

Caracterización de la Arcilla
como Barrera de Ingeniería para
la Migración de Contaminantes:
Propiedades Térmicas, Hidráulicas
y Mecánicas

A. Bru
D. Casero



ES0100239

32 / 46



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

Caracterización de la Arcilla
como Barrera de Ingeniería para
la Migración de Contaminantes:
Propiedades Térmicas, Hidráulicas
y Mecánicas

A. Bru
D. Casero

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

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

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

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

Depósito Legal: M-14226-1995
ISSN: 1135-9420
NIPPO: 402-01-008-3

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S58

BENTONITE; CLAYS; RADIATION TRANSPORT; POLLUTANTS; RADIONUCLIDE
MIGRATION; HYDRAULICS; THERMODYNAMICS PROPERTIES; MECHANICAL
PROPERTIES; POROSITY.

Caracterización de la Arcilla como Barrera de Ingeniería para la Migración de Contaminantes: Propiedades Térmicas, Hidráulicas y Mecánicas

Bru, A.; Casero, D.
19 pp. 17 figs. 6 refs.

Resumen

En este trabajo caracterizamos la estructura de una arcilla, concretamente la bentonita. Nuestro propósito es realzar la importancia que la heterogeneidad de la estructura del medio tiene en los procesos de transporte. La aleatoriedad de los tamaños de poros produce un transporte anómalo de los contaminantes. Analizamos los resultados de la porosimetría de mercurio y los comparamos con simulaciones, hallando que la distribución de los tamaños de los poros sigue una ley de potencias.

Clay Characterization as Engineered Barrier to Contaminants Migration: Thermal, Hydraulic and Mechanical Properties

Bru, A.; Casero, D.
19 pp. 17 figs. 6 refs.

Abstract

In this work we characterize the structure of a clay, concretely bentonite. Our main aim is to stress the importat role that plays the heterogeneity of the medium structure in transport processes. Randomness of pore sizes produces an anomalous transport of contaminants. We analyze mercuric porosimetry data with simulations finding that pore size distribution has a power-law behaviour.

1 Caracterización estructural

Reconocido el importante papel que juega la microestructura del material en los procesos de transporte, dentro del proyecto FEBEX se viene realizando desde hace tiempo un importante estudio experimental de la porosidad de la bentonita. Gracias a ello, y tras un detallado análisis de los resultados obtenidos, nos será posible recabar la información necesaria para la interpretación de algunos de los resultados experimentales y para desarrollar los modelos con una distribución real del desorden de nuestro material.

Experimentalmente, la mayor parte de la información de la que se dispone procede de las porosimetrías de mercurio realizadas en CIEMAT. Sin embargo, la interpretación de los datos que de ellas se obtienen no es directa. Por ello es conveniente tener alguna fuente más de información. Se cuenta además con algunos datos obtenidos por adsorción de N₂, aunque éstos dan información principalmente de la porosidad más pequeña. Nuestros objetivos en este terreno se resumen en:

- Realizar una interpretación lo más precisa posible de las porosimetrías de mercurio, apoyándonos incluso en simulaciones de las mismas.
- Proponer métodos alternativos de obtención de distribuciones de desorden, apoyándonos directamente en la conductividad al agua de la bentonita.
- Intentar extraer de todo lo anterior expresiones analíticas para el desorden, parámetro fundamental de entrada en las simulaciones: ruido congelado en modelos tipo QKPZ y la distribución de radios de poros y tubos en el modelos no locales.

1.1 Porosimetrías de mercurio.

Estas medidas nos permiten obtener información estructural cualitativa y cuantitativa de la bentonita. Aún así, la interpretación de los datos no es sencilla. Normalmente, para ello se utiliza la ecuación para la presión capilar:

$$P_c = 2\sigma \cos(\theta + \varphi) / r$$

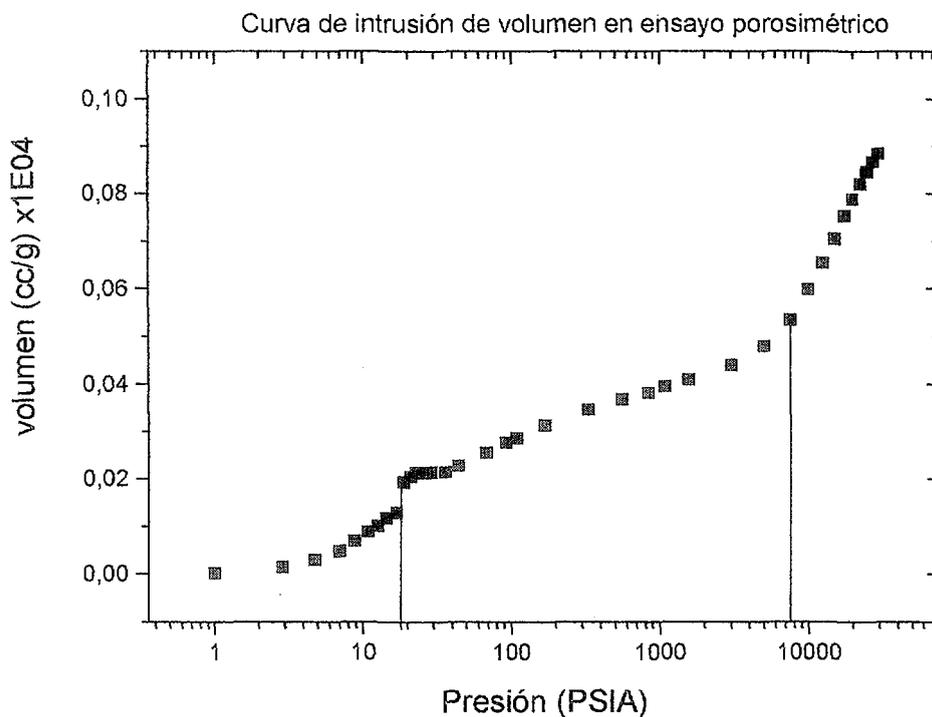
donde se iguala la presión aplicada a la expresión de la presión capilar en un tubo cilíndrico, donde aparece la tensión superficial de la interfase mercurio-vacío σ , el ángulo de contacto entre el mercurio y la superficie del medio θ y el ángulo de inclinación φ de la pared a la cual el poro tiene un radio r . También se emplea usualmente una función de la presión capilar reducida, denominada función de Leverett:

$$J=[P_c/\sigma\cos(\theta)](k/\phi)^{1/2}$$

(donde k es la permeabilidad del material y ϕ su porosidad) que suele utilizarse para correlacionar los datos de muestras de la misma formación.

Con esto, se obtienen las llamadas curvas de presión capilar, en las que se representa la saturación del medio por mercurio frente a la presión de inyección. Dichas curvas presentan histéresis, por lo que se obtienen diferentes curvas para la intrusión y la extrusión del mercurio. En algunos casos la histéresis depende de la historia y características del material, y por tanto no puede ser eliminada aunque el proceso se realice lentamente.

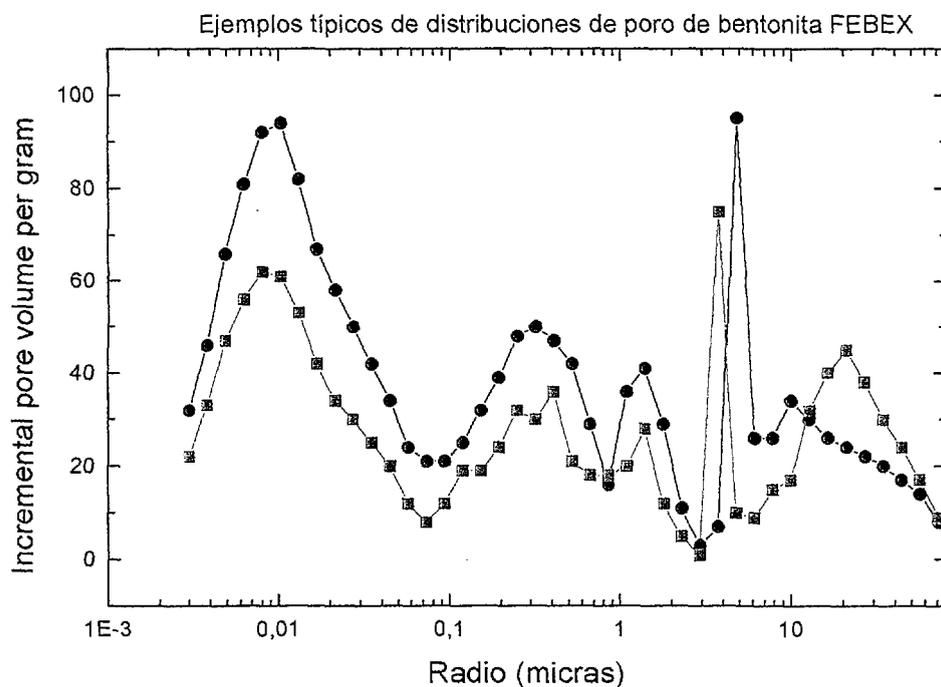
Aunque se conoce el efecto de la interconectividad o accesibilidad del espacio



de poro en las porosimetrías (por ejemplo la histéresis previamente comentada), no

siempre se reconoce la posibilidad de desarrollar modelos de porosimetría de mercurio y presión capilar que la tengan en cuenta. Dichos modelos, como veremos más adelante, se desarrollan de acuerdo a las técnicas de precolación. Puede haber por ejemplo grandes poros que uno espera que estén llenos a bajas presiones pero que no tienen conexión con el fluido excepto por pequeños poros. Esto puede provocar que se asigne a éstos últimos un volumen que en realidad pertenece a poros de mayor tamaño. Este efecto puede ser corregido usando muestras de tamaño pequeño, lo cual introduce el problema del tamaño finito de la muestra y de que dicha muestra sea representativa de todas las características del material. Todo lo comentado aquí se hace aún más importante si tenemos en cuenta la extraordinaria heterogeneidad de la bentonita, reproduciéndose en el hecho de que sus curvas de presión capilar pueden llegar a ser bastante complicadas.

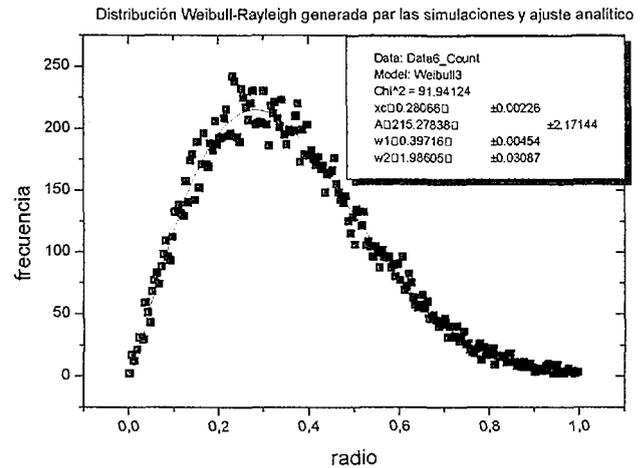
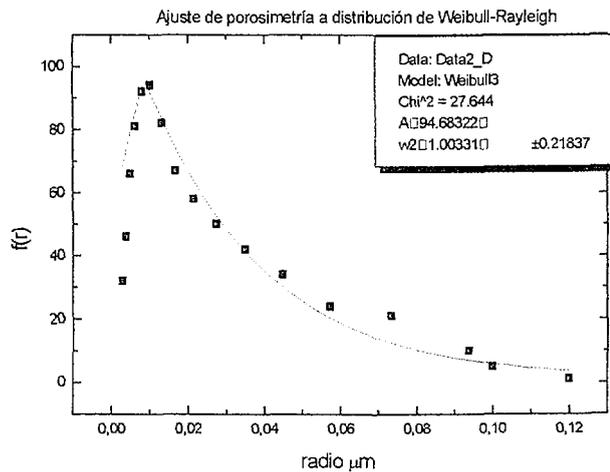
Aunque es bien sabido que la porosidad de la bentonita puede depender fuertemente de algunos parámetros (fundamentalmente la densidad y humedad iniciales), se pueden extraer inicialmente algunas características bastante generales. Convencionalmente, se suele dividir su porosidad en tres modos (micro, meso y macroporos) centrados aproximadamente en las centésimas, décimas y decenas de



micras respectivamente, abarcando el total de la distribución hasta 5 órdenes de magnitud, dentro de la resolución de esta técnica.

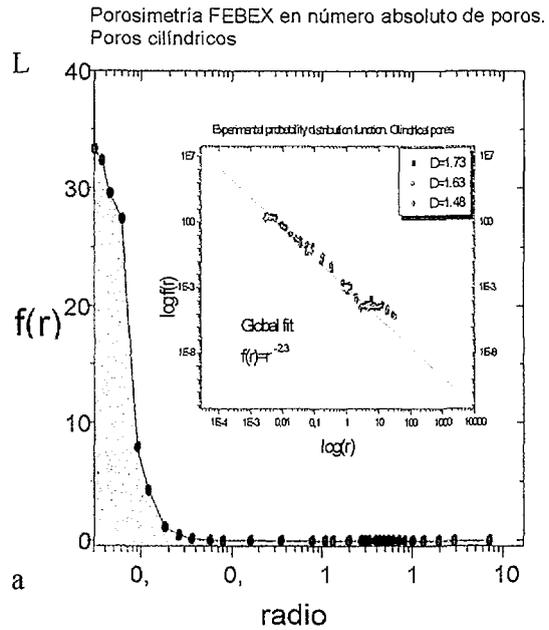
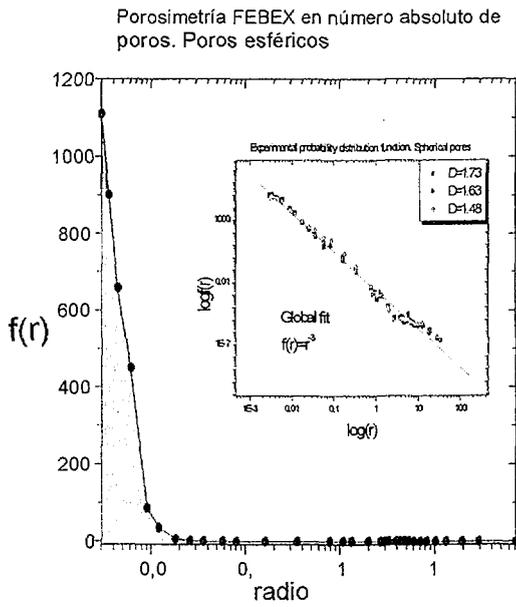
Una aproximación analítica a la forma concreta de los picos puede ser útil en la caracterización del material. Por ello, si aislamos uno solo de ellos, podemos comprobar que ajusta bastante bien a una distribución de tipo Weibull-Rayleigh, de la forma:

$$f(r) = 2 \alpha^2 r \exp(-\alpha^2 r^2)$$



que por otro lado, ha sido ampliamente utilizada en los estudios de medios porosos unimodales por su buena correspondencia con la distribución que obedecen otros materiales naturales (menos heterogéneos que la arcilla). Esto nos permitirá contar con una distribución de probabilidad analítica de partida en los modelos.

Sin embargo nos gustaría recalcar que las porosimetrías dan información relativa al volumen. Así, una distribución en la que aproximadamente los tres modos contribuyen en un porcentaje similar al volumen total implica que, en número absoluto de poros, deben ser los más pequeños los que existen fundamentalmente en el material. Este argumento puede comprenderse mejor si transformamos las porosimetrías de volumen en número de poros. Para ello, debemos suponer previamente una “forma” geométrica para los poros de la bentonita. Obviamente esto carece de sentido real, pero nos sirve para ilustrar su importancia. En las figuras siguientes puede verse como queda una porosimetría real transformada a número de poros suponiendo diversas formas de poro.

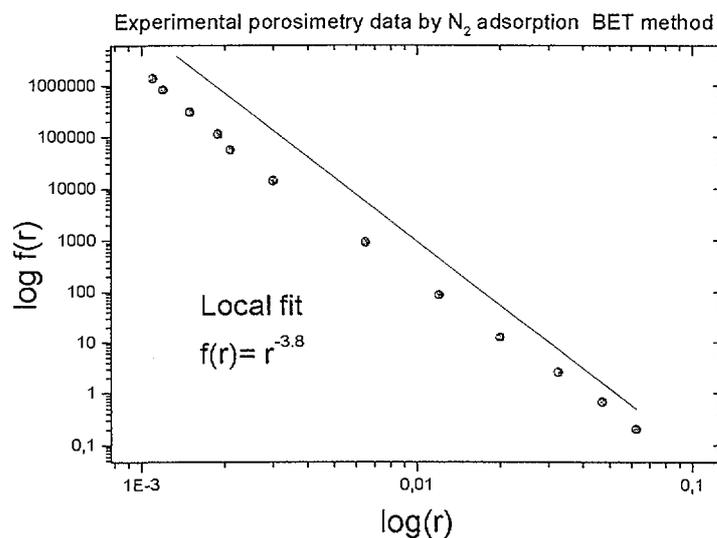


La comprensión de este concepto puede ser fundamental tanto en el análisis de resultados experimentales como en el desarrollo de los modelos. Si pretendemos contar con una función analítica que nos sirva como distribución de probabilidad en todo el rango de tamaño de poro, y no solo localmente (como la distribución Weibull-Rayleigh), debemos ver cual es dicha distribución para las porosimetrías transformadas. En el interior de las gráficas podemos ver un buen ajuste lineal de las distribuciones de número de poros en un diagrama logarítmico, lo que nos indica que, si no localmente, globalmente se puede considerar que los poros están presentes en la bentonita de acuerdo a una ley de potencia de su radio.

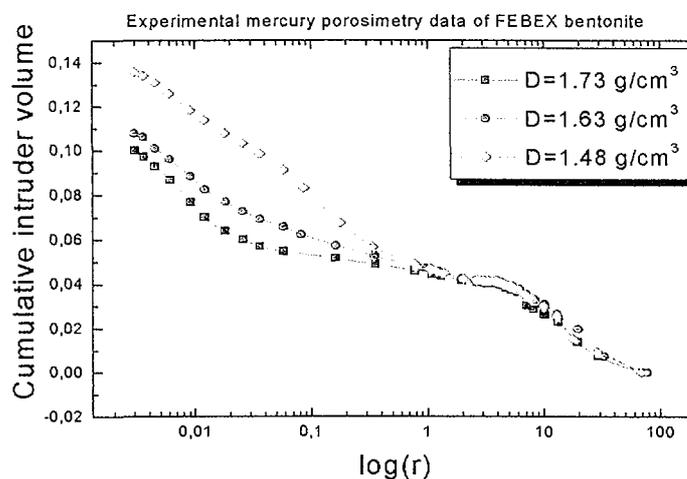
Este resultado es compatible además con otros argumentos:

- Aunque en nuestro caso no contamos por ahora con ningún resultado experimental que lo confirme, desde hace tiempo se viene recogiendo en la bibliografía que los medios porosos presentan características geométricas y de transporte de tipo fractal o autosimilar. Esto implica invariancia de escala: el medio observado a distintos aumentos es estadísticamente equivalente. Por tanto, su distribución de poros debe obedecer una función homogénea de su tamaño, y las funciones homogéneas más sencillas y más encontradas en los medios naturales son las leyes de potencia
- Por otro lado, podemos apoyarnos en las medidas que tenemos de la microporosidad de la bentonita obtenida por adsorción de N_2 con el método

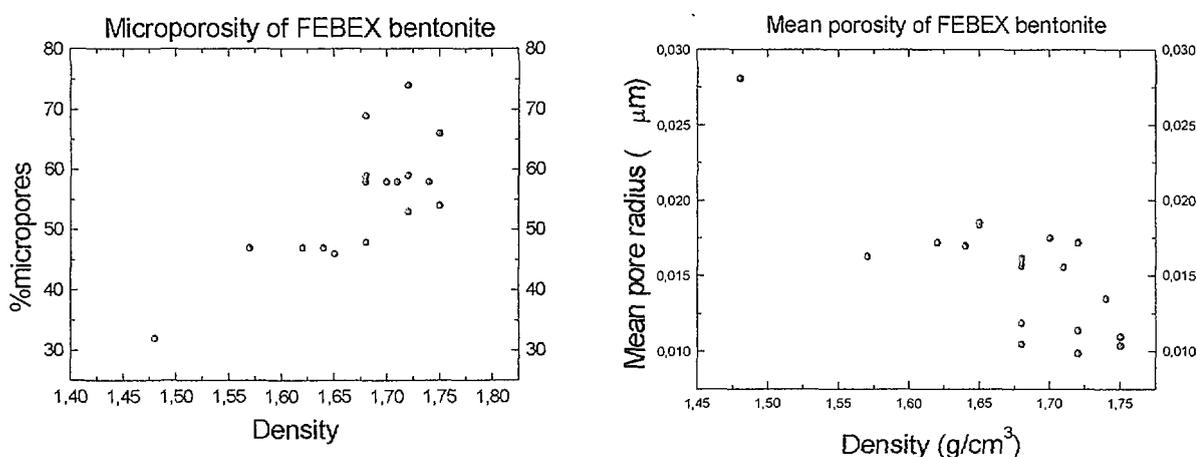
BET. Para ello, hemos representado los datos que aparecen en la citada referencia en un diagrama logarítmico. Como puede verse, la bondad del ajuste lineal realizado nos indica que, incluso localmente, la porosidad de la bentonita es compatible con un comportamiento en forma de ley de potencia, más aún si tenemos en cuenta que este método carece de algunas de las limitaciones comentadas anteriormente para la porosimetría de mercurio: no posee problemas de accesibilidad y es capaz de inspeccionar hasta tamaños de poro de 1 nm.



Puede observarse cierta dependencia de la porosidad de la bentonita FEBEX con la densidad del material tras la compactación. Esto puede comprobarse representando las curvas de intrusión para muestras de distinta densidad.



Puede verse a simple vista que, en un estudio cuantitativo, encontraremos diferencias apreciables. Para ello, se han extraído los parámetros más relevantes de un buen número de porosimetrías de distintas densidades. En las siguientes gráficas puede comprobarse como existe una clara tendencia a un aumento de la importancia relativa de los microporos (disminución del radio medio) conforme aumenta la densidad del material.

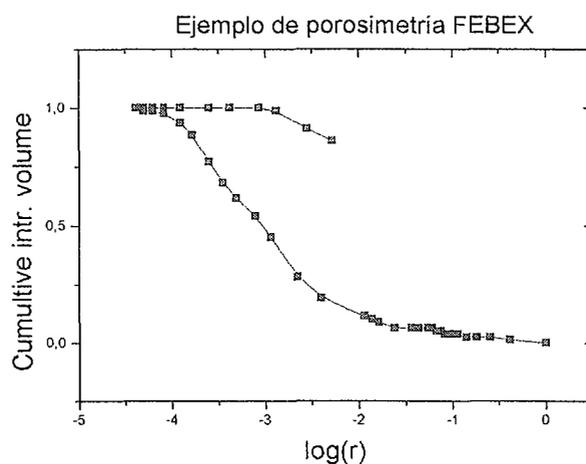


En general puede verse en las porosimetrías un pico acusado y estrecho en el rango de los macroporos, indicando que existe una especie de tamaño preferente como resultado de la compactación, y que supone prácticamente la totalidad de la contribución al volumen debido a la macroporosidad. Sin embargo, conforme aumenta la densidad del material compactado este pico disminuye en importancia relativa, y en algunos casos puede llegar incluso a desaparecer. Es así como a alta densidad es más acusado el parecido de la porosidad del material a una ley de potencia en la que la contribución tanto al volumen como al número de poros decrece potencialmente conforme aumenta su tamaño.

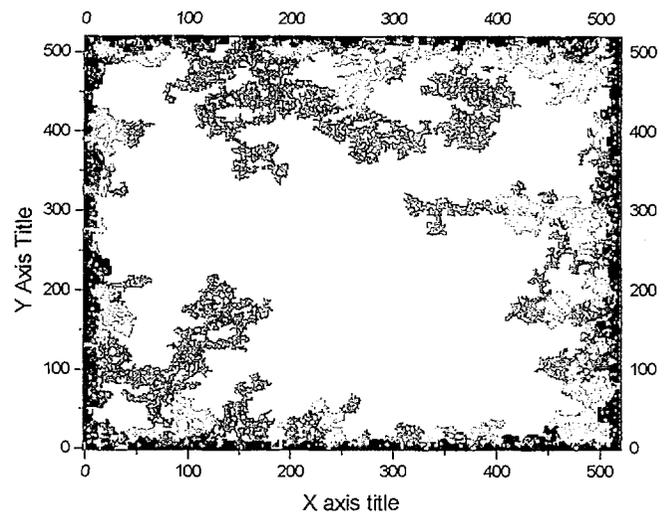
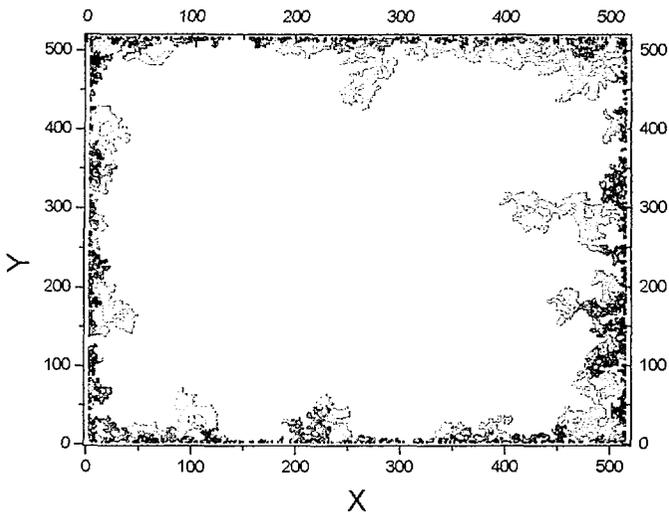
Con todo lo anterior, hemos extraído de los resultados experimentales dos posibles formas analíticas para las distribuciones de número de poros en la bentonita FEBEX. Sin embargo, actualmente se están abriendo nuevas líneas en este terreno.

1.2 Simulación numérica de las porosimetrías.

Como se apuntó anteriormente, el principal problema a la hora de interpretar el resultado obtenido de las porosimetrías de mercurio experimentales es el de la accesibilidad, por la cual podemos estar asignando a poros más pequeños un volumen que en realidad corresponde a otros de mayor tamaño, pero que se encuentran en



regiones no accesibles hasta que se llega a una presión de intrusión del mercurio suficiente. Para cuantificar en lo posible este hecho, se tiene desarrollado un modelo de porosimetría aprovechando que los procesos de intrusión y extrusión de mercurio responden a una dinámica del tipo percolación. Básicamente, consiste en simular el medio como una red de conductos situados en los enlaces de una red cuadrada, esto es, un proceso de “bond percolation” en vez de “site percolation”, lo que nos permite utilizar una coordinación entre conductos de 6 (y no de 4 como en una red cuadrada estándar). A estos conductos se les asigna un volumen de acuerdo a la distribución que se quiera estudiar. Establecido de esta manera el medio, se comienza a inyectar de manera cuasiestática, por las caras externas, el fluido (mercurio), llenando los conductos del material de acuerdo a la fórmula de la presión capilar y a su accesibilidad desde las caras externas (cámara de mercurio).



La finalidad del procedimiento es conseguir obtener, de una curva de intrusión de volumen experimental, la verdadera distribución de poros teniendo en cuenta el problema de la accesibilidad. Para ello, se supone una forma analítica inicial para esa distribución que contenga algunos parámetros ajustables, tales como la forma de los poros (esféricos, cilíndricos, etc.), el exponente de la ley de potencia a utilizar, o la situación y anchura de los picos de los modos. Con esta forma inicial, se sigue un procedimiento iterativo de aproximaciones sucesivas, hasta conseguir ajustar la curva experimental dentro de la precisión predeterminada.

Como resultados preliminares de este modelo se pueden comentar los siguientes:

- Tradicionalmente, se considera que leyes de potencia con valores del exponente entre 0 y 0.5 corresponden a un desorden del medio de carácter débil, mientras que a partir de 0.5 se considera un desorden fuerte. Por tanto, a priori cabría pensar que la bentonita, dada su gran heterogeneidad, debería ajustarse a un comportamiento del segundo tipo. De hecho, hasta el momento los mejores resultados los hemos obtenido, para densidades altas, con leyes de potencia en el rango [0.5,0.8], que dan una contribución apreciable en volumen en un rango que abarca 5 órdenes de magnitud, como el material real.
- Dado el carácter monótono decreciente de la ley de potencia, ésta no puede por sí misma dar cuenta de fluctuaciones locales o de la presencia de modos presentes en un radio determinado, sobre todo a densidades medias y bajas.

Esto hace pensar que la distribución real serán picos de tipo Weibull-Rayleigh de carácter local, modulados globalmente por la correspondiente ley de potencia.

- Hasta el momento, los mejores resultados que se han obtenido para porosimetrías de muestras de densidad media y baja corresponden a este último tipo de distribución, siempre y cuando se consideren poros de forma más cercana a la cilíndrica que a la esférica. Esto parece razonable dadas las características del proceso de compactación.

A pesar de todo ello, es necesario un refinamiento y calibración del modelo para poder realizarlo de una forma sistemática, aunque estos resultados preliminares nos permiten tener más acotadas las posibles distribuciones que serían válidas para la bentonita. Además, se está adaptando el modelo a tres dimensiones, lo que permitirá aumentar el número de coordinación, con la esperanza de que se puedan obtener resultados más precisos tanto para la bentonita como para cualquier otro material. Otros estudios interesantes, como puede ser la influencia del tamaño de la muestra, pueden realizarse de manera directa con este modelo, dentro de la importancia que esto (el tamaño de muestra) tiene en relación con todos los procesos que se estudian en el marco del proyecto FEBEX.

2 Efecto de la temperatura en la estructura y en las propiedades de transporte de la bentonita

El efecto de la temperatura sobre las propiedades de transporte y mecánicas de la bentonita es un factor que hay que considerar en este problema, ya que en el caso real, la bentonita está sometida al efecto del calentamiento por los contenedores de residuos radioactivos.

En lo que se refiere a las propiedades de transporte, debemos decir que la temperatura no es un efecto que las modifique cualitativamente el comportamiento. Si consideramos una dependencia de tipo Arrhenius de los coeficientes de transporte del agua en la bentonita, los gradientes de temperatura existentes en un contenedor de residuos radioactivos no modificarían apenas los valores de los coeficientes de transporte. Muchos menos podríamos pensar que esos gradientes de temperatura

podieran modificar el comportamiento cualitativo de la dinámica de hidratación de la bentonita.

3 Hinchamiento de la arcilla.

En cuanto al efecto sobre las propiedades de hinchamiento, se han realizado numerosos estudios en el CIEMAT en los que la alteración de la capacidad de hinchamiento de la bentonita se produciría siempre muy por encima de los 100 °C, temperatura que no se sobrepasaría en ningún punto de la maqueta.

4 Reconstrucción 3D.

Se ha presentado un modelo que podría proporcionarnos una forma analítica de la distribución de probabilidad de la porosidad de la bentonita, conteniendo toda la información estadística del material. Este tipo de información es independiente de la geometría o de la dimensión en la que trabajemos. Sin embargo, puede darse el caso de que nos interesen conocer parámetros geométricos que no son de carácter universal (relaciones superficie - volumen, tortuosidad del medio, conectividad, etc.), o bien que necesitemos extrapolar resultados experimentales obtenidos en 2 dimensiones. Por ello, es necesario tener alguna herramienta que permita, a partir de geometrías sencillas y de baja dimensionalidad (2D), obtener el valor de esos parámetros en otras geometrías o en 3 dimensiones.

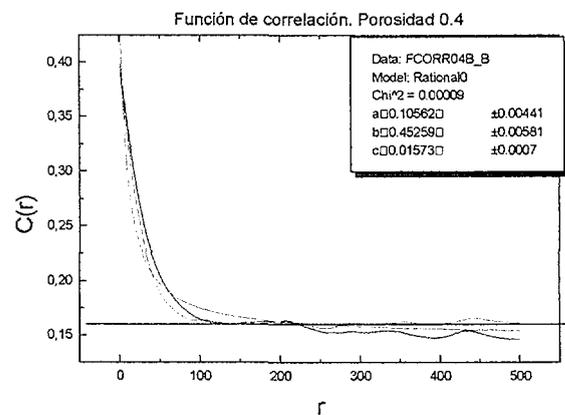
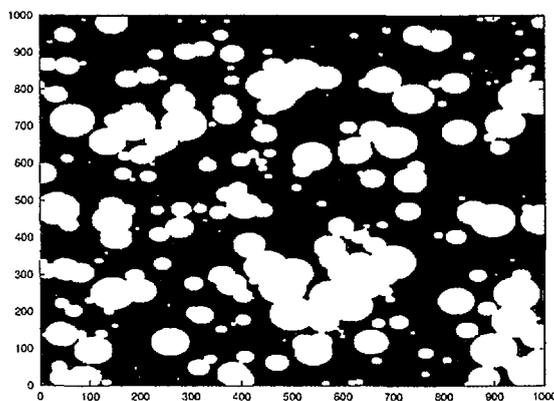
Con este propósito, se ha desarrollado un método de reconstrucción de imágenes de 2 dimensiones a 3 dimensiones, cuyas características fundamentales son las siguientes:

- Se utiliza como información de entrada del material funciones de correlación estadísticas, que proporcionan información acerca de la distribución espacial geométrica del espacio de poro o fractura del material.
- La reconstrucción en tres dimensiones del material se hace por aproximaciones sucesivas a esas funciones de correlación, siguiendo un proceso de Montecarlo con algoritmo de Metrópolis.

Así planteado, el procedimiento es matemáticamente directo, salvo ciertos problemas de convergencia que se hallan actualmente resueltos, y la necesidad de manejar una cantidad bastante grande de datos si se desea reconstruir muestras de un

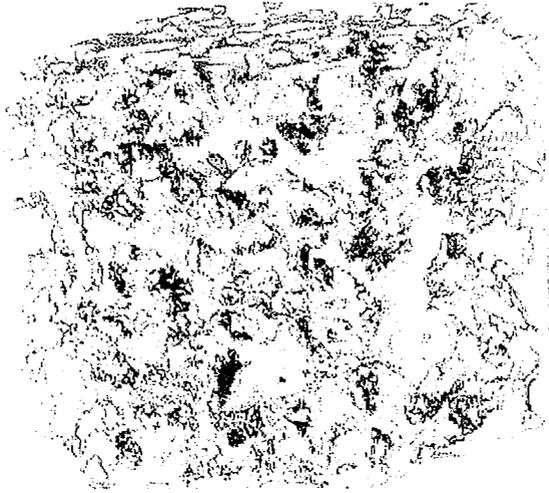
tamaño representativo de las propiedades del material. Además, se hace necesario contar con una forma lo suficientemente precisa de las funciones de correlación de la bentonita. Se tiene constancia que pueden obtenerse experimentalmente, al menos algunas de ellas, por difracción de rayos X de bajo ángulo, método que se ha utilizado, por ejemplo, para estudiar la distribución de la porosidad de las pastillas de combustible irradiado en centrales nucleares.

Dado que, hasta la fecha, no se dispone de este de tipo de medidas en bentonita FEBEX, para poner a punto el algoritmo hemos seguido un camino indirecto. Como disponemos de unas formas aproximadas de las distribuciones de probabilidad de poro de la bentonita (apartado anterior), se han generado imágenes en 2 dimensiones que obedecen a esas distribuciones. Es en estas últimas sobre las que se miden las funciones de correlación, dado que estas son independientes, como se ha dicho anteriormente, de la dimensión. Una vez que las tenemos (aquí no es necesario llegar a una forma analítica), se procede a iterar el procedimiento comentado: sobre un medio generado inicialmente de forma aleatoria en 3 dimensiones, se va sometiendo al espacio de poro a sucesivas transformaciones, hasta que llegue a un estado fundamental o de mínima energía, donde la energía del medio en cada instante se mide como la diferencia entre sus funciones de correlación actuales y las de referencia.



Creemos que la potencialidad del algoritmo es bastante grande, dado que está preparado para incluir todas las funciones de correlación, o información inicial, que se desee. Por ello, podría reconstruir no solamente medios de cualquier densidad, porosidad, estructura o geometría, sino que permitiría incluir información acerca de

fracturas o ejes de anisotropía inducidos por compactación o cualquier otro proceso que quisiera estudiarse sobre el material. Algún ejemplo de los resultados preliminares que se han obtenido pueden observarse a continuación.



Bibliografía:

F. A. L. Dullien, M. S. El-Sayed and V. K. Batra, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 60, Nº 3, July 1977.

R. D. Laughlin and J. E. Davies, "Some Aspects of Capillary Absorption in Fibrous textile Wicking", *Textile Research Journal*, October, 1961.

M. Kardar, G. Parisi, and Y. -C. Zhang, *Phys. Rev. Lett*, **56**, 889(1986).

M. A. Rubio, C. A. Edwards, A. Dougherty, and J. P. Gollub, *Phys. Rev. Lett*, **63**, 1685 (1990).

V. K. Horváth, F. Family, and T. Vicsek, *Phys. Rev. Lett*. **67**, 3207(1991).

S. He, Galathara L. M. K. S. Kahanda, and Po-zen Wong, *PRL*, **69**, 3731(1992).