm)	2 (2,5-5,0 cm)	3 (5,0-7,5 cm)	4 (7,5-10,0 cm)
	desviación %	-0,3	-1,1	-2,0	-2,4
CTF9	Densidad seca g/cm <sup>3</sup>	1,44			
H+C	K medida m/s (x10 <sup>-13</sup> )	3,3			
54 días	K calculada m/s (x10 <sup>-13</sup> )	2,7			
	desviación %	-0,7			

Estos datos se han representado en la Figura 8 donde se observa cierto aumento de permeabilidad para las muestras resultantes de los ensayos de calentamiento e hidratación (CTF5 a CTF9) con respecto a los valores calculados según el ajuste obtenido con muestras no tratadas de la misma densidad seca. Los valores de permeabilidad registrados están relacionados con la densidad seca de la arcilla, por lo que la conductividad hidráulica disminuye hacia el extremo caliente, donde la densidad seca es mayor, debido a la pérdida de humedad y a la compresión ejercida por las zonas que están siendo hidratadas y que por lo tanto aumentan de volumen.



**Figura 8: Logaritmo de la permeabilidad (expresada en m/s) en función de la distancia al frente de hidratación en ensayos en la celda de teflón**

### 3.1.2.6. Presión de hinchamiento

En tres de las experiencias realizadas en la celda de alteración calentando e hidratando la arcilla se ha determinado, después de extraer el bloque y seccionarlo en 5 niveles paralelos a los frentes de hidratación y calentamiento, la presión de hinchamiento de cada uno de ellos. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla VII. Se ha establecido una comparación entre los valores de presión de hinchamiento medidos y los valores teóricos calculados a partir de la curva establecida para la arcilla S-2 no sometida a tratamiento previo (Villar & Rivas, 1994):

$$\ln P_s = 5,9 \rho_s - 7,9$$

donde  $P_s$  es la presión de hinchamiento en MPa y  $\rho_s$  la densidad seca en  $\text{g/cm}^3$ . Estos valores se recogen también en la Tabla VII, junto con el porcentaje de desviación de los valores medidos respecto a los calculados. Hay que tener en cuenta que el ajuste se realizó a partir de valores de presión de hinchamiento obtenidos en muestras compactadas directamente en el anillo edométrico con su humedad de estabilización en condiciones de laboratorio (11-13%), mientras que las muestras procedentes de ensayos en la celda de alteración han sido talladas previamente a su introducción en el anillo, y sus humedades iniciales son mayores que la humedad de estabilización de la arcilla. Es decir, los valores obtenidos en ambos casos pueden no ser estrictamente comparables, aunque la influencia de la humedad inicial y de la forma de montaje en el anillo del edómetro (por compactación directa o tallado previo) sobre la presión de hinchamiento no se ha comprobado.

**Tabla VII: Presión de hinchamiento de arcilla sometida a calentamiento e hidratación en la celda de alteración**

cm (1)	$\rho_d$ g/cm <sup>3</sup>	w (2) %	$S_r$ (2) %	$P_s$ calculada MPa	w (3) %	$S_r$ (3) %	$P_s$ calculada (4) MPa	desviación %
CA17. 7 Días. Hidratación + calentamiento								
0,78	1,65			6,0	27,8	113	6,3	4
2,34	1,55	20,3	71	3,2	28,8	101	3,5	8
3,90	1,67	17,8	74	6,4	26,9	113	7,0	9
5,46	1,65	15,0	61	4,7	27,4	111	6,3	25
7,08	1,67	12,7	53	4,2	28,0	117	7,0	40
media	1,64	16,5	65					
CA18. 7 Días. Hidratación + calentamiento								
0,78	1,67	21,3	89	6,0	27,4	115	7,0	15
2,34	1,62	17,9	69	3,8	29,5	115	5,2	28
3,90	1,70	14,0	61	4,8	24,8	109	8,4	43
5,46	1,66	12,0	49	3,8	25,6	105	6,6	43
7,08	1,70	11,1	49	4,8	27,6	121	8,4	43
media	1,67	15,3	64					
CA19. 41 Días. Hidratación + calentamiento								
0,78	1,57	13,1	47	2,5	32,7		3,9	36

cm (1)	$\rho_d$ g/cm <sup>3</sup>	w (2) %	S <sub>r</sub> (2) %	P <sub>s</sub> calculada MPa	w (3) %	S <sub>r</sub> (3) %	P <sub>s</sub> calculada (4) MPa	desviación %
2,34	1,61	14,5	55	3,5	28,4		4,9	29
3,90	1,73	16,1	74	7,7	27,6		10,0	23
5,46	1,74	20,7	96	5,2	43,5		10,7	51
7,08	1,79	15,3	77	6,1	39,0		14,3	57
media	1,69	15,9	70					

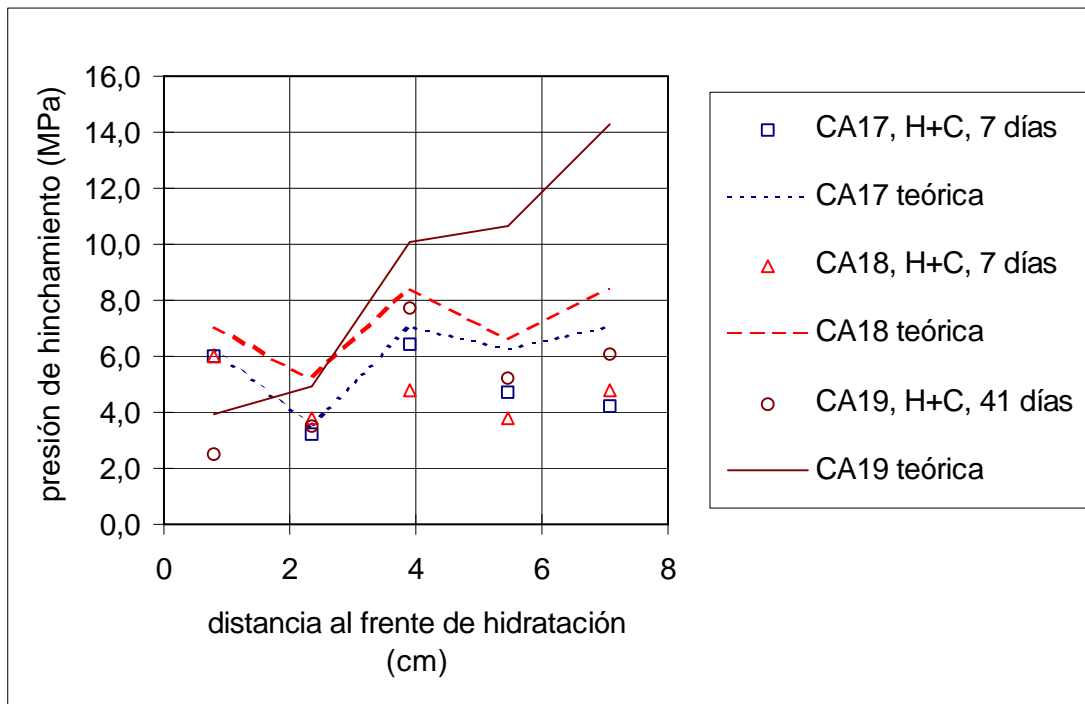
(1): distancia al frente de hidratación

(2): al final del ensayo en la celda de alteración, es decir, al inicio de la medida de presión de hinchamiento

(3): al final del ensayo de presión de hinchamiento

(4): presión de hinchamiento calculada según " $\ln P_s = 5.9\rho_s - 7.9$ "

La presión de hinchamiento está claramente relacionada con la densidad seca de la arcilla, por lo que aumenta hacia el calentador, donde la densidad seca es mayor. Todas las presiones de hinchamiento medidas después de los ensayos en celda de alteración, es decir, después de someter la muestra a calentamiento e hidratación, son menores que las presiones de hinchamiento teóricas para esa misma densidad. Esta disminución podría explicarse en parte por la forma de determinación del valor (a partir de muestra previamente tallada), y también por la mayor humedad inicial de las provenientes de ensayos en la celda de alteración. Este último aspecto contribuye sobre todo a explicar las diferencias observadas en las muestras más hidratadas. La diferencia del valor medido respecto al valor teórico aumenta al acercarnos a la zona del calentador, lo que hace suponer que el calentamiento es un factor decisivo para la pérdida de la capacidad de hinchamiento (Figura 9). Se observa también influencia del tiempo de tratamiento en la disminución de la presión de hinchamiento, ya que la diferencia entre el valor medido y el calculado es también mayor en las muestras sometidas durante más tiempo a calentamiento e hidratación (CA19).



**Figura 9: Presión de hinchamiento a diferentes niveles de muestras sometidas a calentamiento e hidratación en la celda de alteración**

### 3.2. ENSAYOS EN CELDA TERMOHIDRÁULICA

Estos ensayos pretenden estudiar el movimiento de agua y vapor en la arcilla, los procesos de cementación y transformaciones químico-mineralógicas, así como las posibles relaciones entre dichos procesos.

#### 3.2.1. Descripción de las celdas

La celda es de acero inoxidable con un diámetro interno de 15 cm, diámetro externo de 22,2 cm, altura 14,6 cm y espesor de pared de 3,5 cm.

En la parte inferior de la celda existen dos entradas de agua conectadas a una piedra porosa por donde se inyecta agua destilada a una presión de 1 MPa mediante una bomba automática de HPLC. El volumen total de agua introducido se mide mediante un equipo de cambio de volumen electrónico de precisión  $0,001 \text{ cm}^3$ .

En la parte superior de la celda se introduce un sistema de calefacción electrónicamente regulado por un controlador de temperatura PID. Dicho sistema está compuesto por una resistencia, un termopar de control de temperatura de calefacción tipo K (Chromel-Alumel) y un controlador de temperatura PID. Para mantener constante la temperatura de calentamiento a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , la potencia instantánea máxima en los calentadores se fija entre 40 y 70 W, dependiendo del tipo de calentador.

En el sistema de calefacción se han utilizado tres tipos de geometrías. La primera es un calentador puntual de 1,5 cm de longitud y 1 cm de diámetro. La segunda, produce un

calentamiento axial, tiene 10 cm de longitud y 2 cm de diámetro. La tercera es un calentador plano de 15 cm de diámetro y 1,59 cm de espesor.

Existen dos celdas fabricadas con las características que se acaban de exponer: la más antigua, llamada celda A, y una fabricada posteriormente, denominada celda B. Ambas se diferencian exclusivamente en el número de salidas para la inserción de termopares. La pared de la celda tipo A posee 9 orificios laterales a tres alturas diferentes donde se colocan 9 termopares. En la pared de la celda tipo B se han realizado 12 orificios laterales a cuatro alturas diferentes donde se colocan 12 termopares. En el Anexo III se puede encontrar la representación esquemática de los dos tipos de celda con los diferentes calentadores utilizados. Los termopares son de tipo T, y están situados a diferentes radios, orientados hacia el eje axial de la celda, y separados (en una misma sección horizontal) 120°. Las mediciones de temperatura en la masa de arcilla son registradas a diferentes tiempos mediante un sistema de adquisición de datos.

### **3.2.2. Procedimiento de los ensayos**

Bloques de arcilla compactada uniaxialmente a densidad seca de 1,65 g/cm<sup>3</sup> con diferentes humedades iniciales se han sometido a flujos de calor (100 °C) o a inyección de agua destilada o a ambos procesos a la vez. Dependiendo del ensayo, se ha utilizado la celda tipo A o tipo B con un calentador axial, plano o de 1,5 cm de longitud.

Una vez finalizado el ensayo, el bloque de arcilla se extrae de la celda y se secciona para obtener muestras representativas a distintas posiciones en las que se determinan las características físico-químicas del sólido sometido a los procesos térmico y/o de hidratación, descritas en la sección "Métodos analíticos y de medida":

- Distribución final de humedades
- Distribución final de densidades
- Distribución de tamaño de poros
- Conductividad eléctrica en el extracto acuoso 1:4
- Concentración de cloruros y sulfatos en el extracto acuoso 1:4
- Contenido de sílice libre
- Superficie específica
- Cationes intercambiables

En las experiencias CT17 y CT18, una mitad del bloque se utiliza para la determinación de las características físico-químicas del sólido, mientras que la otra mitad se utiliza para la extracción de aguas intersticiales de la arcilla. El criterio utilizado para la obtención de muestras representativas del agua intersticial ha sido la temperatura. Se ha cortado el bloque en secciones que hayan estado sometidas a la misma temperatura.

### **3.2.3. Ensayos realizados**

Se han realizado seis nuevos ensayos en la celda termohidráulica, denominados CT. Los ensayos CT9, 10 y 17 se realizaron en la celda denominada tipo A (con nueve termopares). Los ensayos CT11, 16 y 18 se realizaron en la celda tipo B (con doce termopares). Las

características iniciales de cada ensayo no publicado en Villar (1995) se describen en la Tabla VIII y Tabla IX y los resultados en el Anexo III.

**Tabla VIII: Características de los experimentos realizados en la celda termohidráulica**

Ex #	Material	Celda/ Calentador	Tiempo total (horas)	Tiempo de hidratación (horas)	Tiempo de calentamiento (horas)
9	S-2 < 2 mm	A / Axial	4062	4062	4062
10	S-2 < 2 mm	A/1.5 cm	6590	6589	0
11	S-2 < 2 mm	B / Axial	2310	0	2310
16	S-2 < 2 mm	B / Plano	868	0	868
17	S-2 < 5 mm	A / Axial	4562	4544	4562
18	S-2 < 2 mm	B / Plano	2619	2619	2619

**Tabla IX: Características físicas de la arcilla utilizada en los ensayos CT**

Ex #	$r_d$ inic. (g/cm <sup>3</sup> )	w inic. (%)	$S_r$ inic. (%)	Agua t. (cm <sup>3</sup> )	$r_d$ final (g/cm <sup>3</sup> )	w final (%)	$S_r$ final (%)
9	1,69	17,1	72	251	1,66	22,0	91
10	1,64	19,4	78	216	1,62	24,5	95
11	1,60	24,9	94	No	1,60	24,9	94
16	1,65	9,8	40	No	1,65	9,6	40
17	1,65	13,7	56	410	1,65	23,1	94
18	1,62	11,2	44	457	1,62	24,0	94

El agua tomada por la muestra se mide mediante un cambio de volumen automático. La densidad seca final ( $\rho_d$ ) se calcula de acuerdo con la distribución final de la densidad seca medida en las diferentes secciones del bloque (suponiendo constante el volumen de la celda).

### 3.2.3.1. Experiencia CT9

Un bloque de arcilla de densidad seca 1,69 g/cm<sup>3</sup> y humedad inicial 17,1% ( $S_r=72\%$ ) se calentó con el calentador axial en la celda A durante 4062 horas, mientras se hidrataba simultáneamente con agua destilada.

Finalmente se alcanzó una humedad del 22%, lo que supone un  $S_r$  de 94%, con un reparto espacial de humedad bastante uniforme, sólo afectado ligeramente por el gradiente térmico. La distribución final de sales solubles, determinadas en el extracto 1:10, sílice libre y superficie específica se puede encontrar en Villar (1995).

En el Anexo III se recogen los valores obtenidos del complejo de cambio y los datos de porosidad. Se observa una disminución de la capacidad de cambio hacia las zonas calientes, que va acompañada de una disminución del Na<sup>+</sup> y del K<sup>+</sup> intercambiables, y de un aumento del Mg<sup>2+</sup> en la zona media de la probeta.

### 3.2.3.2. Experiencia CT10

Un bloque de arcilla de densidad seca  $1,64 \text{ g/cm}^3$  y humedad inicial 19,4% ( $S_r=78\%$ ) se hidrató con agua destilada en la celda A durante 6590 horas, hasta alcanzar una humedad final de 24,5%, lo que supone un  $S_r$  del 95%. Aunque se observa un gradiente de humedad, que es mayor en la parte próxima a la superficie de hidratación, el grado de saturación alcanzado es uniforme en toda la probeta, ya que la densidad seca es mayor en la parte superior debido a la compresión ejercida por el resto de la arcilla al hinchar a medida que se hidrata.

Las sales solubles han sufrido un lavado que ha sido rápido en el caso de los cloruros, que han llegado a concentrarse en la parte superior, estableciéndose un gradiente entre 200 ppm cerca de la superficie de hidratación y 500 ppm en la parte superior de la probeta. Sin embargo los sulfatos se han lavado intensamente en la parte próxima a la hidratación, disminuyendo su concentración hasta 130 ppm, y se han concentrado a poca distancia (6 cm) llegando hasta 390 ppm y estableciéndose el mayor gradiente entre 2 y 4 cm.

Los valores de sílice libre medidos son mayores en los 5 cm inferiores de la probeta, en torno a 300 ppm, mientras que en la parte superior son inferiores a 200 ppm, lo que hace pensar en una solubilización por efecto de la hidratación.

### 3.2.3.3. Experiencia CT11

Un bloque fabricado con arcilla estabilizada en cámara húmeda hasta humedad 24,9% y compactado hasta densidad seca  $1,60 \text{ g/cm}^3$  ( $S_r=94\%$ ) se calentó con el calentador axial en la celda B durante 2310 horas, sin someterlo a hidratación.

Las temperaturas alcanzadas durante el estacionario son algo mayores que las registradas en otras experiencias (CT8, CT9), y sobre todo son mayores que las de la experiencia CT7, en la que se calentó un bloque de arcilla con humedad menor. Estas observaciones son coherentes con el incremento de conductividad térmica debido al aumento de humedad.

La distribución de humedades es aproximadamente homogénea en toda la probeta, produciéndose sólo un ligero descenso de humedad en la zona más próxima al calentador, a diferencia de lo que se observaba en la experiencia CT7, en la que se produjo una clara redistribución de humedad debido al calentamiento. Esta diferencia se explica porque, al estar saturada la arcilla desde el inicio del calentamiento, el agua no tiene prácticamente espacio físico al que moverse.

Sí se produce sin embargo un transporte de sales, tanto cloruros como sulfatos, en las proximidades del calentador, que se concentran siguiendo la geometría de las isoterms. Esto hace pensar en mecanismos de convección, es decir evaporación de agua hacia zonas más frías donde se condensa y disuelve las sales que son transportadas de nuevo hacia el calentador. Hay que destacar que este proceso tiene un alcance espacial limitado, y que no afecta a la totalidad de la probeta. La observación al microscopio electrónico de la pared del calentador ha revelado la existencia de yeso precipitado.

El complejo de cambio sufre ligeras variaciones espaciales. La distribución del  $\text{Na}^+$  y el  $\text{K}^+$  intercambiables está influida por el gradiente térmico, produciéndose una disminución de estos dos cationes hacia las zonas calientes. El  $\text{Na}^+$ , que presenta un valor medio de 19

meq/100g en el conjunto de la probeta, sufre una disminución de 21 a 14 meq/100g. Las muestras próximas al calentador adquieren elementos provenientes del latón en su complejo de cambio, como son Pb, Zn, Al y a veces Cu, lo que es un indicio de corrosión incipiente.

#### **3.2.3.4. Experiencia CT16**

Un bloque fabricado con arcilla de humedad 9,8% y compactado hasta densidad seca  $1,65 \text{ g/cm}^3$  ( $S_r=40\%$ ) se calentó con el calentador plano en la celda B durante 868 horas, sin someterlo a hidratación.

El calentador plano da lugar a isothermas paralelas a las superficies inferior y superior de la probeta. Al final del ensayo se observa una redistribución de humedad siguiendo el contorno de las isothermas, llegando a valores del 12% en la parte inferior más fría y del 5% cerca del calentador.

#### **3.2.3.5. Experiencia CT17**

Un bloque de arcilla molida a tamaño inferior a 5 mm de densidad seca  $1,65 \text{ g/cm}^3$  y humedad inicial 13,7% ( $S_r=56\%$ ) se calentó con el calentador axial en la celda A durante 4542 horas, mientras se hidrataba simultáneamente con agua destilada. Se obtiene una humedad final del 23,1%, que supone un  $S_r$  final de 94%.

El gradiente de temperaturas establecido sigue aproximadamente la geometría del calentador y las temperaturas registradas aumentan a medida que progresa la hidratación, siendo comparables al final del ensayo, cuando el  $S_r$  está próximo al 94%, a las temperaturas registradas en la experiencia CT11 (calentamiento de una arcilla con  $S_r=94\%$ ). Esto demuestra la influencia de la humedad de la arcilla en la conductividad térmica.

Aunque la distribución final de humedades y densidades muestra cierta influencia del gradiente térmico, parece estar más condicionada en este caso por la posición del frente de hidratación, y es aproximadamente paralela a éste, como sucedía en la experiencia CT9.

De nuevo se observa el lavado de sales solubles en las cercanías del frente de hidratación y su concentración en las zonas más calientes y alejadas. La influencia en la concentración de sulfatos del gradiente térmico parece ser mayor que en la de cloruros, que se distribuyen siguiendo más el perfil de humedades, lo que podría indicar una mayor contribución en su transporte del proceso convectivo. Este mismo patrón de distribución de sales solubles se encontró en la experiencia CT9, de similares características.

La distribución espacial de algunos cationes del complejo de cambio está condicionada por el gradiente térmico: El  $\text{Na}^+$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  intercambiables siguen una pauta de distribución conforme a las isothermas, pero mientras que el  $\text{Na}^+$  disminuye hacia las zonas calientes, el  $\text{Mg}^{2+}$  aumenta.

Se observa una disminución de la superficie específica hacia las zonas calientes siguiendo aproximadamente el contorno de las isothermas.

Al extraer el bloque de arcilla se observó la existencia, en las zonas más próximas a la superficie de hidratación, de zonas de coloración verde, indicadoras de la presencia de

microorganismos. Se tomó muestra de esta zona, así como de las proximidades del calentador y de una zona intermedia entre el calentador y la zona de hidratación, que han sido estudiadas desde el punto de vista microbiológico. Puesto que la experiencia no ha sido realizada en las condiciones de esterilidad (especialmente la extracción de la muestra) requeridas para determinar el efecto de la temperatura y el distinto grado de hidratación sobre los microorganismos presentes en la arcilla (tanto naturales como introducidos en el tratamiento de la muestra), antes de ser analizadas las muestras fueron flameadas con el objeto de eliminar la contaminación externa. De esta manera los resultados obtenidos sólo estarán influidos por los microorganismos que se hayan introducido en la pieza de arcilla, y dada la baja hidratación y la densidad de la muestra no debieran ser muy importantes. En cualquier caso, los resultados sólo son presuntivos, no pudiéndose valorar el efecto de la contaminación producida.

Las estimaciones de los distintos grupos de bacterias se recogen en la siguiente Tabla. También se incluyen los valores medios obtenidos en los cuatro análisis realizados sobre muestras de arcilla 70-IMA-3-4-0 (proveniente del mismo yacimiento que la muestra S-2) no sometidas al proceso de calentamiento e hidratación. Los resultados vienen expresados como número de bacterias por gramo de arcilla analizado.

**Tabla X: Análisis bacteriológico realizado sobre muestras del ensayo CT17**

Tipo de bacteria	No tratada	Extremo de hidratación	Zona Intermedia	Extremo de calentamiento
Aerobias	22 300 (4)	43 000 (7 500-225 000)	≥ 1 100	37 (6,4 - 193)
Anaerobias	1 500 (3)	7,5 (0,9 - 37,4)	108 (19 - 566)	14 (1,6 - 58)
Microaerófilas	0 - 268 000 (3)	-	-	-
<i>Thiobacilli</i>	4 700 (4)	+	+	-
Sulfato-reductoras	74 (2)	7,5 (0,9 - 37,4)	20,3 (3,3 - 99)	-

El número entre paréntesis de la segunda columna, arcilla no tratada, indica el número de muestras utilizado para calcular la media. En las otras tres columnas los números entre paréntesis corresponden a los límites inferior y superior con un 95 % de confianza. El signo + indica la presencia de ese tipo de bacteria. El signo - indica la ausencia de bacterias de ese tipo.

En la muestra superficial recogida cerca del frente de hidratación no se aprecia variación en el número de bacterias aerobias, sí en cambio en las anaerobias y sulfato-reductoras (srb), presentándose ambos grupos en baja concentración. Se ha detectado la presencia de *Thiobacilli*, oxidante de azufre a sulfatos, pero no se han podido cuantificar. No se ha detectado la presencia de microaerófilas.

En la muestra intermedia el número de aerobias no se ha podido estimar correctamente por errores de procedimiento, al sobrepasar ampliamente el número esperado. El número de anaerobias y sulfato-reductoras es del mismo orden que en las muestras no tratadas, siendo superior a los encontrados en la muestra superficial. Se ha detectado la presencia de *Thiobacilli*, oxidante de azufre a sulfatos, pero no se han podido cuantificar. No se ha

detectado la presencia de microaerófilas. No se aprecia un efecto importante de la temperatura en esta muestra.

En la muestra cercana al calentador hay una concentración microbiana muy inferior a la encontrada en las muestras no tratadas, no detectándose microaerófilas, srb ni *Thiobacilli*. Es en esta muestra donde claramente se pone en evidencia el efecto negativo del aumento de temperatura y disminución del agua disponible por los microorganismos sobre la viabilidad microbiana.

### 3.2.3.6. Experiencia CT18

Un bloque de arcilla de densidad seca  $1,62 \text{ g/cm}^3$  y humedad inicial 11,2% ( $S_r=44\%$ ) se calentó con el calentador plano en la celda B durante 2619 horas, mientras se hidrataba simultáneamente con agua destilada. Al final del ensayo se obtuvo una humedad final del 24,0%, que supone un  $S_r$  final de 94%.

La distribución de temperaturas en el estacionario muestra el establecimiento de un gradiente aproximadamente paralelo a la superficie del calentador y al frente de hidratación, ligeramente distorsionado en los bordes por la alta conductividad térmica del acero. Las temperaturas de la arcilla han variado entre 60 y 90 °C aproximadamente, lo que supone un gradiente de 2,3 °C/cm. Las temperaturas alcanzadas son mayores que las de la experiencia CT11, en la que la humedad inicial de la muestra era menor y no se produjo hidratación.

La distribución final de humedad es paralela a los gradientes térmico e hidráulico y varía entre un 25% cerca de la superficie de hidratación y un 15% en las proximidades del calentador. La distribución de densidades secas finales responde al mismo patrón, ya que está básicamente condicionada por el hinchamiento producido por la hidratación de la arcilla.

El  $\text{Cl}^-$  soluble se ha lavado intensamente en la parte inferior de la arcilla y se ha transportado por advección hasta la parte superior del bloque de arcilla, donde se concentra hasta valores próximos a los 4 000 ppm en el extracto acuoso 1:4. Este mismo proceso se ha producido también con el  $\text{SO}_4^{2-}$ , aunque el transporte de los iones lavados ha quedado limitado hasta la parte media de la probeta, donde se produce la mayor concentración, próxima a los 600 ppm en el extracto acuoso 1:4. En la Tabla XI se muestran los cloruros y sulfatos en cada sección de la celda por unidad de masa de arcilla, y se observa como los cloruros aumentan hacia el calentador (Sección 1) y los sulfatos quedan concentrados en la sección media.

**Tabla XI: Distribución de cloruros y sulfatos por unidad de masa de arcilla en el ensayo CT18**

	Cloruros mmol	Sulfatos mmol
Sección 5	0,012	0,004
Sección 4	0,012	0,016
Sección 3	0,021	0,020
Sección 2	0,169	0,017
Sección 1	0,319	0,014
Total	0,533	0,071

La Figura 10 muestra la corrosión sufrida por uno de los termopares de acero inoxidable situado en la parte superior de la probeta, lo que da una idea de la agresividad del frente salino que atraviesa la arcilla.

**Figura 10: Aspecto del termopar L3 al final de la experiencia CT18**

El estudio al microscopio electrónico de las zonas próximas al calentador muestra la existencia de numerosos agregados cristalinos de CuCl subidiomorfos, asociados a aumentos importantes de la proporción de Mg. Así mismo, en el borde externo de la probeta, que presentaba un aspecto oxidado después de la extracción, se han detectado numerosos óxidos

de Fe y Cr. Todo ello indica un importante potencial agresivo de la arcilla tanto hacia el acero de la celda como al latón del calentador.

Siguiendo los contornos de las isotermas y de la distribución de humedad se ha observado una variación en los elementos que constituyen el complejo de cambio. El  $\text{Ca}^{2+}$ , y especialmente el  $\text{Mg}^{2+}$ , aumentan hacia las zonas calientes, mientras que el  $\text{Na}^+$  disminuye. Los valores del  $\text{Mg}^{2+}$  intercambiable están entre 23 meq/100g en la zona inferior y 39 meq/100g en la superior, mientras que el  $\text{Na}^+$  disminuye desde 24 hasta 11 meq/100g al acercarnos al calentador. Se ha encontrado Cu, Mo y Zn en el complejo de cambio de la arcilla próxima al calentador.

El valor de la superficie específica también está controlado por la posición respecto a los frentes térmico e hidráulico, disminuyendo paralelamente a ellos desde la superficie de hidratación, donde se registran valores de  $38 \text{ m}^2/\text{g}$ , hasta el calentador, donde los valores bajan hasta  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## **4. ENSAYOS DE EXTRACCIÓN DE AGUAS INTERSTICIALES**

### **4.1. INTRODUCCIÓN**

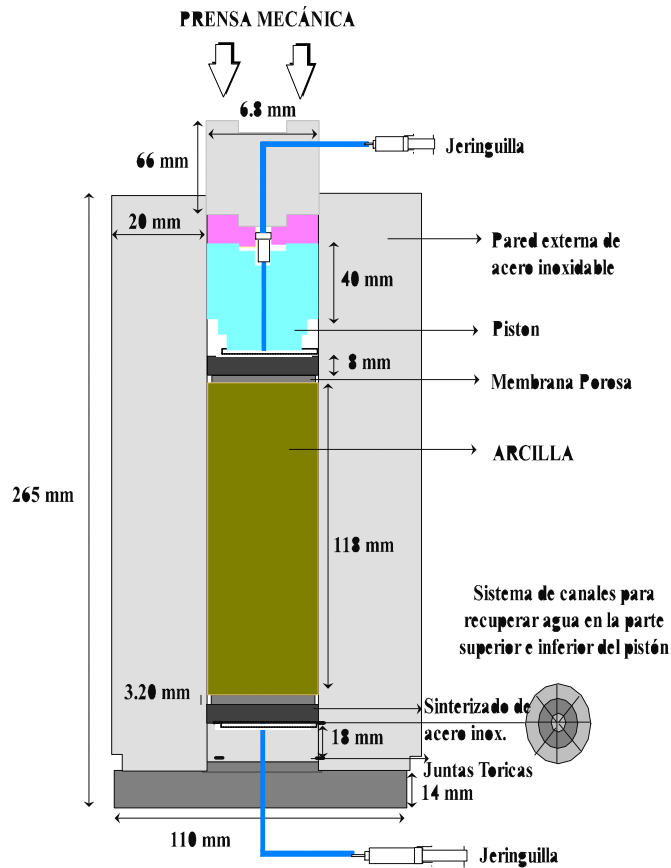
Cuando se valora la seguridad de un almacenamiento de residuos radiactivos, el conocimiento de la química de las aguas que pueden estar en contacto con la matriz del residuo es de gran importancia, ya que la composición de estas aguas gobierna la solubilidad de los radionucleidos, afecta su sorción sobre la superficie de los minerales e influye el grado de corrosión de la matriz vitrificada de los residuos. Por lo tanto, la química acuosa del campo cercano de un almacenamiento debe ser determinada de forma precisa. Es de especial importancia entender las interacciones entre el agua subterránea entrante y la bentonita.

El conocimiento de la composición de las aguas intersticiales en arcillas compactadas sometidas a frentes de hidratación y calentamiento es de vital importancia para entender el movimiento del agua a través de la arcilla, la distribución de solutos, las posibles interacciones agua/bentonita, las propiedades de cambio iónico y las reacciones de intercambio de los minerales presentes.

Por ello, se ha comenzado una línea de investigación que consiste en extraer y analizar el agua intersticial de arcillas previamente sometidas a hidratación y calentamiento en los ensayos en celda termohidráulica mostrados en la sección anterior. El método aplicado para obtener las aguas intersticiales de estos materiales es la técnica de compactación a alta presión a un valor constante de 60 MPa y a temperatura ambiente. Este valor se toma como valor límite a partir del cual la compactación sobre bentonitas saturadas empieza a producir una progresiva dilución en el agua como consecuencia de la actuación de la arcilla como una membrana semipermeable, es decir, el material empieza a ceder agua de solvatación asociada a la superficie de las partículas o a la solvatación de los cationes intercambiables, reteniendo selectivamente los iones en solución (Peters et al. 1992).

### **4.2. MÉTODO DE EXTRACCIÓN**

Se ha construido un extractor de aguas intersticiales que permite la compactación de la muestra a 60 MPa. El diseño es similar al creado por Manheim (1974). Consiste en una cámara de compactación de acero inoxidable con todos los elementos sometidos a presión: cuerpo cilíndrico, pistones de extracción, filtros metálicos sinterizados de acero inoxidable de 0,5 y 10 micras y racores de conexión (Figura 11).



**Figura 11: Representación esquemática del dispositivo para extracción de agua intersticial**

El sistema de drenaje asociado a cada extremo, está constituido por un filtro de 0,5  $\mu\text{m}$  en contacto con la muestra seguido de otro de 10  $\mu\text{m}$ , entre los cuales se dispone un filtro Millipore (poliamida) de 0,45  $\mu\text{m}$ . La conexión exterior se realiza mediante un racor en acero inoxidable y tubo de poliamida. El líquido recogido por ambos tubos se conecta a una jeringuilla de polietileno, evitando la alteración de la alcalinidad de la muestra producida por la presión parcial del  $\text{CO}_2$  atmosférico. La recogida de la muestra se realiza a temperatura ambiente (25  $^{\circ}\text{C}$ ).

La compactación de la muestra se realiza mediante una prensa mecánica, midiéndose la fuerza total ejercida mediante una célula de carga y manteniendo ésta constante para obtener una presión de 60 MPa.

Cuando ya no se recoge más agua y no se produce tampoco disipación de presiones, se da por finalizado el ensayo, se tapa la jeringuilla con parafilm y se almacena la muestra recogida en nevera a 4  $^{\circ}\text{C}$  para evitar posibles alteraciones hasta su análisis.

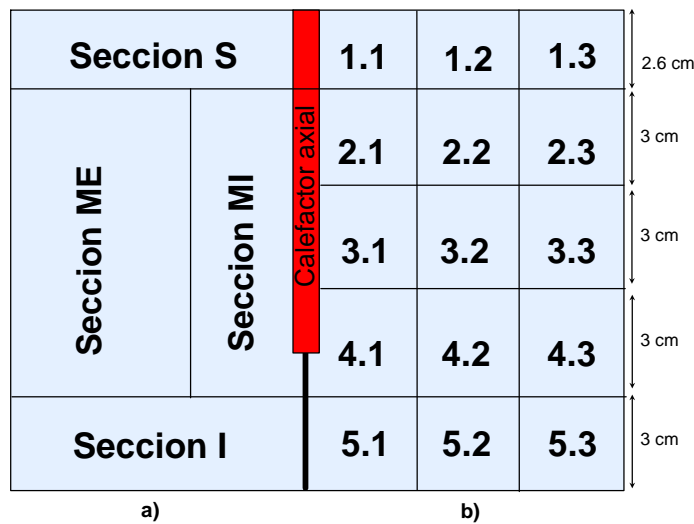
Más detalles sobre el procedimiento de montaje y extracción se pueden encontrar en Villar et al. (1995).

### 4.3. ENSAYOS REALIZADOS

Se ha realizado la extracción del agua intersticial de bentonitas compactadas, las cuales han sido previamente sometidas a hidratación y temperatura en la celda termohidráulica durante un periodo largo de tiempo, según se describe en la sección anterior.

Una vez finalizados los ensayos CT17 y CT18 la probeta de arcilla resultante de cada ensayo se dividió en dos partes, una de las cuales se ha dedicado al estudio del sólido que está recogido en la sección “Ensayos en celda termohidráulica” y la otra a la extracción de aguas intersticiales. Esta mitad fue a su vez seccionada atendiendo al criterio de separar zonas sometidas a temperaturas similares durante el calentamiento. Cada una de las secciones obtenidas fue sometida a extracción de aguas intersticiales que posteriormente fueron analizadas.

La mitad de la probeta del ensayo CT17, una vez extraída, se ha dividido a su vez en 4 secciones para extracción de agua intersticial según se muestra en la Figura 12.



**Figura 12: Muestreo para el análisis de a)aguas intersticiales y b)fase sólida en la experiencia CT17**

La probeta del ensayo CT18 se seccionó en 5 partes paralelas a los frentes de calentamiento e hidratación (Figura 13):



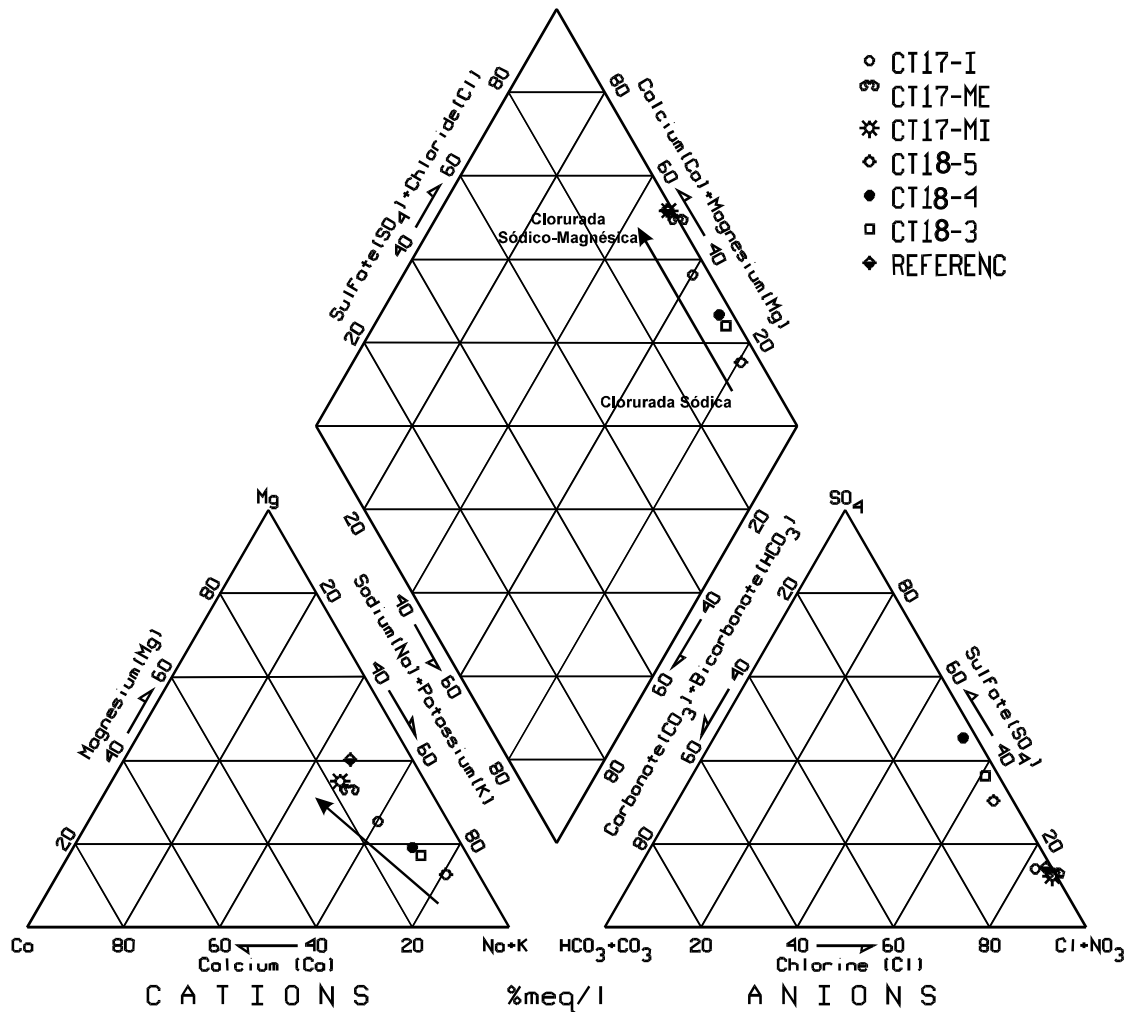
**Tabla XII: Ensayo CT17. Análisis químico del agua intersticial (mmol/l) de las diferentes secciones**

Sección	Referencia	Sec. I	Sec. ME	Sec. MI
Ca <sup>2+</sup>	14,35	11,85	26,20	29,94
K <sup>+</sup>	0,28	0,92	----	----
Na <sup>+</sup>	105,48	97,87	154,41	162,03
Mg <sup>2+</sup>	45,25	20,77	46,28	59,65
Cl <sup>-</sup>	185,33	129,76	262,34	273,62
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15,51	11,03	16,14	19,26
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,79	5,56	3,02	2,84
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,08	---	---	0,85
<b>E. Neutral.</b>	+1,06 %	+2,07 %	+0,29 %	+3,86 %
<b>Fuerza iónica</b>	0,3 M	0,2 M	0,39 M	0,44 M
<b>pH</b>	7,2 ± 02	7,2 ± 02	7,36 ± 02	7,8 ± 02
<b>Cond (mS/cm)</b>	18 000	14 445	24 000	26 200
<b>TDS (mg/l)</b>	12 455	9 294	16 800	18 243
<b>V. extraído (ml)</b>	25	24	17	15,5
<b>relación s:l</b>	4:1	3,6:1	4,1:1	4,2:1
<b>Humedad (%)</b>	25	27,9	24,3	23,7
<b>T (°C)</b>	25	51	56	74

**Tabla XIII: Ensayo CT18. Análisis químico del agua intersticial (mmol/l) de las diferentes secciones**

Secciones	Referencia	S5	S4	S3
Ca <sup>2+</sup>	14,35	2,12	5,86	6,99
K <sup>+</sup>	0,28	0,66	0,72	2,40
Na <sup>+</sup>	105,48	50,02	78,29	104,39
Mg <sup>2+</sup>	45,25	3,95	10,70	12,55
Cl <sup>-</sup>	185,33	45,89	55,57	93,37
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15,51	10,57	24,36	27,69
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,79	2,87	3,03	4,21
SiO <sub>2</sub>	0,2	---	---	---
<b>E. Neutral.</b>	1,3%	- 5,33 %	2,19 %	- 2,8 %
<b>Fuerza iónica</b>	0,3 M	0,08 M	0,15 M	0,2 M
<b>pH</b>	7,2	7,67	8,2	7,8
<b>Cond (mS/cm)</b>	18 000	6 080	9 080	12 750
<b>TDS (mg/l)</b>	12 455	4 197	6 839	9 313
<b>V. extraído (ml)</b>	25	21	18	14
<b>relación s:l</b>	4:1	4.1:1	4.3:1	4.7:1
<b>Humedad (%)</b>	25	24.7	23.3	21.3
<b>T (°C)</b>	25	65	68	72

Las aguas intersticiales extraídas según el diagrama de Piper de la Figura 14, son de tipo clorurado-sódico con tendencia a evolucionar en el tiempo a clorurada-sódico-magnésica, igual que el agua de referencia.



**Figura 14: Diagrama de Piper de las aguas intersticiales obtenidas por compactación de arcillas sometidas previamente a calentamiento e hidratación en la celda termohidráulica**

La conductividad eléctrica de las aguas intersticiales refleja que son aguas con un alto contenido salino. La fuerza iónica de estas aguas en el ensayo CT18 varía de 0,08 M para la situada más cerca al frente de hidratación, a 0,2 M, siempre por debajo de la fuerza iónica del agua de referencia (0,3 M). Sin embargo, la fuerza iónica de las aguas en el ensayo CT17 varían de 0,2 M para la situada más cerca del frente de hidratación, a 0,44 M, sobrepasando la fuerza iónica del agua de referencia.

En el ensayo CT18, las aguas intersticiales son mucho más diluidas que el agua de referencia, aumentado la concentración salina progresivamente hacia las zonas más cercanas al calentador. El hecho de no ser posible la extracción de agua en las secciones 1 y 2 no ha permitido la obtención de aguas más salinas en el extremo calentado. En el ensayo CT-18, todos los análisis presentan un factor de  $Ca/(Ca+SO_4^{2-})$ , expresado en meq/l, menor de 0,5, lo cual implica que el calcio disminuye, o bien, debido a la precipitación de calcita, o porque se producen reacciones de intercambio catiónico. Además, el contenido en  $HCO_3^-$  varía, aumentado hacia la zona superior (sección 3). En dicha sección 3, aumenta la temperatura, la salinidad, la concentración de calcio y bicarbonato con respecto a la sección 5. Todos estos factores, junto con los índices de saturación, que aumentan en estas secciones y se encuentran por encima de 0,4, indican que es muy probable que la calcita esté precipitando, tanto en la sección 3 como en la sección 4. Los factores,  $Cl/\text{suma aniones}$  y  $HCO_3^-/\text{suma de aniones}$ , se

encuentran por encima de 0,8, y además, estas aguas tienen un alto valor de conductividad eléctrica. Esto nos indica que estas aguas proceden de la disolución de sales solubles como halita y yeso. El factor,  $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$  es superior a 0,5, en todas las secciones (secciones 5, 4 y 3). Esto indica que el exceso de iones  $\text{Na}^+$  proviene no sólo de la disolución de halita, sino que se están produciendo reacciones de intercambio cationico. Iones  $\text{Ca}^{2+}$  ó  $\text{Mg}^{2+}$  reemplazan al  $\text{Na}^+$  en las posiciones de cambio de la arcilla, liberándose iones sodio a la solución.

Las aguas del ensayo CT17 son mucho más concentradas que la de referencia (secciones media externa (SME) y media interna (SMI)), salvo la sección inferior más cercana al frente de hidratación. Aquí, los iones calcio, sodio, magnesio, cloruros y sulfatos están más diluidos con respecto a la de referencia, mientras que los iones potasio y bicarbonato aumentan.

En estos ensayos se observa cómo, a medida que avanza el frente de hidratación, las sales presentes en la arcilla se disuelven y van lixiviándose desde la zona hidratada hacia las zonas más calientes por un proceso de advección, y cómo en las zonas más cercanas al calentador las sales se van concentrando con el tiempo. Dependiendo de la duración del ensayo la concentración de sales se va haciendo progresivamente superior a la del agua de referencia. Así, la diferencia de duración de los ensayos CT17 (6,2 meses) y CT18 (3,5 meses), influye decisivamente en la evolución de las aguas. En la experiencia CT17, se observa que las secciones MI y ME son parecidas, por lo que es de presuponer que a tiempos más largos aparecen procesos de difusión desde las zonas más concentradas (MI) hacia las zonas de alrededor, que tienden a homogeneizar el medio.

Por otra parte, en el ensayo CT-18, se ha realizado una valoración de la composición del agua intersticial de la sección 4 como una posible mezcla de las aguas de la sección 5 y de la sección 3, mediante el programa WATEVAL (Hounslow & Goff 1994). Por la sección 5 penetra el agua de hidratación y en la sección 3 puede existir el agua que haya migrado de las zonas cercanas al calentador. El resultado se puede apreciar en la Tabla XIV.

**Tabla XIV: Cálculo de la composición mezcla mediante WATEVAL. Ensayo CT-18**

meq/l	Fuente 1 CT18-Sección 3	Fuente 2 CT18-Sección 5	Mezcla CT18-Sección 4	Calculada
$\text{Na}^+$	104,39	50,02	78,29	78,41
$\text{K}^+$	2,40	0,66	0,72	1,57
$\text{Ca}^{2+}$	13,97	4,24	11,73	9,32
$\text{Mg}^{2+}$	25,09	7,90	21,39	16,87
$\text{Cl}^-$	93,36	45,89	55,57	70,68
$\text{SO}_4^{2-}$	55,38	21,13	48,72	39,02
$\text{HCO}_3^-$	4,21	2,87	3,03	3,57
TDS	298,81	132,72	219,44	

El coeficiente de correlación es  $r^2=0,945$ . Esto indica que el agua de la sección 4 puede ser un agua mezcla entre la sección 3 y 5. La composición mezcla calculada refleja con respecto al agua de la sección 4 que los cloruros son menores y los sulfatos mayores. Esto puede explicarse debido a que los cloruros migran hacia las zonas superiores (cercanas al calentador) y los sulfatos son mayores en la zona intermedia.

Es de destacar que en el ensayo CT18, el agua intersticial de la sección 4 es de tipo cloruro-sulfatado-sódico y en la sección 3 el contenido de sulfatos es elevado. Dichas secciones corresponden a una posición espacial intermedia entre los frentes de hidratación y calentamiento. Esto permite apreciar cómo la cinética de migración de los sulfatos hacia las zonas más calientes es más lenta que la de los cloruros. Esto también se manifiesta en el ensayo CT17, en el que el aumento del contenido de cloruros desde la sección inferior a la sección media interna es mucho mayor que el de sulfatos. Esta menor movilidad de los sulfatos con respecto a los cloruros puede deberse a procesos de retención en las superficies de las arcillas mediante repulsión electrostática, debido a la mayor relación carga iónica/radio de los sulfatos, ya que los procesos de intercambio aniónico sobre las superficies cargadas positivamente Al/O son despreciables en el rango de pH de estas aguas (7-8) (Wanner et al., 1994).

Sin embargo, el movimiento de los iones sulfato hacia las zonas más calientes, observado tanto en las aguas como en los extractos acuosos, puede ser debido a la formación de pares iónicos neutros ( $Mg^{2+}/SO_4^{2-}$  y  $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$ ) que pueden moverse más fácilmente entre las superficies cargadas de la arcilla (Cuevas et al. in press). Esto está de acuerdo con los cálculos obtenidos con el código EQ3NR, que muestran un alto contenido de especies acuosas  $MgSO_4^0$  (aq) y  $CaSO_4^0$  (aq). Esto también está en concordancia con el aumento de iones magnesio y calcio tanto en las aguas intersticiales, como en los cationes intercambiables.

El pH de las aguas intersticiales es mayor que el pH del agua de referencia, y parece estar controlado por el sistema  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ .

#### **4.4.2. Cálculos de especiación**

Los cálculos de especiación de las aguas intersticiales se han realizado mediante el código EQ3NR (Wolery, 1992). Los resultados de estos cálculos aparecen en el apéndice IV. Estos se realizaron a 25 °C y a las temperaturas a las que han estado sometidas cada una de las secciones en los ensayos de calentamiento e hidratación (desde 56 a 74 °C).

En ellos, se ha supuesto que estas aguas están en equilibrio con la montmorillonita cálcica y con la calcedonia, debido a que no se dispone de los datos analíticos de aluminio (se encuentra por debajo del límite de detección ICP) y sílice (no existía cantidad de muestra suficiente para su determinación). Dicha suposición es válida si consideramos que el agua intersticial contenida en los poros debe mantenerse en equilibrio o cerca del equilibrio con las fases minerales que forman el sólido que las contiene. No obstante, para ver si esta aproximación no varía significativamente el agua intersticial obtenida, se calculó el pH de cada solución, mediante el código, y se comparó con el dato medido en las aguas. Para ello, y para que no se produjera un error en la computación del valor del pH, se fijó el contenido de cloruros de tal forma que el balance de carga se ajustase a cero (esto es un artificio matemático para que el código no genere resultados erróneos). Como se observa en la **Tabla IV. 10**, el pH medido y calculado no varía significativamente, salvo en la sección 4 del ensayo CT18. Por otra parte, también se ha calculado la especiación de las aguas de cada sección sin utilizar dicha aproximación, obteniendo que los resultados son prácticamente idénticos. La mayor diferencia que se observa es, que al utilizar las aguas en equilibrio con la montmorillonita y con la calcedonia, en el resultado del cálculo de los índices de saturación aparecen los minerales asociados con el aluminio y la sílice (illita, saponita, montmorillonita), presentando índices de saturación en equilibrio o mayor que cero.

De los cálculos se desprende que a 25°C (**Tabla IV. 11**), todas las soluciones están sobresaturadas con respecto a calcita, magnesita y dolomita; y subsaturadas con respecto a yeso y halita. A mayores temperaturas (De 51°C a 74°C), no se producen cambios significativos en los índices de saturación (**Tabla IV. 12**). Las soluciones siguen estando sobresaturadas con respecto a calcita, magnesita y dolomita; y subsaturadas con respecto a yeso y halita. Así, la cantidad de sales presentes en cada sección se deben a los movimientos de advección y difusión de sales presentes en la arcilla que se disuelven y no a la disolución de ningún otro mineral presente en la arcilla. Sin embargo, es de esperar que en experiencias a tiempos más largos, a medida que se van concentrando dichas sales en las zonas más calientes, pueda producirse la precipitación de yeso.

Por otro lado, se observa en los cálculos de especiación que en estas soluciones salinas concentradas en iones cloruro, se forma el par iónico  $MgCl^+$  que puede ser incorporado en las posiciones de cambio de la arcilla (Sposito, 1983). Esto produce que el valor de CCC (Tabla IV. 5 y Tabla IV. 8), calculado aquí como la suma de los meq/100 g de todos los cationes de cambio, pueda incrementarse debido a que cada par iónico  $MgCl^+$  adsorbido se evalúa como dos equivalentes de carga ( $Mg^{2+}$ ) en lugar de uno. En el ensayo CT17, cuyo agua intersticial es más concentrada, existe un contenido en este par iónico del 4,5%, y en el ensayo CT18 del 1,2% a 25 °C. Esto implica que pueda existir mayor cantidad del par iónico  $MgCl^+$  ocupando las posiciones de cambio del  $Mg^{2+}$ , por lo que el contenido en el complejo de cambio sea mayor que el real. Además, la constante de formación para este complejo se incrementa con la temperatura (log K es -0,135, -0,055 y 0,182 a 25°C, 60°C y 100 °C, respectivamente), incrementándose el contenido de este par iónico a mayor temperatura.

#### **4.4.3. Análisis del sólido después de extracción**

En la Tabla IV. 4 y Tabla IV. 7 se muestran los análisis químicos del sólido después de extracción para los ensayos CT17 y CT18, que muestran concentraciones de iones menores que las del mismo sólido antes de extracción.

Los valores medios del complejo de cambio son similares a los de antes de producirse la extracción. En ambos ensayos la proporción relativa de cationes intercambiables es prácticamente igual que antes de la extracción del agua intersticial, por lo que no parece existir ningún proceso significativo con respecto al complejo de cambio durante la extracción de agua por compactación a alta presión.

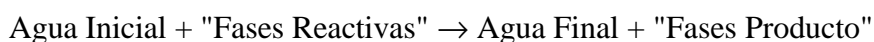
Es de destacar que el pH de los extractos acuosos del sólido después de extracción es más básico que el de las aguas intersticiales, alcanzándose en el primer caso hasta un pH de 8.6.

#### **4.4.4. Cálculos de balance de masas**

Los cálculos de balance de masa se han abordado desde dos puntos de vista diferentes. En el primero, se utiliza el código geoquímico NETPATH, con los resultados de los ensayos CT-17 y CT-18, para dilucidar los posibles procesos de disolución y precipitación definidos por la química de las aguas del sistema. En el segundo, se calcula la distribución de masa de cloruros y sulfatos en cada sección, antes y después de extraer el agua intersticial. Dicho balance sólo se ha realizado con los datos de ensayo CT-18.

#### 4.4.4.1. Cálculo de balance de masas mediante el programa NETPATH

Mediante el programa NETPATH (Plummer et al. 1991) se ha realizado un balance de masas entre las aguas intersticiales más diluidas de cada ensayo (secciones inferiores de los ensayos CT17 y CT18) y más concentradas (sección MI del CT17 y sección 3 del CT18). Los resultados del programa proponen los posibles procesos de disolución y precipitación definidos por la química de las aguas del sistema y a lo largo de la línea de flujo. Cada modelo es de la forma:



Los resultados de transferencia de masa expresados en mmol/kg H<sub>2</sub>O se recogen en la Tabla XV y Tabla XVI.

**Tabla XV: Transferencia de masa entre la sección inferior (SI) y la sección media interna (MI) en el ensayo CT17**

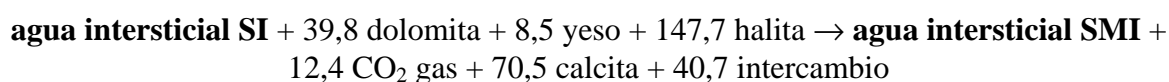
Elementos	Final mmoles/kg H <sub>2</sub> O	Inicial mmoles/kg H <sub>2</sub> O	Transferencia de masa mmoles/kg H <sub>2</sub> O
C	2,79	6,06	-3,26
S	19,61	11,14	8,48
Ca	30,49	11,96	18,53
Na	165,03	98,79	66,25
Cl	278,67	130,96	147,71
Mg	60,75	20,97	39,78

**Tabla XVI: Transferencia de masa entre la sección inferior (5) y la sección media (3) en el ensayo CT18**

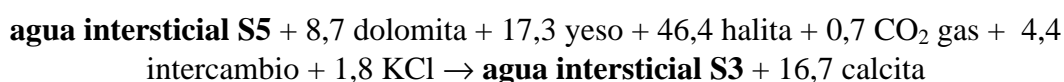
Elementos	Final mmoles/kg H <sub>2</sub> O	Inicial mmoles/kg H <sub>2</sub> O	Transferencia de masa mmoles/kg H <sub>2</sub> O
C	4,26	2,95	1,31
S	27,95	10,61	17,34
Ca	7,05	2,13	4,92
Na	105,38	50,23	55,14
Cl	94,24	46,08	48,16
Mg	12,66	3,96	8,70
K	2,43	0,67	1,76

Las ecuaciones de balance de masa para estos dos ensayos son:

- Ensayo CT17:

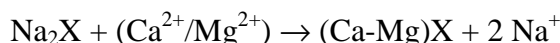


- Ensayo CT18:



Las reacciones de ambas experiencias muestran como la disolución de yeso y halita origina la precipitación de calcita. Los minerales que entran en juego en las reacciones concuerdan con los existentes en la arcilla, y los procesos concuerdan con los índices de saturación calculados mediante el código EQ3NR.

El término "intercambio" tiene en cuenta la reacción de intercambio iónico Ca-Mg/Na según la expresión:



En ambos procesos se ponen de manifiesto las reacciones de intercambio catiónico de la arcilla. En el ensayo CT17, se intercambia el Na por el Ca y Mg liberándose iones calcio-magnesio; y en el CT18, se produce el intercambio del Ca-Mg liberándose iones sodio.

#### 4.4.4.2. Balance de masa de cloruros y sulfatos por secciones para el ensayo CT-18

Para realizar un balance de masas de cloruro y sulfato en la arcilla antes y después de extraer el agua intersticial de cada una de las secciones, hay que referir las distintas concentraciones obtenidas a las mismas relaciones sólido:líquido.

En la Tabla XVII se resumen distintos parámetros del ensayo CT-18, antes y después de someter la arcilla a compactación para la extracción de agua intersticial, utilizados en el estudio de balance de masas.

**Tabla XVII: Resumen de los datos sobre el ensayo CT-18 utilizados en el balance de masas**

CT-18	$\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	w	$\phi$ porosidad	$V_T$ (cm <sup>3</sup> )	Peso T (g)	P seco (g)	P agua (g)	$V_w$ (cm <sup>3</sup> )	s:l	Agua tomada
<i>CELDA TERMOHIDRÁULICA TOTAL</i>										458 cm <sup>3</sup>
Inicial	1,62	0,112	0,42	2 299	4 141	3 724	417	413,82	8,9:1	
Final	1,62	0,235	0,42	2 299	4 599	3 724	875	873,62	4,3:1	
<i>CELDA TERMOHIDRÁULICA POR SECCIONES</i>										Agua total
Sección 1	1,58	0,12	0,43	178,48	315,84	282	33,84	33,91	7,7:1	773 cm <sup>3</sup>
Sección 2	1,66	0,167	0,40	530,14	1 026,96	880	146,96	148,44	5,99:1	
Sección 3	1,64	0,213	0,41	530,14	1 054,1	869	185,1	185,55	4,7:1	
Sección 4	1,62	0,233	0,42	530,14	1 059,15	859	200,15	201,45	4,3:1	
Sección 5	1,58	0,247	0,43	530,14	1 044,99	838	206,99	206,75	4:1	
Total	1,62	0,198	0,42	2 299	4 501,04	3728	773,04	776,1	4,8:1	
<i>EXTRACCIÓN DEL AGUA INTERSTICIAL</i>										Agua extraída
Sección 3										16,4 ml
Inicial		0,213			952	784,83	167,17		4,7:1	
Final	1,76	0,195	0,37	444,85	935,6	782,93	152,67	151,25	5,1:1	
Sección 4										
Inicial		0,234			750	607,78	142,22		4,3:1	

CT-18	$\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	w	$\phi$ porosidad	$V_T$ (cm <sup>3</sup> )	Peso T (g)	P seco (g)	P agua (g)	$V_w$ (cm <sup>3</sup> )	s:l	Agua tomada
Final	1,76	0,195	0,37	347,37	730,6	611,38	119,22	118,07	5,1:1	19,4 ml
<b>Sección 5</b>										
Inicial		0,247			898	720,13	177,87		4:1	
Final	1,73	0,208	0,38	412,95	863	714,40	148,6	148,66	4,8:1	35 ml

Como se puede apreciar en la Tabla, la cantidad de agua presente en cada sección medida en peso (P agua) y el volumen de agua de cada sección ( $V_w$ ) son iguales (considerando la densidad del agua igual a 1 g/cm<sup>3</sup>). Por lo tanto, es equivalente calcular la cantidad de agua por pesada, que por medio de la expresión  $V_w = V_T \cdot \theta$ , la cual utiliza el dato del contenido volumétrico para su cálculo ( $\theta = w \cdot \rho_d / \rho_w$ )

La masa de arcilla de cada sección se ha calculado multiplicando el volumen de la sección por la densidad seca de ésta. A su vez, los valores de la densidad seca de las diferentes secciones, están medidos por el método de desplazamiento con mercurio. Esto implica que el cálculo del peso seco de arcilla ( $\rho_d \cdot V$ ) y del peso de agua pueda tener un cierto error en su valor. Esto explicaría la diferencia encontrada entre el peso de agua total calculada por secciones y el peso total de agua de la probeta.

Los extractos acuosos se realizan disolviendo 2,5 g de arcilla seca en 10 ml de agua. Para la extracción del agua intersticial por compactación se tiene una masa de arcilla dada de la cual se obtiene un volumen determinado de agua intersticial, dependiendo de la humedad y de la masa de la muestra.

Teniendo en cuenta la masa total del bloque, la masa total de cada una de las secciones, la masa total de cada extracción, la masa total de cada extracto acuoso, el volumen de agua extraída y el volumen de agua en los extractos acuosos; podemos calcular la masa de Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de los extractos acuosos (antes y después de extracción) y los contenidos en el agua intersticial, de cada una de las secciones, referida a la masa total de cada sección. Para realizar el cálculo, hay que tener en cuenta que el análisis químico proporciona las concentraciones en mg/l. Se realiza una relación de proporcionalidad al volumen analizado (en el caso de los extractos: 10 ml; en el caso del agua intersticial el volumen extraído). Luego, se refiere la masa obtenida a la masa total de cada sección, realizando la relación de proporcionalidad entre el peso seco de arcilla analizado (en el caso de los extractos: 2,5 g; en el caso del agua intersticial: el peso seco utilizado para extracción) y la masa seca total de cada sección. Los resultados, expresados en mmol, aparecen en la Tabla XVIII y la Tabla XIX.

**Tabla XVIII: Balance de masas de cloruros entre la arcilla sometida y no sometida a extracción. Ensayo CT-18**

Cloruros (mmol)	Extracto T+H	Agua Intersticial	Extracto después de extracción
<b>Sección 5</b>	9,96	1,88	5,19
Total	9,96	7,07	
<b>Sección 4</b>	10,43	1,51	8,65
Total	10,43	10,16	
<b>Sección 3</b>	18,56	1,70	5,95

Total	18,56	7,65
-------	-------	------

**Tabla XIX: Balance de masas de sulfatos entre la arcilla sometida y no sometida a extracción. Ensayo CT-18**

Sulfatos (mmol)	Extracto T+H	Agua Intersticial	Extracto después de extracción
Sección 5	3,30	0,43	5,5
Total	3,30	5,93	
Sección 4	13,71	0,66	18,67
Total	13,71	19,33	
Sección 3	17,30	0,50	18,5
Total	17,30	19	

En estas tablas aparece la cantidad de cloruros y sulfatos contenidos en el agua intersticial que se ha extraído, así como la cantidad de cloruros y sulfatos en el extracto acuoso del sólido después de realizar la extracción. Como se puede apreciar en las tablas, los mmol de cloruro y sulfato en el agua intersticial son menores que en ambos extractos acuosos (antes y después de someter a extracción).

A la presión que se compacta la arcilla, no se obtiene todo el agua que existe en la masa de arcilla, por lo tanto, aún nos quedaría parte de cloruros y sulfatos contenidos en el agua intersticial. Si extrapolamos dicha cantidad obtenida mediante compactación al volumen total de agua,  $V_w$  (suponiendo que el agua intersticial total sea de la misma composición que la obtenida), contenida en cada sección, obtenemos la cantidad total de aniones en el agua intersticial (Tabla XX).

**Tabla XX: Contenido total de cloruros y sulfatos del agua intersticial en cada sección**

mmol	Sección 5	Sección 4	Sección 3
<b>Cloruros</b>	9,56	11,09	17,30
<b>Sulfatos</b>	2,20	4,87	5,16

Por lo tanto, la diferencia entre esta masa contenida en el agua intersticial y la de los extractos acuosos antes de extracción sería la cantidad de sales de la fase sólida no solubilizadas o retenidas en la fase sólida (Tabla XXI).

**Tabla XXI: Masa de sales de la fase sólida no solubilizadas en cada sección**

mmol	Sección 5	Sección 4	Sección 3
<b>Cloruros</b>	0,4	0	1,26
<b>Sulfatos</b>	1,1	8,84	12,14

Por otra parte, en la Tabla XVIII, Tabla XIX y Tabla XX se observa que las concentraciones de cloruro en los extractos acuosos y en el agua intersticial son equivalentes, salvo por una pequeña cantidad, que puede considerarse como sal no solubilizada contenida en la fase

sólida. En cambio, para los sulfatos, existe una mayor cantidad que no se obtiene en el agua intersticial y que se extrae de la fase sólida. Esto puede ser debido a procesos de retención (debido a la disminución del tamaño de poros al compactar) o a que los sulfatos están en unas concentraciones tales que no pueden solubilizarse, y por tanto, no están presentes en el agua intersticial. Sin embargo, al hacer un lavado en los extractos, con mayor contenido en agua, la cantidad de sulfatos que pueden solubilizarse es mayor.

Aunque los balances entre la arcilla antes de extracción (extracto acuoso total) y después de extracción (agua intersticial + extracto acuoso después de extracción) no son idénticos, la diferencia se mantiene en un margen de error aceptable, atribuible a heterogeneidades del material o a errores analíticos, de medida o de precisión.

## 5. DETERMINACIÓN DEL CALOR ESPECÍFICO

Se ha determinado el calor específico dependiente de la temperatura para la arcilla S-2 en las fracciones total y menor de 2  $\mu\text{m}$ .

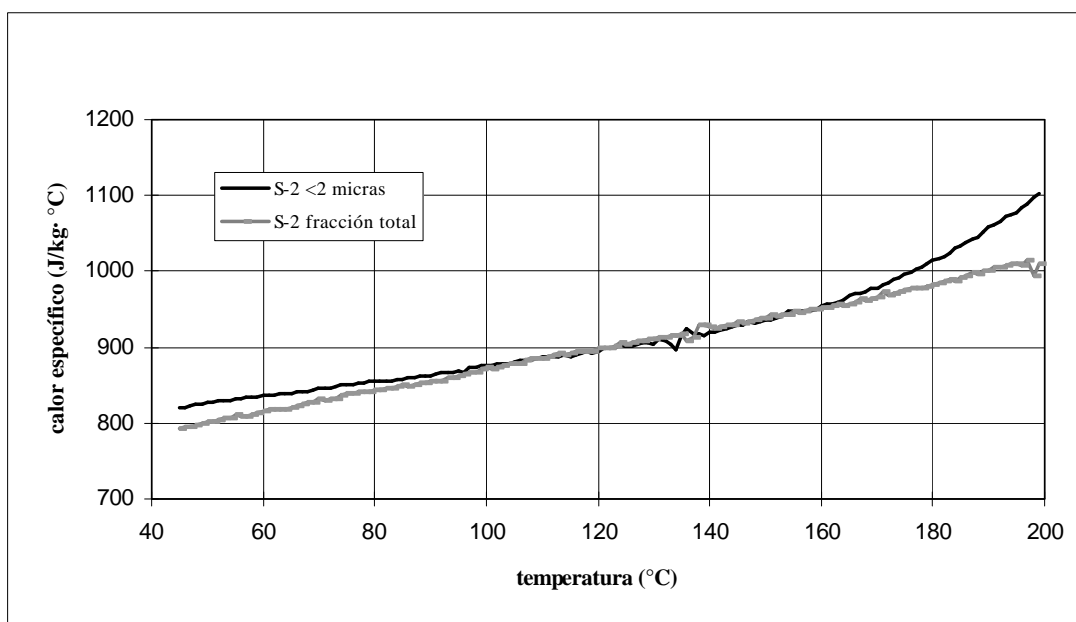
### 5.1. METODOLOGÍA

Para analizar los calores específicos se tomaron dos muestras de la arcilla S-2: una corresponde a la fracción total de arcilla y otra a la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  (obtenida según el Procedimiento 70-IMA-G-0-42 el cual se basa en la ley de Stokes).

Una vez preparadas, las muestras se analizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

### 5.2. CÁLCULO DE RESULTADOS

Una vez obtenidos los resultados en  $\text{cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$  se transformaron los datos a unidades SI,  $\text{J/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$ . En la Figura 15 se ha representado una curva del calor específico del sólido frente a la temperatura en un intervalo de temperatura entre 45 y 200  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 15: Calor específico de la arcilla S-2 en función de la temperatura**

Se obtuvo por el método de los mínimos cuadrados la recta:

$$c_s = a T + b$$

para obtener el calor específico de la arcilla en función de la temperatura. Las relaciones de tipo lineal para las dos fracciones de arcilla entre temperatura y el valor del calor específico del sólido, en un intervalo de temperatura entre 45 y 150  $^{\circ}\text{C}$ , se presentan en la Tabla XXII.

**Tabla XXII: Coeficientes de la relación  $c_s = aT + b$  (J/kg·°C) en las arcilla S-2 para un intervalo de temperatura entre 45 y 150°C**

ARCILLA	a	b	r
S-2 < 2µm	1,05	771,35	0,99
S-2 frac. total	1,38	732,52	1,00

Por otra parte, a partir de las relaciones:

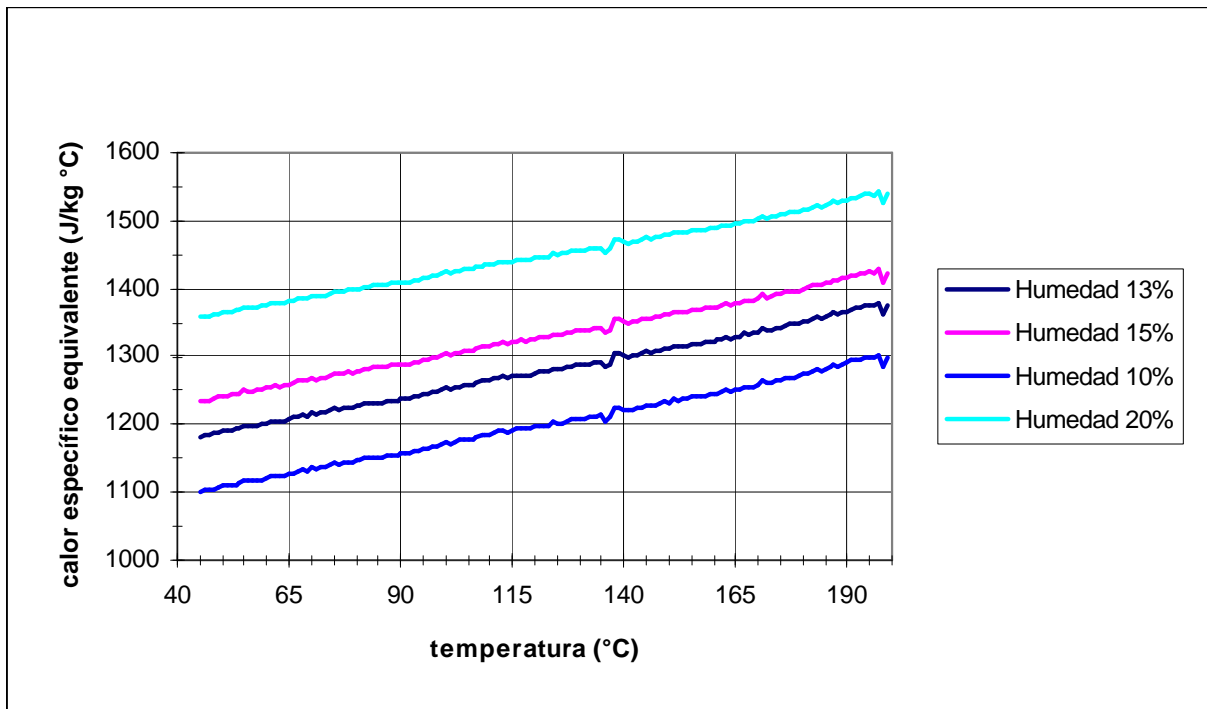
$$C = c_w m_w + c_s m_s$$

$$m_t = m_s + m_w = m_s (1 + w)$$

donde, C es la capacidad calorífica,  $c_w$  es el calor específico del agua,  $m_t$  es la masa total,  $m_w$  es la masa de agua,  $c_s$  es el calor específico de la arcilla,  $m_s$  es la masa de arcilla, se ha obtenido la siguiente relación para calcular el calor específico equivalente de una masa de arcilla a una humedad  $w$ :

$$c_e = \frac{1}{(1 + w)} (c_w w + c_s)$$

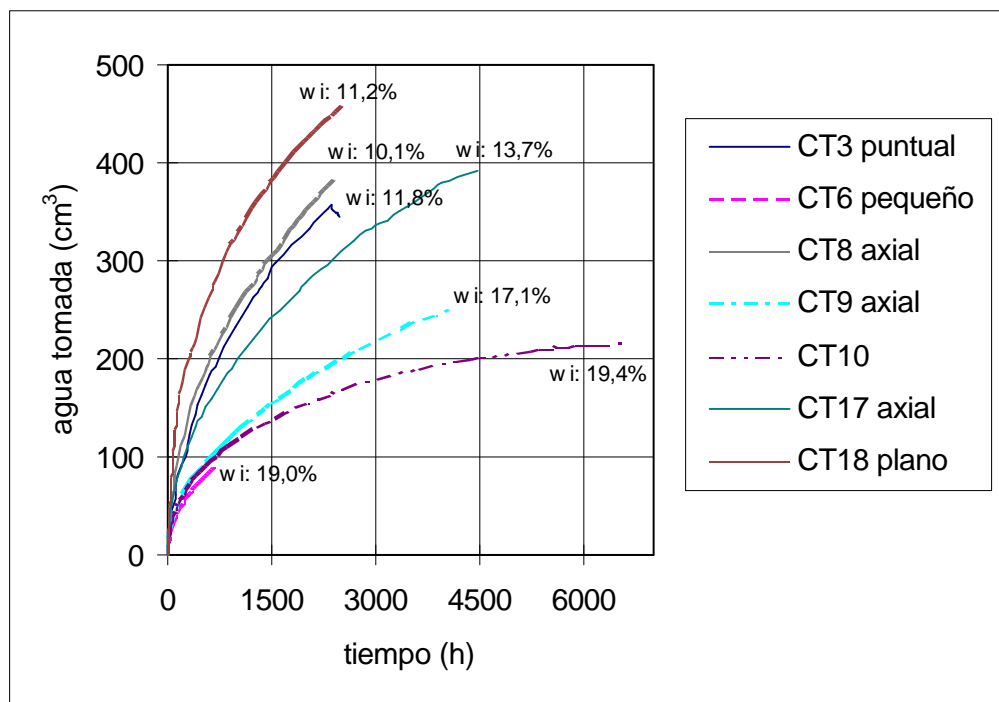
En la Figura 16 se representa el calor específico para la arcilla S-2 con diferentes humedades.



**Figura 16: Calor específico de la arcilla S-2 para diferentes humedades**

## 6. CONCLUSIONES

- Las temperaturas registradas en el seno de la arcilla sometida a calentamiento e hidratación en celdas termohidráulicas, para un mismo tipo y potencia de calentador y para las mismas condiciones de contorno, son función de la humedad de ésta, puesto que un aumento de humedad produce un aumento de conductividad térmica. Así las temperaturas alcanzadas en la experiencia CT11, en la que la arcilla estaba saturada desde un principio, son mayores que las de las experiencias CT7, CT8 y CT9 en las que se utilizó el mismo calentador. Por la misma razón, se observa un incremento progresivo de temperaturas en la experiencia CT17 a medida que progresa la hidratación y se llega a saturación.
- La velocidad de entrada de agua, para una presión de inyección constante de 1,1 MPa y una densidad de aproximadamente  $1,65 \text{ g/cm}^3$ , es función en cada momento de la humedad de la arcilla, es decir, de la succión, y no se ha podido identificar en el proceso la contribución del gradiente térmico, incluso aunque éste no exista (Figura 17).



**Figura 17: Velocidad de hidratación en las distintas experiencias en celda termohidráulica**

- En las experiencias en las que sólo se produce hidratación, a medida que el frente progresa se produce un aumento de la humedad de la arcilla y una disminución de densidad seca debido al hinchamiento. Esto lleva consigo un aumento de densidad en las zonas más alejadas a la superficie de hidratación como consecuencia de la compresión ejercida por la arcilla que se está expandiendo. Cuando además de hidratar la arcilla, ésta se calienta por un frente opuesto, la distribución de humedades se ve afectada por el gradiente térmico en un primer momento, debido a la desecación que se produce cerca del calentador, pero al aproximarse a saturación el perfil de humedades se homogeneiza,

así como el de densidades (CT9, CT17). Al calentar, el aumento de densidad de las zonas alejadas al frente de hidratación se ve acentuado, ya que contribuye a él la pérdida de humedad causada por la temperatura.

- A medida que va progresando la hidratación y se va alcanzando la saturación, se produce el sellado de los bloques de bentonita, incluso aunque éstos estén siendo calentados (experiencias en celda de teflón).
- Se han distinguido tres mecanismos implicados en el transporte de sales, que actúan conjuntamente:
  - Advección: con el agua de hidratación, que produce la disolución de sales que son arrastradas hacia zonas más alejadas. Este mecanismo es particularmente intenso en el caso de los cloruros, que son rápidamente lavados y transportados. El transporte por advección funciona independientemente de que exista gradiente térmico o no, aunque en el primer caso se acentúa, probablemente por el aumento de succión, y por lo tanto de avidez por el agua, en las zonas calentadas y desecadas.
  - Advección-convección: en experiencias no excesivamente cortas en las que se ha producido calentamiento, e independientemente de que se produzca hidratación o no, se observa una concentración de sales en las proximidades del calentador que se atribuye a un proceso de advección-convección. El alcance espacial de este mecanismo es muy limitado y parece afectar con mayor intensidad a los sulfatos, que aparecen incluso precipitados en la superficie del calentador en la experiencia CT11, lo que se explica por la menor solubilidad de éstos, que alcanzan antes el producto de solubilidad que los cloruros durante el proceso de desecación.
  - Difusión: se trata de un mecanismo lento que no comienza a ser perceptible hasta que no se ha alcanzado una saturación alta y se ha establecido un gradiente importante de concentraciones por medio de otros mecanismos. Resulta difícil de identificar porque queda enmascarado por los otros y requiere tiempos largos de experimentación. Se observa con claridad en las experiencias en la celda de alteración de más larga duración. Este proceso da lugar a una homogeneización de la concentración de sales solubles en el conjunto de la arcilla, puesto que actúa en sentido contrario a los otros dos mecanismos.
- Los frentes salinos creados provocan corrosión en los termopares y en el latón de los calentadores, llegando a formarse óxidos de Fe y sales de Cu.
- El complejo de cambio se ve afectado por el establecimiento de un gradiente térmico. Es particularmente clara la disminución de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  hacia las zonas calientes siguiendo el perfil de las isotermas, lo que se produce incluso aunque no haya hidratación (CT11). El  $\text{Mg}^{2+}$  intercambiable también sufre una redistribución condicionada por el gradiente térmico, aumentando su contenido hacia las zonas más calientes. Este último proceso sólo se observa en presencia de un frente de hidratación (CT17, CT18).
- La disminución de superficie específica hacia las zonas calientes puede atribuirse a una agregación de partículas de montmorillonita. Los datos de porosimetría de mercurio se correlacionan bien con la disminución de superficie BET observada hacia las zonas calientes. Al agregarse la montmorillonita, aumentando con ello su tamaño de partícula, disminuye el porcentaje de poros pequeños, por lo que aumenta la uniformidad entre el tamaño de los poros y se permite que el mercurio intruya un porcentaje mayor de poros.
- La presión de hinchamiento de las muestras sometidas a calentamiento e hidratación está relacionada con la densidad seca y disminuye con respecto a la presión de

hinchamiento de muestras de la misma densidad no sometidas a tratamiento, siendo este descenso mayor cuanto mayor es la temperatura a que ha estado sometida la arcilla y el tiempo de calentamiento.

- La conductividad hidráulica de las muestras sometidas a calentamiento e hidratación está relacionada con la densidad seca y sufre un ligero aumento con respecto a la conductividad hidráulica de muestras de la misma densidad no sometidas a tratamiento.
- La concentración microbiana parece disminuir al compactar la arcilla y someterla a calentamiento e hidratación. La temperatura tiene un efecto negativo sobre la viabilidad microbiana, haciendo disminuir considerablemente la concentración de microorganismos, especialmente de bacterias sulfato-reductoras y azufre-oxidantes (*Thiobacilli*).
- La composición del agua intersticial de la bentonita S-2 no sometida a tratamiento termohidráulico previo es de tipo clorurado-sódico-magnésico con una fuerza iónica de 0,3 M.
- Las aguas intersticiales de arcillas compactadas sometidas a frentes de hidratación y calentamiento son de tipo clorurado-sódico con tendencia a evolucionar en el tiempo a clorurada-sódico-magnésica. Las fuerzas iónicas varían de 0,08 M a 0,44 M, dependiendo del tiempo del ensayo, que influye decisivamente en el grado de concentración de sales de las zonas cercanas al calentador.
- La movilidad de los iones sulfatos parece estar afectada por procesos de repulsión electrostática en las superficies cargadas de la arcilla, que reducen su transporte hacia las zonas más calientes. Sin embargo, la presencia de pares iónicos  $\text{MgSO}_4^0$  (aq) y  $\text{CaSO}_4^0$  (aq), parecen favorecer dicha movilidad.
- La experiencia y conclusiones obtenidas durante esta fase de investigación han permitido definir las futuras líneas de estudio, que se recogen en el documento 70-IMA-H-0-3 (Cuevas & Villar 1996):
  - Disminuir el número de geometrías y tipos de celda y calentadores, para no multiplicar innecesariamente el número de variables en la investigación, y relizar ensayos más comparables entre sí.
  - Utilizar gradientes de temperatura de diferente rango, para comprobar el efecto de la variación de la temperatura sobre los procesos observados.
  - Comprobar la influencia del tipo de agua de hidratación, que hasta ahora ha sido destilada, en las modificaciones observadas en la arcilla.
  - Mejorar las técnicas de muestreo y análisis químico, con el fin de obtener valores representativos y eliminar efectos puntuales.
  - Perfeccionar los sistemas de medida de conductividad hidráulica y presión de hinchamiento sobre muestras calentadas e hidratadas, para que los resultados sean comparables a los obtenidos con muestras no tratadas.
  - Incluir estudios detallados de la fábrica y textura de la arcilla, que ayuden a comprender su comportamiento físico-químico y mecánico.
  - Realizar ensayos a más largo plazo con el fin de determinar la posible reversibilidad de las modificaciones observadas.
  - Mejorar el sistema de extracción de agua intersticial, comprobando la influencia de la presión y tiempo de compactación sobre la química del agua obtenida.

- Establecer una relación entre los análisis de los extractos acuosos de la arcilla y los del agua obtenida por compactación a alta presión.

**Agradecimientos:** Parte de este programa de investigación se llevó a cabo en el contexto del Contrato con la CEC FI2W-CT91-0102(DOEO) "Modelling and validation of the thermal-hydraulic-mechanical and geochemical behaviour of the clay barrier" y está parcialmente financiado por ENRESA. Las determinaciones químicas se han realizado en la División de Química Analítica del CIEMAT. Los estudios microbiológicos han sido realizados y descritos por M. Mingarro y V. Rodríguez. El trabajo de laboratorio ha sido realizado por R. Campos, A. Pelayo, J. Aroz, J. Almendrote y J.M. Durán. La versión 1 de este informe recoge los comentarios realizados por P. Fariña sobre la versión anterior.

## 7. REFERENCIAS

- CUEVAS, J. & VILLAR, M.V.(1996): Programación de ensayos sobre geoquímica y físico-química de la barrera de arcilla para el Proyecto FEBEX. *Especificación 70-IMA-H-0-3*. 11 pp. C.I.E.M.A.T.
- CUEVAS, J.; VILLAR, M.V.; FERNÁNDEZ, A.M.; GÓMEZ, P. & MARTÍN, P.L.(in press): Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration. *Applied Geochemistry*.
- ENRESA (1994): Almacenamiento geológico profundo de residuos radioactivos de alta actividad (AGP). Conceptos preliminares de referencia. *Publicación Técnica 7/94*. Madrid. 60 pp.
- HOUNSLOW, A.W. & GOFF, K.B.(1994): WATEVAL: Water quality evaluation program. Version. 8.10L. *Geology Department. Oklahoma State University*.
- LINARES, J.(1993): Investigación de bentonitas como materiales de sellado para almacenamiento de residuos radioactivos de alta actividad. *ENRESA. Publicación Técnica N° 01/93*.
- MANHEIM, F. T. (1974): Comparative studies on extraction of sediment interstitial waters: discussion and comment on the current state of interstitial water studies. *Clays and Clay Minerals*, 22: 337-343.
- PEREZ DEL VILLAR, L.; de la CRUZ, B. & COZAR, J.S.(1991): Estudio mineralógico, geoquímico y de alterabilidad de las arcillas de Serrata de Níjar (Almería) y del Cerro del Monte (Toledo). *CIEMAT-DT-TG Internal Report*. 51 pp. Madrid.
- PETERS, C.A.; YANG, Y.C.; HIGGINGS, J.D. & BURGER, P.A.(1992): A preliminary study of the chemistry of pore waters extracted from tuff by one-dimensional compression. In: KHARAKA & MAEST (eds): *Water-Rock Interaction*. 741-745.
- PLUMMER, L.N.; PRESTEMON, E.C. & PARKHURST, D.L. (1994): An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path. Version 2.0. *U. S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 94-4169*.
- RIVAS, P; VILLAR, M.V.; CAMPOS, R.; PELAYO, M.; MARTIN, P.L.; GOMEZ, P.; TURRERO, M.J.; HERNANDEZ, A.I.; COZAR, J.S. & MINGARRO, E.(1991): Caracterización de materiales de relleno y sellado para almacenamiento de residuos radioactivos: bentonitas españolas. *CIEMAT-DT-TG Internal Report*. 196 pp. Madrid.
- RODRÍGUEZ, V.; MINGARRO, M. & GARCÍA, J.(1996): Estudio microbiológico preliminar de la arcilla bentonita S-2. *CIEMAT/IMA/54B50/I/96*.
- SPOSITO, G.; HOLTZCLAW, K.M.; CHARLET, L.; JOUANY, C. & PAGE, A.L.(1983): Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 47: 51-56.

- TUNCER, E. R.(1988): Pore size distribution characteristics of tropical soils in relation to engineering properties. *2nd Inst. Conf. on Geomechanics in Tropical Soils* 1: 63-70. Singapore.
- VILLAR, M.V. & RIVAS, P.(1994): Hydraulic properities of montmorillonite-quartz and saponite-quartz clay mixtures. *Applied Clay Science* 9: 1-9.
- VILLAR, M.V.(1995): Thermo-Hydro-Mechanical characterization of the Spanish reference clay material for engenneered barrier for granite and clay HLW repository: Laboratory and small mock-up testing. *ENRESA. Publicación Técnica* N° 03/95.
- VILLAR, M.V.; CUEVAS, J.; MARTÍN, P.L.; MARTÍNEZ, B.; MELÓN, A.M. & VALLADARES, J. (1995). Caracterización preliminar del agua intersticial de la barrera de arcilla: preparación de un agua sintética. Informe interno. *CIEMAT/IMA/51C65/1/95*.
- WANNER, H.; ALBINSSON, Y.; KARNLAND, O.; WIELAND, E.; WERSIN, P. & CHARLET, L.(1994): The acid/base chemistry of montmorillonite. *Radiochimica Acta* 66-67: 157-162.
- WOLERY, T.J.(1992): EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous system (version 7). *Lawrence Livermore National Laboratory. UCRL-MA-110662 PTI, PTII, PTIII & PTIV*.

ANEXO I

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ENSAYOS EN LA  
CELDA DE ALTERACIÓN











**ANEXO II**

**RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ENSAYOS EN LA  
CELDA DE TEFLÓN**



















**ANEXO III**

**RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ENSAYOS EN LA  
CELDA TERMOHIDRÁULICA**

**Tabla III. 1: Posición de los termopares con el calentador de 1 cm de longitud (Celda A)**

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>x</b>	0,00	3,75	6,50	0,00	3,75	6,50	0,00	3,75	6,50
<b>y</b>	12,50	7,50	1,00	1,00	12,50	7,50	7,50	1,00	12,50

**Tabla III. 2: Posición de los termopares con el calentador axial (Celda A). #10, 11 & 12 corresponden a termopares en la superficie del calentador**

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>x</b>	2,00	4,10	6,50	2,00	4,10	6,50	2,00	4,10	6,50	1,00	1,00	1,00
<b>y</b>	12,50	7,50	1,00	1,00	12,50	7,50	7,50	1,00	12,50	7,00	9,50	12,00

**Tabla III. 3: Posición de los termopares con el calentador axial (Celda B)**

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>x</b>	6,50	6,50	2,00	4,10	4,10	2,00	4,10	6,50	2,00	4,10	6,50	2,00
<b>y</b>	12,50	8,90	5,40	1,90	12,50	8,90	5,40	1,90	12,50	8,90	5,40	1,90

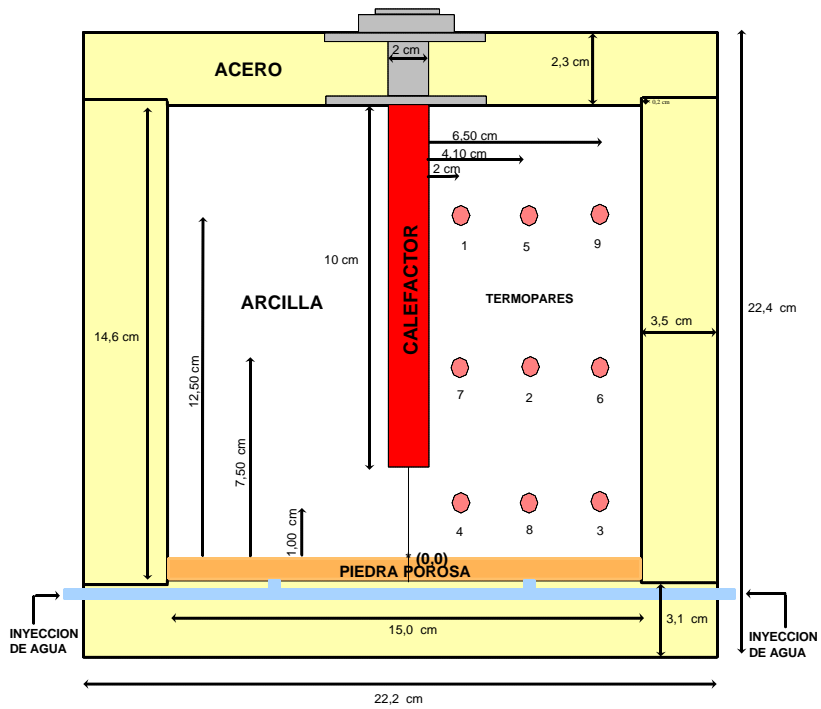
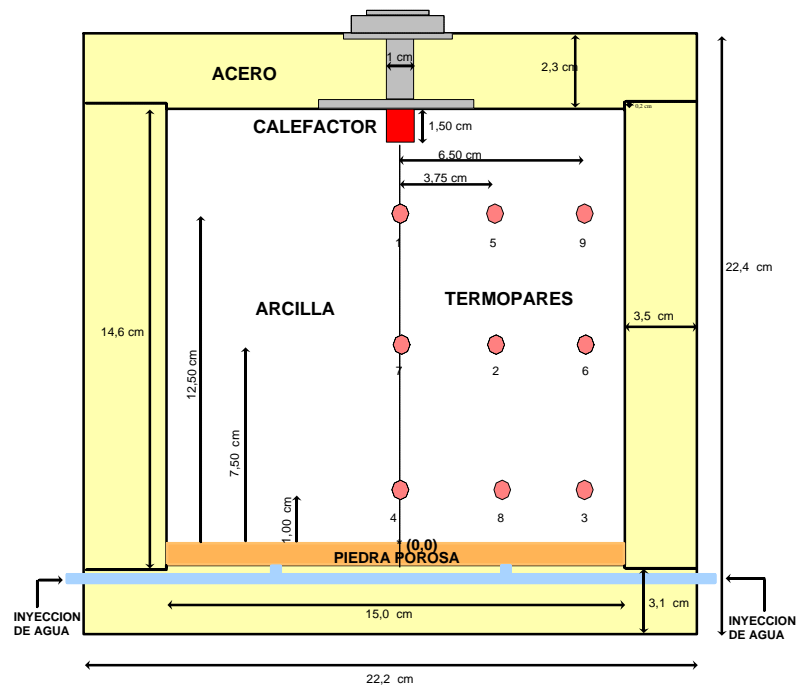
**Tabla III. 4: Posición de los termopares con el calentador plano (Celda B)**

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>x</b>	6,50	6,50	0,00	3,75	3,75	0,00	3,75	6,50	0,00	3,75	6,50	0,00
<b>y</b>	12,50	8,90	5,40	1,90	12,50	8,90	5,40	1,90	12,50	8,90	5,40	1,90

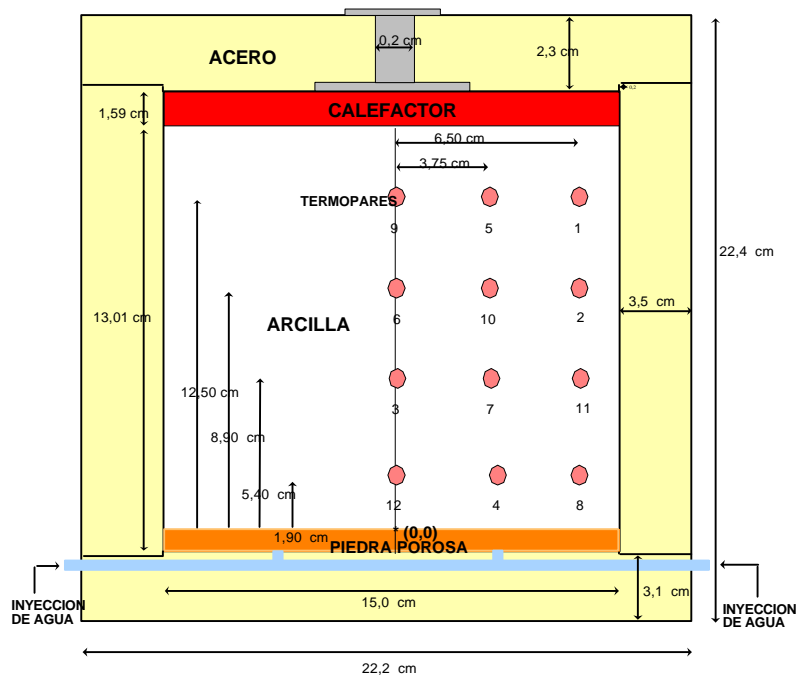
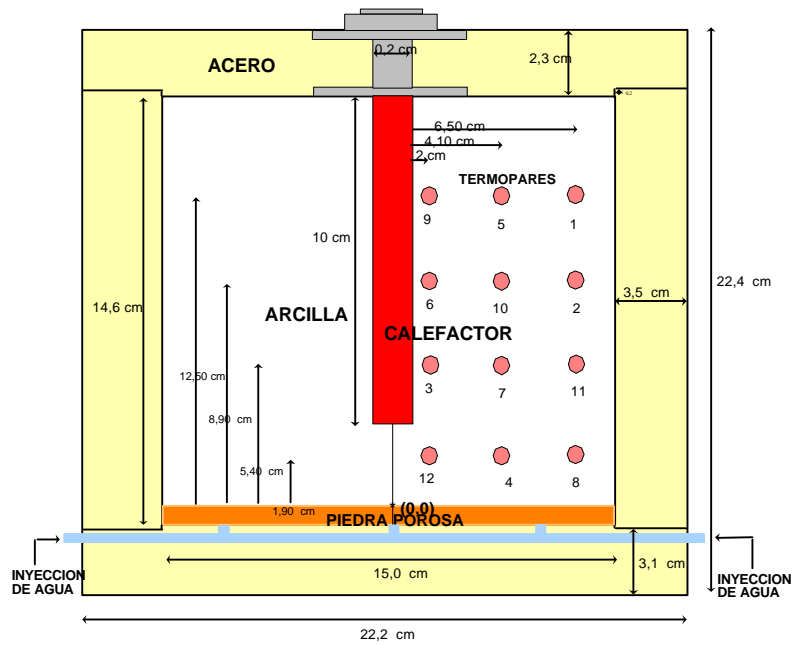
**Tabla III, 5: Posición de los termopares en la superficie de los calentadores (Celda B)**

	CALENTADOR AXIAL			CALENTADOR PLANO		
<b>#</b>	13	14	15	13	14	15
<b>x</b>	1,00	1,00	1,00	3,00	4,50	6,2
<b>y</b>	7,00	9,50	12,00	12,91	12,91	12,91

La posición de los termopares (x,y) se refiere a las coordenadas dentro de la arcilla, tomando como origen la parte central inferior.



Representación esquemática de la celda A con calentador puntual y axial



Representación esquemática de la celda B con el calentador axial y plano

Tabla III. 6: Ensayo CT9. Análisis de cationes intercambiables (meq/100g) después del ensayo

<b>Ref.</b>	<b>x cm</b>	<b>y cm</b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Na<sup>2+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Total</b>
1.1	6,25	13,60	46	30	14	4,4	0,26	0,11	0,09	95
1.3	1,75	13,60	48	32	12	3,6	0,29	0,11	0,06	96
3.1	6,25	9,60	51	31	14	4,6	0,27	0,10	0,09	101
3.3	1,75	9,60	48	33	10	3,4	0,32	0,10	0,05	95
5.1	6,25	5,60	48	35	12	3,7	0,30	0,12	0,11	99
5.3	1,75	5,60	48	35	8	3,3	0,33	0,11	0,06	95
6.3	1,25	3,85	52	33	11	4,2	0,32	0,14	0,08	101
7.1	6,25	2,35	49	29	15	3,8	0,27	0,11	0,10	98
7.3	1,25	2,35	49	30	15	4,3	0,25	0,13	0,06	99
8.2	3,75	0,80	52	30	14	4,3	0,25	0,09	0,10	101

**Tabla III. 7 : Porosidad CT9**







**Tabla III. 8: Ensayo CT10. Características finales**

<b>x cm</b>	<b>y cm</b>	<b><math>\Gamma_d</math> (1) g/cm<sup>3</sup></b>	<b>w (1) %</b>	<b>S<sub>r</sub> (1) %</b>	<b>S.E. BET m<sup>2</sup>/g</b>	<b>C.E.<sub>25C</sub> (2) mS/cm</b>	<b>Cl<sup>-</sup> (2) mg/l</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (2) mg/l</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (3) ppm</b>
0,00	13,85	1,59	23,7	88	25	2910	506	326	194
3,00	13,85	1,65	23,1	94	26	2980	491	341	197
6,00	13,85	1,65	22,6	92	26	2720	448	322	189
0,00	12,35	1,65	23,4	95	27	2680	425	329	193
3,00	12,35	1,65	23,2	94	29	2690	443	345	127
6,00	12,35	1,66	22,8	94	25	2610	478	343	196
0,00	10,10	1,64	23,6	94	29		397	353	256
3,00	10,10	1,64	23,4	94	30	2 700	383	343	129
6,00	10,10	1,65	23,0	94	26	2 430	349	318	127
0,00	8,10	1,63	23,8	94	25	2 160	362	373	192
3,00	8,10	1,64	23,5	94	28	2 150	388	382	194
6,00	8,10	1,64	23,5	95	26	1 860	262	372	192
0,00	6,10	1,63	23,9	94	30	1 900	283	374	196
3,00	6,10	1,63	24,0	95	30	1 960	320	378	196
6,00	6,10	1,63	23,9	94	30	2 010	318	392	195
0,00	3,85	1,62	24,4	95	28	1 840	228	388	327
3,00	3,85	1,62	24,6	95	30	1 770	223	360	325
6,00	3,85	1,61	24,7	94	32	1 780	256	379	129
0,00	1,85	1,60	24,6	93	33	1 360	207	169	324
3,00	1,85	1,60	24,8	93	32	1 420	206	170	328
6,00	1,85	1,59	25,2	94	32	1 360	221	174	391
0,00	0,60	1,53	26,7	91	35	1 390	236	133	259
3,00	0,60	1,54	27,2	94	33	1 380	247	133	260
6,00	0,60	1,52	27,6	93	32	1 380	217	140	255

<sup>(1)</sup>Promedio de 2 puntos simétricos

<sup>(2)</sup>Medidas obtenidas en el extracto acuoso sólido/líquido 1:4 de arcilla seca

<sup>(3)</sup>La sílice libre se ha extraído mediante dispersión de 2,5 g de arcilla seca con 0,5 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durante 48 horas por agitación: Método de disolución alcalina selectiva

**Tabla III. 9: Porosidad CT10**









**Tabla III. 10: Ensayo CT11. Temperaturas de los termopares a diferentes tiempos**

<b>Termopares</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>T<sub>1</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>2</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>3</sub> (°C)</b>
Tamb			24	21	21
1	6,5	12,5	51	50	52
2	6,5	8,9	51	50	52
3	2,0	5,4	71	70	71
4	4,1	1,9	51	50	52
5	4,1	12,5	59	58	60
6	2,0	8,9	74	73	74
7	4,1	5,4	58	57	58
8	6,5	1,9	48	47	49
9	2,0	12,5	70	70	71
10	4,1	8,9	61	60	61
11	6,5	5,4	51	49	51
12	2,0	1,9	54	53	55
Calentador13	1,0	7,0	101	100	101
Calentador14	1,0	9,5	100		
Calentador15	1,0	12,0	91	91	91

T<sub>1</sub>: 21/07/94, 18:00, 31 h después del comienzo del calentamiento. T<sub>amb</sub>: 23,9 °C.

T<sub>2</sub>: 31/08/94, 18:00, 1015 h después del comienzo del calentamiento. T<sub>amb</sub>: 20,9 °C.

T<sub>3</sub>: 12/10/94, 18:00, 2023 h después del comienzo del calentamiento. T<sub>amb</sub>: 21,0 °C.

**Tabla III. 11: Ensayo CT11. Características finales**

<b>x cm</b>	<b>y cm</b>	<b>r<sub>d</sub> (1) g/cm<sup>3</sup></b>	<b>w (1) %</b>	<b>S<sub>r</sub> (1) %</b>	<b>S.E. BET m<sup>2</sup>/g</b>	<b>CE<sub>25°C</sub> (2) mS/cm</b>	<b>Cl<sup>-</sup> (2) mg/l</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (2) mg/l</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (3) ppm</b>
6,25	13,60	1,61	24,4	93	24	2 196	357	381	129
3,75	13,60	1,61	24,2	92	26	2 124	319	298	121
1,75	13,60	1,58	24,3	88	28	2 193	387	178	112
6,25	11,60	1,61	24,8	94	28	2 314	362	387	119
3,75	11,60	1,61	25,0	95	28	2 240	387	357	153
1,75	11,60	1,57	24,2	87	29	2 124	425	207	155
6,25	9,60	1,60	24,9	93	27	2 357	387	395	157
3,75	9,60	1,60	24,9	94	28	2 237	397	325	123
1,75	9,60	1,58	23,5	86	32	3 046	613	451	179
6,25	7,60	1,61	24,8	94	32	2 487	396	403	175
3,75	7,60	1,60	24,9	93	30	2 290	403	304	184
1,75	7,60	1,63	23,8	93	26	3 727	738	677	156
6,25	5,60	1,59	24,6	91	23	2 454	378	412	173
3,75	5,60	1,59	24,8	92	23	1 556	388	347	174
1,75	5,60	1,59	24,1	89	20	2 622	700	455	171
6,25	3,85	1,59	25,0	93	25	2 668	401	408	157
3,75	3,85	1,58	25,2	92	24	2 473	409	370	175
1,25	3,85	1,59	24,5	91	23	2 252	457	273	182
6,25	2,35	1,59	25,2	93	23	2 402	388	422	161
3,75	2,35	1,58	25,4	93	23	2 466	420	421	139
1,25	2,35	1,60	25,1	95	22	2 443	445	405	162
6,25	0,80	1,58	25,2	92	23	2 286	361	384	171
3,75	0,80	1,59	25,1	93	23	2 430	402	454	172
1,25	0,80	1,60	24,8	93	23	2 527	420	501	155

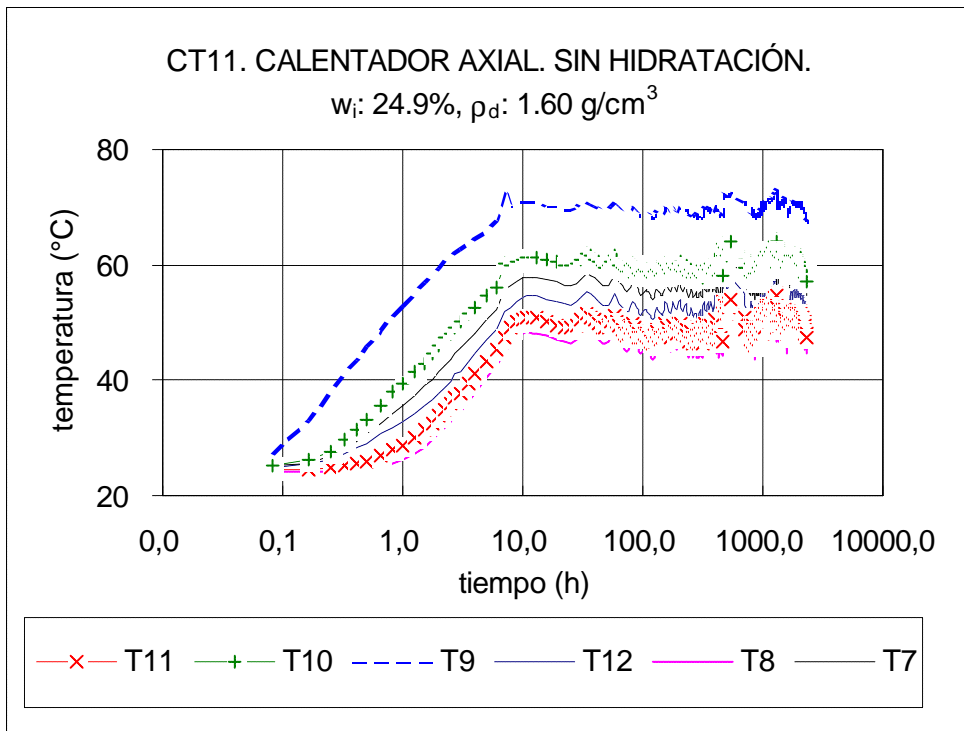
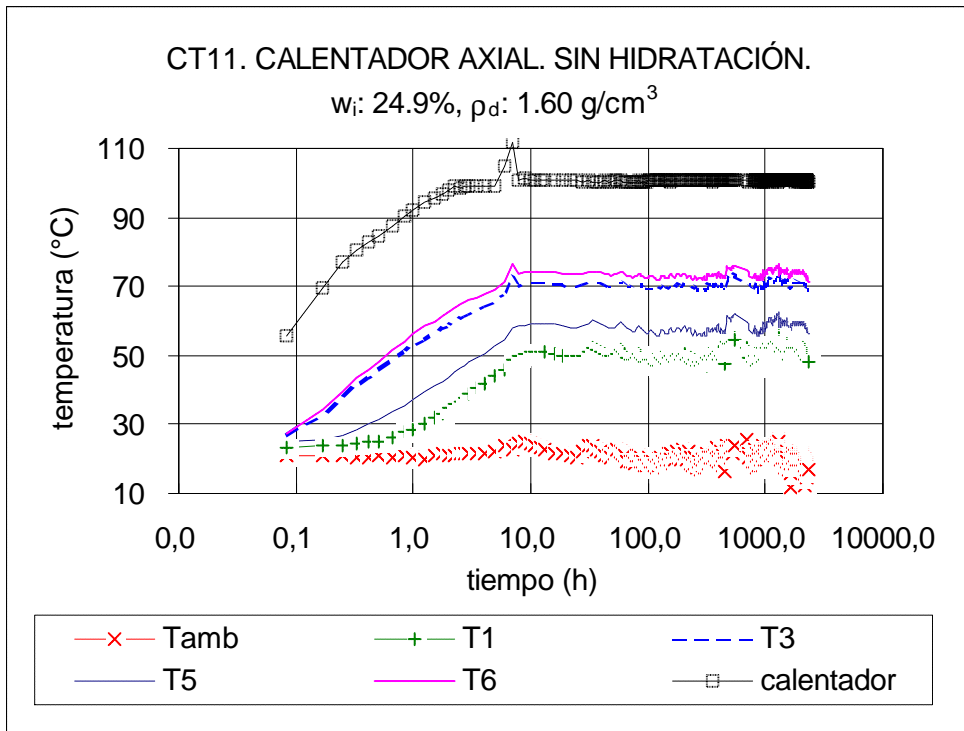
<sup>(1)</sup>Promedio de 2 puntos simétricos

<sup>(2)</sup>Medidas obtenidas en el extracto acuoso sólido/líquido 1:4 de arcilla seca

<sup>(3)</sup>La sílice libre se ha extraído mediante dispersión de 2,5 g de arcilla seca con 0,5 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durante 48 horas por agitación: Método de disolución alcalina selectiva

**Tabla III. 12: Ensayo CT11. Análisis de cationes intercambiables (meq/100g) del sólido después del ensayo**

x cm	y cm	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Total
6,25	13,60	37	28	20	2,3	0,27	0,05	0,05	88
3,75	13,60	38	26	19	2,2	0,25	0,04	0,05	86
1,75	13,60	33	26	19	2,1	0,21	0,05	0,07	80
6,25	11,60	39	27	19	2,3	0,25	0,05	0,05	88
3,75	11,60	38	27	19	2,2	0,25	0,06	0,05	87
1,75	11,60	32	28	19	2,1	0,22	0,05	0,05	81
6,25	9,60	39	27	19	2,2	0,25	0,05	0,05	88
3,75	9,60	33	22	16	1,8	0,21	0,04	0,04	73
1,75	9,60	41	31	15	1,8	0,23	0,04	0,05	89
6,25	7,60	50	34	19	2,3	0,29	0,08	0,07	106
3,75	7,60	45	32	19	2,1	0,27	0,03	0,04	98
1,75	7,60	44	34	14	1,8	0,25	0,03	0,05	94
6,25	5,60	50	33	19	2,3	0,29	0,12	0,07	105
3,75	5,60	55	32	18	2,1	0,29	0,10	0,07	108
1,75	5,60	50	35	16	1,9	0,25	0,10	0,12	103
6,25	3,85	40	31	21	2,2	0,27	0,05	0,04	95
3,75	3,85	41	32	21	2,2	0,29	0,05	0,05	97
1,25	3,85	50	34	18	2,0	0,25	0,10	0,08	104
6,25	2,35	41	32	21	2,3	0,29	0,05	0,04	97
3,75	2,35	44	30	20	2,1	0,27	0,03	0,04	96
1,25	2,35	47	31	19	2,1	0,27	0,04	0,05	99
6,25	0,80	45	31	21	2,3	0,27	0,04	0,05	100
3,75	0,80	49	32	20	2,2	0,27	0,04	0,05	104
1,25	0,80	45	31	19	2,2	0,27	0,03	0,04	98















**Tabla III. 13: Ensayo CT16. Temperaturas de los termopares a diferentes tiempos**

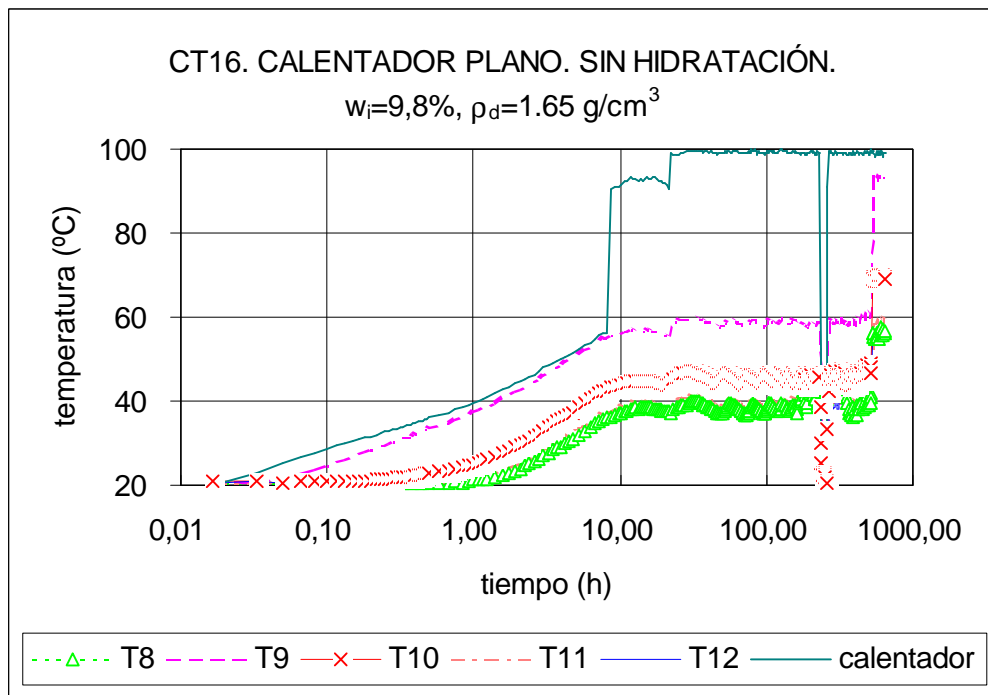
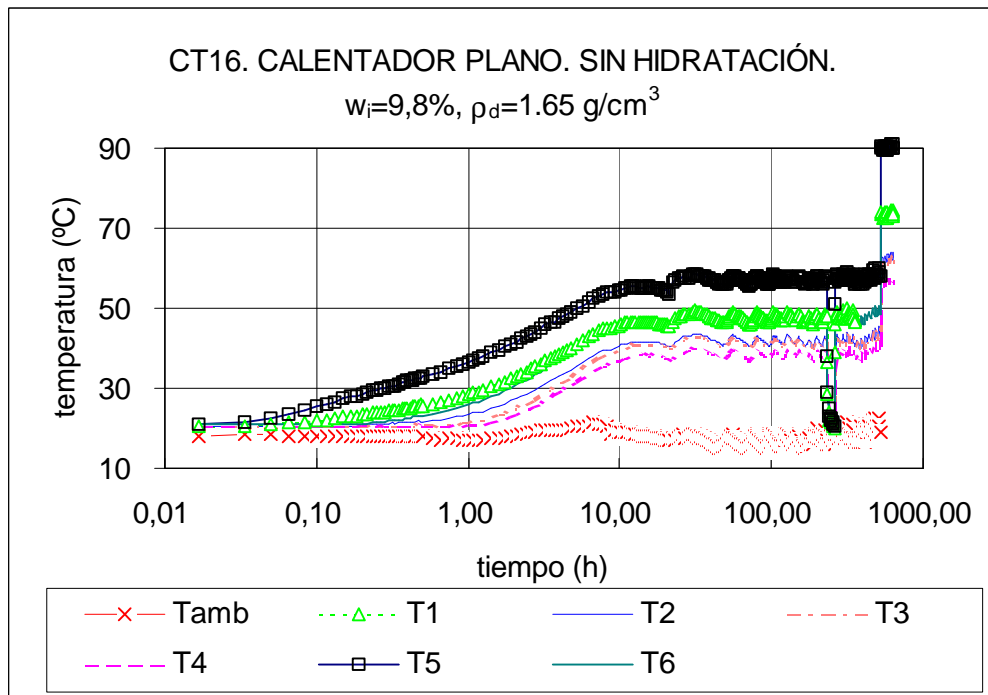
<b>Termopares</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>T<sub>3</sub> (°C)</b>
T <sub>amb</sub>			
1	6,50	12,50	74
2	6,50	8,90	64
3	0,00	5,40	62
4	3,75	1,90	57
5	3,75	12,50	91
6	0,00	8,90	73
7	3,75	5,40	62
8	6,50	1,90	
9	0,00	12,5	93
10	3,75	8,90	70
11	6,50	5,40	60
12	0,00	1,90	58
Calentador13	3,00	12,91	99
Calentador14	4,50	12,91	
Calentador15	6,20	12,91	92

T<sub>3</sub>: 11/04/95 18:00, 631,25 h después del comienzo del calentamiento.

**Tabla III. 14: Ensayo CT16. Características finales**

<b>x cm</b>	<b>y cm</b>	<b>r<sub>a</sub> (1) g/cm<sup>3</sup></b>	<b>w (1) %</b>	<b>S<sub>r</sub> (1) %</b>
1,875	11,75	1,64	4,5	18
5,625	11,75	1,70	6,4	28
1,875	10,25	1,64	6,4	26
5,625	10,25	1,67	8,0	33
1,875	8,75	1,63	8,1	32
5,625	8,75	1,64	9,1	36
1,875	7,25	1,63	8,6	34
5,625	7,25	1,64	9,3	37
1,875	5,50	1,63	9,9	39
5,625	5,50	1,63	9,7	38
1,875	3,50	1,61	10,6	40
5,625	3,50	1,60	10,7	40
1,875	1,25	1,58	11,3	41
5,625	1,25	1,55	11,7	41

<sup>(1)</sup> Promedio de 2 puntos simétricos





**Tabla III. 15: Ensayo CT17. Temperaturas de los termopares a diferentes tiempos**

Termopares	x	y	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)
1	2,0	12,5	70	73	77	79
2	4,1	7,5	56	57	62	65
3	6,5	1,0	43	42	46	48
4	2,0	1,0	50	54	56	
5	4,1	12,5	54	55	59	62
6	6,5	7,5	49	49	54	56
7	2,0	7,5	73	79	83	
8	4,1	1,0	44	44	48	50
9	6,5	12,5	48	47	51	54
Calentador 13	1,0	7,0	100	101	102	102
Calentador 14	1,0	9,5		93	93	93

T<sub>1</sub>: 10/10/95 18:00, 32,5 h después del comienzo del calentamiento. T<sub>amb</sub>: 23 °C.

T<sub>2</sub>: 03/04/96 18:00, 4256,5 h después del comienzo del calentamiento. T<sub>amb</sub>: 20 °C.

**Tabla III. 16: Ensayo CT17: Características finales**

x cm	y cm	r <sub>d</sub> (1) g/cm <sup>3</sup>	w (1) %	Sr (1) %	S. E. BET m <sup>2</sup> /g	Cl <sup>-</sup> (2) mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (2) mg/l
1,75	13,05	1,64	23,1	92	31	1130	659
3,75	13,05	1,64	22,6	90	39	379	256
6,25	13,05	1,65	22,5	91	30	545	363
1,75	10,15	1,66	22,6	93	32	522	905
3,75	10,15	1,63	23,2	91	33	498	508
6,25	10,15	1,63	23,5	93	39	353	174
1,75	7,25	1,66	22,8	94	30	703	721
3,75	7,25	1,63	23,4	92	36	444	629
6,25	7,25	1,61	23,9	91	38	344	205
1,75	4,35	1,62	24,6	95	37	297	1110
3,75	4,35	1,58	25,4	93	39	277	277
6,25	4,35	1,59	25,6	95	41	229	238
1,75	1,45	1,54	27,2	94	39	175	130
3,75	1,45	1,54	27,8	96	39	148	127
6,25	1,45	1,51	28,7	95	46	148	139

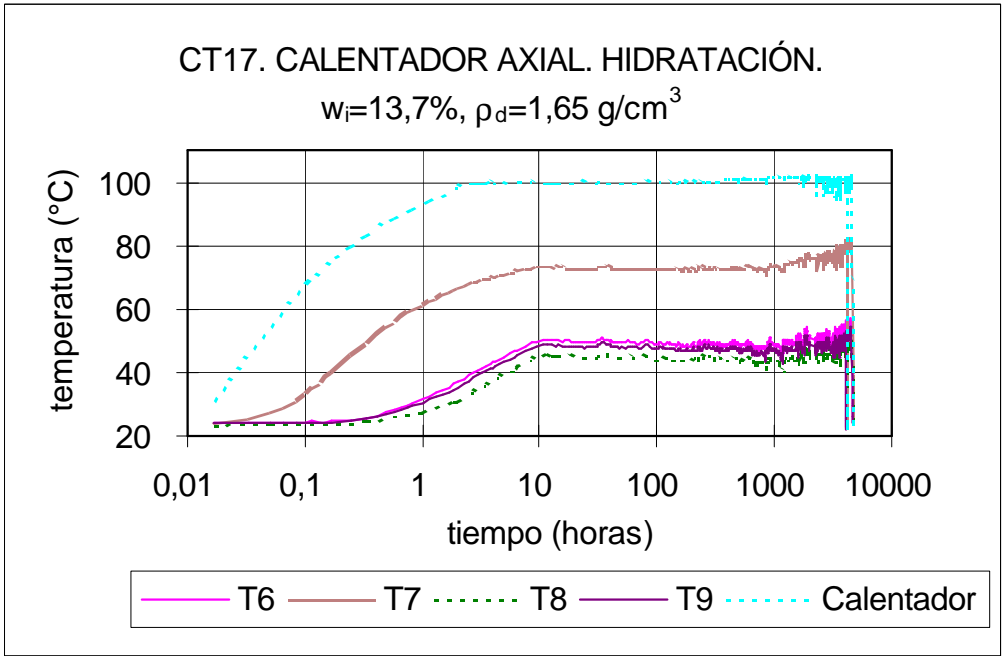
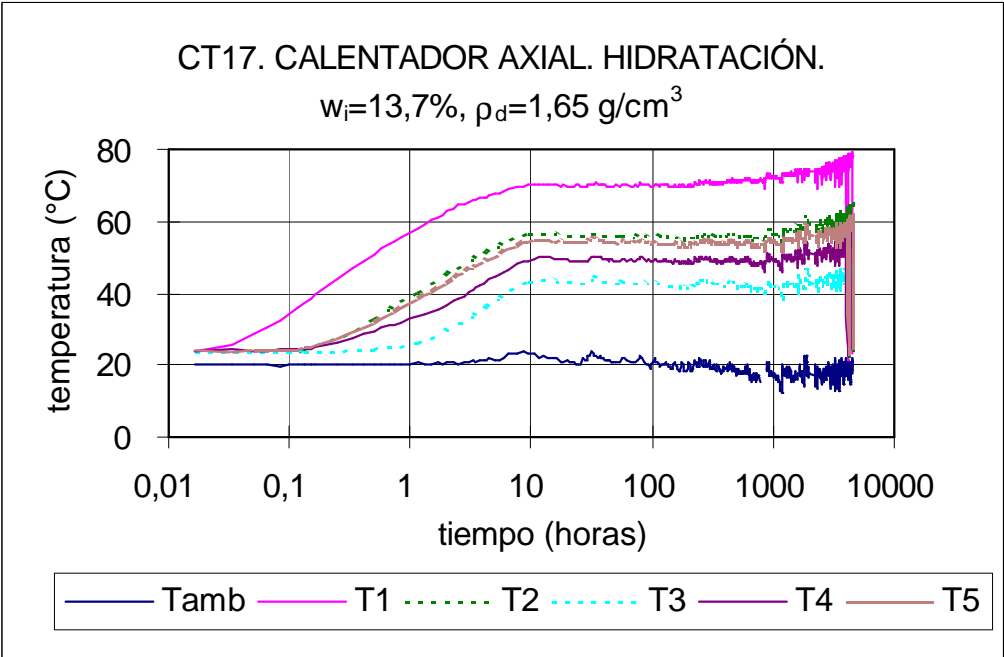
<sup>(1)</sup> Promedio de 2 puntos simétricos

<sup>(2)</sup> Medidas obtenidas en el extracto acuoso sólido/líquido 1:4 de arcilla seca

**Tabla III. 17: Ensayo CT17. Análisis de cationes intercambiables (meq/100g) del sólido después del ensayo**

<b>x cm</b>	<b>y cm</b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Na<sup>2+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Total</b>
1,75	13,05	38	36	16	2,1	93
3,75	13,05	41	26	23	2,5	93
6,25	13,05	43	30	20	2,3	97
1,75	10,15	39	35	15	2,0	92
3,75	10,15	41	31	19	2,4	94
6,25	10,15	39	28	23	2,5	93
1,75	7,25	40	36	15	2,1	94
3,75	7,25	47	32	19	2,2	100
6,25	7,25	41	30	23	2,4	97
1,75	4,35	42	31	17	2,2	94
3,75	4,35	41	29	22	2,3	95
6,25	4,35	41	27	22	2,3	93
1,75	1,45	45	28	22	2,3	98
3,75	1,45	41	26	22	2,3	92
6,25	1,45	39	28	23	2,29	93

**Tabla III. 18: Porosimetría CT17**















**Tabla III. 19: Ensayo CT18. Temperaturas registradas por los termopares a diferentes tiempos**

Termopares	x	y	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)
1	6,50	12,50	84	86
2	6,50	8,90	70	73
3	0,00	5,40	68	70
4	3,75	1,90	62	65
5	3,75	12,50	90	92
6	0,00	8,90	78	80
7	3,75	5,40	67	69
8	6,50	1,90	62	65
9	0,00	12,5	100	100
10	3,75	8,90	74	76
11	6,50	5,40	66	68
12	0,00	1,90	63	66
Calentador13	3,00	12,91	100	101
Calentador14	4,50	12,91		
Calentador15	6,20	12,91	93	93

T<sub>1</sub>: 26/05/95 18:00, 105 h después del comienzo del calentamiento. T<sub>amb</sub>: 25 °C.

T<sub>2</sub>: 20/08/95 18:00, 2 169 h después del comienzo del calentamiento. T<sub>amb</sub>: 24 °C.

**Tabla III. 20: Ensayo CT18. Características finales**

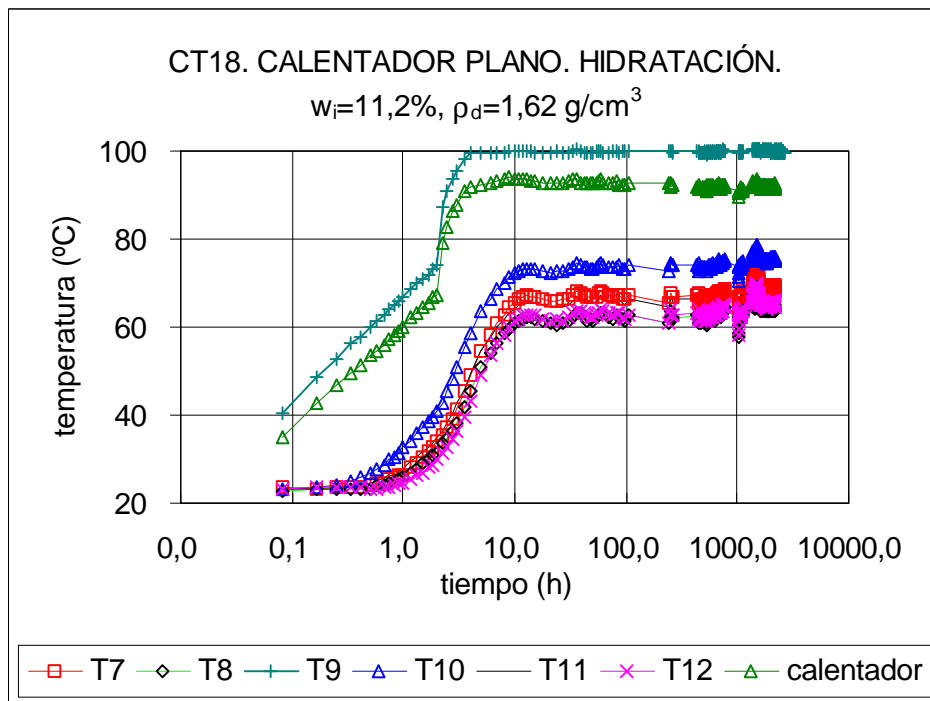
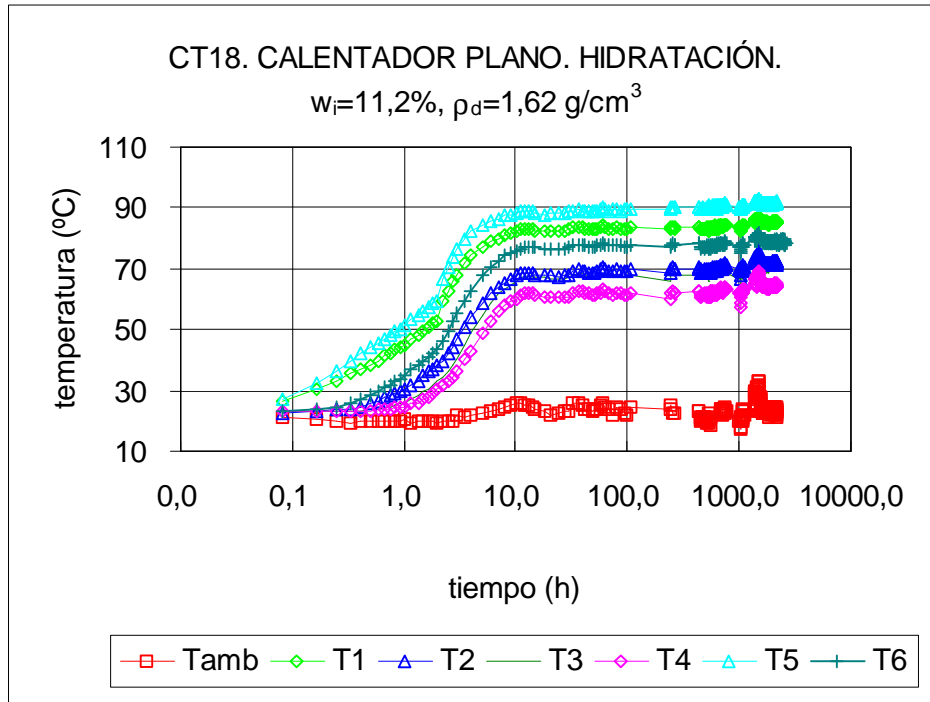
Ref.	x cm	y cm	r <sub>d</sub> (1) g/cm <sup>3</sup>	w (1) %	S <sub>r</sub> (1) %	S.E. BET m <sup>2</sup> /g	C.E. <sub>25°</sub> (2) mS/cm	Cl <sup>-</sup> (2) mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (2) mg/l
1.2	3,75	12,57	1,51	9,4	31		9 890	4 663	307
1.3	6,25	12,57	1,64	14,6	58	22	4 655	1 017	374
2.1	1,25	10,50	1,66	15,4	63	27	6 620	1 912	352
2.2	3,75	10,50	1,66	15,9	65	26	6 205	1 915	346
2.3	6,25	10,50	1,65	18,8	76	36	3 650	682	524
3.1	1,25	7,50	1,64	20,9	84	37	2 375	262	593
3.2	3,75	7,50	1,64	21,4	86	37	1 864	163	501
3.3	6,25	7,50	1,63	21,6	85	32	1 586	144	342
4.1	1,25	4,50	1,62	23,4	91	35	1 647	149	397
4.2	3,75	4,50	1,61	23,5	90	36	1 408	97	411
4.3	6,25	4,50	1,62	23,1	90	36	1 298	78	345
5.1	1,25	1,50	1,60	24,5	92	38	888	90	97
5.2	3,75	1,50	1,58	24,9	91	38	847	86	92
5.3	6,25	1,50	1,57	24,8	89	37	901	141	95

<sup>(1)</sup> Promedio de 2 puntos simétricos

<sup>(2)</sup> Medidas obtenidas en el extracto acuoso sólido/líquido 1:4 de arcilla seca

**Tabla III. 21: Ensayo CT18. Análisis de cationes intercambiables (meq/100g) del sólido después del ensayo**

<b>Ref.</b>	<b>x cm</b>	<b>y cm</b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Na<sup>2+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Total</b>
1.2	3,75	12,57	38	39	11	2,4	0,23	0,03	0,05	91
1.3	6,25	12,57	36	33	15	2,5	0,22	0,02	0,04	87
2.1	1,25	10,50	38	33	13	2,4	0,22	0,02	0,04	87
2.2	3,75	10,50	38	34	13	2,4	0,23	0,02	0,04	88
2.3	6,25	10,50	35	29	19	2,4	0,23	0,03	0,03	85
3.1	1,25	7,50	32	24	20	2,3	0,21	0,02	0,04	79
3.2	3,75	7,50	37	25	22	2,5	0,22	0,03	0,04	86
3.3	6,25	7,50	34	25	24	2,4	0,20	0,03	0,04	86
4.1	1,25	4,50	37	25	22	2,4	0,22	0,03	0,04	86
4.2	3,75	4,50	36	25	22	2,4	0,21	0,02	0,05	85
4.3	6,25	4,50	37	25	23	2,3	0,21	0,03	0,05	87
5.1	1,25	1,50	35	24	24	2,5	0,19	0,05	0,04	85
5.2	3,75	1,50	33	23	24	2,5	0,19	0,04	0,04	82
5.3	6,25	1,50	31	25	28	2,3	0,18	0,04	0,04	87













**ANEXO IV**

**RESULTADOS EXPERIMENTALES DE AGUAS  
INTERSTICIALES OBTENIDAS POR COMPACTACIÓN A ALTA  
PRESIÓN**

**Tabla IV. 1: Resumen de los ensayos realizados para la obtención de aguas intersticiales en muestras de arcilla compactada sometida a hidratación y temperatura en celda termohidráulica**

Exp. #	P <sub>inic</sub> (g)	w <sub>i</sub> (%)	P <sub>seco</sub> (g) <sup>(1)</sup>	Agua (g) <sup>(2)</sup>	Días	P <sub>final</sub> (g)	w <sub>f</sub> <sup>(3)</sup> (%)	r <sub>d final</sub> <sup>(3)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	P <sub>a</sub> <sup>(4)</sup> (g)	A <sub>r</sub> <sup>(5)</sup> (ml)	E <sup>(6)</sup> (%)	E <sup>(7)</sup> (%)	s:l
Referencia	732	25	586	146	27	694	16,2	1,83	38	34	89	26	4:1
CT-17/S	721	22,7	587,61	133,39	19	695	18,92	1,78	26	11	42	19	4,4:1
CT-17/MI	657	23,7	531,25	125,75	18	629,59	17,6	1,80	27,41	15,5	57	18	4,2:1
CT-17/ME	773	24,3	621,9	151,1	25	745,21	18,4	1,81	27,79	16	58	18	4,1:1
CT-17/I	467	27,9	365,13	101,87	24	430,58	17,67	1,78	36,42	19,5	54	19	3,6:1
CT-18/S3	952	21,3	784,83	167,17	14	935,6	19,5	1,76	16,4	14	85	10	4,7:1
CT-18/S4	750	23,4	607,78	142,22	14	730,6	19,5	1,76	19,4	18	93	14	4,3:1
CT-18/S5	898	24,7	720,13	177,87	18	863	20,8	1,73	29	21	72	16	4:1

$$^{(1)} P_{seco} = \frac{P_{inicial}}{1 + \left(\frac{w_i}{100}\right)}$$

<sup>(2)</sup> Agua = Contenido en agua = P<sub>inicial</sub> - P<sub>seco</sub> ; <sup>(3)</sup> Humedad final y densidad seca media por el método del mercurio

<sup>(4)</sup> P<sub>a</sub> = Pérdida de agua en peso = P<sub>inic</sub> - P<sub>final</sub> (g)

<sup>(5)</sup> A<sub>r</sub> = Agua recogida (ml)

<sup>(6)</sup> E<sub>1</sub> = Eficiencia (%) = (A<sub>r</sub> x 100)/P<sub>a</sub> ; <sup>(7)</sup> E<sub>2</sub> = Eficiencia (%) = (100 x P<sub>a</sub>)/(P<sub>inic</sub> - P<sub>seco</sub>)

Días = Tiempo de extracción; s:l = relación sólido/líquido; w<sub>i</sub> = humedad de la muestra a estrujar;

P<sub>inic</sub> = masa total de la muestra a compactar a humedad w<sub>i</sub> ; w<sub>f</sub> = humedad final de la muestra después de compactación

P<sub>final</sub> = masa total de la muestra después de compactación

**Tabla IV. 2: Ensayo CT17. Análisis químico del agua intersticial**

<b>EXP. 17</b>	<b>Referencia</b>	<b>Sección I</b>	<b>Sección ME</b>	<b>Sección S<sup>(*)</sup></b>	<b>Sección MI</b>
<b>CATIONES (mg/l)</b>	Vol. ext.: 25 ml	Vol. ext.: 24 ml	Vol. ext.: 17 ml	Vol. ext.: 11 ml	Vol. ext.: 15.5 ml
<b>Ca</b>	575	475	1 050	1 299	1 200
<b>K</b>	11	36		78,6	
<b>Na</b>	2 425	2 250	3 550	3 493	3 725
<b>Mg</b>	1 100	505	1 125	1 433	1 450
<b>Mo</b>	0,13	0,75	0,80	0,0024	
<b>Sr</b>	12	7,7	18		19
<b>B</b>	0,38	3,1			0,22
<b>Ni</b>	0,73	4,2			
<b>Zn</b>	4,8	0,47			
<b>Mn</b>		2,4	0,50		
<b>Cu</b>	0,37		0,4		
<b>Sb</b>		0,0027		0,0034	0,053
<b>U</b>		0,0032		0,0024	0,016
<b>ANIONES (mg/l)</b>					
<b>Cl<sup>-</sup></b>	6 570	4 600	9 300	16 064	9 700
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	1 490	1 060	1 550	1 331	1 850
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	170	339	184		173
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	67	< 1	< 1	116,5	53
<b>I<sup>-</sup></b>		0,017		0,02	21
<b>Br<sup>-</sup></b>		11	22	10	52
<b><sup>10</sup>B/<sup>11</sup>B</b>		0,2482 μ			
<b>pH</b>	7,2	7,2	7,36	7,06 ± 02	7,8
<b>Cond (mS/cm)</b>	18 000	14 445	24 000	26 700	26 200
<b>Eh (mV)</b>		462	453	455	430
<b>T (°C) media</b>	25	51	56	64	74
<b>w (%) media</b>	25	27,9	24,3	22,7	23,7
<b>relación s:l</b>	4:1	3,6:1	4,1:1	4,4:1	4,2:1

<: valor por debajo el límite de detección

(\*) El análisis químico de esta muestra presenta un balance de cargas del 37%. Este análisis queda excluido del estudio por falta de calidad en el análisis, debido a errores en la determinación analítica.

Tabla IV. 3: Ensayo CT17. Análisis del extracto acuoso 1:4 del sólido después de extracción

Exp. N° 17		Densidad g/cm <sup>3</sup>	w %	pH	CE mS/cm	Cl <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l
Sección S	S	1,79	18,7	---	2 128	379	343	6,9	---
	CS	1,79	18,9	---	2 219	412	350	6,8	---
	CI	1,78	19,3	---	2 073	447	250	7,4	---
	I	1,78	18,8	---	2 122	406	297	6,7	---
	Media	1,78	18,9	---	2 136	411	311	6,9	---
Sección ME	S	1,83	17,8	8,62	1 363	178	176	8,4	220
	C	1,81	18,4	8,76	1 360	217	156	9,3	194
	I	1,79	19,0	8,59	1 543	220	252	7,7	176
	Media	1,81	18,4	8,66	1 422	205	195	8,5	197
Sección MI	S	1,81	17,3	8,08	2 902	242	987	5,9	120
	C	1,80	17,8	8,30	2 202	307	467	9,1	156
	I	1,79	17,7	8,14	2 637	235	781	8,5	134
	Media	1,80	17,6	8,17	2 580	261	745	7,9	136
Sección I	S	1,79	18,1	---	961	75	140	---	---
	C	1,78	17,6	---	947	74	100	---	---
	I	1,78	17,5	---	1 032	72	111	---	---
	Media	1,78	17,7	---	980	74	117	---	---

Tabla IV. 4: Ensayo CT17. Análisis del extracto acuoso 1:4 del sólido después de extracción (continuación)

Exp. N° 17		Na mg/l	Mg mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	B mg/l	Sr mg/l
Sección S	S	431	8,00	13,53	9,23	0,76	0,27	0,16	0,23
	CS	462	8,01	12,08	9,99	0,44	0,15	0,18	0,22
	CI	415	6,32	11,65	6,82	0,62	0,20	0,15	0,16
	I	437	8,62	12,32	10,96	0,47	0,15	0,21	0,22
	Media	436	7,74	12,39	9,25	0,57	0,19	0,18	0,21
Sección ME	S	266	---	7,42	---	6,93	2,07	0,82	---
	C	268	---	12,25	---	3,80	0,99	0,00	---
	I	332	---	8,77	---	2,96	0,79	2,59	---
	Media	289	---	9,48	---	4,57	1,28	1,14	---
Sección MI	S	574	26,60	19,35	15,72	0,82	---	0,00	0,91
	C	442	7,54	12,17	0,00	1,22	---	2,92	0,00
	I	516	17,01	17,01	0,00	0,00	---	0,00	0,55
	Media	511	17,15	16,17	5,24	0,68	---	0,97	0,48
Sección I	S	256	---	6,83	---	18,29	7,20	0,00	---
	I	236	---	6,54	---	16,95	5,69	1,57	---
	Media	246	---	6,68	---	17,62	6,44	0,78	---

**Tabla IV. 5: Ensayo CT17. Análisis de cationes intercambiables (meq/100g) del sólido después de extracción**

		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Total
<b>Sección ME</b>	<b>S</b>	43	30	23	2,4	0,30	0,07	0,12	0,16	99
	<b>C</b>	38	30	23	2,4	0,26	0,05	0,07	0,20	94
	<b>I</b>	34	25	19	2,1	0,24	0,06	0,05	0,18	80
	<b>Media</b>	38	28	22	2,3	0,27	0,06	0,08	0,18	91
<b>Sección MI</b>	<b>S</b>	44	33	16	2,1	0,35	0,06	0,08	0,14	96
	<b>C</b>	42	34	19	2,1	0,29	0,06	0,09	0,00	97
	<b>I</b>	47	34	17	2,2	0,32	0,03	0,07	0,34	101
	<b>Media</b>	44	34	17	2,1	0,32	0,05	0,08	0,16	98
<b>Sección I</b>	<b>S</b>	46	28	23	2,4	0,21	0,07	0,12	---	100
	<b>C</b>	45	29	23	2,5	0,21	0,07	0,09	---	100
	<b>I</b>	36	27	21	2,1	0,19	0,07	0,18	---	87
	<b>Media</b>	42	28	23	2,3	0,20	0,07	0,13	---	96

Tabla IV. 6: Ensayo CT18. Análisis químico del agua intersticial de las diferentes secciones

EXP. 18	REFERENCIA	Sección 5	Sección 4	Sección 3
<b>CATIONES (mg/l)</b>	Volumen extraído: 25 ml	Volumen extraído: 21 ml	Volumen extraído: 18 ml	Volumen extraído: 14 ml
Al		3,0		< 0,5
Ca	575	85	235	280
K	11	26	28	94
Na	2 425	1 150	1 800	2 400
Fe		0,65		0,43
Mg	1 100	96	260	305
Mo	0,13	1,1		0,69
Sr	12	1,6		5,0
B	0,38	0,65		0,55
Ni	0,73	0,54		0,60
Cu	0,37			
Zn	4,8	0,32		0,65
<b>ANIONES (mg/l)</b>				
Cl <sup>-</sup>	6 570	1 627	1 970	3 310
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 490	1 015	2 340	2 660
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	170	175	185	257
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	67	14	17	
Br <sup>-</sup>	16	2,7	4,4	
SiO <sub>2</sub>	12			
pH	7,2	7,67	8,2	7,8
Cond (mS/cm)	18 000	6 080	9 080	12 750
Eh (mV)				430
T (°C) media	25	65	68	72
w (%) media	25	24,7	23,3	21,3
relación s:l	4:1	4:1	4,3:1	4,7:1

<: valor por debajo el límite de detección

Tabla IV. 7: Ensayo CT18: Análisis del extrato acuoso 1:4 del sólido después de extracción

		Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Humedad (%)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	CE <sub>25°C</sub> (mS/cm)	SiO <sub>2</sub> (ppm)
<b>Sección 5</b>	S	1,73	20,5	126	43	728	582
	CS	1,74	20,4	122	43	714	525
	CI	1,71	21,0	128	45	756	595
	I	1,71	21,3	126	44	750	586
	Media	1,72	20,8	126	44	737	572
<b>Sección 4</b>	S	1,79	18,5	474	65	1 280	609
	CS	1,75	19,8	394	74	1 270	575
	CI	1,75	20,0	422	74	1 284	600
	I	1,76	19,4	390	74	1 302	624
	Media	1,76	19,5	420	72	1 284	602
<b>Sección 3</b>	S	1,78	18,8	428	43	1 295	609
	CS	1,76	19,5	403	49	1 231	688
	CI	1,75	20,0	396	52	1 320	671
	I	1,76	19,7	408	50	1 245	605
	Media	1,76	19,5	409	48	1 273	643

**Tabla IV. 8: Ensayo CT18. Análisis de cationes intercambiables (meq/100g) del sólido después de extracción**

		<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Na<sup>2+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Total</b>
<b>Sección 5</b>	<b>S</b>	38	27	23	2,3	0,19	0,07	0,12	91
	<b>CS</b>	41	29	26	2,5	0,22	0,03	0,11	98
	<b>CI</b>	39	26	23	2,3	0,19	0,04	0,13	91
	<b>I</b>	37	27	22	2,3	0,20	0,12	0,12	89
	<b>Media</b>	39	27	31	2,3	0,20	0,06	0,12	92
<b>Sección 4</b>	<b>S</b>	40	28	23	2,3	0,22	0,07	0,17	94
	<b>CS</b>	39	27	24	2,3	0,22	0,08	0,14	92
	<b>CI</b>	39	26	24	2,3	0,21	0,04	0,13	92
	<b>I</b>	39	24	24	2,2	0,22	0,03	0,12	90
	<b>Media</b>	39	26	24	2,3	0,22	0,05	0,14	92
<b>Sección 3</b>	<b>S</b>	41	27	22	2,3	0,22	0,09	0,12	94
	<b>CS</b>	40	25	23	2,3	0,22	0,03	0,13	92
	<b>CI</b>	38	26	23	2,2	0,21	0,04	0,13	87
	<b>I</b>	41	28	23	2,4	0,22	0,08	0,17	94
	<b>Media</b>	40	26	23	2,3	0,22	0,06	0,14	92

**Tabla IV. 9:** Especiación de las aguas intersticiales obtenidas en los ensayos CT17 y CT18 a 25 °C con el código EQ3. (Los cálculos han sido realizados con el agua en equilibrio con montmorillonita-Ca y calcedonia)

	(mol/l)	Referencia	CT17	CT17	CT17	CT18	CT18	CT18
			Sec. I	Sec. ME	Sec. MI	Sec. 5	Sec. 4	Sec. 3
<b>pH medido</b>		7,20	7,2	7,36	7,8	7,67	8,20	7,80
<b>pH calculado</b>		7,09	7,5	7,09	8,0	7,67	7,52	7,53
<b>Ca<sup>2+</sup>(%)</b>	Ca <sup>2+</sup>	91,81	90,52	92,35	91,90	83,18	78,23	78,87
	CaSO <sub>4</sub> (aq)	6,4	6,8	5,54	5,65	15,1	20,39	19,32
	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		1,50			1,04	0,84	1,08
	CaCl <sup>+</sup>			1,29	1,39			
<b>Cl<sup>-</sup>(%)</b>	Cl <sup>-</sup>	98,18	98,65	97,83	97,58	98,18	99,08	98,86
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(%)</b>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,5	80,02	68,85	66,90	89,9	85,38	83,85
	NaHCO <sub>3</sub>	5,24	5,78	7,04	7,01	3,90	5,19	6,5
	MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	10,35	5,65	9,72	11,77	1,28	2,57	2,84
	CO <sub>2</sub> (aq)	9,01	3,76	8,32		3,35	4,13	4
	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3,18	3,19	5,22	5,57	7,67	1,62	1,8
<b>Mg<sup>2+</sup>(%)</b>	Mg <sup>2+</sup>	81,9	81,24	82,31	81,48	70,2	61,86	62,48
	MgSO <sub>4</sub> (aq)	13,54	14,10	11,96	12,27	27,79	36,23	34,96
	MgCl <sup>+</sup>	3,9	2,99	5,08	5,52	0,92	1,11	1,51
	MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		1,51			0,93		0,95
<b>K<sup>+</sup>(%)</b>	K <sup>+</sup>	98,48	98,56			97,62	96,13	96,09
	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,25	1,23			2,31	3,77	3,77
<b>Na<sup>+</sup>(%)</b>	Na <sup>+</sup>	97,27	97,44	96,92	96,67	97,35	95,90	95,6
	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	31,12	1,10	1,03	1,09	2,04	3,36	3,37
	NaCl (aq)	1,47	1,13	1,91	2,10			
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(%)</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	46,95	56,31	46,81	44,01	76,77	68,27	6,25
	MgSO <sub>4</sub> (aq)	39,50	26,54	34,32	38,02	10,39	15,91	15,84
	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,6	9,73	9,88	9,20	9,7	10,80	12,70
	CaSO <sub>4</sub> (aq)	5,92	7,31	8,99	8,78	3,04	4,91	4,88

**Tabla IV. 10:** Especiación de las aguas intersticiales obtenidas en los ensayos CT17 y CT18 a distintas temperaturas con el código EQ3. (Los cálculos han sido realizados con el agua en equilibrio con montmorillonita-Ca y calcedonia)

	(mol/l)	CT17	CT17	CT17	CT18	CT18	CT18
		Sec. I	Sec. ME	Sec. MI	Sec. 5	Sec. 4	Sec. 3
<b>T (°C)</b>		51	56	74	65	68	72
<b>pH medido</b>		7,20	7,36	7,80	7,67	8,2	7,80
<b>pH calculado</b>		7,32	6,94	7,15	7,25	7,15	7,14
<b>Ca<sup>2+</sup>(%)</b>	Ca <sup>2+</sup>	90,28	92,60	92,45	79,75	74,33	74,74
	CaSO <sub>4</sub> (aq)	6,61	4,96	4,50	18,14	23,84	22,77
	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,67			1,28	1,07	1,44
	CaCl <sup>+</sup>		1,49	1,91			
<b>Cl<sup>-</sup>(%)</b>	Cl <sup>-</sup>	98,49	97,53	96,87	99,22	98,83	98,50
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(%)</b>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	79,71	68,07	64,70	87,90	83,83	82,69
	NaHCO <sub>3</sub>	3,57	3,91	2,74	1,86	2,37	2,76
	MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6,04	10,89	15,35	1,21	2,27	2,56
	CO <sub>2</sub> (aq)	5,13	9,67	5,81	7,36	8,44	8,44
	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,06	6,05	7,70		2,07	2,38
<b>Mg<sup>2+</sup>(%)</b>	Mg <sup>2+</sup>	74,86	76,58	72,46	49,07	38,87	37,96
	MgSO <sub>4</sub> (aq)	20,41	17,50	20,38	49,17	59,55	59,90
	MgCl <sup>+</sup>	2,94	5,18	6,37			1,20
	MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,61					
<b>K<sup>+</sup>(%)</b>	K <sup>+</sup>	98,51			97,16	95,48	95,33
	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,15			2,69	4,31	4,37
<b>Na<sup>+</sup>(%)</b>	Na <sup>+</sup>	97,57	96,83	96,38	97,60	96,39	96,14
	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>				1,76	2,76	2,69
	NaCl (aq)	1,35	2,37	3,01			1,05
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(%)</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	46,65	34,88	25,20	69,48	59,11	56,60
	MgSO <sub>4</sub> (aq)	38,44	50,20	63,15	18,38	26,15	27,15
	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,72	6,87	4,66	8,33	8,88	10,13
	CaSO <sub>4</sub> (aq)	7,10	8,05	6,99	3,64	5,74	5,74

Tabla IV. 11: Índices de saturación de las aguas intersticiales a 25 °C

log Q/K	Reference	Sec. I	Sec. ME	Sec. MI	Section 5	Section 4	Section 3
Albite	-1,172	-1,09	-0,94	-0,76	-0,94	-0,94	-0,83
Anhydrite	-0,85	-0,90	-0,65	-0,58	-1,31	-0,74	-0,68
Aragonite	-0,17	0,24	0,35	0,78	-0,14	-0,04	0,22
Brucite	-4,03	-4,11	-3,50	-2,52	-3,84	-3,83	-3,76
Chalcedony	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cristobalite	-0,27	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28
Dolomite-dis	0,11	0,67	0,91	1,84	-0,11	-0,11	0,59
Huntite	-1,44	-0,58	-0,08	1,829	-2,174	-1,55	-0,80
Gibbsite	-0,85	-0,82	-0,99	-1,28	-0,90	-0,90	-0,92
K-Feldspar	-0,72	-0,08	---	---	0,21	0,21	0,58
Quartz	0,28	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Gypsum	-0,68	-0,73	-0,48	-0,41	-1,13	-0,56	-0,51
Halite	-3,63	-3,80	-3,35	-3,32	-4,53	-4,19	-3,94
Calcite	-0,03	0,39	0,49	0,93	0,01	0,18	0,37
Magnesite	0,05	0,20	0,33	0,82	-0,20	-0,05	0,13
Montmor-Mg	0,19	0,15	0,15	0,16	0,15	0,14	0,14
Montmor-Na	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06	0,05	0,08

Tabla IV. 12: Índices de saturación de las aguas intersticiales a diferentes temperaturas

Log Q/K	CT17	CT17	CT17	CT18	CT18	CT18
	Sec. I 51 °C	Sec. ME 56 °C	Sec. MI 74 °C	Sec. 5 65 °C	Sec. 4 68 °C	Sec. 3 72 °C
Albite	-0,89	-0,93	-0,77	-0,87	-0,82	-0,70
Anhydrite	-0,71	-0,44	-0,25	-0,88	-0,30	-0,20
Aragonite	0,73	0,34	0,77	-0,03	0,24	0,45
Brucite	-2,38	-2,58	-1,19	-2,59	-2,36	-2,16
Chalcedony	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cristobalite	-0,25	-0,24	-0,23	-0,23	-0,23	-0,23
Dolomite-dis	1,91	1,19	2,27	0,39	0,89	1,34
Huntite	2,23	0,89	3,28	-0,75	0,20	1,14
Gibbsite	-1,34	-1,28	-1,70	-1,29	-1,37	-1,43
K-Feldspar	-0,27	---	---	-0,29	-0,44	0,02
Quartz	0,25	0,25	0,23	0,24	0,24	0,23
Gypsum	-0,78	-0,56	-0,53	-1,08	-0,52	-0,45
Halite	-3,818	-3,40	-3,34	-4,57	-4,24	-3,98
Calcite	0,87	0,48	0,92	0,12	0,38	0,60
Magnesite	0,92	0,59	1,21	0,15	0,38	0,61
Montmor-Mg	0,18	0,19	0,214	0,17	0,16	0,17
Montmor-Na	-0,07	-0,07	-0,14	-0,09	-0,10	-0,08