



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Principales factores de control de las propiedades de transporte de fluidos en rocas carbonáticas marinas y continentales: Estudio experimental y teórico integrado sobre la relación entre la permeabilidad y la capilaridad

Nora Elida Cueto Mendoza



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA

Unidad de Digitalización UA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

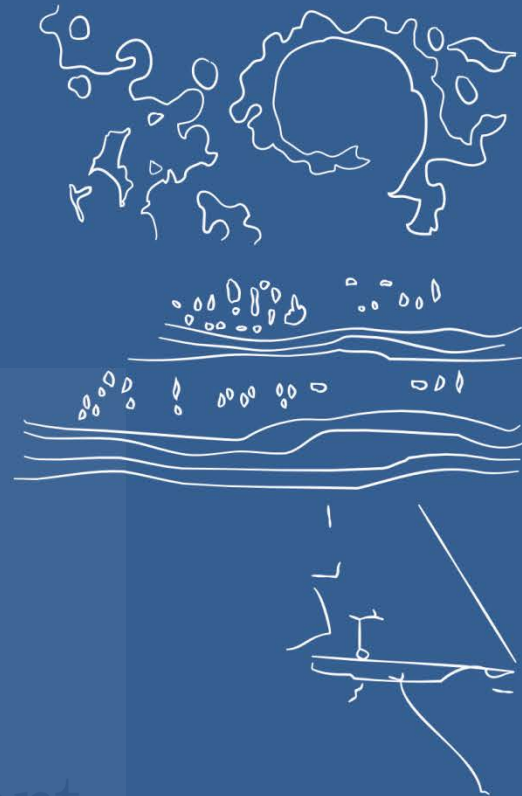
**Principales factores de control
de las propiedades de transporte de fluidos
en rocas carbonáticas marinas y continentales:
Estudio experimental y teórico integrado
sobre la relación
entre la permeabilidad y la capilaridad**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Nora Elida Cueto Mendoza

Tesis doctoral

Alicante, 2020



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

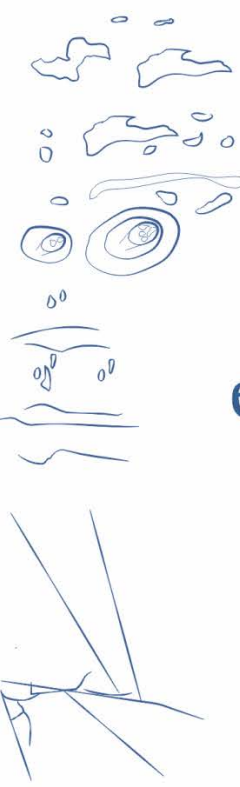


ED|UA Escola de Doctorat
Escuela de Doctorado

edua.ua.es



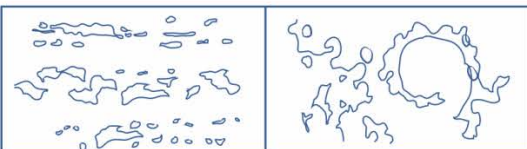
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



**Principales factores de control
de las propiedades de transporte de fluidos
en rocas carbonáticas marinas y continentales:
Estudio experimental y teórico integrado
sobre la relación
entre la permeabilidad y la capilaridad**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Nora Elida Cueto Mendoza



Tesis doctoral

Alicante, 2020



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y DEL MEDIO AMBIENTE
FACULTAD DE CIENCIAS

PRINCIPALES FACTORES DE CONTROL
DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE FLUIDOS
EN ROCAS CARBONÁTICAS MARINAS Y CONTINENTALES:
ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO INTEGRADO
SOBRE LA RELACIÓN ENTRE LA PERMEABILIDAD Y LA CAPILARIDAD

NORA ELIDA CUETO MENDOZA

Tesis presentada para aspirar al grado de
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

MENCIÓN DE DOCTORA INTERNACIONAL

DOCTORADO EN CIENCIAS EXPERIMENTALES Y BIOSANITARIAS:
PETROLOGÍA APLICADA

Dirigida por:

Dr. DAVID BENAVENTE GARCÍA
Departamento de Ciencias de la Tierra
y del Medio Ambiente
Universidad de Alicante

Dra. Ma. ÁNGELES GARCÍA DEL CURA
Instituto de Geociencias
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Universidad Complutense de Madrid

La presente Tesis Doctoral ha sido financiada por una beca de Formación de Personal Investigador (FPI), asociada al proyecto de investigación del Ministerio de Educación y Ciencia de España: MAT 2003-01283. La investigación también contó con la subvención del proyecto CGL2006-05027/BTE.

Alicante, 2020

El Dr. David Benavente García, Profesor Titular del Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente de la Universidad de Alicante y la Dra. Ma. Ángeles García del Cura, Investigador Científico del Instituto de Geociencias, CSIC-UCM;

Certifican que:

Dña. Nora Elida Cueto Mendoza, Ingeniera Geóloga por la Universidad Central de Venezuela, con título homologado al Grado Académico de Licenciada por el Ministerio de Educación y Ciencia de España, y con Diploma de Estudios Avanzados en el área de conocimiento de Petrología y Geoquímica por la Universidad de Alicante, ha realizado bajo nuestra dirección la Tesis Doctoral titulada: Principales factores de control de las propiedades de transporte de fluidos en rocas carbonáticas marinas y continentales: Estudio experimental y teórico integrado sobre la relación entre la permeabilidad y la capilaridad, para optar al grado de Doctora en Ciencias Experimentales y Biosanitarias: Petrología Aplicada.

Esta investigación ha sido realizada en el Laboratorio de Petrología Aplicada del Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente de la Universidad de Alicante, con la colaboración del Centro de Ciencias de los Materiales e Ingeniería de la Universidad de Edimburgo, Reino Unido, y del Laboratorio Regional de Ingeniería Civil, LREC, de Funchal, Portugal, a efectos de aspirar a la Mención de Doctora Internacional, reuniendo, a nuestro juicio, los requisitos necesarios para ser defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste, a los efectos oportunos, en cumplimiento con la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Alicante, a ____ de _____ de 2020.

Los directores,

Dr. David Benavente García

Dra. Ma. Ángeles García del Cura

*Estudiaste Humanidades, yo decidí ser científica
tu investigación trataba sobre Jean Piaget,
y la mía es sobre Petrofísica.
Nuestras vidas caminaron en direcciones opuestas.
Parecía que hablábamos idiomas distintos,
pero todavía estamos conectadas por medio del lenguaje del amor.
En memoria de mi amada hermana,
quien enseñó a esta investigadora a leer, escribir, saber aprender,
y a no olvidar la humildad de corazón
en mi transitar por el mundo de las geociencias.*



*A mi madre y a mi esposo.
Doy gracias cada día por sus respectivas batallas ganadas.*

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

*The ultimate measure of a man
is not where he stands in moments of comfort and convenience,
but where he stands at times of challenge and controversy.*

—Dr. Martin Luther King, Jr.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS

Este largo viaje llamado Doctorado, en el que me embarqué siendo muy joven, cruzando océanos, surcando cielos y echando tantísimo en falta a mi red de apoyo familiar, tuvo tres comienzos y, venturosamente, ha llegado a un final.

Es por ello que, para ser justa con quienes me apoyaron en el primer tramo del que fuera uno de mis más grandes sueños por aquel entonces, he de dirigir mis líneas iniciales de profundo agradecimiento a los Dres. Olga Rey y Frank Audemard, al Prof. Ricardo Alezones y a Feliciano De Santis, por respaldarme al emprender mi carrera científica mediante sus excelentes recomendaciones, a fin de que pudiese desarrollarme profesionalmente fuera de mi país natal, Venezuela. Sin duda alguna, gracias a esto pude llegar al camino correcto, el cual me condujo al cierre de este objetivo de vida. A la Dra. Olga Rey he de hacerle una mención especial adicional, pues su espíritu altruista, rigurosidad científica y prontitud al momento de revisar ciertos aspectos del manuscrito, me han acompañado de principio a fin en mi dilatada travesía. En su persona he encontrado, además de un excepcional ser humano y colega, una muy querida y gran amiga.

Esta Tesis Doctoral ha podido ver la luz gracias a mis directores de tesis, profesionales de altísimo rendimiento y nivel, quienes me acogieron en la segunda y tercera parte de mi trayecto de estudios superiores, conduciéndome pacientemente en mi peregrinaje por el mundo de la petrofísica aplicada a los materiales de construcción y contribuyendo invaluablemente a la consecución del doctorado:

A la Dra. Ma. Ángeles García del Cura, Investigadora Principal de los proyectos a los cuales estuvo asociado mi estudio, he de agradecerle el haberme permitido formar parte de su grupo de trabajo, como también su acompañamiento representativo en mi iniciación como investigadora, llevándome a mi primera ponencia en un congreso en España, a lecturas de tesis doctorales de otros doctorandos y apoyándome en la utilización de diversas técnicas microscópicas dentro y fuera de la Universidad de Alicante, a fin de dar el mayor valor agregado posible a nuestra labor conjunta.

Al Dr. David Benavente García le agradezco el haberme dado la enseñanza más provechosa de mi carrera en los últimos tiempos, como lo es la universalización del conocimiento a través de la publicación de artículos científicos, con todo lo que ello implica. También le estaré profundamente agradecida, entre otras cosas, por tenerme en cuenta en su apretada agenda en todo tiempo, por su capacidad de respuesta rápida ante cualquier duda o

consulta –hecho que ayudó mucho a mitigar la ansiedad en la distancia– y por su incansable esfuerzo y soporte en cada beca solicitada para financiar actividades complementarias, que me permitieran concluir la memoria con un gran aporte adicional en el área de las propiedades hídricas en medios porosos complejos.

Esta Tesis Doctoral también ha sido posible gracias a la extraordinaria contribución de mis compañeros del Laboratorio de Petrología Aplicada de la Universidad de Alicante, muchos de ellos coautores de los artículos científicos que se presentan en esta memoria, los Dres. Juan Carlos Cañaveras, Javier Martínez Martínez, María Concepción Muñoz, Ángel Fernández Cortés, Salvador Ordóñez, Concepción Pla, Sandra Galvañ y por último, y no por ello menos importante, la que para mí siempre será la Profesora Ana Bernabéu, aunque hoy ejerza otras funciones fuera de la docencia. Estaré en deuda con ellos por aportar tiempo y esfuerzo al desarrollo de las publicaciones, por la orientación científica y, además, por haberme brindado un trato afable.

Sin la tarea magistral realizada por los técnicos del Laboratorio de Petrología Aplicada, Manuel Palomo y Feli Martínez, relacionada con la preparación de las láminas delgadas y de las macro- y microprobetas, los ensayos no hubiesen podido generar resultados de calidad. Por esto y por la calidez de su compañía y sus amenas conversaciones, especialmente a muy primeras horas de la mañana, siempre les estaré muy agradecida. Extiendo mi sentimiento de profunda gratitud a Irene Martín Cabañero, por su tenaz colaboración en la puesta a punto de la mayoría de los equipos que utilicé para la ejecución y monitorización de los interminables experimentos de las propiedades de transporte de fluido, como también por su espíritu inclusivo, el cual me llevó a su entorno familiar, donde encontré calor de hogar, color local, cariño y comprensión.

Mi más profundo agradecimiento también está dirigido a los profesionales sobresalientes que han sido generosos con sus conocimientos y nobles con su valioso tiempo, al dedicarse, minuciosamente, a la revisión del Capítulo 3. Ellos son los Dres. Juan Carlos Cañaveras de la Universidad de Alicante, Ildefonso Armenteros de la Universidad de Salamanca, Ana López Barrera egresada de la Universidad de Barcelona, Olga Rey y Franco Urbani, ambos de la Universidad Central de Venezuela. Gracias a su encomiable labor, este capítulo, soñado como un libro, tiene el rigor científico que merece. Al Dr. Urbani, además, deseo expresarle mi enorme gratitud por su participación plena e impecable labor en el desarrollo del estudio complementario relacionado con las tobas volcánicas. La materialización del Capítulo 3 igualmente fue posible gracias a la recopilación bibliográfica de la Cuenca de Madrid y de la Piedra de Colmenar efectuada por los Dres. Jaime Cuevas de la Universidad de Alicante, Elena Pérez Monserrat y Carmen Vázquez Calvo, ambas del Instituto de Geociencias de la Universidad Complutense de Madrid.

Sin el puntual e impecable soporte de los Servicios de Informática y de la Escuela de Doctorado de la Universidad de Alicante, esta tesis difícilmente hubiese llegado a feliz término. Les estoy profundamente agradecida por la rápida resolución y amable atención ante todas las consultas y solicitudes realizadas.

I would like to express my deepest gratitude to Prof. Christopher Hall from The University of Edinburgh, for his involvement in the experimental phase of the wettability studies, valuable suggestions, and for his hospitality during my visit to Scotland. In spite of the fact that a great part of our results are not included in this thesis, his guidance has been a source of inspiration for both defining my current research line and future works.

Ao Laboratório Regional de Engenharia Civil, LREC, da Região Autónoma da Madeira, e ao seu Diretor Regional, José Pimenta de França, desejo expressar o meu mais sincero agradecimento pelo grande suporte logístico oferecido.

Estou também muito grata pelo melhor que me aconteceu na fase final das minhas pesquisas: ter-me encontrado com um grande profissional e uma excelente pessoa, o M.Sc., Eng.º Fernando Vieira De Sousa, Diretor do Departamento de Geotecnia do LREC. Além de agradecer o facto de se ter envolvido com muita motivação no estudo complementar desta tese, a minha profunda gratidão também se deve ao seu trato humano contínuo, à minha integração natural na sua equipa de trabalho, como mais um membro, à sua presença permanente nas experiências de laboratório e à partilha de ótimos conselhos *in situ* de carácter científico-técnico, à nossa comunicação fluida e à vontade de plasmar o bonito da ciência em resultados tangíveis e dissemináveis.

Gostaria de estender o meu agradecimento aos outros membros do LREC que trabalharam ativamente no meu projeto, nomeadamente: aos assistentes técnicos na área laboratorial do Departamento de Geotecnia, os senhores Odílio Freitas, Quintino Fernandes e Ângelo Ornelas, pela disposição permanente e alto sentido da responsabilidade, pela alta qualidade dos seus respetivos trabalhos e pela humildade e amabilidade com as quais fui sempre tratada; ao Dr. César Fernandes, também pertencente à Universidade da Madeira, por disponibilizar tudo o que precisava da Unidade de Química, pela ajuda com a interpretação da DRX e pelo investimento do seu valioso tempo; ao Ênio Fernandes da Unidade de Química, pelas facilidades emprestadas nas experiências desenvolvidas no seu laboratório; à D. Anabela agradeço-lhe a sua preocupação permanente pelo meu bem-estar e demonstração de carinho todos os dias; e, finalmente, aos meus colegas Pedro Pereira e João Pedro Perna pelo bom acolhimento brindado na Madeira e nos Açores, a partilha de conhecimentos e ao apoio irrestrito nas intensas jornadas de trabalho. Todos juntos fizemos uma magnífica equipa. Contem com a minha gratidão e amizade para sempre.

À Dra. Susana Prada, Secretária Regional do Ambiente e Recursos Naturais, SRA, do Governo Regional da Madeira, e à Dra. Susana Fontinha, Investigadora Científica da SRA-DSBIO, agradeço o facto de ter-me orientado atempadamente, quando me encontrava na procura de contatos profissionais e institucionais para o desenvolvimento do estágio de doutoramento na Ilha da Madeira.

He sido premiada en los últimos tiempos del doctorado con la incorporación de Ronny Meza Acosta a mi proyecto. A él he de hacerle llegar mi más sincero agradecimiento por haberse acoplado tan naturalmente a mi línea de investigación, sacando tiempo de donde no tenía y, lo más importante, por haberme honrado con el regalo de su amistad. Sé que nos queda mucho camino de ciencia por recorrer juntos y veremos nuestros planes materializados más temprano que tarde.

Agradezco de manera muy especial a Andrés Amorós y a la Dra. Cristina Almansa Carrascosa, de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, su alto grado de implicación durante el estudio de las láminas delgadas y microprobetas bajo SEM y CLSM. Disfruté tanto de esas largas horas de análisis microscópicos, que para mí nunca fue una faena agotadora, sino momentos de asombroso descubrimiento, sumamente plácidos, que se fundían con la pérdida de la noción del tiempo.

Aprovecho la oportunidad para hacer llegar un interminable gracias a los Dres. Alejandro Romero Rameta del Departamento de Biotecnología de la Universidad de Alicante y Ángel Martínez Nistal de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo, por la amabilísima atención prestada y por tantas enseñanzas impartidas, de incalculable interés, relacionadas con el AFM y el CLSM, respectivamente. Pese a que no realicé experimentos bajo el AFM, muchas de las ideas que obtuve de la sapiencia de Alejandro las extrapolé a las caracterizaciones bajo CLSM.

A los Dres. Javier Narciso y Noelia Rojo, y a David Carpena, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, les hago llegar mi sincero agradecimiento por la inestimable ayuda recibida, siempre de muy buen grado, en la limpieza de las muestras impregnadas de líquidos orgánicos mediante el uso de la estufa de vacío.

Los resultados de una fase experimental de vital importancia para el desenvolvimiento de mi línea de investigación, y que han sido reservados para trabajos futuros, los he podido obtener en el transcurso del doctorado gracias a la loable y desinteresada ayuda de las siguientes personas e instituciones, quienes pusieron a mi disposición sus respectivos laboratorios, instrumental, softwares especializados y valioso conocimiento: Giovanna Expósito Romero y Gloria Hoyos Guerrero del Instituto de Neurociencias de la Universidad Miguel Hernández; Verónica Pascual, Jessica Donate, Carol García y Vane del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante; e à Dra. Rita Castro do Centro de Química da Universidade da Madeira. I also acknowledge the help and guidance of Dr. Hülya Alçiçek and Dr. Mehmet Cihat Alçiçek from the Pamukkale University, Turkey, for providing me the possibility of accessing the bibliography related to the travertines quarried in Denizli Basin.

I can never adequately express my gratitude for the generosity of Dr. Norman Morrow, from the University of Wyoming, for helping me with relevant bibliography of spontaneous imbibition and wettability.

A los Dres. José Antonio Estévez, Lorena Moscardelli, Norelis Rodríguez y Carmelo Herdes, todos venezolanos desempeñándose como grandes profesionales en sus respectivas instituciones en USA y en la UE, les doy las gracias por haberme proporcionado la bibliografía necesaria para completar la revisión de la literatura, por sus palabras de ánimo, por la música para escribir que recibí de algunos de ellos y, en general, por las reiteradas muestras de compañerismo que trascienden el tiempo y la distancia.

La exhaustiva labor en la revisión de las formas del Inglés se la debo a los filólogos ingleses Javier Gomis García y Jessica Bas Fuentes, responsables, puntuales y de una ética de trabajo admirable. Además, fueron unos amigos entrañables. Atesoro en mi mente cada momento vivido junto a ustedes.

A la Dra. Tímea Kovács también me gustaría agradecerle el haber estado dispuesta a echarme una mano en la edición del inglés del estudio complementario, como también por las correcciones y sugerencias para mejorar el mismo.

La delicadeza de las portadas y sub-portadas se la debo a la Arq. Karla Vieira y al Prof. Carlos De Sousa Moura, quienes me secundaron con mucho compromiso, con gran entusiasmo y con una explosión controlada y elegante de creatividad, para darle dinamismo y secuenciación al libro final.

I would like to thank Chevron Corporation for sponsoring me with dues payment of AAPG Student membership under the Corporate Sponsorship Program.

I am grateful to Dr. Inger Mewburn, director of research training at the Australian National University, for her limitless support to the lost souls, as me, that are fighting for completing their dissertations. My perception about doing a Ph.D. went to the right place after being steeped in your knowledge and recommendations.

Mi experiencia de estudios de tercer ciclo en Alicante no hubiese sido una vivencia completa sin aquellos que llenaron mi mundo con la frescura de la confraternización que nos ha unido desde ese entonces hasta el día de hoy. Dra. Yenory Rojas Hernández, D.^a Raquel Maciá, D.^a Susana Maciá, Lcda. Vanessa Rodríguez Entrena, Dra. Nathamar Dudamell, Dr. Christophe Ortiz y Lcda. Nieves Galipienso, me incluyeron en su círculo familiar y me abrieron las puertas de sus hogares como si fuera una más de su familia. Cada instante compartido con cada uno de ustedes fue una celebración de la vida.

Gina Granito llegó tímida y calladamente a nuestro hogar, cuando la concentración y el ensimismamiento eran mis aliados regulares, trayendo consigo palabras de sabiduría, consejos oportunos y su ilimitada discreción ante cualquier asunto. A ella le agradezco esto y la gentileza de su tiempo cuando necesitaba esparcirme y hallar quietud.

A Isabel Macedo Pinto trouxe paz às nossas vidas de muitas maneiras, abriu as portas do seu cantinho do céu para nos encontrarmos conosco próprios e assim podermos caminhar com a alma leve. A ela agradeço a transparência da sua amizade.

Agradeço aos meus sogros o seu valioso apoio, especialmente em tempos de transição.

À família Lobato, nomeadamente Marina, Martim e Marcos, e à família Pedra Fernandes, especialmente a Maria Lúcia, faço chegar a minha manifestação de elevada consideração, estima e amizade. Agradeço-lhes o agradável acolhimento que me deram no seu lar, nas suas vidas, na sua maravilhosa terra, pois fazem parte das mais belas lembranças da Madeira, as quais levarei sempre comigo.

Cuando mis medios de apoyo visibles y los de mi familia nuclear se desdibujaron bajo nuestros pies mientras realizaba mi proceso investigativo, aparecieron, silenciosa y discretamente, quienes menos imaginé estarían en los momentos más significativos de nuestras vidas. La Prof. Carmen Grado, la Dra. Carmen Michelangeli, la M.Sc. María Oviedo, la Dra. María Molina Araque, la Prof. Luisa Vieira y la Dra. Isabel De Sousa, son parte de esos ángeles que acamparon a nuestro alrededor cuando estuvimos más vulnerables. Ojalá la vida y la salud nos sean guardadas, para poder compensarles todo cuanto hicieron por nosotros. Nuestra gratitud para con ustedes será eterna.

A los que subieron a bordo conmigo en la primera estación de este viaje y se quedaron hasta la parada final, tratando con mucha deferencia mi labor diaria, dándome mi espacio, pero sin abandonarme ni un solo día, emitiendo siempre opiniones constructivas y de fortalecimiento personal, les dedico estas últimas líneas, por ser las más importantes para mí. A este pequeño, pero valiosísimo puñado de personas, les estaré perennemente en deuda, desde lo más profundo de mi alma, por su inquebrantable lealtad:

A la Dra. María Antonieta Lorente, quien ha sido un ejemplo a seguir desde que cursaba mis estudios de pregrado, y quien ha sido además de una gran amiga, una impecable motivadora e inestimable consejera. Gracias por esos paseos maravillosos en Gijón y en Jumilla, en los que disfrutamos y descansamos como nunca en España.

A los Dres. Ramón González Mieres, Ana López Barrera, Marina Patricia Arrieta, a María Carolina Orta y a Gabriela Carrillo, les agradezco su preocupación genuina por el curso de esta tesis, sus palabras de ánimo llenas de aliento cuando más lo necesitaba, cada conversación colmada de esperanza y paz, cada abrazo y cada risa estando cerca y también en la distancia.

Helen Margaret Gruett y familia: Darren Gruett, Evangelina Gruett y Sharon Vera, y Daniel Menéndez Valera, representan la verdadera prueba de hermandad, del amor práctico y de la incondicionalidad. Son la magnificencia y la humildad personificada. Nunca tendré palabras suficientes para extenderles mi profundo agradecimiento por tanto como me han dado y me siguen dando.

A mi tío Mario Mendoza y a mis tías Lilia Mendoza y Etna Narváez, les debo el hecho de que hayan estado permanentemente disponibles, con denuedo y con una generosidad sin fronteras, para mí y los muy míos. Llevo en mi corazón ese intenso abrazo que mis tías me dieron con un día de diferencia, el cual nunca pensamos sería el último. Sé que hoy estarían celebrando este logro conmigo, llenas de gran júbilo, con una amplísima sonrisa en sus rostros.

A mi madre y mi hermana pequeña, por demostrarme instante tras instante la inmensidad del amor, las inagotables reservas de comprensión, el vasto respeto por las metas conquistadas y, por sobre todas las cosas, por su inconmensurable fidelidad, compasión e impulso en todo tiempo. A mi cuñado Marcos Paz le agradezco su entrega y cariño incondicional hacia nuestro núcleo familiar. Entre los anhelos más grandes que guardo en mi corazón está el poder reencontrarme con ustedes pronto, que la distancia que nos separa sea más corta y que nuestro país sea libre, para que nuestras vidas sean más dulces y sencillas. A nuestra amada Fabiana, por demostrarnos su fácil adaptación y espíritu de valentía en cada decisión tomada, por habernos traído sonrisas genuinas y recordarnos las promesas frescas de un futuro más noble.

A mi hermana mayor le debo tanto. Nunca te lo pude agradecer en vida como merecías, como soñé que haría. La vida no nos concedió ese presente. El día que partiste se fue un pedazo de mí contigo y cuando te dejamos reposar para siempre, un trozo de mi corazón quedó allí sepultado junto a ti. Hoy no duele menos, pero el tiempo ha hecho que sigamos adelante con nuestras vidas, con todo lo que tenemos, con lo mucho que nos faltas. Nada es completo sin ti. Terminé esta tesis nadando entre las lágrimas, pero sabiendo que estarías orgullosa de mí en tu tiempo que ahora es infinito. Gracias amada hermana, por todo lo que me diste y enseñaste, por ser quien fuiste, una mujer virtuosa y querida por todos los que te conocieron. ¡Te echo de menos en cada respirar!

Al Dr. F. D. Pintas, nuestro mejor ejemplo de aliento constante, de temple en las circunstancias más adversas, de gratitud por todos los pequeños detalles de la vida. Llegaste repentinamente para darnos lecciones de paz interior y para encender una pequeña luz que ilumina nuestras sonrisas.

A mi esposo amado, Carlos De Sousa Moura, mi mitad y ayuda idónea, le debo el hecho de haber llegado conmigo al fin del principio como a nadie más. Esta Tesis Doctoral también debería estar firmada por ti. Todos los desvelos, madrugonazos, fines de semanas y vacaciones que nos prohibimos por estar trabajando en mi carrera científica, han sido más llevaderos gracias a ti. En este largo camino, lleno de desafíos y sacrificios, has sido mis fuerzas cuando las mías fallaban, has sido quien veía las posibilidades de crecimiento cuando mi vista estaba borrosa, has sido la luz y el calor de nuestro hogar cuando yo estaba ausente. Las palabras plasmadas aquí nunca podrán decir cuán llenos están mis días de equilibrio y plenitud, porque tú estás en mi vida.

A mi Padre, a quien le debo absolutamente todo lo que soy y todo lo que tengo. Él aprovechó las circunstancias menos favorables que iban desarrollándose en paralelo a la ejecución de esta tesis para reencontrarse conmigo, para mostrarme la perspectiva adecuada en cada prueba, para enseñarme a establecer las prioridades correctamente e indicarme dónde y en quiénes podía descansar y confiar, con el fin de que mantuviera mi concentración acompañada a la cordura y a la luz verdadera para llegar a alcanzar una meta más.



NORA CUETO MENDOZA
Alicante e Ilha da Madeira, 2020.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CONTENIDO

RESUMEN.....	xxx
ABSTRACT.....	xxxii
LISTADO DE SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS.....	xxxvi
PARTE I: SÍNTESIS GENERAL.....	42
Capítulo 1	
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	46
1. Consideraciones generales.....	46
2. Definición del problema y su contextualización en el estado del arte.....	49
2.1. Configuración compleja de rocas carbonáticas y procesos cinemáticos de sorción de fluidos en su interior.....	49
2.2. Permeabilidad y capilaridad.....	52
2.3. Predicción de la permeabilidad: ventajas y limitaciones.....	55
3. Objetivos.....	58
3.1. Objetivo general.....	58
3.2. Objetivos específicos.....	58
4. Organización de la memoria.....	59
5. Trabajos presentados, capítulos precedentes y justificación de la unidad temática.....	60
Referencias.....	65
PARTE II: TÉCNICAS Y MATERIALES.....	72
Capítulo 2	
TÉCNICAS.....	76
1. Caracterización petrográfica y mineralógica.....	76
1.1. Microscopio óptico de polarización.....	77
1.2. Microscopio láser confocal.....	79
1.3. Microscopio de catodoluminiscencia.....	80
1.4. Microscopio electrónico de barrido.....	82
1.5. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo.....	83
1.6. Microanálisis por energía dispersiva.....	84
1.7. Difracción de rayos x.....	85
2. Caracterización del sistema poroso.....	86
2.1. Porosidad efectiva a vacío.....	86
2.2. Picnometría de Helio y de agua. Densidad real y de conjunto. Porosidad total.....	90
2.3. Porosimetría de mercurio.....	92

2.4. Análisis digital de imágenes.....	93
2.4.1. Cuantificación petrográfica.....	94
2.4.2. Apertura de fisuras.....	95
2.5. Estereología.....	96
2.5.1. Densidad de fisura.....	96
2.5.2. Factor geométrico anisotrópico.....	97
3. Caracterización de las propiedades de transporte de fluidos.....	99
3.1. Permeabilidad al agua.....	99
3.1.1. Bajo presión.....	99
3.1.2. Carga variable.....	102
3.2. Imbibición espontánea.....	103
3.2.1. Método discontinuo.....	103
3.2.2. Método continuo.....	106
3.2.3. Método discontinuo modificado para determinación de la mojabilidad.....	108
3.2.4. Método discontinuo acoplado a cámara termográfica infrarroja.....	110
3.3. Absorción a presión atmosférica.....	111
4. Análisis estadístico.....	112
4.1. Correlación y diagramas de dispersión.....	113
4.2. Regresión lineal.....	113
4.3. Análisis factorial: análisis de componentes principales.....	114
4.4. Análisis de agrupamiento.....	116
Referencias.....	117

Capítulo 3

MATERIALES.....	124
1. Introducción.....	124
2. Procedimiento experimental.....	125
2.1. Diseño experimental.....	125
2.2. Métodos.....	126
2.2.1. Estudio mineralógico.....	126
2.2.2. Estudio petrográfico.....	126
2.2.3. Estudio petrofísico.....	127
3. Criterio de selección y usos.....	128
4. Marco geológico y situación geográfica regional.....	129
4.1. Cordillera Bética.....	129
4.1.1. Zonas Internas Béticas.....	130
4.1.2. Zonas Externas Béticas.....	130
4.2. Cuenca de Madrid.....	133
5. Rocas carbonáticas marinas: dolomías brechoides.....	135
5.1. Terminología.....	135
5.1.1. Fábrica.....	135
5.1.2. Texturas y fábricas de cristalización.....	136
5.1.3. Porosidad.....	137
5.1.4. Superficies de discontinuidad.....	139
5.1.4.1. Fracturas y fisuras.....	139
5.1.4.2. Estilolitos.....	139
5.1.4.3. Venas y vénulas.....	139
5.2. Marrón Emperador (ME).....	144
5.2.1. Situación geográfica y marco geológico local.....	144
5.2.2. Caracterización petrográfica.....	146
5.2.2.1. Composición mineralógica.....	146
5.2.2.2. Descripción petrográfica.....	147
Generalidades.....	147
Mesofábricas.....	147
Elementos texturales.....	147
Porosidad.....	152

5.3. Beige Serpiente (BS).....	158
5.3.1. Situación geográfica y marco geológico local.....	158
5.3.2. Caracterización petrográfica.....	160
5.3.2.1. Composición mineralógica.....	160
5.3.2.2. Descripción petrográfica.....	160
Generalidades.....	160
Mesofábricas.....	160
Elementos texturales.....	160
Porosidad.....	166
5.4. Amarillo Triana (AT).....	172
5.4.1. Situación geográfica y marco geológico local.....	172
5.4.2. Caracterización petrográfica.....	174
5.4.2.1. Composición mineralógica.....	174
5.4.2.2. Descripción petrográfica.....	176
Generalidades.....	176
Mesofábricas.....	177
Elementos texturales.....	181
Porosidad.....	188
6. Rocas carbonáticas continentales: travertinos y tobas.....	190
6.1. Terminología.....	190
6.1.1. Definición de travertino y toba.....	190
6.1.2. Denominación científica.....	193
6.1.3. Fábrica.....	193
6.1.4. Porosidad.....	195
6.2. Travertino Amarillo Oro (TA).....	200
6.2.1. Situación geográfica y marco geológico local.....	200
6.2.2. Caracterización petrográfica.....	202
6.2.2.1. Composición mineralógica.....	202
6.2.2.2. Descripción petrográfica.....	206
Generalidades.....	206
Mesofábricas.....	208
Elementos texturales.....	210
Porosidad.....	213
6.3. Travertino Rojo Alhama (TR).....	220
6.3.1. Situación geográfica y marco geológico local.....	220
6.3.2. Caracterización petrográfica.....	222
6.3.2.1. Composición mineralógica.....	223
6.3.2.2. Descripción petrográfica.....	225
Generalidades.....	225
Mesofábricas.....	225
Elementos texturales.....	225
Porosidad.....	226
7. Rocas carbonáticas continentales: calizas lacustres.....	228
7.1. Terminología.....	228
7.1.1. Denominación científica.....	228
7.1.2. Fábrica.....	229
7.1.3. Porosidad.....	230
7.2. Piedra de Colmenar (PC).....	234
7.2.1. Situación geográfica y marco geológico local.....	234
7.2.2. Caracterización petrográfica.....	236
7.2.2.1. Composición mineralógica.....	236
7.2.2.2. Descripción petrográfica.....	236
Generalidades.....	236
Mesofábricas.....	238
Elementos texturales.....	240
Porosidad.....	242

Referencias	244
PARTE III: PUBLICACIONES.....	252
Capítulo 4	
4A MARINE CARBONATE ROCKS.....	253
4A1. Pore structure and fissure geometry effects	256
1. Introduction.....	256
2. Materials.....	257
2.1. Marrón Emperador.....	257
2.2. Beige Serpiente.....	257
2.3. Amarillo Triana.....	257
3. Methods.....	258
4. Results and discussion.....	260
4.1. Pore radii and fissure geometry.....	260
4.2. Correlation between water permeability and other petrophysical properties: multivariate analysis.....	262
5. Conclusions.....	265
References.....	265
4A2. Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects.....	268
1. Introduction.....	268
2. Materials.....	269
3. Methods.....	270
3.1. Sample reference details.....	270
3.2. Pore structure characterization.....	271
3.3. Petrographic quantification.....	274
3.4. Transport properties.....	274
3.5. Multivariate analysis.....	275
4. Results and discussion.....	275
4.1. Pore structure.....	275
4.2. Capillarity.....	277
4.3. Permeability.....	285
4.4. Permeability Vs. capillarity.....	289
4.5. Principal components analysis.....	290
5. Conclusions.....	291
References.....	292
4B FRESH WATER CARBONATE ROCKS (AND REFERENCE MATERIALS).....	297
4B1. Pore structure effect: porosity, pore size distribution, pore type and connectivity.....	300
1. Introduction.....	300
2. Experimental procedure.....	302
2.1. Materials.....	302
2.1.1. Biocalcarenes.....	302
2.1.2. Sandstone.....	302
2.1.3. Limestones.....	303
2.1.4. Travertines and tufas.....	304
2.2. Methods.....	305
2.2.1. Sample preparation.....	305
2.2.2. Porous space characterisation.....	305
2.2.3. Water flow characterisation.....	308
2.2.4. Statistical analysis.....	308
3. Results and discussion.....	308
3.1. Empirical relationships between pore structure, capillary imbibition and water permeability.....	309
3.2. Proposed equation: relationship between capillarity and permeability	

in rocks with cylindrical pores	312
3.3. Goodness of the proposed equation and comparison with various existing models.....	314
4. Conclusions.....	317
References.....	318
4B2. Wettability effect.....	322
1. Introduction.....	322
2. Theoretical considerations.....	322
3. Materials and methods: estimation of rock wettability.....	324
4. Results, discussion and conclusions.....	324
5. Outlook.....	326
References.....	327
4C COMPLEMENTARY STUDY: FINDINGS APPLIED IN OTHERS TYPES OF COMPLEX ROCKS	329
Fluid transport properties behaviour in volcanic rocks.....	332
1. Introduction.....	332
2. Materials.....	333
2.1. General geographical location and geological context.....	333
2.2. Lapilli tuff.....	334
3. Methods.....	335
3.1. Sampling and sample preparation.....	335
3.2. Urban fieldwork and durability test selection.....	335
3.3. Petrographic and mineralogical characterisation.....	335
3.4. Pore space characterisation.....	336
3.5. Characterisation of transport properties.....	336
3.6. Mechanical characterisation.....	336
3.7. Multivariate statistical analysis.....	337
4. Results and discussion.....	337
4.1. Major pathologies identified during urban fieldwork.....	337
4.2. Petrographical description and mineralogical composition.....	338
4.3. Porous system and petrophysical properties.....	340
4.4. Interrelation among porous system, petrophysical properties and durability.....	343
5. Conclusions.....	344
References.....	345
PARTE IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN GLOBALES.....	348
Capítulo 5	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN GLOBALES.....	352
1. Introducción.....	352
2. Estructura del sistema poroso.....	353
2.1. Rocas carbonáticas marinas.....	353
2.2. Rocas carbonáticas de agua dulce (y materiales de referencia).....	354
3. Efecto de los parámetros petrológicos sobre las propiedades de transporte de fluidos: determinación de los factores de control.....	355
3.1. Rocas carbonáticas marinas.....	355
3.1.1. Capilaridad.....	355
3.1.2. Permeabilidad.....	358
3.2. Rocas carbonáticas de agua dulce (y materiales de referencia).....	359
3.2.1. Capilaridad.....	359
3.2.2. Permeabilidad.....	359
4. Relaciones empíricas propuestas entre la estructura del sistema poroso, la imbibición capilar y la permeabilidad al agua: análisis multivariante.....	361
4.1. Rocas carbonáticas marinas.....	361
4.2. Rocas carbonáticas de agua dulce (y materiales de referencia).....	365

5. Soluciones semi-analíticas propuestas en rocas con poros cilíndricos.....	367
5.1. Relación entre la capilaridad y la permeabilidad.....	367
5.2. Consideración del efecto de la mojabilidad.....	371
6. Aplicación de los modelos matemáticos a rocas volcánicas: tobas de lapilli.....	373
Referencias	375
PARTE V: CONCLUSIONES.....	380
Capítulo 6	
CONCLUSIONES GENERALES Y LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.....	381
Conclusiones generales.....	384
Rocas carbonáticas marinas.....	385
Rocas carbonáticas de agua dulce y otras rocas sedimentarias de referencia	386
Efecto de la mojabilidad en la estimación de la permeabilidad a partir de la capilaridad en rocas carbonáticas.....	387
Rocas volcánicas: tobas de lapilli.....	387
Líneas futuras de investigación.....	388
GENERAL CONCLUSIONS AND FUTURE RESEARCH LINES.....	390
General conclusions.....	390
Marine carbonate rocks.....	391
Fresh water carbonates rocks and other reference sedimentary rocks.....	392
Effect of wettability on the estimation of permeability from capillarity in carbonate rocks.....	393
Volcanic rocks: lapilli tuff.....	393
Future research lines.....	394
APÉNDICES.....	396
Portadas de las publicaciones.....	397

RESUMEN

La predicción de las propiedades de transporte de fluidos es una labor de importancia primordial en áreas científicas de gran interés económico. Las dificultades encontradas en describir y predecir cualquier problema ingenieril relacionado con el flujo de fluidos en medios rocosos carbonáticos es un desafío compartido entre los investigadores dedicados a este tema, atribuido principalmente al gran número de variables a ser consideradas. Las texturas de origen primario y secundario, la composición mineralógica, la porosidad y la distribución de tamaño de poro, la proporción clasto/matriz/cemento/tipo de poro, el arreglo espacial de los elementos texturales y estructurales, entre otros, actúan simultáneamente a escala de poro hasta escalas superiores, impactando sobre un único parámetro de conjunto investigado. Como resultado, los modelos de predicción clásicos no describen correctamente las propiedades de transporte de fluidos, debido a la pobre relación encontrada entre los resultados experimentales y las estimaciones teóricas. Esto podría deberse, en parte, a la exclusión de parámetros claves en las teorías existentes, a la simplificación excesiva de las ecuaciones generalizadas y a la aplicación inadecuada de modelos determinísticos para evaluar medios porosos caóticos.

Esta investigación tiene como objetivo desarrollar modelos de flujo monofásico en rocas carbonáticas de agua dulce y marinas, con el propósito de describir procesos de flujo reales, tanto en medios no saturados (capilaridad) como saturados (permeabilidad), a partir de un enfoque teórico y experimental. Para ello, primero se cuantifican en profundidad los factores intrínsecos de las rocas y posteriormente se determina su control sinérgico sobre el comportamiento del flujo de fluidos.

Con base en la conceptualización adecuada del espacio poroso interconectado, como también en la selección y parametrización de las variables petrológicas y petrofísicas más significativas, se introducen nuevas ecuaciones empíricas de regresión lineal múltiple y soluciones semi-analíticas para estimar la permeabilidad. La atención se centra en modelos de predicción de la permeabilidad a partir de la imbibición capilar, la estructura del poro y la mojabilidad, asumiendo que el frente capilar en el ensayo de imbibición espontánea alcanza un estado de saturación completa como el presentado en la permeabilidad absoluta. En esta investigación se escogieron tres tipos de dolomías fracturadas y dos travertinos de la Cordillera Bética (SE de España), y una caliza lacustre de la Cuenca de Madrid (Centro de España), comercializadas como mármoles y ampliamente utilizadas como material de construcción. A fin de verificar los modelos de permeabilidad e identificar los principales factores de control, también se estudiaron y se compararon algunas rocas sedimentarias adicionales provenientes de España (biocalcarenita, biocalcirrudita, oosparita y arenisca) y dos rocas volcánicas (tobas de lapilli) de la Isla de Madeira, Portugal. En conjunto, estas rocas además de presentar una petrogénesis y composición mineralógica diferenciada, también exhiben una amplia gama de características petrográficas que proporcionan distintos grados de conectividad, porosidades, distribuciones de tamaño de poro, coeficientes de absorción de agua por capilaridad y de permeabilidades al agua.

El análisis de componentes principales y los modelos de regresión propuestos para las dolomías fracturadas demostraron claramente, por un lado, que el sistema poroso en medios no saturados debe ser modelado a partir de la combinación de tubos capilares con geometría diferente representando la matriz (cilíndricos) y las fisuras (prismas rectangulares) y, por otro lado, que la cuantificación detallada del tamaño de la fisura permitió una predicción más precisa de la

permeabilidad en medios saturados. Los resultados experimentales confirman que las propiedades de transporte y su comportamiento anisotrópico dependen en gran medida de la tipología de las fisuras, de las características texturales, de la mineralogía y de la distribución espacial de todos los elementos constituyentes de la fábrica de la roca. Las fisuras con gran apertura generan una succión capilar débil, por lo que no se hallan activas en el transporte de agua por capilaridad, pero son vitales para controlar la permeabilidad. Las brechas tipo «*crackle*» con clastos pequeños, alto contenido de cemento dolomítico y alta densidad de fisura de tipo interclasto, muestran una fuerte succión capilar. Sin embargo, el alto contenido de cemento calcítico produce tasas anormalmente bajas del ascenso capilar, causadas por una posible contaminación de la superficie de los poros, indicando un estado de mojabilidad parcial con un ángulo de contacto mayor que cero. La buena correlación entre la permeabilidad y los factores geométricos de la fisura ofreció una base adecuada para identificar direcciones permeables preferentes. Adicionalmente, se encontró un valor de densidad de fisura crítica (umbral de percolación) que definió la permeabilidad isotrópica de la matriz. Finalmente, se presenta un nuevo modelo lineal práctico y simple, aplicable a dolomías brechoides, que relaciona la permeabilidad con la capilaridad, la densidad de fisura y la porosidad efectiva. El estudio de estos resultados reveló que el uso del análisis multivariante en dolomías con porosidad de tipo dual es considerablemente más preciso en comparación con los enfoques convencionales.

El espacio poroso de las calizas, travertinos, tobas, rocas bioclásticas y areniscas estudiadas se describe como un medio poroso homogéneo constituido por un grupo de tubos capilares paralelos. El análisis estadístico también mostró fuertes correlaciones entre los parámetros petrofísicos de las variedades petrológicas evaluadas. Diversas propiedades fundamentales se ajustan a diferentes expresiones lineales y múltiples, en las cuales la permeabilidad al agua se expresa como una función generalizada de las propiedades. La relación entre la permeabilidad y la porosidad se discute en el contexto de la influencia de la conectividad de los poros y la mojabilidad. Como consecuencia, se propone un modelo generalizado para estimar la permeabilidad en medios porosos homogéneos que incluye información sobre la tasa de fluidos del agua (coeficiente de absorción capilar), propiedades del agua (densidad y viscosidad), mojabilidad (tensión interfacial y ángulo de contacto) y estructura del poro (radio medio del poro y porosidad). Los resultados indican que el radio de poro umbral, en el que el agua percola a través de la roca, logra la mejor descripción del sistema poroso. La ecuación propuesta se compara con las ecuaciones de Carman-Kozeny y Katz-Thompson y alcanza predicciones muy precisas de la permeabilidad al agua en el rango de 0.01 a 1000 mD.

Otro aspecto significativo de esta ecuación consiste en el hecho de que reveló que valores altos de ángulos de contacto permiten obtener resultados confiables en la predicción de la permeabilidad, especialmente en rocas con alto contenido de calcita. Por tanto, se propone una ecuación para estimar la permeabilidad a partir de la sortividad intrínseca en lugar de la capilaridad, eliminando la existencia de cualquier estado de mojabilidad parcial y logrando así una excelente correlación entre los resultados predichos y los experimentales.

Una regresión lineal simple que relaciona el coeficiente de absorción capilar con la raíz cuadrada de la permeabilidad, proporcionando por primera vez un alto coeficiente de correlación ($R = 0.991$) en rocas altamente heterogéneas y anisotrópicas, específicamente en tobas de lapilli, sugiere que en ausencia de calcita no se espera una absorción anormal de agua por capilaridad y, por consiguiente, este tipo de modelo podría aplicarse de manera muy efectiva en estos casos.

En resumen, este estudio ha demostrado que a través de la implementación de un enfoque sistemático que incluye la configuración real del sistema poroso de la roca, la identificación correcta de las variables petrológicas y petrofísicas relacionadas directamente entre sí, la determinación de su efecto sinérgico y, finalmente, la elección adecuada del modelo de permeabilidad a ser aplicado, es factible obtener estimaciones precisas de la permeabilidad.

ABSTRACT

Predicting fluid transport properties in highly complex carbonate rocks is of major economic importance. Describing and predicting fluid flow within carbonate media, however, is challenging given the number of variables that must be considered. These include among others primary vs. secondary rock textures, mineralogical composition, porosity and pore size distributions, clast/matrix and cement/pore ratios which altogether impact the petrophysical parameters influencing such fluid transport properties. Classical predictive models have failed in accurately describing fluid transport properties evidencing a significant lack of agreement between theoretical estimations and experimental results. This could be partially related to factors excluded by the oversimplified theoretical framework, which consist of generalized equations inadequately applied via deterministic models for assessing chaotic porous media.

This study develops single-phase flow models in marine and fresh water carbonate rocks to describe fluid flow processes more realistically in both unsaturated (capillarity) and saturated media (permeability). First it applies a combined theoretical and experimental framework where such intrinsic factors are evaluated in-depth for determining their synergetic control over fluid flow behavior.

By conceptualizing the pore system and choosing the most meaningful petrological and petrophysical properties that could be parametrized, this study offers new empirical equations and semi-analytical solutions for estimating permeability. For this purpose, focus was placed in developing predictive models of permeability from capillary imbibition, pore structure and wettability. This was made possible by assuming that the saturation state of the wetted zone in a capillary imbibition test is the same as the saturation state in the saturated permeability test. For developing the models, three types of fractured dolostones and two travertines from the Betic Cordillera (SE of Spain), and one lacustrine limestone variety from the Madrid Basin (Central Spain), which are marketed as commercial marble and have been extensively used as construction and building materials were chosen. To test the novel permeability models proposed here and to identify what parameters are critical, other sedimentary rocks from Spain (biocalcarenite, biocalcirrudite, oosparite, sandstone) and two volcanic rocks (lapilli tuff) from Madeira Island, Portugal, were also studied. In addition to petrogenesis and differential mineralogical composition, these stones also exhibit a wide range of petrographic characteristics that confer them with distinct degrees of connectivity, porosities, pore size distributions, water absorption coefficient by capillarity and permeabilities.

A principal component analysis and a regression modeling approach was developed using brecciated dolostones. For such fractured rocks these approaches clearly demonstrate that the porous network in non-saturated media must be modeled using a combination of discrete geometrical capillary tubes representative of both the matrix (cylindrical) and the fissures (rectangular prism). Conversely, for saturated media these approaches showed that a detailed quantification of fissure sizes enables a more accurate prediction of permeability. The experimental data confirms that anisotropy in transport properties is closely dependent on fissure typology, textural characteristics, mineralogy, and spatial distribution of the whole rock. It also shows that enlarged-fissures exert a weak capillary suction and are not active in capillary water transport. Yet, enlarged-fissures exert a crucial control over permeability. Crackle breccias with small clasts, significant dolomite cement contents and interclast fissure densities exhibited strong capillary

suction. However, a dominance of calcite cement produces abnormally low rates of capillary rise likely caused by pore surface contamination, indicating a partial wetting state with a contact angle greater than zero. The good agreement between permeability and fissure' geometry offered a suitable basis for identifying preferred permeable directions. In addition, a critical fissure density seems to define the isotropic matrix permeability. Finally, a new practical and simplified linear regression model for complex marine carbonate rocks relating permeability to capillarity, fissure density and effective porosity is provided. The multivariate statistical analysis conducted in these dual porosity dolostones is quite precise as compared to conventional approaches.

The pore space of limestones, travertines, tufas, bioclastic rocks and sandstone studied here are described as a homogeneous porous medium comprised of a bundle of parallel capillary tubes. The statistical analysis so conducted revealed strong correlations among petrophysical parameters of the petrological varieties studied here. Several fundamental properties were fitted into discrete linear and multiple regression models in which water permeability was expressed as a generalized function of other properties. Accordingly, the permeability-porosity relation is discussed in the context of the influence exerted by pore connectivity and wettability. In consequence, a generalized model for estimating permeability in homogeneous porous media that includes information about water fluid rate (water absorption coefficient by capillarity), water properties (density and viscosity), wetting (interfacial tension and contact angle) and pore structure (pore radius and porosity) is proposed. The application of this generalized model was then examined in terms of the type of pores that contribute to water transport and wettability. The results also indicate that defining the threshold pore radius controlling water percolation throughout the rock allows for a better description of the pore system. This generalized model reaches very accurate predictions of water permeability in the range of 0.01 to 1000 mD when compared against both the Carman-Kozeny's and Katz-Thompson's equations.

Another significant aspect of this equation is that it unravels that high contact angle values enable more reliable results when predicting permeability, particularly in rocks with an abundance of calcite. From this result, an up-scaling relation in which permeability is estimated from intrinsic sorptivity rather than capillarity is also proposed. This suppresses the difficulty linked to an incomplete wetting state and allows achieving excellent agreement between predicted and experimental results.

A powerful simple linear regression relating the capillary absorption coefficient with the square root of permeability, is, for the first time, significantly correlated ($R = 0.991$) in highly heterogeneous and anisotropic rocks, specifically in lapilli tuff. This suggests that in the absence of calcites the abnormal absorption of water by capillarity should not be expected and therefore that this kind of model could be fully applied to other cases.

In summary, this study has proven that through the implementation of a stepwise approach which includes the real rock porous systems configuration, the correct identification of more directly related petrological and petrophysical variables, the determination of synergetic effect among them and, finally, the adequate election of the permeability model to be applied, is feasible to obtain accurate permeability estimations.

LISTADO DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

Notación Griega

A_f	Factor geométrico anisotrópico.
γ_L	Tensión superficial líquido-aire.
γ_{SA}	Tensión superficial sólido-aire.
γ_{SL}	Tensión superficial sólido-líquido.
ρ_R	Densidad real.
ρ_b	Densidad de conjunto.
ρ_s	Densidad del sólido
σ_C	Resistencia a compresión.
ϕ_{Hg}	Porosidad media conectada o porosidad conectada, obtenida mediante MIP.
ϕ_T	Porosidad total.
ϕ_c, ϕ_{cc}	Porosidad capilar conectada.
ϕ_f	Porosidad de la fisura.
ϕ_m	Porosidad de la matriz.
Δp	Diferencial de presión.
α	Superficie de la sección transversal del depósito o cilindro contenedor de agua.
β	Índice de mojabilidad.
γ, σ_{SV}	Tensión superficial o interfacial.
η	Viscosidad.
θ	Ángulo de contacto.
ρ	Densidad.

ϕ, ϕ_{vs}, ϕ_o Porosidad efectiva, conectada o abierta obtenida mediante saturación a vacío.

Notación Romana

<i>A</i>	Coefficiente cinético de masa.
ADI	Análisis Digital de Imágenes.
AT	Amarillo Triana.
ATC	Amarillo Triana Claro.
ATO	Amarillo Triana Oscuro.
<i>B</i>	Coefficiente cinético de altura.
<i>BD</i>	Densidad de conjunto.
<i>BDC</i>	Número de ciclo de rotura debido a la cristalización de sales.
BS	Beige Serpiente.
<i>C</i>	Coefficiente de absorción capilar.
CA	Análisis de agrupamiento.
<i>C_{abs}, Ab</i>	Coefficiente de absorción de agua a presión atmosférica.
CC	Cemento Calcítico.
<i>Cf</i>	Absorción capilar normal.
<i>Cl</i>	Absorción capilar anómala.
CL	Microscopía de Catodoluminiscencia; cátodo frío.
CSLM	Microscopía Láser Confocal.
<i>CT</i>	Absorción capilar total.
<i>D</i>	Diámetro del poro.
DC	Cemento Dolomítico.
<i>D_{FS}, F_{DV}</i>	Densidad de fisura volumétrica.
<i>D_{Fv}, F_{DS}</i>	Densidad de fisura por unidad de superficie.
DRX	Difracción de Rayos X.
<i>DWL</i>	Pérdida de masa debido a la cristalización de sales.
<i>Eb</i>	Módulo elástico estático.
EDX	Microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X.
<i>F_D</i>	Densidad de fisura.
FESEM	Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución por

	Emisión de Campo.
F_w	Apertura de la fisura.
h	Altura.
HPF	Toba de lapilli facies altamente porosa.
I_A	Índice anisotrópico de la permeabilidad.
IE	Índice esclerométrico.
IE-sh	Imagen Escaneada; sobre superficie humedecida con agua.
IE-sp	Imagen Escaneada; sobre superficie pulida.
IRT	Termografía Infrarroja.
$I_s(50)$	Índice de carga puntual.
k	Permeabilidad.
k_H	Permeabilidad horizontal.
k_V	Permeabilidad perpendicular a k_H .
L	Longitud del testigo (probeta).
LR	Regresión Lineal Múltiple.
m	Masa de la probeta.
ME	Marrón Emperador.
MIP	Mercury Intrusion Porosimetry.
MOP-nc	Microscopía Óptica de Polarización; nícoles cruzados.
MOP-np	Microscopía Óptica de Polarización; nícoles paralelos.
n	Número de tubos capilares paralelos.
PC	Piedra de Colmenar.
PCA	Análisis de Componentes Principales.
PCC	Porosidad capilar conectada.
PCL	Piedra de Colmenar; facies laminada-estratificada.
$PCVS$	Porosidad efectiva, conectada o abierta obtenida mediante saturación a vacío.
PF	Toba de lapilli facies porosa.
P_{He}	Picnometría de Helio.
P_{Hg}	Porosimetría de Mercurio.
$PTRDHe$	Porosidad total cuya densidad real es obtenida mediante picnometría de Helio.
Q, q	Caudal.

r, r_M	Radio medio de poros.
r_C	Radio crítico de poros.
r_f	Fracción de volumen de poro imbibible.
r_m	Radio medio de poros de la matriz.
r_T	Radio umbral de poros.
S	Sortividad.
$S(r_C)$	Fracción de volumen de poros mayor que el radio crítico de poros.
$S(r_T)$	Fracción de volumen de poros mayor que el radio umbral de poros.
SEM-bse	Microscopio Electrónico de Barrido; modo de electrones retrodispersados.
SEM-se, Au	Microscopía Electrónica de Barrido; modo de electrones secundarios, sobre muestra cubierta con oro.
S_i, S_*	Sortividad intrínseca.
t	Tiempo.
TA	Travertino Amarillo.
TR	Travertino Rojo.
V_{prob}	Volumen de la probeta.
V_S	Volumen del sólido.

Equivalencia de muestras en artículos

Chapter 4B1	L10 = PC. T12, T13, T14 = TA. T15: homogeneous tufa = TR.
Chapter 4B2	T12, T13, T14 = TA.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

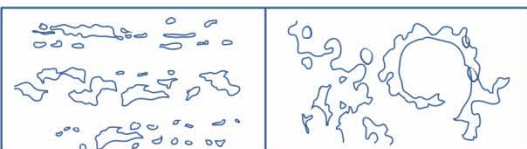




PARTE I

SÍNTESIS GENERAL

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante





INTRODUCCIÓN GENERAL

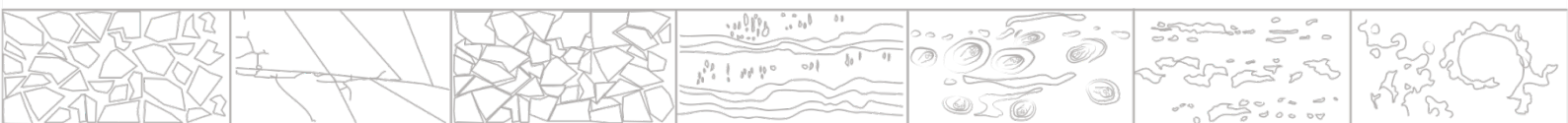




“No deberíamos cesar de explorar, y el final de todas nuestras búsquedas será llegar donde comenzamos y conocer el lugar por vez primera.”

-T. S. Eliot

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Capítulo 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1. CONSIDERACIONES GENERALES

Las rocas carbonáticas representan una de las partes más significativas del registro geológico en términos volumétricos y económicos [1]. Su uso y aprovechamiento como materia prima podrían reseñarse examinando el rol que poseen en la industria de la construcción para la fabricación de cal, cemento Portland y hormigón [2,3], como también en otros sectores industriales para diversos propósitos, tales como protección y control ambiental [4], en el área medicinal [5–7] y agrícola [8], en la elaboración de papel y su posterior impresión [9], y, como es bien sabido, en la explotación y producción minera de ciertos depósitos de metales asociados a rocas o venas carbonáticas [10]. Descripciones más pormenorizadas concernientes a estos tópicos pueden ser encontradas en Herrero et al. [11], Pentecost [12] y Siegel [13].

Teniendo en cuenta igualmente su gran importancia económica y medioambiental, el estudio de las propiedades petrofísicas de las rocas carbonáticas, en combinación con los procesos de flujo de fluidos, es, quizás, uno de los temas más investigados en varios dominios científicos de carácter multidisciplinario. En la rama de los recursos energéticos, hidrogeología y materiales de construcción, por ejemplo, los esfuerzos actuales se están enfocando, respectivamente, en: (i) determinar la distribución de la permeabilidad y la porosidad de los yacimientos de hidrocarburos, evaluar y proponer técnicas modernas para estimular la producción con la mayor seguridad y eficiencia posibles, optimizar la ubicación de pozos nuevos, etc. [14–19]; (ii) ubicar yacimientos potenciales y evaluar técnicas a emplear para almacenamiento de CO₂, dado que los posibles candidatos consisten en depósitos de hidrocarburos agotados y acuíferos salinos de algunas formaciones rocosas carbonáticas, a causa de su gran capacidad de almacenamiento [20–22]; (iii) comprender y cuantificar los fenómenos de transporte de contaminantes en aguas subterráneas a pequeña y gran escala [23]; (iv) concebir modelos para prevenir, controlar y reducir los mecanismos de deterioro en rocas ornamentales, causadas por el transporte de agua y los solutos movilizados en ella [24–27]; (v) entre muchos otros.

Dado que la exploración de hidrocarburos ha sido un importante referente en la investigación del transporte de fluidos dentro de las rocas carbonáticas en las

últimas nueve décadas, y siendo aún hoy en día el sector industrial proveedor de la fuente de energía más demandada del mundo, muy por encima de las fuentes de energías alternativas –al menos en lo que resta del siglo XXI [28]–, como la energía renovable o energía verde, la energía hidroeléctrica y la energía nuclear; podría decirse que la principal contribución al conocimiento del transporte de fluidos ha provenído, y aún continúa proviniendo, en parte, de la industria petrolera. Más del 60 % de las reservas totales de petróleo y del 40 % de las reservas totales de gas se encuentran almacenadas en depósitos carbonáticos. Estos datos son equivalentes a aproximadamente 3000 billones de barriles de petróleo y más de 3000 billones de pies cúbicos de gas en reservas probadas, respectivamente [29,30].

Por lo tanto, en los últimos años, decenas de miles de investigaciones han realizado estudios exhaustivos referentes a la correlación de propiedades físicas, el desarrollo de modelos geológicos y las interpretaciones de yacimientos de hidrocarburos en rocas carbonáticas, interrelacionando numerosas disciplinas como geología, geofísica, petrofísica, ingeniería, física, química, matemáticas, biología, entre otras. Ha habido una transferencia de conocimiento desde estas disciplinas, incluso a partir de la propia ingeniería de petróleo, hacia otras áreas menos populares, entre las cuales se puede incluir el estudio de las propiedades físicas de la piedra natural, en la especialidad de los materiales de construcción.

En el caso concreto de las rocas carbonáticas, empleadas en obra nueva o en patrimonio arquitectónico, estudiar los fenómenos de transporte de fluidos no es menos sencillo. A pesar de que la interacción fluido-roca no podría ser exactamente comparable, ya que las acumulaciones de hidrocarburos se encuentran en yacimientos sometidos a condiciones de presión y temperatura críticas, mientras que las rocas utilizadas como material de construcción se hallan expuestas a condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, algunos problemas encontrados en la exploración de yacimientos también están presentes en este ámbito científico. Entre las limitaciones sustantivas destacan la dificultad en conceptualizar adecuadamente el sistema poroso antes de modelar las propiedades de transporte, controlar los efectos de la distribución espacial aleatoria de los componentes textoestructurales sobre el movimiento de los fluidos y establecer el impacto de la mojabilidad.

La investigación de la piedra natural como material de construcción es una disciplina menos asentada que las comentadas anteriormente. Los estudios formales centrados en las propiedades físicas presumiblemente comenzaron cinco décadas más tarde que las investigaciones relativas a yacimientos de petróleo. El crédito se le podría atribuir a E. M. Winkler, gracias a su libro publicado en 1973, *Stone: Properties, Durability in Human's Environment* [31]. La contribución de esta publicación fue un hito a partir del cual se han llevado a cabo numerosas investigaciones avanzadas de carácter transdisciplinario, destacándose aquellas cuyas especialidades se vinculan al comportamiento del flujo de fluidos.

El agua es el fluido de interés transportado en los materiales pétreos porosos, por ser uno de los agentes de deterioro más importantes, debido a los múltiples mecanismos de degradación que es capaz de activar, tales como la degradación química (e.g. disolución, precipitación, hidrólisis, oxidación), la degradación física (presión de cristalización de sales y del hielo [24], hinchamiento de arcillas [32]), la degradación biológica o biocolonización (crecimiento de algas, líquenes, musgos, plantas superiores, etc. [33,34]). Además, algunas partículas contaminantes se disuelven al entrar en contacto con el agua, favoreciendo el aumento de su acidez, aumentando con ello la agresividad química del agua [35]. En resumen, el agua contenida dentro del sistema poroso –ya sea sola o en combinación con otros

aspectos ambientales (e.g. temperatura y humedad relativa [36]) y/o en presencia de algunos solutos- condiciona la vida útil de los materiales pétreos e inclusive disminuye sus propiedades mecánicas. Las repercusiones a largo plazo pueden ser tan dramáticas como la conducción hacia el colapso parcial o total de infraestructuras en las que hayan sido empleadas.

Las metodologías de conservación, como las acciones de rehabilitación de la piedra natural tras su degradación, comenzaron de manera intuitiva en el siglo XIX, cuando empezaron a surgir las nociones de química y de alteración meteórica «*weathering*». Se prestó cierta atención a la degradación causada por la influencia del transporte por agua. Era notable la utilización de pátinas, como el uso de huevo, cera de abejas y subproductos de pintura, para retrasar la degradación de la piedra natural colocadas al aire libre, provocada por los procesos de transferencia del líquido (Vázquez Calvo [37] y referencias citadas allí). Sin embargo, en ese momento la preocupación primordial radicaba en las estrategias de reparación de las partes rotas de edificios y monumentos. Los compuestos químicos se producían pensando primero en aumentar la resistencia mecánica de las rocas, a raíz de la baja resistencia a la tracción que limitaba fuertemente su extracción adecuada de canteras, su posterior transporte y su uso final en obras civiles. De hecho, podría decirse que este fue el primer problema petrofísico que tuvieron que enfrentar buena parte de los constructores en el pasado [27].

En los últimos años, una multitud de investigadores han tratado de sugerir el uso de recubrimientos para inhibir exclusivamente el crecimiento de cristales minerales dentro del sistema poroso de rocas carbonáticas. Recientemente, algunos investigadores han examinado las propiedades de ciertos recubrimientos epoxi aplicados a la piedra natural, para mejorar las propiedades mecánicas y disminuir la propiedad hidrofílica de rocas carbonáticas complejas de manera simultánea [38], siendo ésta una línea de investigación en franco progreso.

Algunas de las últimas contribuciones presentadas en el campo de rocas usadas como material de construcción se incluyen en la obra de Siegesmund y Snethlage [27]. Estos autores, con la colaboración de muchos expertos, reunieron en un sólo libro, una investigación minuciosa que compila desde temáticas históricas, propiedades físicas y mecánicas, conservación, influencia ambiental, hasta problemas de alteración y degradación de la piedra natural. Asimismo, recopilaron las conferencias, seminarios, talleres, etc., que se han llevado a cabo desde el siglo XX hasta la actualidad.

Por su parte, el tema específico de física de materiales de construcción enfocado al transporte de agua es tratado en la monografía integral de investigación de Hall y Hoff [39]. Estos autores ponen de manifiesto, entre otros aspectos, que los mecanismos de deterioro causados por el transporte del agua todavía no se comprenden muy bien. Muchas de las teorías expuestas en esta publicación se basaron en años de investigación en física de suelo, mientras que los métodos y técnicas avanzadas se extrajeron de diversas especializaciones de ingeniería, como se señaló anteriormente (e.g. ingeniería de petróleo, química, ingeniería civil). La transferencia de resultados ha permitido proporcionar, por ejemplo, modelos realistas de propiedades de transporte e interpretar y predecir su comportamiento de manera muy precisa cuando se evalúan rocas carbonáticas homogéneas y de mediana complejidad textoestructural. Sin embargo, hasta ahora, el tópico de las propiedades de transporte considerando las rocas carbonáticas complejas desde este punto de vista ha sido investigado, e incluido, como parte de tratados altamente diversificados, manuscritos extendidos, talleres y actas de conferencias. En

consecuencia, en la actualidad sigue siendo necesario presentar este argumento complejo como un tema individual.

En un sentido amplio, esta Tesis Doctoral surge de la necesidad de abordar, en un único estudio, la práctica de implementar teorías y métodos avanzados de varias disciplinas, a la comprensión de las propiedades de transporte de fluidos en rocas carbonáticas heterogéneas y anisotrópicas utilizadas como material de construcción, representando este planteamiento global, por tanto, el punto general de partida de la presente investigación.

2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA Y SU CONTEXTUALIZACIÓN EN EL ESTADO DEL ARTE

2.1. Configuración compleja de rocas carbonáticas y procesos cinemáticos de sorción de fluidos en su interior

En general, la heterogeneidad, la mojabilidad y la porosidad de tipo dual, que distinguen a gran parte de los macizos rocosos carbonáticos, han sido descritos como los principales contribuyentes de la complejidad presentada en el comportamiento del flujo de fluidos. La influencia de estos factores intrínsecos se patentiza en las tasas de velocidad, distribución y almacenamiento de los fluidos en el sistema poroso, permitiendo que cada facies estudiada sea un desafío único para los profesionales de las geociencias, ciencias de los materiales y afines [22,23,40–44].

De manera más concreta, cuando se investiga el transporte de fluidos en rocas carbonáticas, la dificultad inicial, que domina sobre la predicción precisa de las propiedades de transporte, surge desde el momento en el que tienen lugar los diversos procesos diagenéticos a partir de la deposición de los sedimentos carbonáticos hasta la consolidación de la roca tras la fase de litificación [45], dando normalmente como resultado masas de roca compuestas por una amplia y mezclada gama de características texturales y estructurales (textoestructurales).

El sistema poroso de las rocas carbonáticas representa la característica física más importante en el estudio de los mecanismos de flujo de fluidos. Su complejidad incrementa como consecuencia de la reactividad química que resulta en el común desarrollo de porosidad secundaria, a consecuencia de los procesos diagenéticos generalizados como la solución de minerales inestables y la dolomitización. Si bien estos procesos afectan a los carbonatos a lo largo de su historia diagenética, la modificación más dramática de la porosidad ocurre temprano, impulsada por la exposición de los límites secuenciales a las aguas meteóricas [45].

Estos mecanismos de generación de porosidad pueden operar para aumentar el volumen total de poros o la permeabilidad de la roca, aunque cabe destacar que durante esta misma historia diagenética puede producirse, prácticamente en cualquier momento, otro proceso de trascendental importancia en el transporte de fluidos, como lo es la fracturación de la masa rocosa. Debido a la naturaleza frágil de las rocas carbonáticas, la fracturación es particularmente efectiva [45] y generalmente actúa en beneficio del aumento de la permeabilidad, más que del volumen total de poros [46]. Al final, como resultado de la compleja serie de eventos diagenéticos sin- y post-deposicionales, se originan macizos rocosos con sistemas porosos de tipo dual o múltiple.

Las texturas deposicionales reconocibles y no reconocibles, la composición mineralógica, la porosidad y la distribución de tamaño de poro, la proporción clasto/matriz/cemento/tipo de poro, el arreglo espacial de los elementos textoestructurales, entre otros, actúan simultáneamente a escala de poro hasta escalas superiores, impactando en un único parámetro de conjunto investigado (e.g. coeficientes de difusión, absorción capilar y permeabilidad). Por tanto, estudiar la combinación de estos parámetros textoestructurales, para describir y predecir cualquier problema ingenieril relacionado con el flujo de fluidos en medios rocosos carbonáticos es un reto compartido entre investigadores dedicados a este tópico, atribuido principalmente al gran número de variables a tener en cuenta.

En el interior de esa configuración compleja del sistema poroso, el agua, al igual que otros fluidos, puede seguir varios procesos de migración o cinemáticos de sorción, obedeciendo a diferentes fuerzas que permiten su movilización, las cuales, a su vez, están condicionadas por factores intrínsecos y extrínsecos de la roca.

Benavente [36], Alonso [47] y Fort [35] describieron claramente dichos procesos de sorción (i.e. adsorción, condensación capilar y absorción), desglosándolos según sus respectivos mecanismos de transporte, interrelacionando un conjunto de parámetros dominantes, específicamente: (i) el tamaño de poro, definiendo muy bien los intervalos en los que actúa cada proceso; (ii) las condiciones medioambientales en las que se hallan las rocas empleadas como material de construcción, haciendo especial hincapié en la humedad relativa; y, finalmente, (iii) estableciendo los tipos de deterioro originados en cada fase e intervalo de desplazamiento de la masa de agua. A la luz del criterio de estos autores, a continuación se relata la posible evolución de las moléculas de agua desde que son adsorbidas en la superficie del poro, hasta que se produce la saturación total de la roca tras la imbibición espontánea, estadio en el que se podría dar paso a la presencia de agua gravitacional o de tipo libre:

Así pues, la adsorción física, o adsorción s.s., se caracteriza por la movilidad de las moléculas de agua que se adhieren a la superficie total del sólido y, en consecuencia, a la superficie específica del medio poroso, gracias a fuerzas de naturaleza electrostática, tipo Van der Waals. A esta escala molecular, la difusión de vapor de agua es el único proceso de transferencia de masa presente, donde las moléculas se desplazan bajo el efecto de un gradiente de concentración o presión parcial. Por tanto, cuando la adsorción es suficientemente lenta, su energía grande y la humedad relativa es baja (~20 %), puede generarse una primera capa monomolecular, en poros de tamaño entre 0.0001-0.01 μm . En ese mismo intervalo de tamaño de poros, con el aumento de la presión de vapor (humedad relativa con valores oscilando entre ~40 %-60 %), la monocapa es capaz de atraer moléculas más lejanas, formándose una capa con varias moléculas de agua, es decir, una capa multimolecular. En esta etapa, el flujo se desplaza mediante un mecanismo de transporte secundario y más eficiente denominado flujo superficial [48], o difusión superficial.

Cuando los valores de humedad relativa y tamaño de poro se posicionan entre ~75-85 % y ~0.1 μm , respectivamente, las capas de agua se unen gracias a la condensación capilar, mediante fuerzas capilares, produciéndose un aumento significativo del contenido de agua a medida que este proceso de sorción se aproxima a los límites máximos admitidos de valores de humedad relativa y tamaño de poro (~98 % y ~1 μm , respectivamente). La condensación se produce cuando la temperatura del medio poroso es inferior al punto de rocío del aire, siendo el mecanismo de transporte del agua una combinación entre difusión y capilaridad.

Tras estos procesos de adsorción y condensación capilar, y pese a la saturación parcial de la roca, son muchos los mecanismos de deterioro desencadenados en el intervalo de acción de tamaño de poro correspondiente, pudiéndose destacar: (i) la disminución de la difusión de los gases, ya que el agua condensada obstruye el paso directo de los mismos; (ii) el crecimiento de microorganismos, la cristalización de hielo (gelivación o gelifracción), la cristalización de sales, la dilatación (hinchamiento) en respuesta a la hidratación de arcillas y deterioro químico; (iii) el aumento de la dilatación, cuando el agua invade la estructura de los poros, y, de la contracción, cuando las presiones capilares negativas actúan durante el secado; (iv) la reducción de la resistencia mecánica.

La absorción capilar, por su parte, ocurre tras generarse una fase continua de agua líquida, proveniente de todo contacto con la superficie pétreo, e.g. del propio agua de condensación, agua del subsuelo, agua de lluvia, fugas de agua. El mecanismo de transporte predominante es la capilaridad, el cual se da cuando el agua es atraída debido a la presión generada por las fuerzas capilares, a causa de la tensión superficial, descrita por Thomas Young, que es equivalente a la energía superficial o interfacial [49,50].

Se ha comprobado experimentalmente que la cinética de imbibición se activa a partir de poros de un tamaño mayor que $0.1 \mu\text{m}$ [51], aunque es en el intervalo comprendido entre $1 \mu\text{m}$ y 1mm en el cual se registran las tasas más altas de absorción de agua. Este límite superior en realidad está condicionado por la masa de la columna de agua. Aplicando la ecuación de Jurin (se definirá en la siguiente sección), se obtiene que la altura capilar para un radio de poro de $100 \mu\text{m}$ es $\sim 0.150 \text{m}$ [49,50]. Por lo tanto, a partir de este tamaño, el movimiento por capilaridad se puede despreciar, dado que el transporte de agua comienza a regirse por leyes hidrodinámicas, pasando a ser el mecanismo gravitacional el de mayor importancia.

La absorción capilar es especialmente importante en términos de durabilidad, por su vinculación con los mecanismos de degradación por haloclastia y gelivación, considerados como los principales mecanismos de deterioro del material pétreo. La eficacia del deterioro, generada por las presiones de cristalización que ejercen los cristales de sales y de hielo sobre la superficie de los poros y la resistencia que opone la roca a dicha presión de cristalización, se debe a que ambos mecanismos de deterioro son muy activos en el mismo intervalo de tamaño de poro de tipo «throat» o cuello de botella (0.1 y $10 \mu\text{m}$) [50]. Otros tipos de deterioro promovidos por el ascenso capilar se asocian a la acción de la hidrólisis, hidrataciones y oxidaciones de los componentes minerales de la roca.

La absorción capilar continúa siendo un fenómeno de suma importancia tras la saturación total de la roca, puesto que además de iniciarse un posible proceso de desorción o evaporación, también podría producirse movilidad del agua con la ayuda de presiones externas que forman parte de los fenómenos de conductividad hidráulica o permeabilidad. Desde el punto de vista de los materiales de construcción, Hall y Hoff [49] plantean que el deterioro ocasionado en medios no saturados es más común que en los saturados. No obstante, los materiales pétreos, que se encuentran tanto en afloramientos como emplazados en cualquier tipo de construcción, pueden saturarse local y temporalmente, aumentando el grado de deterioro *in situ*, en la misma medida que los cuerpos rocosos vecinos, en los que el agua comienza a ser absorbida por capilaridad.

Existen casos particulares en los que el mecanismo predominante de transporte de agua se lleva a cabo primero a través de la permeabilidad. Algunos de

los más comunes que podrían mencionarse son los asociados con el agua estancada por motivo de las lluvias [49] que afecta a monumentos y edificios antiguos y modernos. Las fuentes situadas en la base de sitios históricos es otro ejemplo digno de mención. Alves [52] presentó un caso de estudio en el que muestra características erosivas significativas atribuidas a las vías de flujo del agua en rocas carbonáticas colocadas en el monumento *Youth*, en Oporto (Portugal), el cual permanece en condiciones de saturación. Existen casos menos comunes, pero igualmente muy reveladores, como por ejemplo, las rocas subterráneas previstas para la explotación subterránea de canteras comerciales, que están en contacto permanente con fluidos [53–55]; o el caso de estudio presentado por Fitzner et al. [56], que muestra el deterioro de un petroglifo que representa un tesoro nacional de la República de Corea, y que está situado junto a una presa, permaneciendo sumergido periódicamente durante unos 8 meses al año y desencadenando una pérdida acelerada de sus inscripciones.

Todas las sorciones de agua descritas, incluyendo el estadio final de saturación total de la roca, en el que el movimiento del fluido ha de ser definido mediante la permeabilidad, son lo que se conocen como comportamiento hídrico de los materiales [35].

2.2. Permeabilidad y capilaridad

Existen dos principios fundamentales que gobiernan la movilidad del fluido en el sistema poroso, en función de su contenido en las rocas: la ley de Darcy [57], definida para caracterizar medios saturados y la extensión de la ley de Darcy, desarrollada por Edgar Buckingham [58], y cuya primera ecuación diferencial fue escrita por Richards [59], para caracterizar medios no saturados. Mediante estos principios se ha logrado describir la movilidad del agua –expresada como la variación del grado de saturación con respecto al tiempo [35]– a partir de la permeabilidad y de la imbibición espontánea o capilaridad, respectivamente.

Darcy [57] realizó sus experimentos de permeabilidad en medios porosos homogéneos, evaluando el movimiento de un flujo (monofásico). En sus ensayos observó que la tasa de flujo o caudal que atravesaba al testigo longitudinalmente era linealmente proporcional a la sección transversal de dicho testigo y al gradiente hidráulico o gradiente de presión [60]. El trabajo de Darcy fue experimental, sin embargo la formulación de dicha ley, para sistemas lineales, es tan directa que puede pensarse de manera casi intuitiva.

En ausencia de efectos gravitatorios, el caudal de un fluido que circula por un medio poroso lineal depende de: las propiedades geométricas del sistema, las características del fluido y las condiciones de flujo. La experimentación demuestra que, a igualdad de las otras variables del sistema, el caudal que circula por el medio poroso crece en forma directa con la diferencia de presión aplicada y con el área de flujo disponible y decrece cuando aumenta la longitud y la viscosidad del fluido [60].

De este modo, la permeabilidad según Darcy queda expresada como:

$$k = \frac{\mu Q L}{A_{prob} \Delta p} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde μ caracteriza la viscosidad del fluido, Q es el caudal o la tasa de flujo, L es la longitud del testigo (probeta), A_{prob} es la sección transversal de la probeta y Δp

representa las condiciones de flujo y es el diferencial de presión entre los extremos de la probeta.

La permeabilidad es una constante, es decir, un parámetro intrínseco de la roca. Si se genera un cambio en las variables que se encuentran presentes en la ecuación, en teoría no se produce un cambio en la permeabilidad de la roca. Crotti [61] explica que la permeabilidad de una roca puede cambiar como resultado de su sensibilidad a distintos tipos de agua, migración de «finos» en términos petroleros, acomodamiento de los granos en la roca o por efectos de cambios en la presión neta de confinamiento. Sin embargo, esta situación no representa un mismo sistema poroso con diferentes permeabilidades, sino un cambio del sistema poroso por la alteración de su estructura. Por ello, una vez establecido que la permeabilidad es una propiedad del sistema poroso y que no depende del fluido, ni de la geometría de la probeta, ni de las condiciones de flujo, se define la permeabilidad como una medida de la capacidad de un medio poroso para conducir fluidos.

La permeabilidad, k , en la Ecuación 1.1 se denomina permeabilidad absoluta cuando el medio se encuentra saturado por un único fluido (o fase). En presencia de más de un fluido, la permeabilidad es denominada permeabilidad efectiva y el promedio de la permeabilidad efectiva con respecto a la permeabilidad absoluta es conocida como la permeabilidad relativa de esa fase [62].

La permeabilidad tiene las dimensiones de un área y sus unidades en el sistema internacional se expresan en m^2 , pero la unidad más empleada es el darcy (D). Éste se relaciona con la micra al cuadrado como $1 D = 0.986923 \mu m^2$. Cuando la permeabilidad es expresada en darcys, Q se expresa en cm^3/s , p en atmósferas, A en cm^2 , μ en centipoise o cP ($1 cP = 10^{-3} Pa \cdot s = 10^{-3} N \cdot s/m^2$), y L en cm.

En la presente Tesis Doctoral, la permeabilidad estará expresada en milidarcy (mD), que es la unidad extensamente utilizada en la industria petrolera. Esto se debe a que $1 D$ ($1 D = 10^{-3} mD$) es una permeabilidad relativamente alta, mientras que los valores de la permeabilidad de la mayoría de los yacimientos petrolíferos son menores que un Darcy [62]. En esta investigación, como se verá más adelante, la mayoría de los valores de permeabilidad obtenidos se encuentran incluso por debajo de un milidarcy. Además, siempre se hará referencia a la permeabilidad, teniendo en cuenta que se trata de la permeabilidad absoluta, puesto que el procedimiento experimental se ha hecho con un único fluido: agua desmineraliza.

Adicionalmente, es imprescindible destacar que la permeabilidad, tal como se describió originalmente (Ec. 1.1) es válida para materiales isótropos y va a depender de la porosidad y de las dimensiones y geometría del espacio poroso. Cuando los materiales son heterogéneos y anisótropos, este parámetro debe ser analizado como un tensor que depende de las características geométricas de las superficies de discontinuidad, principales causantes del comportamiento anisotrópico de la permeabilidad.

En cuanto a la capilaridad, por su parte, es uno de los mecanismos más importantes y más estudiados del movimiento del agua en rocas, predominantemente en rocas porosas. Los líquidos conducidos por las fuerzas capilares se propagan espontáneamente encima de las superficies sólidas. Todos los materiales, sólidos y líquidos, poseen energías superficiales características, lo que refleja el hecho de que los átomos y moléculas que forman la superficie están en una localización menos favorable (menos estable) que en el interior. Por tanto, generar

más superficie, se traduce en la necesidad de mayor energía y, por consiguiente, la superficie queda en tensión. Una gota de líquido, en ausencia de otras fuerzas que actúen sobre ella, formará una esfera porque ésta es la forma de superficie mínima [49]. No obstante, cuando un líquido está en contacto con un tubo capilar de radio r , tiende a ascender a través de él por la tensión interfacial liquido-vapor, σ_{SV} . Así, debido a la presencia de esta interfase, existe una diferencia de presión dentro y fuera del líquido, Δp , definida por la ecuación de Laplace como [50,63]:

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{SV}}{r} \cos \theta \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Dado que la presión dentro del líquido es menor que fuera, éste tiende a subir hasta que alcanza el equilibrio hidrostático, es decir, cuando el peso por unidad de área del capilar es igual a la presión capilar. De lo expuesto anteriormente se deduce que la altura, h , que alcanza el menisco de agua en un capilar de radio r es:

$$h = \frac{2\sigma_{SV}}{\rho g r} \quad (\text{Ec. 1.3})$$

donde g es la aceleración de la gravedad y ρ es la densidad del fluido. Ésta es la conocida expresión denominada ecuación de Jurin.

Siguiendo este mismo orden de ideas, Benavente et al. [63] y Benavente [50] continúan describiendo la cinética de imbibición o movimiento capilar en medios porosos, abordada por primera vez por Washburn [64], como sigue:

El movimiento del menisco en el capilar, $y(t)$, con el tiempo, t , se rige por la siguiente ecuación:

$$y(t) = \sqrt{\frac{r\sigma_{SV} \cos \theta}{2\eta} t} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

donde θ es el ángulo de contacto entre la superficie del poro y el fluido (se considera que el fluido moja completamente, por lo que $\theta = 0^\circ$), η es su viscosidad y r es el tamaño del capilar.

A partir de la Ecuación 1.4 se deduce que la variación de la altura del menisco, $y(t)$, y la de la masa de agua, $m(t)$, en un capilar son proporcionales a la raíz cuadrada del tiempo, es decir:

$$y(t) = \sqrt{\frac{r\sigma_{SV} \cos \theta}{2\eta} t} = B \sqrt{t} \quad (\text{Ec. 1.5})$$

$$m(t) = \pi \rho r^2 \sqrt{\frac{r\sigma_{SV} \cos \theta}{2\eta} t} = A \sqrt{t} \quad (\text{Ec. 1.6})$$

donde B es el coeficiente cinético de altura y A el coeficiente cinético de masa. Estos coeficientes están definidos para un capilar cilíndrico de radio r .

Para poder caracterizar el comportamiento hídrico de las rocas, estas relaciones se extrapolan a la variación de la altura del frente capilar y masa de la roca. Desde el punto de vista experimental, el coeficiente cinético de altura, B , en rocas porosas es

relativamente fácil de medir. Sin embargo, para obtener el coeficiente cinético de masa, A , sería necesario medir la masa de un poro dentro de la roca. En vista de que la obtención experimental de esta medida resulta imposible, se sustituye por la medida de la cinética de absorción de masa del agua de la roca, $M(t)$, por unidad de superficie, S , como:

$$\frac{M(t)}{S} = C \sqrt{t} \quad (\text{Ec. 1.7})$$

donde C se denomina coeficiente de absorción capilar. La absorción capilar de un líquido depende de la microestructura del poro (radio del poro y porosidad) y de las propiedades físicas del líquido: densidad, viscosidad, mojabilidad y tensión superficial. Las unidades de C son, por tanto, $\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1/2}$. Generalmente, en el campo de la piedra natural se usa $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{0.5})$ y en física de suelos $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h}^{0.5})$ [$1\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h}^{0.5}) = 0.06 \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{0.5})$].

2.3. Predicción de la permeabilidad: ventajas y limitaciones

Pese a que la formulación de la ley de Darcy puede conceptuarse casi intuitivamente y que, en términos comparativos, el desarrollo de la ecuación para la obtención del coeficiente de absorción capilar pareciera ser más compleja, lo cierto es que la permeabilidad es una propiedad más difícil de medir y de predecir, fundamentalmente debido a la dificultad en la obtención o disponibilidad de muestras de roca, al requerimiento de equipos costosos y, además, a la gran inversión de tiempo en el procedimiento experimental para el registro final de resultados fiables, especialmente cuando se trata de rocas con baja porosidad conectada. Por esta razón, las investigaciones en diferentes campos de la ciencia en este tema se centran en tratar de predecir la permeabilidad a partir de parámetros físicos de las rocas y de otras propiedades petrofísicas. El problema radica en el tipo de roca y la dimensión de la escala en la que se trabaje.

Chehrazi y Rezaee [65] presentaron un esquema de clasificación que abarca prácticamente todos los métodos comunes encontrados en la literatura para la estimación de la permeabilidad, resaltando sus ventajas y limitaciones. Los engloba en tres grupos importantes que, sopesando la escala y el volumen de datos manejados, podrían numerarse de mayor a menor orden de la siguiente manera: (1) modelos basados en la porosidad y la facies; (2) modelos basados en técnicas de «*soft computing*»; y, (3) modelos basados en ecuaciones teóricas y empíricas.

Los modelos basados en la porosidad y la facies se apoyan en el concepto de que existe una relación directa entre la porosidad y la permeabilidad para capas o estratos, litologías, facies o zonas de yacimientos claramente definidas. Entre estos modelos se incluyen los siguientes subtipos: estratificación del yacimiento, electrofacies, litofacies, indicador de zona de flujo (FZI, por sus siglas en inglés), aproximación a la fábrica de las rocas y petrofacies. Una de las ventajas más destacadas de estos modelos es que se fundamentan en principios geológicos y su conexión con datos numéricos de carácter petrofísico. También destaca el hecho de que la permeabilidad estimada se puede incorporar fácilmente en los modelos de yacimientos integrados. Las principales limitaciones de estos modelos son la subjetividad en la definición de las facies y la posible existencia de una relación poco clara entre la facies y la permeabilidad en muestras extraídas de zonas puntuales del yacimiento. Otra deficiencia notable de estos modelos es que para la estimación de la permeabilidad en las zonas del yacimiento sin disponibilidad de muestra, se necesita

predecir la facies, siendo este un aspecto tan arduo de preverse como la determinación de la permeabilidad en sí misma.

Entre los modelos basados en técnicas de «*soft computing*» destacan aquellos derivados del uso de redes neuronales artificiales (ANN, por sus siglas en inglés), lógica difusa y una combinación de ambas. Las ventajas claves de la ANN son la capacidad de resolver problemas complejos no lineales, la tolerancia a fallos y ruidos (hasta cierto nivel) y el aprendizaje adaptativo. Entre las ventajas de la lógica difusa se encuentran la facilidad de comprensión, la flexibilidad con cualquier sistema operativo, poseer el atributo de ser un método basado en reglas, capaz de expresar conocimiento experto y de sentido común. El modelo basado en la combinación de redes neuronales y lógica difusa tiene como objetivo aprovechar las ventajas de los dos métodos. La ventaja de alcance global de los modelos basados en técnicas de «*soft computing*» se hace patente cuando la calibración de los datos se combina con la validación, pudiéndose lograr una generalización predictiva útil [66,67].

Entre las desventajas que algunos autores señalan, por ejemplo en el caso de la ANN, figuran el requerimiento de largos periodos de tiempo para el entrenamiento y la sensibilidad de algunos paradigmas a las condiciones iniciales escogidas. A esto se le puede añadir la necesidad de experimentar con varias arquitecturas sin reglas de diseño sólidas y rápidas, para determinar los valores óptimos para el número de capas ocultas, el número de neuronas en cada capa y los parámetros de entrenamiento, precisándose un gran número de intentos de ensayo y error en aras de la búsqueda de la mejor solución [68]. Adicionalmente, es imperativo mejorar aún más el método cuando el mismo es aplicado a rocas con una estructura compleja [69].

Por último, se encuentran los modelos basados en ecuaciones teóricas y empíricas, los cuales normalmente predicen la permeabilidad a partir de la porosidad, el tamaño de grano, la superficie específica y la dimensión de poros, la tortuosidad, etc. Esta dependencia en parámetros derivados de la muestra de roca, aunado a la falta de generalización, son señaladas como limitaciones substanciales de estos modelos. Sin embargo, son los que se hallan representados mayoritariamente en la literatura desde la década de los años 20 hasta la actualidad, ya que entre sus ventajas predominantes destacan su simplicidad y su fundamento teórico. Probablemente el modelo más simple para la determinación de la permeabilidad fue propuesto por Kozeny [70] y luego modificado por Carman [71]. El modelo Carman-Kozeny, una de las derivaciones más ampliamente aceptadas de la permeabilidad y su relación con las propiedades del medio, se desarrolla comparando la ley de Darcy con la ley de Hagen-Poiseuille para un flujo laminar constante de un fluido incompresible, a través de un haz de tubos capilares circulares [72].

El esquema de clasificación de Chehrazi y Rezaee [65] podría completarse y ampliarse si se incluyen otros tres tipos de modelos de gran relevancia en la actualidad gracias a la disponibilidad de sistemas computarizados más eficientes y al aumento en el poder de resolución de la adquisición de imágenes a diversas escalas. Estos modelos son los basados en la simulación o reconstrucción del espacio poroso [73-76]; aquellos generados a partir de métodos de «*machine learning*», los cuales pertenecen al grupo de los modelos basados en técnicas de «*soft computing*» [77-79], y, en último término, los fundamentados en otros parámetros petrofísicos, que bien pueden incluirse como un subgrupo de los modelos basados en ecuaciones empíricas.

Los parámetros petrofísicos más significativos empleados que se recogen en la literatura son la resistividad eléctrica [80], las velocidades de propagación de ondas

ultrasónicas [81] y electromagnéticas (constantes dieléctricas) [82], saturación de agua irreductible o crítica [83,84]. En muchas situaciones, estas relaciones prácticas e interesantes entre la permeabilidad y las propiedades petrofísicas son una estimación indirecta más que un parámetro de transporte de fluidos. En este caso, las estimaciones de permeabilidad son más realistas en términos de interacciones fluido-roca.

En esta categoría también se pueden circunscribir los modelos de estimación de la permeabilidad a partir de la capilaridad. Un número limitado de estudios experimentales han demostrado que existe una fuerte relación entre la capilaridad y la permeabilidad. Estos parámetros son directamente proporcionales, es decir que cuanto mayor sea la absorción capilar, mayor será la permeabilidad [22,49,85–88]. Esta relación ha sido establecida con anterioridad por Zimmerman y Bodvarsson [89] quienes señalan que la raíz cuadrada de la permeabilidad es directamente proporcional al coeficiente de absorción capilar. La relación teórica entre ambos parámetros se fundamenta en que estos dos parámetros nacen de la misma ecuación, concretamente de la ecuación de Hagen–Poiseuille [50,62,63].

Las ventajas relevantes para predecir la permeabilidad a partir de la capilaridad se pueden observar desde un punto de vista científico y técnico. Como se había comentado anteriormente, ambos parámetros presentan una excelente correlación y, por ende, los modelos de esta naturaleza presentan un gran poder de predicción. Las mediciones de permeabilidad requieren equipos más sofisticados y procedimientos experimentales más complicados que el ensayo de imbibición capilar. El coeficiente de absorción capilar se mide fácil y rápidamente. Otra gran ventaja reside en que las muestras de roca pueden presentar un formato libre en cuanto a geometría y dimensiones se refiere [86,90]. Por último, una ventaja destacable se apoya en que en ausencia de una muestra representativa para los ensayos de capilaridad, este parámetro se puede estimar a partir de la microestructura de la roca. Este modelo se basa en una visión más realista de la estructura de los poros, permitiendo una predicción muy precisa de la tasa de absorción, cuyo coeficiente luego puede ser fácilmente insertado en los modelos de predicción de la permeabilidad [50,87].

La predicción eficaz de este tipo de modelos ha sido comprobada en medios porosos isótropos. Sin embargo, hasta ahora, son pocas las investigaciones previas que se enfocan en la predicción de la permeabilidad en función de la capilaridad considerando medios anisótropos y heterogéneos, como lo es el caso de las rocas carbonáticas. Para rocas fisuradas, por ejemplo, esta relación no es tan directa. Cueto [87] demostró que cuando se correlaciona la raíz cuadrada de la permeabilidad con la capilaridad de dolomías brechoideas, se puede apreciar una importante dispersión de los datos.

Cuando el sistema poroso de las rocas está definido por familias de poros de génesis distinta, en numerosos casos prácticos, la permeabilidad de las fisuras es notablemente mayor que la de la matriz de la roca [91], por ello es justificable en muchos argumentos teóricos obviar la permeabilidad de la matriz [92]. Sin embargo, otras investigaciones se centran en el hecho de que el flujo de fluidos discurre por medios porosos de diferente índole y cada uno de ellos tiene un grado de importancia en la contribución o no del descenso o aumento de las propiedades hídricas [93–95]. Estos modelos, aunque dificultan el conocimiento exacto de la dirección de transporte y las zonas preferentes de almacenamiento de los fluidos, son más reales, puesto que asignan un valor de la permeabilidad a cada tipo de porosidad.

En consecuencia, existen algunas reservas acerca de los factores controladores o intrínsecos, que de algún modo podrían influenciar la obtención de un modelo

generalizado que relacione a la permeabilidad y la capilaridad, con un alto nivel de predicción, en estudios de medios porosos con un elevado grado de complejidad, específicamente en rocas carbonáticas.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

El objetivo fundamental de la presente investigación consiste en desarrollar modelos de flujo monofásico en rocas carbonáticas de agua dulce y marinas con textoestructura de distintos niveles de complejidad, con el propósito de describir procesos de flujo reales tanto en medios no saturados (capilaridad) como saturados (permeabilidad), a partir de un enfoque teórico y experimental, primero modelizando el sistema poroso y cuantificando los factores intrínsecos de las rocas en profundidad, y posteriormente determinado su control sinérgico en el comportamiento del flujo de fluidos. Se hace especial hincapié en la relación entre la permeabilidad y la imbibición capilar, conjuntamente con la predicción de la permeabilidad a partir del coeficiente de absorción capilar y de los factores intrínsecos significativos en términos petrofísicos.

3.2. Objetivos específicos

El propósito del objetivo general ha marcado las directrices de los objetivos específicos de la presente investigación:

1. Desarrollar modelos de regresión lineal múltiple y soluciones semi-analíticas que permitan predecir las propiedades hídricas de rocas carbonáticas heterogéneas y anisótropas a partir de parámetros petrológicos y de la capilaridad. A continuación se desglosan los objetivos concretos inherentes:

- Identificar las variables petrológicas que afectan considerablemente los mecanismos de transporte.
- Determinar la influencia de la combinación de las distintas variables petrológicas (fábrica de las rocas, geometría de los poros, y mineralogía en el caso de las dolomías brechoides) en el transporte y distribución del agua.

2. Evaluar el impacto de la mojabilidad parcial sobre las propiedades hídricas de rocas carbonáticas y proponer un modelo de predicción real que, además de tomar en cuenta las variables petrológicas, también contenga los parámetros morfológicos superficiales que afectan a los mecanismos de transporte de fluidos. Los objetivos puntuales inherentes están direccionados a:

- Investigar las causas que inducen el comportamiento anómalo de la absorción capilar en calizas y dolomías, utilizando métodos directos de comprobación tanto a mesoescala como a microescala.
- Identificar las variables morfológicas superficiales que afectan a los mecanismos de transporte del agua en medios porosos calcíticos y dolomíticos.

3. Aplicar los modelos derivados de los objetivos 1 y 2 a otros materiales rocosos de carácter petrológico distinto al sedimentario, específicamente de origen volcánico (tobas de lapilli). Con ello se pretende introducir en la investigación muestras de control genética y composicionalmente diferentes a las rocas carbonáticas, con estructura similar a nivel mesoscópico, para evaluar si los modelos petrofísicos propuestos en rocas carbonáticas son capaces de predecir las propiedades de transporte en otros tipos de rocas.

4. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

La Tesis Doctoral está organizada en cuatro partes esenciales, consta de diez capítulos y es una combinación entre una monografía y una colección de artículos de investigación científica. Los objetivos de esta investigación han permitido definir una estructura lineal de la memoria, evidenciada por el hilo conductor que entrelaza todas las secciones de principio a fin.

En la Parte I, correspondiente al presente capítulo, se expone primeramente la Síntesis General de la memoria, en el marco del Capítulo 1: Introducción General. Este capítulo está dedicado a contextualizar la línea de investigación relevante del estudio desde un punto de vista integral, teniendo en cuenta el problema general del transporte de fluidos en rocas carbonáticas complejas, lo que conduce a la especificación de los problemas a resolver y, por tanto, a la definición de los principales objetivos. Seguidamente, se describe la definición de la unidad temática de los distintos trabajos presentados.

En la Parte II se hallan los Capítulos 2 y 3, en los que se detallan las Técnicas y los Materiales empleados, respectivamente.

En el Capítulo 2 se enfatizan los requisitos para la preparación de las muestras, los pasos para la calibración de algunos equipos, las ventajas y desventajas en la utilización de ciertos instrumentos y, eventualmente, se señala la resolución de algunos problemas experimentales que condujeron a la adquisición de datos de calidad. Este capítulo no trata de la metodología utilizada a lo largo de esta tesis, ya que cada capítulo tiene su propio apartado de Métodos. Esto se debe a la complejidad de los temas tratados en ellos y, por lo tanto, a los procedimientos particulares que se aplican según los problemas a resolver.

Los criterios para la selección de las muestras de roca carbonáticas, la ubicación geográfica y el contexto geológico de las variedades petrológicas seleccionadas, así como la caracterización petrográfica, se presentan en el Capítulo 3.

En la Parte III se recogen las Publicaciones en revistas indexadas en el *Journal Citation Reports (Science Edition Index, SCI), Thomson and Reuters*. Adicionalmente, en esta sección también se introducen publicaciones presentadas en congresos internacionales, que fueron sometidos a procesos de revisión a pares e incluidos en sus respectivos *Proceedings*, debido a su gran relevancia en los hallazgos alcanzados, permitiendo complementar la demostración de la hipótesis de partida y de los objetivos, tanto general como específicos, propuestos. Concretamente, esta Parte corresponde al Capítulo 4, el cual, a su vez, se subdivide en 5 capítulos, siendo cada uno de estos capítulos un artículo debidamente publicado, destacando así su contribución individual.

En la Parte IV, se encuentra, por un lado, el Capítulo 5, en el que se presenta un Resumen de Resultados y Discusión Globales, y, por otro lado, el Capítulo 6, en el cual se destacan las Conclusiones Generales y las Líneas Futuras de Investigación.

Con esto se da cumplimiento al Reglamento de régimen interno de la Escuela de Doctorado de la Universidad de Alicante, para la presentación de la Tesis Doctoral bajo la modalidad de compendio de publicaciones (Consejo de Gobierno de la Universidad de Alicante de 17 de diciembre de 2013, modificado por el Consejo de Gobierno de la Universidad de Alicante 26 de abril de 2018, BOUA 26 de abril de 2018 y el Consejo de Gobierno de la Universidad de Alicante 30 de julio de 2019, BOUA 30 de junio de 2019).

5. TRABAJOS PRESENTADOS, CAPÍTULOS PRECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN DE LA UNIDAD TEMÁTICA

En términos generales, el objetivo fundamental de la Tesis Doctoral y de los trabajos presentados, persigue desarrollar modelos de predicción de las propiedades de transporte de fluidos en rocas carbonáticas complejas, determinando primero los factores intrínsecos controladores de la capilaridad y permeabilidad, que adicionalmente brinden la posibilidad de ser empleados en otros medios porosos heterogéneos y anisótropos.

Las primeras dos etapas de la investigación se enfocaron en la determinación de los parámetros petrológicos y de la morfología superficial de los poros que controlan el movimiento del fluido en rocas carbonáticas de origen marino (Capítulo 4A) y en rocas carbonáticas de agua dulce (Capítulo 4B), respectivamente. Estas dos etapas corresponden al primer objetivo específico de la tesis, el cual se apoya en los requerimientos expresos que obedecen a los tipos litológicos estudiados y a los modelos conceptuales asignados.

La tercera etapa consistió en la integración de los parámetros petrológicos y los morfológicos superficiales de los poros más significativos en términos petrofísicos, que describen el movimiento del fluido, con miras a proponer modelos paramétricos y soluciones semi-analíticas, compararlos entre ellos y escoger, además de argumentar, el de mayor poder de predicción. Esta etapa corresponde al segundo objetivo específico, es abordado en el Capítulo 4B y en mayor profundidad en el Capítulo 4B2.

La cuarta etapa de la Tesis Doctoral se centró en la aplicación de las aproximaciones metodológicas y los modelos obtenidos hasta el momento en las tres etapas anteriormente referidas, en otros materiales heterogéneos naturales, dispuestos en obra nueva o monumentos, en zonas emplazadas en ambientes marino-costeros. En este sentido, a partir de esta etapa se podrán validar los modelos propuestos, como también demostrar la efectividad de los mismos en un caso de estudio, vinculándolos con ciertos mecanismos de degradación causados por el transporte del agua a través del sistema poroso y los solutos movilizados en ella. Esto permitirá precisar las implicaciones de las propiedades de transporte en el área de conocimiento de los materiales de construcción y, a su vez, establecer las directrices para los procesos de explotación y almacenaje del material, indicar su uso apropiado y proporcionar recomendaciones para su conservación. Esta etapa corresponde al propósito del tercer objetivo específico y es tratado en el Capítulo 4C.

A continuación se amplían los detalles de cada artículo, pero antes se introducen los capítulos precedentes, de tal manera que se pueda exponer el hilo conductor de la investigación de forma global:

2. Técnicas

Este capítulo está dedicado a la descripción de las técnicas (herramientas) utilizadas para llevar a cabo la investigación de la presente Tesis Doctoral. Se enfatizan las características del instrumental (incluyendo cuestiones de calibración), las especificaciones referentes a la preparación de las muestras y, finalmente, las ventajas, desventajas y soluciones de problemas observados en la ejecución de las mismas. Especialmente se ponen de relieve aquellas técnicas comúnmente utilizadas en los procedimientos experimentales de todos los capítulos y en aquellas que difícilmente se hallan recogidas en la literatura de ámbito geológico/petrofísico, por ser de uso poco convencional.

Adicionalmente, se exponen los métodos de los ensayos normativos usualmente empleados, atendiendo a los mismos criterios en cuanto a la estructura de la descripción de las técnicas se refiere. Es de resaltar que algunos métodos normativos fueron ligeramente modificados, a fin de obtener los mejores resultados experimentales posibles, incrementando la calidad del método, como también la del parámetro estimado, para así aumentar, a su vez, los coeficientes de correlación estadísticos y, por ende, un mayor poder de predicción de los modelos petrofísicos a plantear. Dichas modificaciones son debidamente explicadas.

En este capítulo no se trata el Procedimiento Experimental General seguido para alcanzar los objetivos específicos de cada capítulo. El acoplamiento entre el diseño experimental, el seguimiento de ensayos normativos y no normativos y la modificación de ciertos métodos –todos aspectos esenciales que constituyen el Procedimiento Experimental General– es expuesto en cada capítulo, debido a las exigencias de cada objetivo de la investigación y, en consecuencia, a los requerimientos de los principios metodológicos implementados. Asimismo, el formato y las dimensiones exactas de las muestras son indicados en cada capítulo, según las imposiciones del Procedimiento Experimental General.

3. Materiales

En este capítulo se describen todas las rocas carbonáticas heterogéneas y anisotrópicas estudiadas en esta investigación.

La descripción del resto de los materiales, tales como rocas sedimentarias isotropas y homogéneas introducidas como material comparador (o material de referencia), rocas de origen ígneo destinadas para el estudio complementario, líquidos orgánicos (hidrocarburos ligeros y alcoholes) y salmueras (Na_2SO_4 al 14 % w/w), serán abordados de manera concreta en los capítulos para los cuales hayan sido necesarios. Los materiales de referencia rocosos, empleados en estimaciones petrofísicas en los que el sistema poroso ha de ser representado con el modelo de los tubos capilares paralelos, han sido ampliamente estudiados y documentados en la literatura.

Aquí se presentan, por una parte, apartados de índole general, en los que se exponen el Procedimiento Experimental llevado a cabo para la caracterización tanto

petrográfica detallada como petrofísica general; los Criterios de Selección y Usos, y una reseña del Marco Geológico y Situación Geográfica Regional.

Por otra parte, se presentan de manera independiente cada una de las variedades petrológicas, considerando desde las particularidades del Marco Geológico y Geográfico Local, hasta la descripción petrográfica completa en el apartado Caracterización Petrográfica. Este último, contiene comentarios puntuales de carácter genético, basados en una amplia revisión bibliográfica llevada a cabo, al igual que en resultados obtenidos en el marco de esta investigación.

Las variedades petrológicas aparecen organizadas, primero, según el ambiente sedimentario (marino y continental) y, luego, según la situación geográfica de sus canteras de Este a Oeste.

4A1. N. Cueto, D. Benavente, M. A. García-del-Cura. Estimation of water permeability of building brecciated dolostones. *Water and Cultural Heritage. Proceedings of 7th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Orleans, France. 119-129 (2007)*

El objetivo de esta publicación consistió en determinar el efecto combinado de la estructura del poro y de la geometría de las fisuras sobre las propiedades de transporte, haciendo hincapié en el establecimiento de la relación entre la porosidad conectada y la permeabilidad, a partir de la identificación y cuantificación adecuada de la porosidad de tipo dual.

Para alcanzar el objetivo propuesto, se seleccionaron tres tipos de dolomías brechoides extraídas de la Cordillera Bética, España, comercializadas como materiales de construcción bajo las denominaciones de Marrón Emperador (ME), Beige Serpiente (BS) y Amarillo Triana (AT). La complejidad de estas variedades petrológicas, definida por las características de la fábrica de las rocas –destacando el contenido de matriz-clasto y la distribución de poros y fisuras– permitió reunir los requisitos necesarios para llevar a cabo la investigación.

El procedimiento experimental comprendió tres etapas: (1) descripción de la estructura del poro en términos de la porosidad total y efectiva o abierta, y de la distribución del tamaño de poro; (2) cuantificación de parámetros de la geometría de la fisura, incluyendo la apertura y la densidad de la fisura, obtenidas mediante herramientas estereológicas y de análisis digital de imágenes; y, (3) caracterización de las propiedades hídricas, a partir de ensayos de imbibición capilar (UNE-EN1925:1999) y de permeabilidad al agua aplicando el método del estado estacionario. La determinación de la relación entre todas las variables petrofísicas se realizó mediante el uso de herramientas estadísticas de análisis multivariante, específicamente los métodos estadísticos de interdependencia de componentes principales (PCA) y el análisis de conglomerados (CA).

Los resultados fueron discutidos, especialmente, en el contexto de la importancia de la correcta identificación y cuantificación de la porosidad de tipo dual para el desarrollo de modelos conceptuales apropiados, como también destacando el impacto que esto podría tener en la evaluación de la durabilidad de estas rocas cuando son empleadas como materiales de construcción.

4A2. Cueto, N., Benavente, D., Martínez-Martínez, J., García-del-Cura, M. A. 2009. Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects on water transport in fractured dolostones. *Engineering Geology*, 107, 1-15.
<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2009.03.009>

Este artículo tiene como objetivo estudiar la influencia combinada de los parámetros petrológicos en las propiedades de transporte de agua en muestras de dolomías inalteradas con porosidad de tipo dual. Se prestó especial atención a los efectos de la geometría de la fisura, específicamente a la densidad de la fisura, tanto en medios no saturados (capilaridad) como en medios saturados (permeabilidad), a fin de calcular adecuadamente el coeficiente de absorción capilar y el coeficiente de permeabilidad de rocas heterogéneas y anisótropas.

Para este propósito, todas las propiedades petrofísicas fueron comparadas y vinculadas a las propiedades de transporte utilizando herramientas estadísticas de análisis multivariante. El transporte de agua fue caracterizado mediante el ensayo normativo de la capilaridad, mientras que el de la permeabilidad al agua se llevó a cabo siguiendo el método de estado estacionario. El sistema poroso de la matriz/cemento y de los clastos se describe en términos de porosidad, distribución del tamaño de poros y coeficiente de absorción, mientras que su proporción se cuantifica mediante análisis digital de imágenes en color. La descripción de la geometría de fisura se evaluó no sólo a partir de la densidad de la fisura, sino también examinando su apertura y el factor geométrico anisotrópico. La composición mineralógica se estudió mediante microscopio electrónico de barrido con microanálisis de rayos X de dispersión de energía.

4B1. Benavente, D., Pla, C., Cueto, N., Galvañ, S., Martínez-Martínez, J., García-del-Cura, M. A., S. Ordóñez. 2015. Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure. *Engineering Geology*, 195, 301-311.
<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2015.06.003>

El objetivo de este artículo se centra en estimar la permeabilidad al agua a partir de la imbibición capilar y la estructura del poro en una amplia gama de tipos de rocas sedimentarias con diferentes características petrográficas.

Para ello, en primer lugar, se realiza un análisis estadístico para establecer empíricamente las correlaciones entre estos parámetros. Los resultados se discuten en el contexto de la influencia de la conectividad de los poros y la mojabilidad.

En segundo lugar, se propone un modelo generalizado capaz de predecir la permeabilidad en rocas sedimentarias de distintas litofacies, basado en el análisis estadístico. El modelo generalizado se compara con otros modelos y su aplicación es discutida en términos del tipo de porosidad de la roca.

Para concluir, se destacan algunos aspectos prácticos de esta investigación, con el fin de utilizar el ensayo de imbibición capilar para estimar la permeabilidad.

4B2. Benavente, D., Pla, C., Cueto, N., Galvañ, S., Martínez-Martínez, J., García-del-Cura, M. A., S. Ordóñez. 2016. Response to ENGEO7253 Discussion of: "Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure" by D. Benavente et al., *Engineering Geology* (2015) [doi: 10.1016/j.enggeo.2015.06.003]. *Engineering Geology*, 204, 123-125.
<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2016.01.017>

El objetivo central de este trabajo es estudiar en profundidad el efecto de la mojabilidad en las propiedades de transporte, con la intención de aislar dicho efecto para posteriormente eliminarlo de la ecuación de la permeabilidad, específicamente cuando ésta es estimada a partir de la imbibición capilar.

Este estudio surge en respuesta a una discusión iniciada por Hall y Hamilton [96], basada en el artículo que conforma el capítulo anterior (Benavente et al., [97]) y publicada, por tanto, como continuación del Capítulo 4B1. Hall y Hamilton [96] se concentraron fundamentalmente en el análisis de los efectos de la mojabilidad en la imbibición capilar y apoyaron teóricamente las relaciones de permeabilidad, porosidad e imbibición capilar, demostrando elegantemente algunas de las ecuaciones empíricas obtenidas en Benavente et al. [97]. Estos autores además propusieron el uso de líquidos de baja tensión superficial, para evitar los efectos de la mojabilidad en la imbibición capilar y, consecuentemente, en las estimaciones de permeabilidad. Por ese motivo, este debate se presentó como una excelente oportunidad para aclarar ciertos puntos de la publicación anterior y presentar resultados adicionales.

En concreto, en esta publicación primero se presentan los supuestos conceptuales relativos, por una parte, a la idealización del espacio poroso basado en el modelo de los tubos capilares y, por otra parte, al estado de saturación final tras los ensayos de imbibición capilar y de permeabilidad al agua. Luego de esto, se presentan las consideraciones teóricas que permiten introducir la sortividad intrínseca diferenciada de la sortividad convencional y, consiguientemente, se propone una solución semi-analítica de la permeabilidad relacionándola con la sortividad intrínseca y la estructura del poro, basada en la ecuación inicial de la permeabilidad propuesta en el Capítulo 4B1.

Para lograr el objetivo propuesto, aquí se presenta la caracterización completa de la mojabilidad de cuatro rocas representativas estudiadas en Benavente et al. [97]. Se determinaron las propiedades de absorción capilar de estas rocas usando agua, hidrocarburos ligeros y alcoholes, en un rango de diferentes temperaturas. Para cada roca y para todos los líquidos a diferentes temperaturas, se obtiene el coeficiente de absorción capilar y la sortividad se calcula relacionando dicho coeficiente con la densidad del líquido. Las sortividades obtenidas son graficadas versus la tensión superficial y la viscosidad, con el propósito de obtener la sortividad intrínseca a partir de la pendiente de la recta obtenida con las medidas realizadas con los líquidos orgánicos.

Los resultados obtenidos son interpretados y discutidos en función del índice de mojabilidad, su comportamiento debido a la composición mineralógica de la muestra, la posible contaminación de la superficie del poro responsable de cambiar las propiedades hidrofílicas naturales de los minerales de carbonato a hidrofóbicas, y, todo ello integrado con la influencia de la estructura del poro.

4C. Cueto, N., Vieira de Sousa, J. F., Fernandes, C., Benavente, D., Urbani, F., Meza, R., García-del-Cura, M. A. 2018. Water transport in lapilli tuff from Madeira Island, Portugal: implications on degradation mechanisms and durability. 16CNG - 16º Congreso Nacional de Geotecnia. Açores, Portugal, 12 p.

Esta investigación tiene por objeto evaluar los principales mecanismos de degradación de tobas de lapilli de la Isla de Madeira, Portugal, estrechamente relacionados con el transporte de agua en condiciones saturadas y no saturadas.

Se hizo un trabajo de campo urbano para identificar la patología más dominante. A continuación, se recogieron muestras de las mismas canteras que proporcionaron el material para las construcciones civiles más importantes de la ciudad de Funchal, y seguidamente fueron caracterizadas por medio de métodos petrográficos, petrofísicos y de durabilidad. La relación entre las variables se estableció a través de un análisis estadístico avanzado.

En la discusión y las conclusiones se intentan definir los criterios pertinentes para la protección y conservación de las rocas empleadas como material de construcción.

Adicionalmente, se propone una ecuación empírica de la permeabilidad estimada únicamente a partir de la capilaridad, con un poder de predicción de casi el cien por ciento. Este hecho se interpreta enfocado, primordialmente, en la composición mineralógica del material volcánico, y, contrastándolo con los resultados obtenidos en los estudios de rocas carbonáticas y rocas sedimentarias con algún contenido de minerales de carbonato en forma de cemento y/o matriz.

Finalmente, la discusión se centra en la corroboración del control de los minerales carbonáticos, y los contaminantes asociados a ellos, que inducen una mojabilidad parcial e influyen las estimaciones de las propiedades de transporte del agua, dado que en su ausencia, el efecto de la mojabilidad es inexistente. Esto posibilita la estimación precisa de la permeabilidad a partir de la imbibición capilar, mediante una ecuación empírica simple.

REFERENCIAS

- [1] Tucker ME, Wright VP. Carbonate sedimentology. Padstow, Cornwall: Blackwell Science; 2008.
- [2] Lyons A. Materials for architects and builders. 3rd Editio. Elsevier Ltd.; 2006.
- [3] Kužvart M. Industrial minerals and rocks in the 21st century. In: García-del-Cura MA, Cañaveras JC, editors. Util. rocas y Miner. Ind., Murcia: SEM, Compobell, S.L.; 2006, p. 283–303.
- [4] Benavente D. Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales. In: García-del-Cura MA, Cañaveras JC, editors. Util. rocas y Miner. Ind., Murcia: SEM, Compobell, S.L.; 2006, p. 123–53.
- [5] Lauth V, Maas M, Rezwani K. An evaluation of colloidal and crystalline properties of CaCO₃ nanoparticles for biological applications. Mater Sci Eng C 2017;78:305–14.
- [6] Dong Z, Feng L, Zhu W, Sun X, Gao M, Zhao H, et al. CaCO₃ nanoparticles as an ultra-sensitive tumor-pH-responsive nanoplatform enabling real-time drug release monitoring and cancer combination therapy. Biomaterials 2016;110:60–70.
- [7] Trushina DB, Bukreeva T V, Kovalchuk M V, Antipina MN. CaCO₃ vaterite

- microparticles for biomedical and personal care applications. *Mater Sci Eng C* 2014;45:644–58.
- [8] Rodas Gonzáles M. Minerales utilizados en agricultura. In: García-del-Cura MA, Cañaveras JC, editors. *Util. rocas y Miner. Ind.*, Murcia: SEM, Compobell, S.L.; 2006, p. 75–88.
- [9] Schoelkopf J, Gane PAC, Ridgway CJ, Matthews GP. Practical observation of deviation from Lucas–Washburn scaling in porous media. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2002;206:445–54.
- [10] Petruk W. *Applied mineralogy in the mining industry*. Ottawa, Ontario: Elsevier B.V.; 2000.
- [11] Herrero MJ, Escavy JI. Economic aspects of continental carbonates and carbonates transformed under continental conditions. *Dev Sedimentol* 2010;62:275–96.
- [12] Pentecost A. *Travertine*. London: Springer; 2005.
- [13] Siegel FR. Properties and uses of the carbonates. *Dev Sedimentol* 1967;9:343–93.
- [14] Khather M, Saeedi A, Myers MB, Verrall M. An experimental study for carbonate reservoirs on the impact of CO₂-EOR on petrophysics and oil recovery. *Fuel* 2019;235:1019–38.
- [15] Quilló GL, Lass CV, Corazza ML, Fontana É, de Lima Luz LF. A concise chemical kinetics algorithm for carbonated brine injection in carbonate reservoirs. *J Pet Sci Eng* 2019;174:804–20.
- [16] Al-Fahmi MM, Cartwright JA. Comparison of carbonate reservoir fractures from core and modern electrical borehole images. *Mar Pet Geol* 2019;101:252–64.
- [17] Ibrahim Al-Marzouqi M, Budebes S, Sultan E, Bush I, Griffiths R, Gzara KBM, et al. Resolving carbonate complexity. *Oilf Rev* 2010;22:40–55.
- [18] Ahr WM, Allen D, Boyd A, Bachman H, Smithson T, Clerke E, et al. Confronting the carbonate conundrum. *Oilf Rev* 2005;17:18–29.
- [19] Akbar M, Vissapragada B, Alghamdi AH, Allen D, Herron M, Carnegie A, et al. A snapshot of carbonate reservoir evaluation. *Oilf Rev* 2000;12:20–41.
- [20] Mason HE, Smith MM, Carroll SA. Calibration of NMR porosity to estimate permeability in carbonate reservoirs. *Int J Greenh Gas Control* 2019;87:19–26.
- [21] Zhang F, An M, Yan B, Wang Y, Han Y. A novel hydro-mechanical coupled analysis for the fractured vuggy carbonate reservoirs. *Comput Geotech* 2019;106:68–82.
- [22] Casteleyn L, Robion P, Collin P-Y, Menéndez B, David C, Desaubliaux G, et al. Interrelations of the petrophysical, sedimentological and microstructural properties of the Oolithe Blanche Formation (Bathonian, saline aquifer of the Paris Basin). *Sediment Geol* 2010;230:123–38.
- [23] Dentz M, Le Borgne T, Englert A, Bijeljic B. Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: a brief review. *J Contam Hydrol* 2011;120–121:1–17.
- [24] Benavente D, Martínez-Martínez J, Cueto N, Ordoñez S, García-del-Cura MA. Impact of salt and frost weathering on the physical and durability properties of travertines and carbonate tufas used as building material. *Environ Earth Sci* 2018;77: 147.
- [25] Vázquez P, Menéndez B, Denecker MFC, Thomachot-Schneider C. Comparison between petrophysical properties, durability and use of two limestones of the Paris region. *Sustain. Use Tradit. Geomaterials Constr. Pract.*, Geological Society of London, Special Issue, 416.; 2016.
- [26] Vázquez P, Alonso FJ, Carrizo L, Molina E, Cultrone G, Blanco M, et al. Evaluation of the petrophysical properties of sedimentary building stones in order to establish quality criteria. *Constr Build Mater* 2013;41:868–78.
- [27] Siegesmund S, Snethlage R. *Stone in architecture. Properties, durability*. 4th Editio. Berlin: Springer-Verlag; 2011.
- [28] Sari A, Chen Y, Xie Q, Saeedi A. Low salinity water flooding in high acidic oil

- reservoirs: impact of pH on wettability of carbonate reservoirs. *J Mol Liq* 2019;281:444–50.
- [29] Yao J, Huang Z-Q. Fractured vuggy carbonate reservoir simulation. Berlin, Heidelberg: Springer, Berlin, Heidelberg; 2017.
- [30] Jia C. Petroleum geology of carbonate reservoir. *Charact. chinese Pet. Geol. Geol. Featur. Explor. cases Stratigr. Forel. Deep Form. traps*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2012, p. 495–532.
- [31] Winkler EM. Stone: properties durability in man's environment. Vienna: Springer-Verlag; 1973.
- [32] Berthonneau J, Bromblet P, Cherblanc F, Ferrage E, Vallet J-M, Grauby O. The spalling decay of building bioclastic limestones of Provence (South East of France): from clay minerals swelling to hydric dilation. *J Cult Herit* 2016;17:53–60.
- [33] Pinheiro AC, Mesquita N, Trovão J, Soares F, Tiago I, Coelho C, et al. Limestone biodeterioration: a review on the portuguese cultural heritage scenario. *J Cult Herit* 2019;36:275–85.
- [34] Trovão J, Portugal A, Soares F, Paiva DS, Mesquita N, Coelho C, et al. Fungal diversity and distribution across distinct biodeterioration phenomena in limestone walls of the old cathedral of Coimbra, UNESCO World Heritage Site. *Int Biodeterior Biodegradation* 2019;142:91–102.
- [35] Fort R. El agua en los materiales pétreos: comportamiento hídrico. In: Mingarro Martín F, editor. *Degrad. y Conserv. del Patrim. Arquít. cursos verano El Escorial la Univ. Complut. Madrid, 1994*, Madrid: Editorial Complutense, S.A.; 1996, p. 237–48.
- [36] Benavente D. Why pore size is important in the deterioration of porous stones used in the built heritage. *Macla* 2011;15:41–2.
- [37] Vázquez Calvo MC. Técnica tradicional de protección y embellecimiento de la piedra en el patrimonio arquitectónico: pátinas históricas en la Península Ibérica. Universidad Complutense de Madrid, 2014.
- [38] Pascual Sánchez V. Recubrimientos epoxi-sílice pirogénica como refuerzo de mármol Marrón Emperador. Universidad de Alicante, 2008.
- [39] Hall C, Hoff WD. *Water Transport in Brick, Stone and Concrete*. 2002.
- [40] Lønøy A. Making sense of carbonate pore systems. *Am Assoc Pet Geol Bull* 2006;90:1381–405.
- [41] Sterpenich J, Sausse J, Pironon J, Géhin A, Hubert G, Perfetti E, et al. Experimental ageing of oolitic limestones under CO₂ storage conditions: Petrographical and chemical evidence. *Chem Geol* 2009;265:99–112.
- [42] Chilingarian G V, Mazzullo SJ, Rieke HH. Carbonate reservoir characterization: a geologic-engineering analysis, part I. *Dev Pet Sci* 1992;30:639 p.
- [43] Lucia FJ. Characterization of petrophysical flow units in carbonate reservoirs: discussion. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1999;83:1161–3.
- [44] Roth S, Biswal B, Afshar G, Held RJ, Øren PE, Berge LI, et al. Continuum-based rock model of a reservoir dolostone with four orders of magnitude in pore sizes. *Am Assoc Pet Geol Bull* 2011;95.
- [45] Moore CH. Carbonate reservoirs: porosity evolution and diagenesis in a sequence-stratigraphic framework. vol. 55. Elsevier; 2001.
- [46] Lucia FJ. Rock-fabric/petrophysical classification of carbonate pore space for reservoir characterization. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1995;79:1275–300.
- [47] Alonso Rodríguez J. El agua en los materiales rocosos. Open Course Ware Univ Oviedo 2011:12 p.
- [48] Rose DA. Water movement in porous materials: part 2 - The separation of the components of water movement. *Br J Appl Phys* 1963;14:491–6.
- [49] Hall C, Hoff W. *Water transport in brick, stone and concrete*. London and New York: Spon Press; 2011.
- [50] Benavente D. Modelización y estimación de la durabilidad de materiales pétreos

- porosos frente a la cristalización de sales. Universidad de Alicante, 2003.
- [51] Winkler EM. Stone in architecture: properties, durability. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, Berlin, Heidelberg; 1997.
- [52] Alves C. Erosion of carbonate rocks under water-flowing (fountain) conditions. 3rd Int. Conf. Integrity, Reliab. Fail., Porto: 2009, p. 1–7.
- [53] Arlandi Rodríguez M. Realización de proyectos en minería subterránea del mármol. III Jornadas sobre Minería Andaluza, Semin. Minería Subterránea y Medio Ambient., Macael, Almería: Geoconsult, Centro Tecnológico Andaluz de la Piedra; 2005, p. 1–128.
- [54] Fornaro M, Lovera E. Geological-technical and geo-engineering aspects of dimensional stone. Underground quarrying. Eng. Geol. Infrastruct. Plan. Eur., vol. 104, Berlin-Heidelberg: Springer; 2004, p. 574–84.
- [55] Pine R, Berger E, Hammett R, Artigiani E. Vipiteno mine, Italy–underground mining for marble. *Min Technol* 2004;113:142–52.
- [56] Fitzner B, Heinrichs K, La Bouchardiere D. The Bangudae Petroglyph in Ulsan, Korea: studies on weathering damage and risk prognosis. *Environ Geol* 2004;46:504–26.
- [57] Darcy H. Les fontaines publiques de la Ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau: ouvrage terminé par un appendice relatif aux fournitures d'eau de plusieurs villes au filtr. Paris: Libraire des corps impériaux des ponts et chaussées et des mines; 1856.
- [58] Buckingham E. Studies on the movement of soil moisture. Washington, D.C.: U. S. Department of Agriculture, Bureau of Soils, Bulletin No. 38; 1907.
- [59] Richards LA. Capillary conduction of liquids in porous mediums. *Physics (College Park Md)* 1931;1:318–33.
- [60] Crotti M. La Ley de Darcy en flujos multifásicos. *Temas Ing Reserv Inlab* 2001. http://www.inlab.com.ar/Darcy_2.htm (accessed July 26, 2019).
- [61] Crotti M. Movimiento de fluidos en reservorios de hidrocarburos. Un análisis crítico de modelos, realidad física y aplicaciones. 1era Edici. Buenos Aires: 2004.
- [62] Tiab D, Donaldson EC. Petrophysics. Theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties. 3rd Editio. Oxford: Elsevier; 2012.
- [63] Benavente D, Lock P, García-del-Cura MA, Ordóñez S. Predicting the capillary imbibition of porous rocks from microstructure. *Transp Porous Media* 2002;49:59–76.
- [64] Washburn EW. The dynamics of capillary flow. *Phys Rev* 1921;17:273–83.
- [65] Chehrazi A, Rezaee R. A systematic method for permeability prediction, a Petro-Facies approach. *J Pet Sci Eng* 2012;82–83:1–16.
- [66] Taheri R, Kabuli M, Vryzas Z. Fracturing and permeability enhancement with laser technology employing fuzzy logic. *J Pet Sci Eng* 2020;188:106830. doi:<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106830>.
- [67] Rostami A, Baghban A, Mohammadi AH, Hemmati-Sarapardeh A, Habibzadeh S. Rigorous prognostication of permeability of heterogeneous carbonate oil reservoirs: Smart modeling and correlation development. *Fuel* 2019;236:110–23. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.136>.
- [68] Weiss SM, Kulikowski CA. Computer systems that learn. San Mateo, CA: Morgan Kaufmann Publishers; 1991.
- [69] El-Sebakhy EA, Asparouhov O, Abdulraheem A-A, Al-Majed A-A, Wu D, Latinski K, et al. Functional networks as a new data mining predictive paradigm to predict permeability in a carbonate reservoir. *Expert Syst Appl* 2012;39:10359–75.
- [70] Kozeny J. Über kapillare leitung des wassers im boden. *Akad Der Wissenschaften Wien* 1927;136:271–306.
- [71] Carman PC. Fluid flow through a granular bed. *Trans Inst Chem Eng*

- 1937;15:150–67.
- [72] Panda MN, Lake LW. Estimation of single-phase permeability from parameters of particle-size distribution. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1994;78:1028–39.
- [73] Gao Y, Raeini AQ, Blunt MJ, Bijeljic B. Pore occupancy, relative permeability and flow intermittency measurements using X-ray micro-tomography in a complex carbonate. *Adv Water Resour* 2019;129:56–69.
- [74] Scanziani A, Singh K, Bultreys T, Bijeljic B, Blunt MJ. In situ characterization of immiscible three-phase flow at the pore scale for a water-wet carbonate rock. *Adv Water Resour* 2018;121:446–55.
- [75] Raeini AQ, Blunt MJ, Bijeljic B. Direct simulations of two-phase flow on micro-CT images of porous media and upscaling of pore-scale forces. *Adv Water Resour* 2014;74:116–26.
- [76] Blunt MJ, Bijeljic B, Dong H, Gharbi O, Iglauer S, Mostaghimi P, et al. Pore-scale imaging and modelling. *Adv Water Resour* 2013;51:197–216.
- [77] Wang K, Sun W. A multiscale multi-permeability poroplasticity model linked by recursive homogenizations and deep learning. *Comput Methods Appl Mech Eng* 2018;334:337–80.
- [78] Maity D, Ciezobka J. Designing a robust proppant detection and classification workflow using machine learning for subsurface fractured rock samples post hydraulic fracturing operations. *J Pet Sci Eng* 2019;172:588–606.
- [79] Sudakov O, Burnaev E, Koroteev D. Driving digital rock towards machine learning: predicting permeability with gradient boosting and deep neural networks. *Comput Geosci* 2019;127:91–8.
- [80] Archie G. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans AIME* 1942;146:54–62.
- [81] Alam MM, Fabricius IL, Prasad M. Permeability prediction in chalks. *Am Assoc Pet Geol Bull* 2011;95:1991–2014.
- [82] Hubbard SS, Rubin Y. Hydrogeological parameter estimation using geophysical data: a review of selected techniques. *J Contam Hydrol* 2000;45:3–34.
- [83] Brooks RJ, Corey AT. Hydraulic properties of porous media. *Hydrol Pap Color State Univ* 1964;3:37 p.
- [84] Leverett MC. Capillary behavior in porous solids. *Pet Technol AIME* 1940;142:152–69.
- [85] Espinosa-Marza RM, Scherer GW. Impact of in-pore salt crystallization on transport properties. *Environ Earth Sci* 2013;69:2657–69.
- [86] Benavente D, Cueto N, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, Cañaveras JC. The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environ Geol* 2007;52:215–24.
- [87] Cueto N. Influence of rock fabric on hydric properties of brecciated dolostones. University of Alicante, 2006.
- [88] Scherer GW. Stress from crystallisation of salt. *Cem Concr Res* 2004;34:1613–24.
- [89] Zimmerman RW, Bodvarsson GS. A simple approximate solution for horizontal infiltration in a Brooks-Corey medium. *Transp Porous Media* 1991;6:195–205.
- [90] Pla C, Galvañ S, Martínez-Martínez J, Cueto N, García-del-Cura MA, Ordoñez S, et al. Experimental relationship between water permeability and capillarity imbibition in porous rocks. *Macla* 2014;19. In Pre.
- [91] Louis C. Strömungsvorgänge in klüftigen medien und ihre auswirkung auf die standsicherheit von bauwerken und böschungen im fels. Karlsruhe, 1967.
- [92] Ribler P. Determination of the water permeability of jointed rock. Aachen: Institute for Foundation Engineering, Soil Mechanics, Rock Mechanics and Water Ways Construction RWTH (University) Aachen; 1978.
- [93] Liu J, Bodvarsson GS, Wu YS. Analysis of flow behavior in fractured lithophysal reservoirs. *J Contam Hydrol* 2003;62–63:189–211.
- [94] Warren JE, Root PJ. The behavior of naturally fractured reservoirs. *Soc Pet Eng*

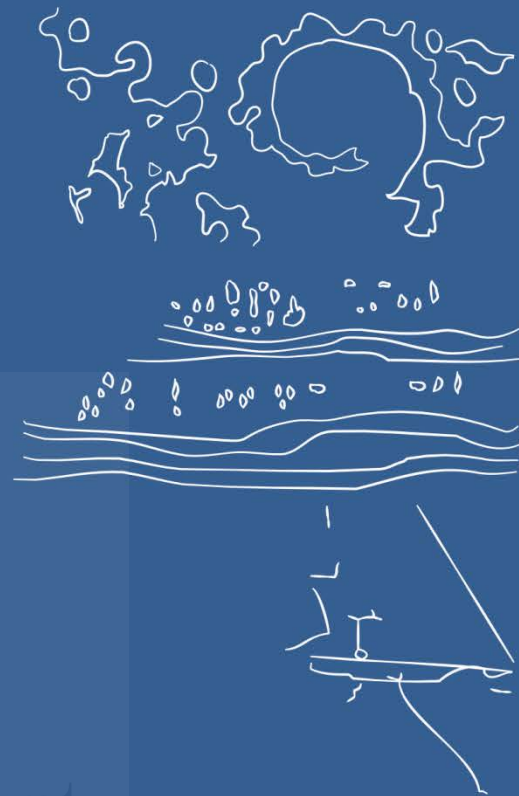
- J 1963;3:245–55.
- [95] Barenblatt GI, Zheltov IP, Kochina IN. Basic concepts in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured rocks [strata]. *J Appl Math Mech* 1960;24:1286–303.
- [96] Hall C, Hamilton A. Discussion of “Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure” by D. Benavente et al., *Engineering Geology* (2015) [doi: 10.1016/j.enggeo.2015.06.003]. *Eng Geol* 2016;204:121–2.
- [97] Benavente D, Pla C, Cueto N, Galvañ S, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, et al. Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure. *Eng Geol* 2015;195:301–11.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

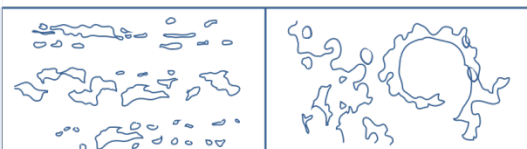




PARTE II

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TÉCNICAS Y MATERIALES





Universitat d'Alacant
TÉCNICAS
Universidad de Alicante

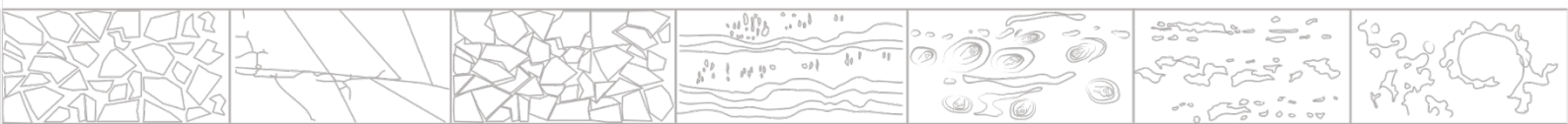




"Son vanas, y estan plagadas de errores, las ciencias que no nacen del experimento,
madre de toda certidumbre."

-Leonardo Da Vinci

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Capítulo 2

TÉCNICAS

1. CARACTERIZACIÓN PETROGRÁFICA Y MINERALÓGICA

En el transcurso de esta investigación se utilizaron cinco microscopios diferentes, dado que cada uno permitió acceder a información petrográfica de distinta índole.

En general, todo microscopio se puede descomponer en tres partes principales: sonda, interacción sonda-muestra y detección de emisiones de señales producto de la interacción. La *sonda* es la partícula o radiación que se envía contra la muestra bajo observación. La *interacción* es el proceso de difusión entre la sonda incidente y la muestra. Durante esta interacción, la muestra le transmite información a la sonda, que es *detectada* mediante un sistema óptico adecuado para ello. Las combinaciones de estos tres elementos, teniendo en cuenta primordialmente la sonda utilizada, dan origen a todos los tipos de microscopios existentes. Con base en esta premisa, los principales tipos de microscopios son el óptico, el electrónico y el de campo cercano [1].

Los microscopios ópticos presentan una gran sencillez y versatilidad. Su resolución máxima depende del tamaño de la sonda. Al ser ésta radiación electromagnética, la resolución es aproximadamente la mitad de la longitud de onda con la que se ilumina la muestra. Por esta razón, para la caracterización morfológica de materiales que presentan estructuras con dimensiones inferiores a la micra, es necesario utilizar microscopios con mayor poder resolutivo que los ópticos, como es el caso de los microscopios electrónicos. En ellos, la sonda que interacciona con la muestra es un haz de electrones de dimensiones nanométricas. Su funcionamiento se basa en acelerar a altas energías un haz de electrones y focalizarlo de manera a irradiar la muestra en un punto de unos 10 nm [1].

La Figura 2.1 presenta los procesos destacables de radiaciones emitidas que se producen durante la interacción del haz de electrones con la muestra, los cuales, en esencia, son la generación de electrones elásticos, electrones secundarios, rayos X y catodoluminiscencia.

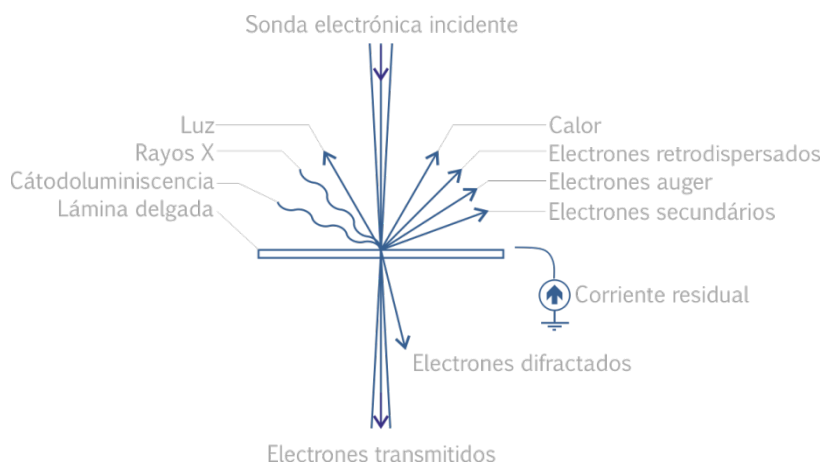


FIGURA 2.1.

Representación esquemática idealizada de las radiaciones emitidas producto de la interacción de un haz de electrones con la muestra.

En esta tesis se emplearon tres microscopios ópticos, i.e. de polarización, MOP, confocal, CLSM, y con sistema de catodoluminiscencia adaptado, CL; y dos microscopios electrónicos, i.e. electrónico de barrido, MEB o SEM, y electrónico de barrido de emisión de campo, FESEM. La evaluación semicuantitativa de la composición química y la caracterización mineralógica realizadas en cada variedad petrológica, fueron examinadas mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, EDX o EDS. Este último aspecto fue complementado usando la difracción de rayos X, DRX, separadamente de las técnicas microscópicas.

En los siguientes subapartados se presentan las técnicas anteriormente referidas, siguiendo el orden en el que fueron señaladas. La razón por la que la microscopía de catodoluminiscencia es introducida luego de explicar los tipos de microscopios ópticos, se debe al hecho de que la fuente de electrones acelerados para estudiar la señal emitida de catodoluminiscencia, se halla acoplada a un microscopio polarizante. En este mismo orden de ideas, en cuanto a la organización de los subapartados se refiere, aun cuando la espectroscopia por dispersión de energía de rayos X ha sido obtenida al observar la muestra bajo microscopía electrónica de barrido, ésta es explicada justo después de exponer las técnicas microscópicas, con el propósito de hacer una separación entre la caracterización petrográfica y la mineralógica, y así mantener una secuencia fluida en la comprensión de la lectura. Esto también permitirá poder precisar los detalles del instrumental adicional requerido para medir su señal.

La estructura general de los subapartados consiste en la exposición de los fundamentos de la técnica para empezar, seguido de la descripción del instrumental, la preparación de las muestras y el procedimiento implementado.

1.1. Microscopio óptico de polarización

El microscopio óptico de polarización, MOP, también denominado microscopio polarizante o microscopio petrográfico de luz transmitida, se basa en la ampliación de un objeto mediante el uso de lentes convergentes. La sonda en estos microscopios

es la radiación visible que ilumina la muestra bajo estudio. El haz de luz pasa a través de varios filtros y diafragmas antes de alcanzar la platina e interactuar con la muestra [1,2].

De manera más concreta, los componentes más importantes de un microscopio petrográfico, son [1,2]: (i) el polarizador inferior, el cual es un filtro que asegura que toda la luz incidente sobre la muestra en la platina, sea polarizada plana (vibración o movimiento de las ondas en un solo plano); (ii) los objetivos, contenidos en un tambor rotatorio situado por encima de la platina, que generalmente varían en aumento desde 2X hasta 50X, aproximadamente; (iii) el ocular, una lente adicional que suministra un aumento de 8X ó 10X. El aumento total, es decir, el producto del aumento del objetivo y del ocular, varía entre 16X y 500X, dependiendo de las lentes utilizadas; y, finalmente, (iv) el polarizador superior o analizador, un filtro orientado a 90° del polarizador inferior, que se puede insertar o retirar de la trayectoria del haz de luz. Sin el analizador, la muestra se examina con luz polarizada plana (luz PP). Bajo esta condición, es posible determinar tamaño de grano, forma, color, exfoliación, etc., como también ciertas propiedades ópticas (índice de refracción y pleocroísmo). Con el analizador, la muestra se observa con polarizadores cruzados (luz XP). En estas condiciones de trabajo, los minerales isótropos permanecen en extinción, presentándose negros al girar la platina, independientemente de la orientación que tengan en la platina del microscopio.

En esta investigación se examinaron, en promedio, 10 láminas delgadas de cada tipo de variedad petrológica, bajo un microscopio petrográfico Zeiss Axioskop, perteneciente al Laboratorio de Petrología Aplicada de la Universidad de Alicante. Este microscopio consta de 4 objetivos (i.e. 2.5X, 5X, 10X y 20X) y lleva incorporada una cámara digital Pixera, la cual captura imágenes con una resolución máxima de 1260 x 960 píxeles.

Las láminas delgadas, o secciones finas, se prepararon siguiendo en parte el criterio de García-del-Cura et al. [3] y Cámara et al. [4]. En primer lugar, se corta la roca en pastillas de 40 x 25 x 15 mm, utilizando un disco lubricado con agua. Posteriormente, la pastilla es impregnada con una resina coloreada (trietilenotetramine) en una cámara de vacío. Este proceso permite consolidar las rocas muy porosas y/o con baja cohesión, como también obtener una imagen directa de la porosidad accesible. Además, las muestras son teñidas con una disolución ácida de rojo de alizarina con ferricianuro potásico que, respectivamente, tiñen de rojo la calcita –diferenciándola de la dolomita– y de azul a los carbonatos con contenido de hierro. Seguidamente, la pastilla se pule levemente por una de sus caras y luego se pega a un portamuestra o portaobjeto de vidrio. Parte de la pastilla expuesta se corta y se rebaja con un procedimiento sistemático de pulido hasta alcanzar un grosor de 30 μm . Primero se usa papel de pulir de carborundo de grano 1000 F e inmediatamente prosigue el pulido utilizándose una pasta de polvo de dispersión de diamante con cristales de 3 μm , 1 μm y $\frac{1}{4}$ μm , en ese orden.

Para los propósitos de este estudio, las muestras se dejaron sin cubrir, es decir, sin la aplicación final del clásico cubreobjetos que posibilita conservarlas mejor. De este modo, las muestras también podrán ser observadas bajo catodoluminiscencia y microscopía electrónica de barrido, en modo de electrones retrodispersados.

Finalmente, los detalles ampliados de la preparación de las láminas delgadas se encuentran en cada capítulo que así lo exija. Se hallan sustancialmente plasmados en el Capítulo 3.

1.2. Microscopio láser confocal

Los microscopios confocales emplean láser como fuente de luz. Su principio se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. En los microscopios ópticos convencionales toda la muestra es iluminada a la vez, originando que algunos puntos por encima y por debajo de la zona enfocada presenten un aspecto difuso y, por tanto, se pierde nitidez en la imagen. En los microscopios confocales la luz proveniente del láser pasa por un diafragma o «*pinhole*», el cual consiste en un pequeño orificio en el filtro detector de la luz que impide el paso de la luz procedente de los planos de la muestra que están fuera de foco, es decir, se eliminan los haces procedentes de los planos inferiores y superiores [1,5-7].

En la Figura 2.2 se presentan las bases instrumentales del microscopio confocal. El método de trabajo del microscopio confocal es por epiluminación, es decir, con muestras que al incidir la luz sobre ellas reflejan toda o parte de la luz incidente (microscopía de reflexión), o emiten luz en una longitud de onda superior (microscopía de fluorescencia). Parte de la luz procedente de la fuente de iluminación atraviesa un primer diafragma, es reflejada a través de un espejo dicroico y se enfoca en un punto del espécimen mediante la lente de un objetivo. La señal emitida por el punto iluminado (luz reflejada o fluorescencia) vuelve por el mismo camino óptico, pasa a través del espejo dicroico y es enfocada en un detector, un segundo diafragma o «*pinhole*» es colocado delante del detector para eliminar las señales procedentes de la zona fuera de foco. La luz reflejada o fluorescencia emitida por la muestra es recogida en un fotomultiplicador, donde se transforma en una señal de vídeo que se digitaliza y almacena en un ordenador, visualizándose a través de un monitor [7]. La focalización del láser se realiza por medio de un sistema de barrido, por el que la muestra es iluminada en un solo punto y solamente ese punto es medido con el «*pinhole*». En general, la resolución alcanzada es de $0.25\ \mu\text{m}$ y la profundidad de campo que estos sistemas pueden atrapar es aproximadamente de $0.5\ \mu\text{m}$ [1].

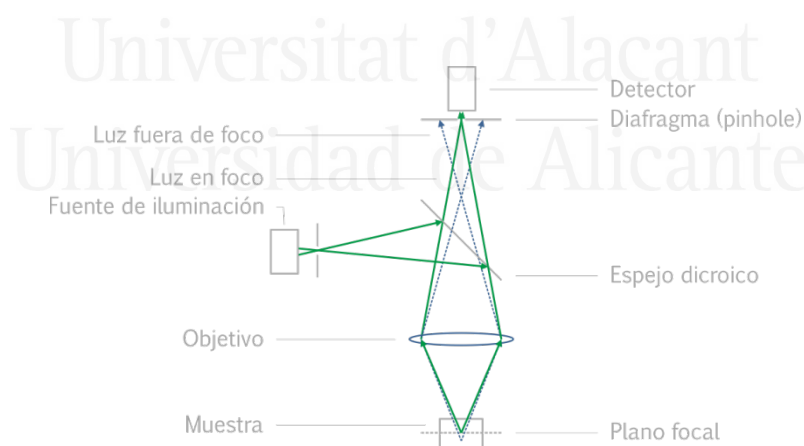


FIGURA 2.2.

Representación esquemática idealizada del principio de la microscopía confocal y sus componentes principales.

El resultado de la adquisición de imágenes por medio del microscopio confocal se traduce en mayor nitidez y contraste, mayor resolución vertical y horizontal, y, sobre todo, en la posibilidad de obtener secciones ópticas múltiples en el plano Z, es decir, en el plano de la profundidad de la muestra, lo que permite su estudio tridimensional. En concreto, se obtiene una imagen con una alta resolución espacial

en la que pueden distinguirse dos puntos que se encuentran a una distancia de 200 μm en los planos X, Y, y de 500 μm en el plano Z [5,7].

En la presente Tesis Doctoral, las muestras se observaron bajo un microscopio de laser confocal, a fin de complementar los estudios petrográficos realizados bajo microscopía óptica convencional. Su sistema integral está constituido por un escáner espectral confocal (AOBS) conectado a un microscopio invertido Leica DM IRBE2. El sistema también incluye configuración multiláser (He-Ne, 633 nm; He-Ne, 543 nm; Ar 458-514 nm), así como un galvanómetro de alta precisión para controlar el movimiento en la dirección Z.

El estudio fue realizado sobre microprobetas pulidas de 1 cm^3 . El procedimiento específico del pulido, efectuado en una de las caras de la muestra, es el mismo que ha sido descrito para el caso de las láminas delgadas.

La metodología completa para el estudio de la superficie de los cristales de las muestras comprendió dos pasos esenciales: en primer lugar, se lleva a cabo la definición de los parámetros técnicos, que se mantienen idénticos en todas las caracterizaciones de cada variedad petrológica. En segundo lugar, se prosigue con la fase del procesamiento digital de imágenes que consta, a su vez, de tres etapas fundamentales: pre-edición de imágenes, adquisición de imágenes y reconstrucción de la topografía de la superficie en 3D. Esta última fase sólo se ejecuta parcialmente. De manera específica, se realiza hasta la obtención de secciones ópticas múltiples en el plano Z, dado que el objetivo de esta caracterización es utilizar las imágenes 2D obtenidas en el plano X Y, para completar la información obtenida a partir de la microscopía óptica de polarización. La justificación de este enfoque está debidamente detallada en el Capítulo 3.

1.3. Microscopio de catodoluminiscencia

La catodoluminiscencia, CL, expuesta en este subapartado a partir de los trabajos de Goldstein et al. [8], Melgarejo et al. [9] y Roy y Armenteros [10], es la emisión de fotones de baja energía, en el rango de aproximadamente 1 eV a 5 eV (luz infrarroja, visible y ultravioleta), como resultado de la dispersión inelástica de un haz de electrones de alta energía. Los materiales que pueden emitir tales fotones son aislantes o semiconductores, los cuales tienen una estructura electrónica con una banda de valencia llena de estados de energía permitidos, que está separada por un espacio de estados de energía no permitidos, a partir de una banda de conducción vacía. La dispersión inelástica del haz de electrones puede transferir energía a un electrón de valencia ligado débilmente, que lo promueve a la banda de conducción vacía, dejando un «agujero» de carga positiva en la banda de conducción. Cuando un electrón libre y un agujero positivo son atraídos y recombinados, la diferencia de energía se expresa como un fotón.

Debido a que las posibles transiciones de energía y la emisión de fotones resultante se definen por las propiedades intrínsecas de un material de alta pureza, como la energía de banda, pero también por los niveles de energía derivados de defectos físicos –como los defectos en la red de un cristal o un mineral–, en lugar de por la influencia de los átomos de impureza, este tipo de CL se denomina *emisión intrínseca de CL*.

Dado que el electrón de valencia promovido a la banda de conducción puede recibir un rango de posibles energías cinéticas, dependiendo de los detalles de la dispersión inicial, los fotones emitidos durante la recombinación libre del electrón-

agujero pueden tener un rango de energías, resultando en la emisión de fotones de banda ancha de CL. A causa del gran desajuste en la velocidad del haz de electrón de alta energía (keV) y del electrón de valencia de baja energía (eV), éste no es un proceso eficiente y, en general, la emisión de CL es muy débil. En materiales más complejos, que son modificados por impurezas, es decir, átomos que presentan orbitales parcialmente llenos como, por ejemplo, los elementos de las tierras raras y los metales de transición, estas impurezas crean niveles de energía claramente definidos dentro de la brecha de banda, en la que pueden dispersarse los electrones de valencia. Las subsiguientes transiciones electrón-agujero que involucran estos estados de energía bien definidos, crean un fotón, o serie de fotones, con una energía, o serie de energías, que generan la denominada *emisión extrínseca de CL*.

En resumen, la respuesta catodoluminiscente de estas impurezas es función de los modos de absorción/excitación y de emisión de energía, que lleva a considerarlas como elementos *activadores*, *inhibidores* y *sensibilizadores*. Los primeros son aquellos que absorben la energía del haz de electrones y emiten el exceso de energía en forma de fotones. Los sensibilizadores son aquellos átomos que absorben la energía de excitación y la transfieren a los átomos activadores, potenciando su actuación. Los inhibidores son aquellos átomos que absorben energía y la disipan en forma de calor.

Es común que los cristales naturales presenten defectos que actúan como zonas en las que se absorbe la energía del haz de electrones de forma preferente. Los carbonatos en estado puro, por ejemplo, son aislantes, y la emisión de luminiscencia en ellos se debe a los distintos defectos en la red, los cuales actúan como centro de luminiscencia, valga la redundancia. Dentro de los carbonatos, el elemento activador más importante es el Mn (i.e. Mn^{2+}), mientras que el inhibidor más destacable es el Fe. Concretamente, en los carbonatos el Mn activa la luminiscencia en colores que van del amarillo al rojo, pasando por el naranja. Este último es el más común, en función de la concentración de Fe que se encuentre en la red mineral. En conclusión, el Mn y el Fe controlan la luminiscencia en los carbonatos. La incorporación de estos elementos es función, entre otros aspectos, del pH y el Eh del medio de precipitación.

El equipo empleado en esta investigación consiste en un cátodo frío (COLD-CL) 8200 mk3, acoplado a un microscopio petrográfico modelo Nikon Labophot, con objetivos x4 y x10 y cámara de vacío sobre platina, del Departamento de Geología, Área de Estratigrafía, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca. La intensidad de la corriente, voltajes y el valor de vacío empleados son, respectivamente, 200-400 mA, 15-20 kV y ~0.02 Torr.

Las láminas delgadas estudiadas con esta técnica son las mismas preparaciones analizadas bajo microscopía óptica de polarización. Resulta importante recalcar que es requisito indispensable realizar la caracterización de catodoluminiscencia sobre láminas delgadas sin cubrir y pulidas. Además, también es necesario asegurar que éstas estén secas e impolutas, es decir, libres de cualquier tipo de sustancia volátil o partícula pulverulenta, y sin marcas producidas por las huellas dactilares dejadas al manipularlas.

La catodoluminiscencia, en combinación con otros estudios de diversas ramas de las geociencias, es una herramienta eficaz para reconocer ambientes y procesos diagenéticos, y para ofrecer interpretaciones alternativas y/o complementarias a la génesis de los productos diagenéticos [10,11]. En el desarrollo de esta investigación, las distintas generaciones de cementos (o fases de cementación) que no pudieron ser reconocidas completamente a partir de la microscopía polarizante, pudieron ser diferenciadas bajo observaciones de CL.

1.4. Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un instrumento que crea imágenes ampliadas, que revelan información a escala microscópica sobre el tamaño, la forma, la composición, la cristalografía y otras propiedades físicas y químicas de una muestra. Su principio básico de funcionamiento consiste en la generación de un haz de electrones finamente enfocados por medio de una fuente de electrones, i.e. un filamento incandescente. Tras la emisión de la fuente, y la aceleración a alta energía, el haz de electrones se modifica mediante aperturas, lentes magnéticas y/o electrostáticas y bobinas electromagnéticas, para, por una parte, reducir el diámetro del haz de manera sucesiva y, por otra parte, para escanear, con el haz enfocado, un patrón rasterizado (X - Y), a fin de colocarlo secuencialmente en una serie de ubicaciones cercanas y discretas en la muestra [8].

En concreto, los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto por vía de bobinas electromagnéticas, de manera que éstas permiten realizar un barrido en la zona que se desea estudiar [1].

La interacción del haz de electrones sobre un punto de la muestra produce diversas emisiones de señales (Figura 2.1), cuyo producto da lugar a la formación de la imagen. El microscopio electrónico detecta y cuenta el número de partículas de un determinado tipo, emitidas en cada uno de los puntos irradiados. Las señales emitidas se miden utilizando uno o más detectores de electrones. Para cada uno de estos detectores, la señal medida en cada uno de los puntos de escaneo de la muestra se digitaliza y registra en la memoria del ordenador, y posteriormente se utiliza para determinar el nivel de gris en el punto X - Y correspondiente de la pantalla de dicho ordenador, formando un único elemento de imagen (o pixel) [1,8].

Tal y como se indicó en la Sección 1 de este capítulo, las señales emitidas por una muestra, al ser excitada por medio de un haz de electrones, son esencialmente los electrones retrodispersados, BSE, los electrones secundarios, SE, la catodoluminiscencia y los rayos X.

Los electrones retrodispersados son aquellos que emergen de la muestra con una gran fracción de su energía incidente intacta después de experimentar dispersión y deflexión, debido a los campos eléctricos de los átomos en la muestra [8]. Concretamente, los electrones retrodispersados son electrones que se originan en el haz, pero que se reflejan en la muestra por dispersión elástica, lo que implica que no hay una pérdida de energía significativa. La mayoría de los casos de BSE tienen una energía ligeramente inferior a la del haz de electrones incidente (1 a 30 keV), pero es posible alcanzar energías tan bajas como ± 50 eV para los BSE que se dispersan en el interior de la muestra. Dado que la fracción de electrones del haz que se retrodispersa depende en gran medida del número atómico medio de la muestra (una mayor Z provoca una mayor retrodispersión, debido a una mayor carga de los núcleos atómicos), las imágenes de BSE proporcionan información sobre la composición de la muestra.

Las imágenes de BSE de secciones pulidas, además de ser una herramienta muy útil para el análisis de la composición, también son muy provechosas para la

caracterización de la porosidad, ya que los poros en estas imágenes aparecen negros, mientras que los elementos pesados aparecen brillantes [12].

Los electrones secundarios se producen cuando un electrón incidente excita a un electrón de la muestra. Este electrón excitado se mueve hacia la superficie de la muestra, donde puede escapar de la muestra y llegar al detector. Aunque el haz de electrones es típicamente de alta energía, estos electrones secundarios experimentan una baja transferencia de energía cinética. Los electrones secundarios sólo pueden escapar de la muestra si se forman a menos de 5 nm de la superficie de la muestra y suelen tener energías muy bajas (hasta 50 eV). Debido a su muy pequeño volumen de producción, la resolución de las imágenes de electrones secundarios es muy alta, y es igual que el tamaño del haz de electrones, que normalmente es inferior a 10 nm [8,12].

La alta resolución de las imágenes SE las hace muy adecuadas para el análisis de microestructuras y microporosidad [12]. El estudio de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones secundarios permite caracterizar tridimensionalmente la textura de la roca, el tamaño de grano, la ordenación de los cristales, la forma de los distintos granos o cristales, el aspecto externo e interno que presentan, el tipo de porosidad, la morfología de los poros, etc. Además, hace posible evaluar la alteración de la roca mostrando, por ejemplo, procesos de disolución, alteración a otros minerales y caracterización del hábito cristalino de fases neoformadas en los poros [13].

Para la realización de este estudio se hizo uso de un microscopio electrónico de barrido de presión variable (alto vacío y bajo vacío) marca HITACHI modelo S3000N, de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

Primero se trabajó en modo de electrones retrodispersados, a bajo vacío, sobre láminas delgadas sin cubrir y sobre pastillas pulidas de dimensiones 2 x 1 x 0.5 cm y 3 x 2 x 0.5 cm. Posteriormente, algunas de estas muestras fueron recubiertas con carbono y se trabajó a alto vacío. Otras muestras fueron recubiertas con una película fina de oro, producida con un metalizador (Au) marca BALZERS modelo SCD 004, y fueron estudiadas en condiciones de alto vacío en modo de electrones secundarios.

1.5. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, FESEM, es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional, es decir, se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, mientras que en un monitor se visualiza la información de interés en función de los detectores disponibles. La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema de generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0.02-5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico. Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro del lente, los cuales están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento del equipo [14].

El equipo utilizado en este estudio es un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución, del Departamento de Biología de la Universidad de Edimburgo («*BioSem, Biology Scanning EM Facility*»). Este equipo cuenta con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo frío modelo Hitachi 4700 II, provisto de un sistema de criopreparación Gatan Alto, para SEM de alta resolución a baja temperatura, y un centelleador YAG Detector de electrones retrodispersados, capaz de visualizar imágenes de 5nm. El sistema dispone de una unidad de recubrimiento de alto vacío Edwards, para el recubrimiento evaporizado y la replicación de muestras con metales y carbono. Además, incluye otros accesorios como un aplicador por pulverización EmScope, un secador de punto crítico Polaron y microscopios de luz compuesta y estereoscópica.

La preparación de las muestras consistió en el proceso sistemático llevado a cabo para la preparación de las pastillas destinadas a ser observadas bajo SEM, con la única salvedad de que el acabado de la superficie fue llevado a una fase de ultrapulido.

Esta herramienta permitió reconocer la microestructura de cada variedad de dolomía estudiada, como también la relación entre la porosidad selectiva de fábrica y no selectiva de fábrica, lo cual es primordial para la definición de modelos de propiedades de transporte de fluidos.

1.6. Microanálisis por energía dispersiva

Como ha sido señalado en los apartados anteriores, al incidir el haz de electrones de alta energía sobre la superficie de la muestra, además de generar electrones retrodispersados y secundarios, produce también transiciones electrónicas como, por ejemplo, los rayos X característicos. Estos se emiten cuando el haz de electrones elimina un electrón profundo ligado a un átomo de la muestra, causando que un electrón de mayor energía, ligado mediante la emisión de un fotón, llene el espacio dejado por el electrón saliente y libere energía, permitiendo así su utilización para identificar la composición y medir la abundancia de elementos en la muestra [1,12].

Estos rayos X característicos pueden ser estudiados con espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, EDS o EDX, una técnica utilizada para el análisis elemental o la caracterización química de una muestra. Esta técnica es una de las variantes de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X, que se basa en el estudio de una muestra a través de interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, analizando los rayos X emitidos por dicha materia en respuesta a ser golpeada con partículas cargadas. Sus capacidades de caracterización se deben al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que posibilita que los rayos X, característicos de la estructura atómica de un elemento, se diferencien de forma única entre sí [12].

La interacción del haz con la muestra produce dos tipos de emisiones de fotones de rayos X que componen el espectro de rayos X: (1) rayos X característicos, cuyas energías específicas proporcionan una huella dactilar específica para cada elemento, con excepción de H y He, que no emiten rayos X; y (2) rayos X continuos, que se producen en todas las energías fotónicas desde el umbral de medición hasta E_0 y forman un fondo debajo de los rayos X característicos. Este espectro de rayos X puede utilizarse para identificar y cuantificar los elementos específicos (excepto H y He, que no producen rayos X) presentes en el volumen de interacción excitado por el haz, que tiene dimensiones que van desde aproximadamente 100 nm hasta 10 μm ,

dependiendo de la composición y la energía del haz, en un amplio rango de concentraciones [8].

El software analítico soporta el microanálisis cualitativo de rayos X, que consiste en asignar los picos característicos reconocidos en el espectro a elementos específicos. Una vez realizado un análisis cualitativo satisfactorio, se puede proceder al análisis semicuantitativo. La intensidad característica de cada pico se determina automáticamente mediante procedimientos de ajuste de pico, como el método de mínimos cuadrados lineales múltiples. La intensidad medida para cada elemento es proporcional a la concentración de ese elemento, pero esa intensidad también es modificada por todos los demás elementos presentes en el volumen de interacción a través de su influencia en la dispersión y retardo de los electrones (efecto de matriz de «número atómico», Z), la absorción de rayos X dentro de la muestra (efecto de matriz de «absorción», A), y la generación de rayos X inducida por la absorción de rayos X (efectos de matriz de «fluorescencia secundaria», F, inducida por rayos X característicos y c, inducida por los rayos X continuos).

La física compleja de estas correcciones matriciales «ZAFc» se ha convertido en algoritmos recurriendo a un enfoque teórico y empírico combinado. La base del microanálisis semicuantitativo de rayos X excitado por electrones es el «protocolo de relación k»: medición en condiciones idénticas (energía del haz, dosis de electrones conocidas y rendimiento del espectrómetro) de las intensidades características de todos los elementos reconocidos en el espectro desconocido, frente a un conjunto de normas que contienen esos mismos elementos, produciendo un conjunto de relaciones k, donde k es igual a $I_{\text{desconocido}}/I_{\text{estandar}}$, para cada elemento desconocido. Los estándares son materiales de composición conocida que se prueban para ser homogéneos a escala microscópica y, preferiblemente, a nanoescala.

Para la realización de este estudio, se ha trabajado con el microscopio electrónico de barrido HITACHI S3000N descrito en la Sección 1.4, el cual lleva incorporado un detector de rayos X marca Bruker modelo XFlash 3001 para microanálisis EDS, capaz de detectar elementos de número atómico comprendido entre los del C y el U.

La caracterización se llevó a cabo sobre las láminas delgadas y las pastillas pulidas sin cubrir ya referenciadas en este apartado. Excepcionalmente, se estudiaron muestras cubiertas con carbono.

1.7. Difracción de rayos X

El estudio de la composición mineralógica de todas las variedades petrológicas se ha llevado a cabo mediante el método de polvo total. La difracción de rayos X con el método de polvo, DRXP, es una técnica que proporciona una información detallada sobre la estructura cristalina de cualquier sólido cristalino, incluidos los minerales, por lo que probablemente es la herramienta más importante en la identificación de minerales en suelos y rocas. La interacción de los rayos X con los átomos de un mineral produce un diagrama de difracción, el cual es característico de dicho mineral. Esta característica hace que el diagrama de difracción de polvo se considere como la huella dactilar de la fase cristalina que lo ha producido, pudiendo ser usado para su identificación [15].

La composición mineral de las rocas carbonáticas fue determinada por difracción de rayos X, empleando un difractómetro Bruker-AXS D8-series 2, con radiación CuK α , de la Universidad de Edimburgo. Los detalles de las

especificaciones, tanto del equipo como del software y del procedimiento de trabajo se hallan recogidos en Kyritsis [16]. Por otra parte, la composición mineralógica de cada tipo de toba volcánica fue examinada utilizando un dispositivo XDR D8 BRUKER con radiación CuK α y un detector LynxEye, del Laboratório Regional de Engenharia Civil, LREC, de Funchal, Isla de Madeira, Portugal. El paso de escaneado se ajustó a 0.01° entre 5° y 60° en 2 θ .

Para la identificación de las fases minerales se utilizaron las bases de datos ICSD «*Inorganic Crystal Structure Database*» [17] y PDF-2 ICDD [18]. La composición mineralógica semicuantitativa fue obtenida recurriendo al software TOPAS® 2.1 [19] y 4.1 [20].

2. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA POROSO

El espacio vacío o poroso (o intersticio) generado entre granos, clastos, cristales, cavidades, fisuras, etc., de una roca se cuantifica a partir de la porosidad, la cual es un parámetro físico de conjunto que se define como aquella porción del volumen de conjunto, valga la redundancia, de un macizo rocoso que no está ocupada por la parte sólida de dicho macizo.

La porosidad es un parámetro adimensional y puede tener valores que oscilan entre 0 y 1. En la práctica, los resultados se reportan frecuentemente en porcentaje [21]. Según la interconectividad o aislamiento de los poros, producto de la historia de sedimentación, litificación y de los procesos diagenéticos asociados, la porosidad se puede clasificar en dos categorías distintas: la porosidad total o absoluta, y la porosidad abierta, conectada o efectiva; dependiendo del volumen del espacio poroso que se mida para su determinación. La diferencia entre estas dos porosidades da como resultado la porosidad cerrada, aislada, desconectada o no efectiva [22].

En la caracterización del sistema poroso, además de la porosidad, también se incluyen parámetros esenciales de la estructura del sistema poroso, como el tamaño del poro y su distribución, la superficie específica y la forma del poro. La densidad real es otro parámetro fundamental, porque es por medio de la relación entre la densidad real y de conjunto, a partir de la cual se puede estimar la porosidad total. La estimación indirecta de la porosidad total se debe a la imposibilidad de cuantificar experimentalmente la porosidad aislada incluida en ella.

En este apartado se hace hincapié en aquellos parámetros significativos de la caracterización del sistema poroso estudiados a lo largo de toda la investigación. Primero se definen, luego se detallan los ensayos y/o técnicas empleadas para su respectiva caracterización, esto incluye la descripción de la preparación de las muestras y la estimación del parámetro, y, en último lugar, se puntualizan algunas ventajas, desventajas y recomendaciones, cuando proceda.

2.1. Porosidad efectiva a vacío

La porosidad efectiva se define como la relación entre el volumen total de poros abiertos interconectados entre sí y el volumen total (aparente) de la muestra de roca. En diversos campos científicos, como por ejemplo en el área del petróleo, la ciencia de los materiales, la hidrogeología y los materiales de construcción, la porosidad efectiva es la más destacable y utilizada, debido a que a través de ella se movilizan los fluidos que les confiere un interés económico. Por tanto, la porosidad efectiva es

un parámetro físico fundamental para establecer las relaciones entre las propiedades de transporte de fluidos con otras propiedades petrofísicas y es determinante en los modelos de predicción de la capilaridad y la permeabilidad.

Los métodos comúnmente utilizados para medir la porosidad efectiva implican la entrada y movilización de fluidos (líquidos o gases) dentro del sistema poroso. Para materiales inertes suele utilizarse agua, mientras que para aquellos materiales que reaccionan ante la presencia de agua, se utilizan fluidos no acuosos. Otra técnica basada en el desplazamiento de fluidos para estimación de la porosidad conectada consiste en la inyección de mercurio bajo presión (porosimetría de mercurio) [21], de la cual se hablará en detalle más adelante, ya que además de contribuir con la cuantificación de la porosidad efectiva, su aplicación permite obtener parámetros adicionales que influyen notablemente los modelos de predicción de las propiedades de transporte de fluidos.

Algunos de estos fluidos sólo son capaces de acceder a determinados poros. Por esta razón, la porosidad efectiva, a su vez, se clasifica en porosidad efectiva accesible y porosidad efectiva no accesible. Benavente [23] define la primera como la relación entre el volumen accesible de poros y el volumen de la muestra de roca, mientras que la segunda es definida como la fracción de porosidad abierta a la que no accede el fluido.

Igualmente resulta importante destacar que estas técnicas están condicionadas a los límites mínimos y máximos de detección de tamaños de poros que ofrece el instrumental, como también a los tamaños máximos de la muestra que admita el equipo. Esto último es un factor determinante, especialmente si las muestras presentan porosidad tipo «*vug*», con poros que se hallen interconectados entre sí a través de una red de poros más pequeños y, por ende, con tamaños de poros superiores que no quedan representados en la muestra estudiada. En este caso particular, la porosidad efectiva pudiera considerarse dependiente de la escala de trabajo y por consiguiente de carácter parcial. De modo que es imperante indicar las especificaciones alusivas a este respecto y completar la cuantificación de la porosidad con otras técnicas.

En el presente estudio se ha estimado la porosidad efectiva mediante la absorción de agua bajo vacío en las macroprobetas, siguiendo, en parte, la Norma UNE-EN 1936:1999 [24] y, en parte, la misma norma actualizada, es decir la Norma UNE-EN 1936:2007 [25], destinadas para ensayos de piedra natural. La primera ha sido habitualmente utilizada para rocas de baja porosidad conectada, de radios medios de poros pequeños y de absorción lenta y/o de sorción híbrida, mientras que la segunda se ha utilizado para determinar la porosidad efectiva de las muestras con porosidad y radios medios de poros intermedios-altos y de tasas de absorciones más rápidas. Esto es debido a que los ciclos de presión para mantener el vacío, a fin de eliminar el aire contenido en los poros de las muestras, como también los ciclos para mantener las muestras saturadas bajo vacío; cambian drásticamente entre la norma antigua y la más reciente.

El equipo utilizado está representado en la Figura 2.3 y consta de dos campanas de vacío. Cada una de ellas posee dos llaves de cristal: una superior y otra inferior. Para cada campana, y por vía de tubos de silicona, la llave inferior se conecta al tanque de agua desmineralizada, mientras que la llave superior va conectada a una bomba de vacío COMECTA, modelo 5900621, N° de Serie 0004066. El sistema superior también se conecta a un vacuómetro digital marca DVR 2pro, capaz de medir presiones negativas en un rango que oscila entre 1 mbar hasta 1060

mbar. En último lugar, también se incluye un termómetro digital con punta larga de acero inoxidable, para medir la temperatura del agua antes y después del ensayo.

Las muestras empleadas en este estudio son cilíndricas, de diámetro igual a 3 cm y altura igual a 6 cm (Capítulos 4A y 4B), y muestras cilíndricas con altura igual al diámetro ($h/d = 1$). En concreto, ~5.8 cm y ~6.4 cm, aproximadamente (Capítulo 4C). La preparación de las muestras es igual tanto para la Norma UNE-EN 1936 antigua como para la reciente. En función de la misma, los cilindros se obtuvieron por métodos de sondeos y sus caras fueron rectificadas, a fin de que quedasen paralelas entre sí.

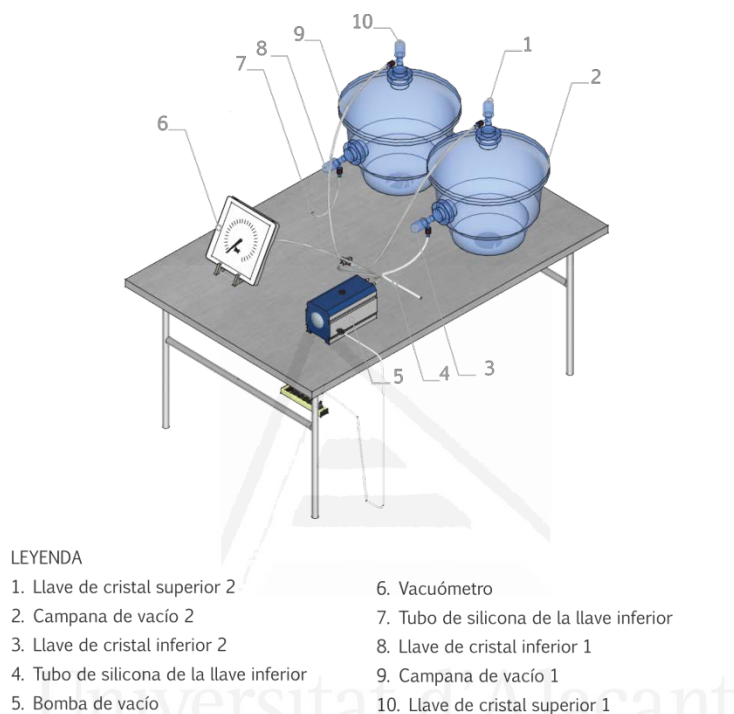


FIGURA 2.3.
Sistema para determinar la porosidad abierta bajo vacío.

El procedimiento experimental se engloba en tres etapas esenciales, específicamente la calibración del equipo, el secado de las muestras y los ciclos en las campanas o cámaras de vacío.

El calibrado del equipo, antes de iniciar cada ensayo, comprende tres pasos a saber:

(1) verificación del aceite de la bomba de vacío, para asegurarse de que esté limpio y en el nivel máximo que indica su medidor de aceite; (2) comprobación de que los bordes de la tapa y del cuerpo de las campanas de vacío tengan suficiente grasa de vacío (o vaselina), para evitar la entrada de aire al sistema; y (3) revisión de las llaves de cristal superiores e inferiores, y de las llaves de control de entrada y salida de aire, a fin de garantizar que estén completamente cerradas al inicio del ensayo. Esta condición se debe mantener durante unos 5 minutos, aproximadamente, con el propósito de eliminar el aire de los tubos al encender la bomba.

Las muestras se secan a 70 ± 5 °C de temperatura hasta masa constante, es decir, cuando la diferencia entre dos pesadas efectuadas en un intervalo de 24 ± 2 horas no es superior al 0.1 % de la masa de la probeta. En esta investigación el periodo de duración promedio para alcanzar la masa constante se ha estimado entre 48 y 72 horas. Las muestras deben permanecer en un desecador con gel de sílice hasta que alcancen la temperatura ambiente, tras lo cual se puede proceder a colocarlas en las cámaras de vacío.

Siguiendo la norma UNE-EN 1936:1999 [24], las muestras se sometieron a una presión de 20 ± 7 milibares en las cámaras de vacío, hasta completar tres ciclos de 24 horas cada uno. En el primer ciclo se elimina el aire contenido en el sistema de poros y de fisuras. En el segundo, se introduce lentamente agua desmineralizada a 20 ± 5 °C, hasta que las muestras quedan cubiertas con una lámina de agua de 5 cm \pm 1. Este ciclo ha de realizarse en un periodo de tiempo no menor de 15 minutos. Por último, en el tercer ciclo se restablece la presión atmosférica.

En el caso de la norma UNE-EN 1936:2007 [25], el método se mantiene igual, a excepción de los periodos de duración del primer y segundo ciclo, los cuales son acortados a 2 horas y 15 minutos, respectivamente, permitiendo así que la realización del experimental se reduzca de 72 horas –como en la norma anterior– a 24 horas.

Al finalizar el tercer ciclo, cada muestra es pesada bajo el agua en una balanza hidrostática para medir la masa en estado de inmersión, m_h (g). Posteriormente, la probeta se pasa suave y rápidamente por un paño húmedo, para eliminar el exceso de agua, y se mide la masa de la probeta saturada, m_s (g). A partir de estos datos, además de la masa de la probeta inicial seca, m_d (g), es posible estimar la porosidad conectada, ϕ_c , como:

$$\phi_c = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_d} 100 \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Si el volumen aparente de la muestra se calcula en función de sus dimensiones, entonces la expresión de la Ecuación 2.1 pasa a ser como sigue:

$$\phi_c = \frac{m_s - m_d}{V_{prob} \rho} 100 \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde, V_{prob} (cm³) es el volumen de la probeta y ρ (g/cm³) es la densidad del agua. La norma recomienda utilizar esta última ecuación para los casos de muestras de roca con cavidades visibles.

Entre las ventajas de la aplicación de la Ecuación 2.1 destaca la posibilidad que brinda de poder determinar la existencia de una relación entre la porosidad y las propiedades hídricas. Por otra parte, una de las desventajas destacables de este ensayo y de la determinación de la porosidad, especialmente en los casos de rocas altamente porosas, consiste en que se pueden registrar valores más bajos que los reales, debido a que la columna de agua no se sostiene dentro del sistema macroporoso interconectado por los efectos de la gravedad. Por esta razón, la porosidad efectiva debe ser completada por medio de otras técnicas en este tipo de rocas.

La puesta a punto del procedimiento experimental ha permitido sugerir varios cursos de acción, que permiten alcanzar resultados de la porosidad efectiva altamente precisos:

En primer lugar, se recomienda eliminar el aire disuelto en el agua antes de iniciar el ensayo. Si no se dispone de un dispositivo específico para obtener agua desairada (desaireador), es posible eliminarlo por ebullición. Una vez se haya realizado la ebullición, el agua se deja reposar durante 15 minutos. Esta operación se repite un mínimo de 4 veces. El agua se debe preparar al menos 16 horas antes de iniciar el experimento, con el fin de que alcance la temperatura ambiente.

En segundo lugar, conviene colocar puntos de apoyo en el fondo de la campana de vacío, con el propósito de que las muestras no queden en contacto directo con la superficie de la base de la campana. De este modo, se garantiza el ascenso del agua a través de la muestra desde la base de la muestra hasta el tope y no únicamente por los lados.

En tercer lugar, si el sistema instrumental para caracterizar la porosidad abierta bajo vacío posee dos campanas (normalmente se utiliza una), es aconsejable ejecutar la etapa de los ciclos de vacío primero en una campana y luego en la otra.

En cuarto y último lugar, en el caso de que tras este ensayo las muestras también se destinen para caracterizar la permeabilidad, es recomendable utilizar el método de la norma UNE-EN 1936:1999 [24], a fin de mantener ciclos más prolongados de eliminación del aire y de inmersión bajo vacío. Esto garantiza la completa saturación de las muestras. En esta investigación se ha comprobado experimentalmente que la absorción de agua a presión atmosférica es superior a la absorción a una presión impuesta de 2 kpa cuando se trabaja con la norma actualizada, y que cuando la porosidad de la roca es menor, el diferencial entre ambas tiende a aumentar.

2.2. Picnometría de Helio y de agua. Densidad real y de conjunto. Porosidad total

La densidad real, también conocida como densidad de grano o densidad del sólido, se define como el cociente entre la masa inicial de la roca en seco y el volumen del sólido [21]. Esta densidad excluye la porosidad y puede ser obtenida mediante los picnómetros de Helio y de agua [23], y también a partir del método del volumenómetro de «*Le Chatelier*». En este estudio se ha empleado la picnometría de Helio en los Capítulos 4A y 4B, mientras que la picnometría de agua ha sido utilizada en el Capítulo 4C siguiendo la Norma NP-EN 1936:2008 [26].

La técnica de la picnometría de Helio cuantifica la presión necesaria que se debe imponer para inyectar gas Helio en el sistema poroso de la roca. El volumen del espacio poroso es estimado a partir de la medida de los cambios en la presión que ocurre cuando un volumen conocido de Helio se expande dentro de la muestra. Por tanto, el volumen sólido de la muestra es calculado a partir del volumen de Helio expandido dentro de la cámara que contiene dicha muestra y cuyo volumen es conocido. El Helio es utilizado para determinar el volumen del sólido y, por ende, la densidad real, debido a su baja viscosidad y a la propiedad que posee de no adsorberse sobre las superficies minerales [21].

El equipo utilizado es el picnómetro de Helio Micromeritics® AccuPyc 1330 V2.04M, número de serie 3535.

Antes de introducir la muestra en la cámara del picnómetro de Helio, ésta es lavada y posteriormente secada en una estufa a 70 °C hasta alcanzar masa

constante. Como ya fue comentado en ocasiones anteriores, en este estudio este período de duración fue de 48 a 72 horas aproximadamente, según la variedad petrológica caracterizada. Luego, la muestra se coloca en el desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente (alrededor de 24 horas).

Una vez introducida la muestra en la cámara, el análisis para obtener el volumen del sólido, V_s , es realizado cinco veces de manera consecutiva. Esto permite calcular el valor de la densidad real en cada análisis, con una reproducibilidad del ± 0.01 %, utilizando el valor de la masa inicial seca, m_i , introducida como dato al inicio del ensayo [27], con la siguiente ecuación [21]:

$$\rho_R = \frac{m_i}{V_s} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Al final, el equipo reporta los datos del volumen del sólido y de la densidad real de cada análisis, tanto de manera individualizada como también el valor medio con sus respectivas desviaciones estándar.

El método de la picnometría de agua, por su parte, se reproduce de manera rigurosa, tal y como es indicado en la Norma NP EN 1936:2008 [26].

El picnómetro de agua utilizado se corresponde con un picnómetro tipo 3 de acuerdo con la Norma ISO 3507 [28], con una capacidad nominal de 50 ml.

Cada muestra se tritura por separado hasta alcanzar un tamaño de partícula de ≤ 0.063 mm, una vez se hayan realizado el resto de caracterizaciones petrofísicas sobre cada una de ellas. Se seca la muestra hasta masa constante y se separa una masa, m_e , de 10 gramos, aproximadamente.

Esta masa, m_e , se introduce en el picnómetro de agua, previamente medio lleno con agua desionizada, y se agita para separar las partículas. El picnómetro se somete a vacío (2 ± 0.7 kPa) hasta eliminar las burbujas de aire. Seguidamente, el picnómetro se termina de rellenar con agua desionizada y se deja reposar hasta que decanten las partículas en el fondo completamente. En este punto, se vuelve a repetir de manera cuidadosa este último paso hasta el enrase, se cierra con un tapón, se limpia y se pesa el picnómetro, m_1 . Acto seguido, el picnómetro se vacía, se limpia, se llena sólo con agua desionizada y se pesa nuevamente, m_2 .

En base a este método, es posible estimar la densidad real por medio de la relación entre la masa de la muestra seca triturada, m_e , y el volumen de líquido desplazado por dicha masa, empleando la ecuación:

$$\rho_R = \frac{m_e}{m_2 + m_e - m_1} \rho \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde ρ es la densidad del agua.

Es importante destacar que la aproximación metodológica de la picnometría de Helio presenta una gran y clara ventaja sobre la picnometría de agua, relacionada principalmente con la preservación de la muestra, al mantenerse completamente intacta e inalterada tras los análisis. Esto posibilita la caracterización de múltiples propiedades físicas, mediante ensayos no destructivos, sobre una misma probeta. Además, el valor de la densidad real es referente a toda la muestra y no apenas a una pequeña fracción de polvo. Otra ventaja del picnómetro de Helio reside en la facilidad y rapidez con las cuales se efectúa el experimento.

A fin de poder calcular la porosidad total, también es necesario conocer la densidad de conjunto. Esta densidad, también conocida como densidad aparente o de «*bulk*», se define como el peso por unidad de volumen de un material, incluyendo su espacio poroso y se obtiene a partir de la relación entre la masa de la muestra inicial (peso seco), m_i , y el volumen de la probeta, V_{prob} , es decir:

$$\rho_b = \frac{m_i}{V_{prob}} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

En último término, a partir de la densidad real y de la densidad de conjunto, es posible determinar la porosidad total, ϕ_T , como:

$$\phi_T = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_R}\right) 100 \quad (\text{Ec. 2.6})$$

2.3. Porosimetría de Mercurio

El principio físico de la técnica de la porosimetría de inyección de mercurio, aplicada para obtener datos fundamentales indicativos de características del espacio poroso y de propiedades físicas de un material sólido, se basa en que el mercurio es un líquido que no moja a la gran mayoría de las sustancias naturales. Esto es debido a que presenta un ángulo de contacto mayor de 90° . El mercurio líquido tiene una alta tensión superficial interfacial, es decir, la fuerza molecular en su película superficial tiende a contraer su volumen en la forma con la menor superficie posible. Estas razones permiten que, si el mercurio en contacto con un medio poroso se ve sometido a una presión de confinamiento, a medida que ésta aumenta, el mercurio accede al seno poroso interconectado, de forma que a presiones mayores penetra en poros cada vez más pequeños. El volumen de mercurio que puede entrar en el espacio poroso está limitado por la presión máxima alcanzada durante el análisis [29,30].

La presión de entrada es inversamente proporcional al tamaño de la abertura del poro. En un poro de forma circular, la atracción superficial del mercurio actúa a lo largo del círculo de contacto para una longitud igual al perímetro del círculo. La fuerza con la que el mercurio resiste a entrar en el poro es igual a $-\pi D\gamma \cos\theta$, donde D es el diámetro del poro. El signo negativo aparece porque para $\theta > 90^\circ$ el término es intrínsecamente negativo. Una presión aplicada externamente produce una fuerza que actúa sobre el área del contacto circular y se expresa como $\pi D^2 P/4$, donde P representa la presión aplicada. En condiciones de equilibrio, donde la fuerza aplicada es igual a la resistencia, se tiene que [29]:

$$-\pi D\gamma \cos\theta = \frac{\pi D^2 P}{4} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Simplificando esta ecuación se obtiene:

$$D = -\frac{4\gamma \cos\theta}{P} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

En términos del radio del poro, la ecuación anterior se expresa como:

$$P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

La Ecuación 2.9 se conoce como la ecuación de Washburn [31]. Asumiendo un ángulo de contacto de 130° y una tensión superficial de $485 \text{ dinas cm}^{-1}$, se necesita una presión de sólo 0.5 psi para que el mercurio entre en los poros de aproximadamente $360 \mu\text{m}$ de diámetro.

El porosímetro de mercurio automatizado empleado ha sido el modelo AutoPore IV 9500 de Micromeritics®, el cual tiene la capacidad de medir diámetros de poros en un intervalo que va desde 0.003 hasta $360 \mu\text{m}$.

Se caracterizaron pequeñas muestras extraídas de cada probeta prismática. Dichas muestras son cilindros de 1.5 cm de longitud y 1.5 cm de diámetro. Por otra parte, también se analizaron pequeños trozos de clastos y de cemento/matriz de 1 cm^3 , de las dolomías brechoides y de las tobas volcánicas.

Las muestras se lavan con agua desmineralizada, se secan hasta masa constante y se dejan reposar en un desecador hasta que alcanzan la temperatura ambiente. Seguidamente se introducen en el penetrómetro, el cual consiste en un recipiente para muestras unido a un vástago capilar de vidrio, recubierto de metal y perforado con precisión. Durante el análisis, el mercurio llena el recipiente y el vástago capilar. A medida que aumenta la presión sobre el penetrómetro lleno, el mercurio penetra en los poros de la muestra, comenzando por los de mayor diámetro. Luego se mueve desde el vástago capilar resultando en un cambio de capacitancia entre la columna de mercurio dentro del vástago y el revestimiento de metal en la superficie externa del vástago. El AutoPore detecta cambios muy ligeros en la capacitancia (equivalente a una diferencia de menos de 0.1 microlitros de mercurio) de modo que se logra una resolución extraordinaria [32].

La medición de una serie de presiones aplicadas y de los volúmenes acumulados de mercurio intruido a cada presión comprende el conjunto de datos brutos. La representación gráfica de estos datos es denominada curva de intrusión. Cuando se reduce la presión, el mercurio sale de los poros o se extrae. Este proceso también es monitorizado, graficado y su representación gráfica se denomina curva de extrusión. Según la forma de los poros y otros fenómenos físicos, la curva de extrusión no suele seguir la misma trayectoria trazada que la curva de intrusión. Por lo tanto, la curva de intrusión y la curva de extrusión contienen información diferente sobre la red de poros [33].

Este análisis brinda la posibilidad de conocer la distribución de tamaño de acceso de poro de la roca, el radio medio del poro (y parámetros asociados en el Capítulo 4B1, i.e. radio crítico y radio umbral, y sus respectivos volúmenes fraccionales de poros mayores que ellos), la porosidad conectada y la densidad de conjunto.

2.4. Análisis digital de imágenes

El análisis digital de imágenes, ADI, se ha llevado a cabo a partir de imágenes escaneadas de las bases de las muestras cilíndricas, para cuantificar la relación porcentual clasto-matriz/cemento de las variedades petrológicas Marrón Emperador y Beige Serpiente. Para ello se emplea el método de ADI a color, utilizando el programa AnalySIS® Soft Imaging System GmbH [34].

Del mismo modo, a partir de las fotomicrografías obtenidas de la microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados, se ha realizado el

tratamiento digital de imágenes en blanco y negro, para cuantificar la apertura de las fisuras. En este caso, se ha utilizado el programa UTHSCA ImageTool® [35].

2.4.1. Cuantificación petrográfica

El tratamiento digital de imágenes a color permite adquirir y optimizar la calidad de la imagen, con el propósito de proveer parámetros petrográficos representativos de la muestra real.

Las características petrográficas de las muestras utilizadas en este estudio han sido cuantificadas mediante el procedimiento diseñado por Martínez-Martínez et al. [36], el cual consta de cuatro etapas esenciales: adquisición de imágenes, pre-procesamiento, segmentación y mediciones (Figura 2.4).

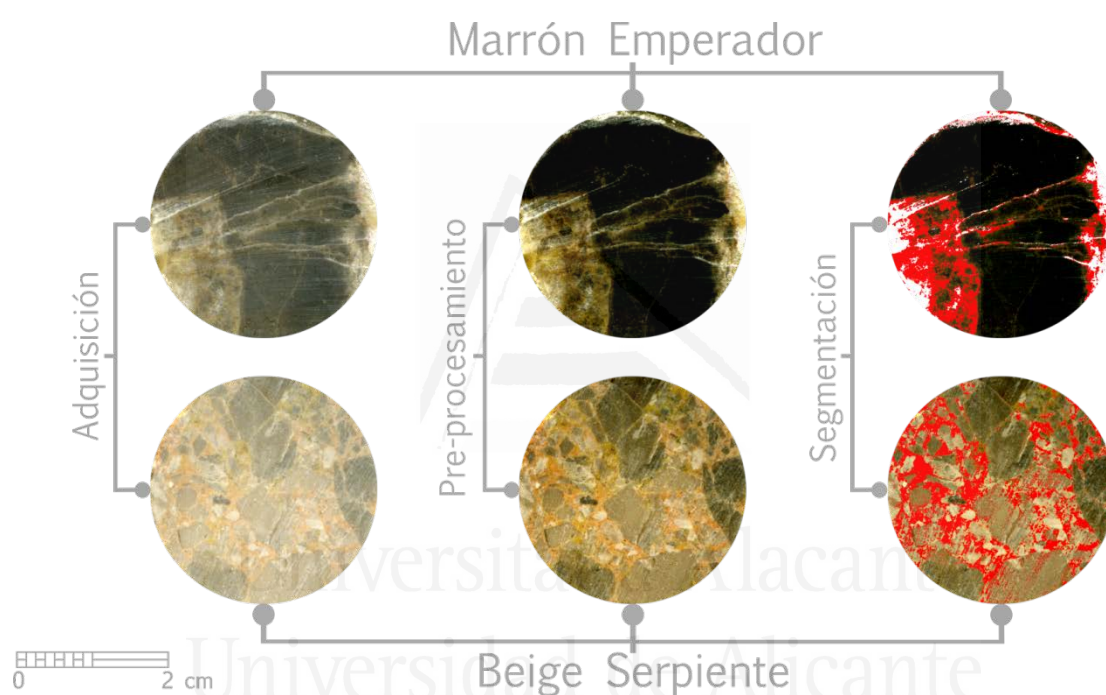


FIGURA 2.4.

Proceso de análisis de imágenes utilizado para cuantificar el contenido de diferentes elementos de la fábrica de la roca en las variedades petrológicas Marrón Emperador y Beige Serpiente. Modificada de Martínez-Martínez (2020).

En la etapa de la *adquisición de imágenes*, la imagen inicial se ha obtenido escaneando las superficies húmedas de las muestras. Este procedimiento se ha elegido debido a dos aspectos fundamentales: (1) ofrece las mejores condiciones de iluminación y una buena resolución para el posterior análisis de la imagen; y (2) se requería un estudio a mesoescala, en lugar del típico análisis microscópico, ya que el tamaño medio de los elementos estudiados (clastos, venas, etc.) se encuentra en el orden centimétrico.

El objetivo del *pre-procesamiento de la imagen*, por su parte, consiste en mejorar la calidad de la imagen, así como proporcionar una segmentación más efectiva de la misma. Con este fin, se han aplicado varios filtros para eliminar los píxeles erróneos aislados de la imagen adquirida (reducción de ruido): el filtrado de la

mediana y filtrado de paso bajo. Además de estos filtros, se han modificado el contraste de la imagen y el nivel de saturación del color para optimizar este paso.

La etapa de la *segmentación de imagen* consiste en identificar y definir los diferentes elementos de la fábrica de la roca. Este paso da como resultado una imagen en la que: (1) los clastos y la matriz de grano fino están completamente diferenciados (en el caso de la variedad BS); o (2) los clastos, el cemento blanco (cemento calcítico) y el cemento marrón (cemento calcítico-dolomítico) se estudian individualmente (en el caso de la variedad ME). Este paso se lleva a cabo mediante el método de segmentación manual por umbrales. Este método se realiza seleccionando los píxeles completos con coordenadas cromáticas incluidas entre dos umbrales cromáticos previamente definidos, y codificando los píxeles completos seleccionados con el mismo color, diferenciándolos del resto de los píxeles.

La etapa final, consistente en las *mediciones*, u obtención de parámetros, es posible gracias a la imagen resultante del paso anterior, la cual presenta los diferentes componentes de la fábrica de la roca codificados con diferentes colores. Este hecho permite medir el contenido de cada componente o elemento de la imagen estudiada, bien sea en número de píxeles codificados o en porcentaje.

2.4.2. Apertura de fisuras

La apertura, o abertura, se define como la distancia existente entre las paredes de la fisura y se mide ortogonalmente al plano de fisura [37,38].

Para la cuantificación de las aperturas se estudiaron las muestras bajo MEB en modo de electrones retrodispersados (Sección 1.4).

Se evaluaron un total de seis pastillas pulidas de 2 x 1 x 0.5 cm de cada una de las dolomías brechoides. Las pastillas fueron extraídas sistemáticamente de las probetas prismáticas a partir de las cuales se obtuvieron los cilindros para la caracterización de las propiedades hídricas. El método empleado para la preparación de las muestras, en especial en lo referente al pulido, es el propuesto por Benavente et al. [39].

El procedimiento del experimental consistió en adquirir un total de tres imágenes, a tres escalas diferentes (200X, 400X y 700X), por muestra. Por tanto, se obtuvieron nueve microfotografías por muestra. En cada imagen se realizaron tres medidas de la apertura de todas las fisuras encontradas.

Dichas medidas fueron promediadas, para tener un valor medio parcial por imagen. La estimación de la apertura total o global se expresa como el promedio de las medidas parciales obtenidas de todas las aperturas y escalas, por muestra.

La cuantificación de la apertura de las fisuras, abordando diferentes escalas y utilizando imágenes obtenidas de distintos puntos de la muestra, permite obtener un valor más real de este parámetro.

2.5. Estereología

2.5.1. Densidad de fisura

Diversos autores han utilizado parámetros de los sistemas de fisuras para modelizar la permeabilidad [40–43], dado que la permeabilidad de una roca con un sistema de fisuras interconectado es dependiente de la geometría de las mismas. Dichos parámetros geométricos comprenden, básicamente, su apertura, longitud, densidad y orientación [44]. No obstante, resulta problemático aplicar sus métodos en patrones de fisuras naturales, debido a las dificultades para la recopilación de información referente al tamaño de la fisura.

En esta investigación también se han advertido ciertas limitaciones al momento de cuantificar la longitud de fisura, entre las que destacan, por una parte, la inversión de una gran cantidad de tiempo para completar la cuantificación, aun utilizando análisis digital de imágenes para medir su extensión. Por otra parte, otra dificultad importante detectada obedece a la imposibilidad de diferenciar el límite entre fisuras, cuando se trata de un sistema de fisuras en el que existen más de dos familias y éstas, a su vez, se intersectan entre sí.

Una de las maneras de poder obtener de forma implícita la sumatoria de las longitudes de un sistema de fisuras y optimizar el factor tiempo, consiste en considerar el número de intersecciones de fisuras con una cuadrícula adaptada a la imagen que contenga los patrones de fisuras objeto de estudio.

Una propiedad fundamental que puede ser determinada fácilmente es la superficie de densidad o la cantidad de área de superficie de un objeto o una fase contenida en un volumen, v , del sólido [45].

Al determinar el área de superficie por unidad de volumen representado por límites en una sección planar, tal como se ve en las imágenes de microscopio y basados en la dimensionalidad, se observa claramente que las unidades son: longitud cuadrada (área de superficie) dividida por la longitud cúbica (volumen), o (longitud^{-1}). Los parámetros para la medida podrían ser entonces la longitud por unidad de área (la longitud de las líneas límites dividida por el área de la imagen) o puntos por unidad de longitud. El camino más eficiente para obtener un resultado óptimo consiste en dibujar cuadrículas al azar de longitud total L y contar el número de intersecciones de las líneas con los límites o fase de interés, P .

El enfoque metodológico que se ha adoptado en este estudio es el de la determinación de la densidad de fisura volumétrica y la densidad de fisura de superficie, de las muestras cilíndricas de dolomías brechoides. La preparación de las muestras consta de dos partes muy simples: (1) elaboración de plantillas sobre láminas de acetato ajustables para cada muestra; y, (2) inmersión de las muestras en agua desmineralizada para garantizar un humedecimiento completo y prolongado de las muestras, a fin de poder observar claramente las fisuras.

Para la determinación de la densidad de fisura volumétrica se utilizó la metodología propuesta inicialmente por Russ [45], modificada posteriormente por Nicholson [46]. Se sobrepuso en las muestras cilíndricas una cuadrícula de 5 líneas, de longitud igual al perímetro de las mismas, con espaciamiento de 10 mm entre ellas. Se colocaron dos líneas adicionales de iguales características ubicadas en la parte superior e inferior de la cuadrícula, que distan 5 mm del límite de los cilindros,

para evitar la cuantificación de fisuras creadas por la baja deformación que pueda sufrir la roca en sus extremos tras su corte. Luego, se cuantificaron todos los puntos de intersección generados entre las fisuras visibles a mesoescala y la cuadrícula.

La densidad de fisura volumétrica, D_{Fv} , es una medida de la superficie total del área (mm^2) de las fisuras por unidad de volumen (mm^3) de la roca [46]. Este parámetro es determinado a partir de la siguiente ecuación:

$$D_{Fv} = 2 P_L \quad (\text{Ec. 2.10})$$

donde P_L es el número de puntos de intersecciones de las fisuras por unidad de longitud de una cuadrícula [47].

El procedimiento para la determinación de la densidad de fisura de superficie consistió en escanear la base de las muestras tras haber sido humedecidas a 600 ppp, con el propósito de obtener las imágenes con el mejor contraste posible. Acto seguido, sobre cada imagen se sobrepuso una cuadrícula con líneas de longitud igual al diámetro. De este modo, se definió una cuadrícula de 5 líneas separadas equidistante entre sí, en la que la línea principal es el diámetro y las dos líneas por encima y por debajo del mismo, se corresponden con líneas tipo cuerda (en la terminología matemática).

Este parámetro es determinado a partir de la cuantificación de los puntos observados por la intersección entre las fisuras y varias líneas de una cuadrícula superpuesta en cada una de las superficies de la probeta. La densidad de fisura de superficie, D_{Fs} , es una medida de la longitud total (mm) de las fisuras por unidad de área de la base circular de la muestra (mm^2), y se obtiene mediante la siguiente ecuación [47]:

$$D_{Fs} = P_L \quad (\text{Ec. 2.11})$$

2.5.2. Factor geométrico anisotrópico

En el apartado anterior se ha detallado el cálculo de la densidad de fisura y se ha destacado la dificultad existente a la hora de cuantificar la longitud de las fisuras, dado que este parámetro es de suma importancia para estudiar la geometría de las mismas. No obstante, es posible solucionar este problema utilizando métodos estereológicos, a partir del uso de secciones en 2D o proyecciones sobre superficies, a fin de realizar análisis en 3D.

Basados en una premisa similar a la citada con anterioridad, Zhang y Sanderson [44] predijeron la anisotropía geométrica de patrones de fisuras bidimensionalmente en una dirección dada, tomando en cuenta el número de intersección de fisuras y la orientación, sin considerar la longitud de la fisura directamente. Entonces, debido a que tales parámetros pueden ser obtenidos en dos direcciones perpendiculares, se puede definir un factor anisotrópico de los sistemas de fisuras, A_f , como sigue:

$$A_f = \lim_{(L_x \rightarrow \infty, L_y \rightarrow \infty)} \frac{\frac{1}{L_x} \sum_{i=1}^{n_x} \sin \gamma_i}{\frac{1}{L_y} \sum_{i=1}^{n_y} \sin \gamma_j} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

donde L_x es la longitud de la línea cuadrícula (dirección correspondiente al eje X); L_y es la longitud de la línea de la cuadrícula perpendicular a la anteriormente citada (dirección correspondiente al eje Y); n_x y n_y son los números de fisuras que intersectan la línea cuadrícula X e Y , respectivamente, y γ es el ángulo entre una fisura y cada línea cuadrícula (Figura 2.5).

Esta ecuación aporta conocimiento de gran importancia en petrofísica, ya que A_f indica las características geométricas macroscópicas de una roca fisurada en la dirección medida, cuando la longitud de la línea de la cuadrícula tiende a infinito. Adicionalmente, pese a la exclusión de la longitud de las fisuras, el número de intersecciones contiene de manera implícita información sobre su longitud, puesto que las fisuras de mayor longitud tienen mayores probabilidades de intersectar una o más líneas cuadrículas. Además, A_f es determinada por la proporción de parámetros geométricos en dos direcciones perpendiculares, así solo los valores relativos son más importantes que las longitudes absolutas de las fisuras intersectadas por la línea cuadrícula.

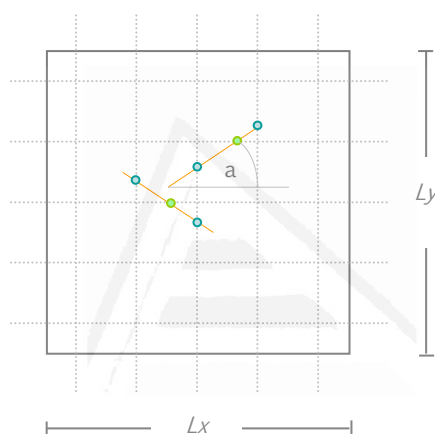


FIGURA 2.5.

Determinación del factor geométrico anisotrópico, A_f . L_x , longitud de la línea cuadrícula en el eje X ; L_y , longitud de la línea cuadrícula en el eje Y . Fisuras (naranja). n_x (puntos verdes) y n_y (puntos azules) son los números de fisuras que intersectan la línea cuadrícula L_x y L_y , respectivamente. a representa el ángulo entre una fisura y cada línea cuadrícula.

El factor geométrico anisotrópico ha sido determinado a partir de las imágenes escaneadas de las probetas prismáticas de las cuales se extrajeron las muestras cilíndricas utilizadas en esta investigación. La preparación de las muestras relacionada con el procedimiento para su escaneo es el mismo llevado a cabo en la Sección 2.5.1. Este parámetro se estimó en cada una de las seis superficies de la probeta prismática. A fin de realizar comparaciones entre estos resultados y la permeabilidad, se promediaron los resultados obtenidos de las superficies o caras 1-3, 2-4, 5-6, para tener un valor de A_f por dirección (X , Y , Z , respectivamente).

3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE FLUIDOS

3.1. Permeabilidad al agua

3.1.1. Bajo presión

El fundamento de esta técnica se basa en el método estacionario de medición. En este sistema se inyecta (tasa de flujo de entrada) una cierta proporción de agua desmineralizada hasta que la salida (tasa de flujo de salida) de la misma se hace idéntica a la inyección. Cuando esta condición tiene lugar, implica que en todas las partes del sistema se encuentra la misma proporción de agua y que, en consecuencia, se ha alcanzado el estado estacionario.

El permeabilímetro utilizado es un equipo triaxial con sistema automático de presión 22.0030, desarrollado por Mecánica Científica, S. A. Este equipo es una unidad construida para presiones regulables de 1 a 35 kg/cm², con una capacidad volumétrica de 250 cm³. Dispone de un transductor de presión, que transfiere de forma continua la presión del sistema. Tanto la presión como el volumen son controlados con una precisión del 1 % y de 0.5 %, respectivamente. Los componentes esenciales del permeabilímetro son los tres mantenedores de presión, la Célula Hoek y el programa de control y adquisición de datos MecaSoft, versión 1.2.1 (Figura 2.6).

Los tres mantenedores de presión constituyen una unidad electro-hidráulica construida en aleación especial de bronce y provista de una junta de muy baja fricción. Además de la ya referida capacidad útil de 250 cm³, cada mantenedor está destinado a controlar la tasa de flujo de entrada, de salida y la presión de confinamiento.

La Célula Hoek consta de un cuerpo de acero cilíndrico, con dos tapas en sus extremos, las cuales van enroscadas a dicho cuerpo. En su interior se aloja una camisa de goma de uretano que crea una barrera entre la muestra y el cuerpo de acero. En el espacio existente entre la camisa y la célula de acero, queda contenida el agua que se introduce previamente al ensayo y que posteriormente ayudará a mantener la presión de confinamiento preestablecida para la caracterización. Esta célula acepta muestras de 6 cm de longitud y 3 cm de diámetro.

El programa MecaSoft se encarga de controlar y adquirir los datos de la regulación de las presiones y la medida automática de la permeabilidad, en un entorno de aplicación multiventana compatible con Microsoft. A medida que se realiza el ensayo, es posible observar la gráfica de los datos en tiempo real, con lo cual el usuario visualiza la representación de la tasa de flujo y la permeabilidad con respecto al tiempo.

Por otro lado, el procedimiento experimental tiene cuatro fases primordiales, siguiendo las pautas establecidas por Cueto [48], concretamente: (1) una fase inicial, la cual implica la preparación y saturación de las muestras, en la que se emplea exactamente el mismo método para la determinación de la porosidad abierta (Sección 2.1); (2) una fase intermedia, que contempla el pre-inicio del ensayo; (3) la fase a continuación se corresponde con el inicio del ensayo propiamente dicho; y, por último, (4) la fase de obtención de resultados.

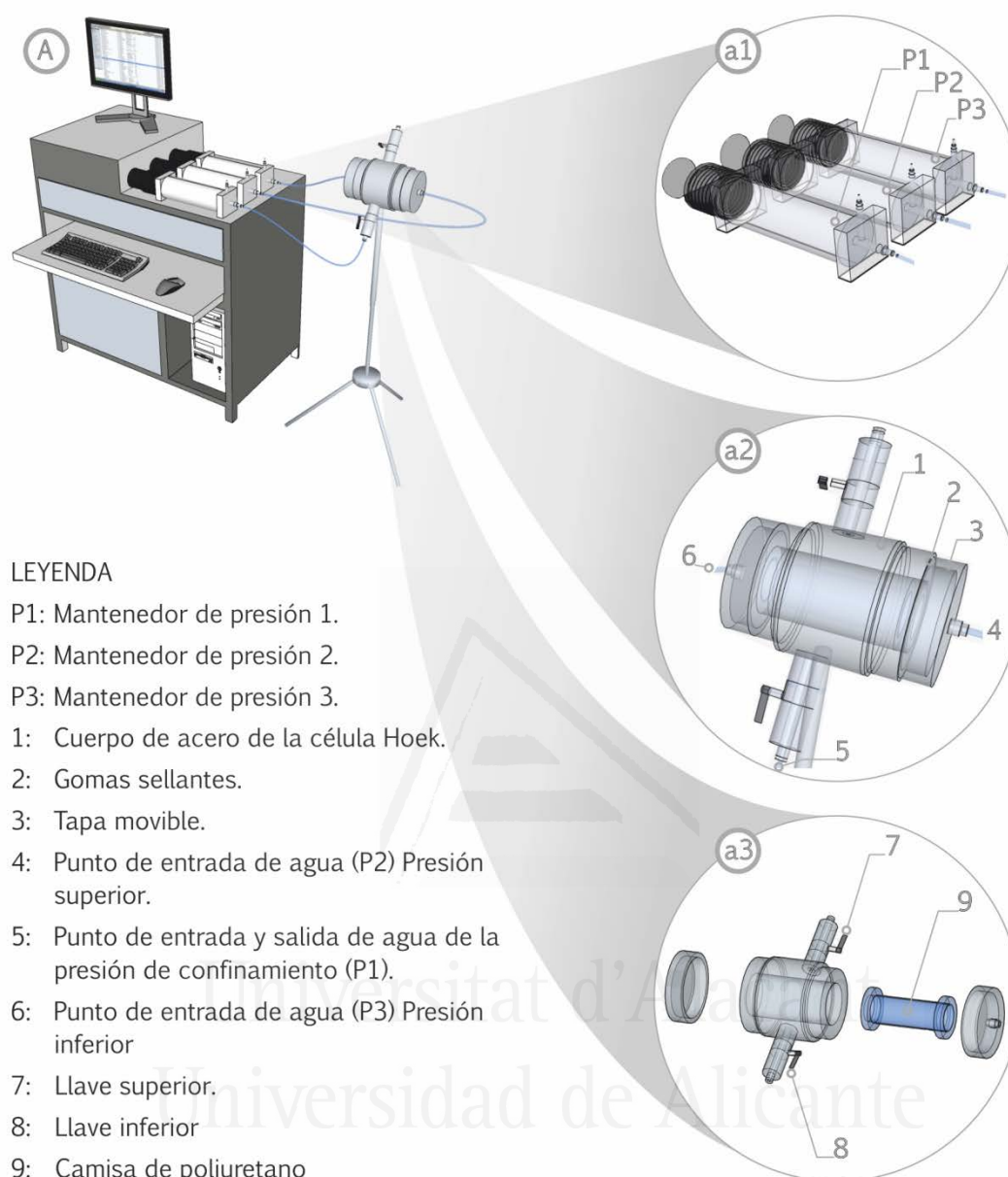


FIGURA 2.6.

(A) Representación idealizada del permeabilímetro al agua bajo presión. (a1) Mantenedores de presión. (a2) Célula Hoek. (a3) Detalles de los componentes de la Célula Hoek.

El pre-inicio del ensayo se explica detalladamente en Cueto [49]. Abarca varios pasos, que incluyen la preparación de la célula triaxial y el posterior montaje y llenado de la célula. Estos dos pasos permiten asegurar el hermetismo de la célula, mediante la aplicación de teflón y grasa de vacío, respectivamente, en las roscas y los extremos de la camisa de poliuretano. Los dos siguientes pasos consisten en el llenado de los mantenedores y la eliminación del aire atrapado en los mismos. Finalmente, se realiza la selección de las presiones con base en los criterios que se comentan en el siguiente párrafo, fundamentados en la evaluación de ciertas propiedades físicas de la roca, en particular el radio medio del poro, la densidad de

fisura y la absorción capilar, a fin de establecer los valores del diferencial de presión y de la presión de confinamiento, que permitan alcanzar el estado estacionario, sin modificar el sistema poroso. De esta forma se evita la implementación de altas presiones que conduzcan a la compresión y modificación de la microestructura.

En este sentido, en rocas con radio medio de poro y densidad de fisura muy bajos, se utilizaron presiones de confinamiento, interna y externa, de 13, 7 y 3 bares, respectivamente. En variedades petrológicas con radio medio de poro y/o con red de fisuras interconectadas moderada a altas, las caracterizaciones fueron realizadas con rangos de presiones más bajas, específicamente con presión de confinamiento de 5 y presiones externa e interna de 3 y 1 bar, respectivamente. Estas condiciones de trabajo impiden la compresión y, por tanto, el cierre de las fisuras.

La fase del inicio del ensayo es más simple y rápida que las anteriores. Se introducen en el programa Mecasoft los datos de identificación y medidas exactas de la muestra (diámetro y altura), además de las presiones seleccionadas a partir de la fase anterior. Se le da inicio al ensayo e inmediatamente es posible hacer seguimiento del mismo a partir de la visualización de los datos. Cuando el estado estacionario es alcanzado, entonces se procede a detener el ensayo. Para comprobar que el estado estacionario ha sido alcanzado, se comparan los cambios de volúmenes (inferior y superior). Estos deben ser prácticamente iguales con una desviación estándar de ± 2 , pero con signos opuestos. El valor de la permeabilidad arrojada por el equipo y el valor de la permeabilidad calculada a partir de la ecuación de Darcy (Ec 1.1), también deben ser muy parecidos.

En la última fase se procede a tomar los datos suministrados por el permeabilímetro. De acuerdo con Cueto [48], una vez que el estado estacionario es alcanzado, es posible trabajar con el último dato registrado o con la media de los últimos minutos del experimental. En todos los ensayos realizados en esta investigación, se ha considerado la media de los últimos minutos, debido a que representa el conjunto de datos más homogéneos, con una desviación estándar despreciable. Se promedian los últimos 15 y 30 minutos, para muestras muy permeables y poco permeables, respectivamente.

Adicionalmente, también se estudió la permeabilidad direccional, la cual es utilizada frecuentemente para expresar el grado de anisotropía en el macizo rocoso. El efecto de la de anisotropía se traduce en la disminución o aumento de la permeabilidad. El aumento de la permeabilidad en una dirección y la reducción en otra dirección, se traduce en la media de la permeabilidad, la cual siempre es menor que el valor de permeabilidad más alta en cualquier dirección de dicho macizo. Tal variación en la permeabilidad es denominada anisotropía y se denota como sigue [22]:

$$I_A = \frac{k_H}{k_V} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

donde k_H es la permeabilidad horizontal y k_V es la permeabilidad perpendicular a k_H , llamada permeabilidad vertical. No obstante, esta relación está estimada para deducir a partir de la permeabilidad horizontal, la permeabilidad vertical y los efectos de la anisotropía en esta dirección, que son consecuencia del ambiente deposicional y post-deposicional de la historia de compactación de formaciones de areniscas, en las que el tamaño, la forma y la orientación de las partículas son los factores más importantes en la relación $k_H - k_V$.

Esta ecuación no es directamente aplicable a rocas anisótropas como las brechoides empleadas para este estudio, puesto que en este tipo de rocas son otros factores los que controlan la anisotropía. Esta razón lleva a describir en esta investigación, en primer lugar, la anisotropía de la permeabilidad de manera comparativa entre las tres direcciones perpendiculares, y posteriormente se abordan los resultados obtenidos del índice anisotrópico, I_A , a fin de estimar el mayor o menor grado anisotrópico de la permeabilidad en función de los ejes relativos establecidos para cada probeta. Este índice es adimensional, los valores siempre son positivos y permite indicar el comportamiento isotrópico de la permeabilidad cuando los valores son iguales o muy próximos a 1. Cuanto más alejados se encuentren los valores de 1, el comportamiento de la permeabilidad es más anisótropo.

Para obtener un índice anisotrópico que describa el comportamiento de la permeabilidad direccional $I_{A(kd)}$, la Ecuación 2.13 se puede reescribir como sigue:

$$I_{A(kd)} = \frac{k_X}{k_Y} \frac{k_X}{k_Z} \frac{k_Z}{k_Y} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

donde k es la permeabilidad y los subíndices X , Y y Z , hacen alusión a la dirección en la que fue medida k .

3.1.2. Carga variable

La permeabilidad también fue caracterizada a partir del método de carga variable, siguiendo, en parte, la norma ASTM D 5856-95 [50]. Este método, empleado en el Capítulo 4C, permite medir y registrar la pérdida de carga de una masa de agua que atraviesa a la roca.

Se construyeron seis permeámetros, diseñados específicamente para esta investigación, usando el diseño experimental de Galvañ et al. [51]. Cada uno de ellos consta de tres partes esenciales, perfectamente engranadas entre sí.

La parte superior está integrada por un cilindro graduado, o cilindro contenedor, de diámetro igual al de las muestras, el cual contendrá el volumen de agua requerido para realizar cada experimento. Este cilindro está compuesto por una tapa móvil en su extremo superior, ideada para evitar la evaporación del agua durante el ensayo, y por un anillo rígido externo en su extremo inferior, cuyo propósito es el de evitar la pérdida de agua en la zona de transición entre el cilindro contenedor y la muestra.

La parte intermedia está formada por un sistema dinámico que hace posible llevar a cabo el ensamblaje de la muestra. Este consiste en un dispositivo que funciona como una cámara de vacío manual, en la que se incorpora una membrana de poliuretano en cada ensayo, la cual se utiliza como revestimiento impermeable de la muestra a caracterizar. En este mismo sistema se incluye una camisa externa de material elástico impermeable, encargada de impartir una presión de confinamiento uniforme a lo largo de la muestra, garantizando así la hermeticidad del dispositivo. La base de la parte intermedia culmina con un embudo por el que discurrirá el agua tras iniciar el ensayo.

Por último, la parte inferior del permeámetro se halla equipada con un cilindro graduado simple que soporta un segundo embudo. Esta parte captura el agua que atraviesa al material pétreo.

La preparación de las muestras, por su parte, es igual que la empleada en el método bajo presión. La única diferencia importante reside en que después del paso de saturación al vacío, la superficie de las muestras se cubren de teflón inmediatamente, para facilitar la adhesión de la membrana de poliuretano.

El ensayo se inicia al introducir la muestra en el sistema dinámico de vacío, con el propósito de confinar la muestra, primero dentro de la membrana de poliuretano, y luego dentro de la camisa externa. Posteriormente se procede al llenado del cilindro contenedor. Se registra la altura inicial de la masa de agua en el tiempo igual a 0 segundos. El agua continúa permeando hasta que se obtuvieron 20 valores, como mínimo, en un intervalo de tiempo en el cual la conductividad hidráulica llega a ser constante. Esta condición también fue comprobada al determinar el caudal, a partir de la representación gráfica de los datos sucesivos registrados del volumen de agua ocupado en el cilindro graduado de la parte inferior del permeámetro, versus el tiempo.

Finalmente, esta permeabilidad, k , o conductividad hidráulica, fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$k = \frac{aL}{At} \ln\left(\frac{h_1}{h_2}\right) \quad (\text{Ec. 2.15})$$

donde a es igual a la superficie de la sección transversal del depósito o cilindro contenedor de agua (m^2); L se refiere a la longitud de la probeta (m); A representa el área de la sección transversal de la muestra (m^2); t es el tiempo transcurrido entre la determinación de h_1 y h_2 (s); h_1 es igual a la pérdida de carga a través de la probeta en el tiempo inicial t_1 (m), y h_2 es igual a la pérdida de carga a través de la muestra en el tiempo final t_2 (m).

3.2. Imbibición espontánea

La caracterización para la estimación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad se puede efectuar de dos maneras: (1) a partir del método discontinuo o manual (Capítulo 4A), el cual es el tradicional y se lleva a cabo de conformidad con la Norma UNE-EN 1925 [52]; y, (2) el método continuo (Capítulo 4B), desarrollado por Benavente y Vives Aragón [53].

Adicionalmente, el método manual se modifica en esta investigación de dos maneras distintas, a fin de obtener parámetros adicionales relacionados con la mojabilidad, para comprobar la existencia de mojabilidad parcial en rocas carbonáticas (Capítulo 4B2); con el objeto de visualizar el mecanismo de sorción mediante acoplamiento de IRT, para entender el proceso de transporte de fluidos en medios porosos con velocidad de absorción muy alta (Capítulo 4C).

A continuación se describen cada uno de estos métodos y se detallan los parámetros derivados a partir de ellos.

3.2.1. Método discontinuo

El instrumental necesario para determinar el coeficiente de absorción de agua por capilaridad según la Norma UNE-EN 1925 [52] es el básico de cualquier laboratorio de caracterización de propiedades petrofísicas, expresamente incluye un cronómetro,

una estufa ventilada, una balanza de precisión y un recipiente con apoyos de área despreciable, inoxidable y no absorbentes, sobre los cuales se puedan dejar reposar las probetas, a fin de que el agua logre ser absorbida libremente por su base.

La preparación de las muestras consta de dos etapas esenciales, específicamente de un período de secado tras su lavado y otro período de enfriamiento. Las muestras se secan a una temperatura de 70 °C hasta que se ha alcanzado masa constante (48 horas, aproximadamente). Luego, las muestras se conservan en un desecador hasta que alcanzan la temperatura ambiente de 20 ± 5 °C (24 horas, aproximadamente). Esta temperatura debe ser mantenida a lo largo de todo el experimento.

Para dar comienzo al procedimiento experimental, primero se toma el dato de la masa inicial o en seco, m_i . Se prepara el cronómetro y el recipiente con agua desmineralizada. La lámina de agua debe cubrir los apoyos y estar por encima de los mismos 3 ± 1 mm, aproximadamente. Las muestras se colocan verticalmente dentro del recipiente, se tapa para evitar la evaporación del agua e inmediatamente se activa el cronómetro.

Posteriormente, se van realizando medidas sucesivas de la masa de la probeta con el agua absorbida, m_f . Estas se sacan del recipiente, se pasan ligeramente por un paño húmedo para eliminar las gotas de agua, se pesan y se vuelven a colocar en el recipiente. En caso de que el nivel de agua inicial del recipiente haya disminuido, éste debe ser reestablecido agregando agua cuidadosamente y se vuelve a tapar.

Los intervalos de tiempo en los que se realizaron las medidas fueron ampliados en contraste con aquellos que se suelen utilizar habitualmente, debido a la baja absorción que presentan algunas de las rocas estudiadas en el presente trabajo. Al inicio del ensayo los intervalos de tiempo entre una medida y otra son cortos (0, 5, 15, 30, 60, 90, 150 minutos) y después se van prolongando (210, 480, 1440, 2880, 4320 minutos).

El ensayo finaliza cuando la muestra está completamente saturada. Esto se comprueba cuando la diferencia entre dos pesadas consecutivas no es superior al 1 % de la masa de agua absorbida por la probeta [52], como también a partir de la representación gráfica de los datos, la cual posee dos partes: la primera indica la absorción capilar del agua, por tanto, a partir de su pendiente es posible calcular el coeficiente de absorción capilar, C , y la segunda, que es paralela al eje X , representa la fase de saturación.

Los resultados se pueden expresar como la relación de la masa absorbida de agua y el área de la base de la muestra en contacto con el agua, A , en función de la raíz cuadrada del tiempo, t :

$$C = \frac{m_f - m_i}{A \sqrt{t}} \quad (\text{Ec. 2.16})$$

La comprobación del estado de saturación permite estimar la porosidad capilar conectada, ϕ_{cc} . Ésta se obtiene como la relación entre la diferencia de la masa final saturada, m_f , y la inicial, m_i , y el volumen de la probeta, V_{prob} , por la densidad del agua, ρ , en tanto por cien:

$$\phi_{cc} = \frac{m_f - m_i}{V_{prob} \rho} 100 \quad (\text{Ec. 2.17})$$

En otro orden de ideas, en esta investigación se detectaron ciertas desventajas en el procedimiento de la Norma UNE-EN 1925 [52] que son relevantes señalar. Al mismo tiempo, se indican las recomendaciones pertinentes para subsanar las deficiencias identificadas en el método discontinuo. Éstas se han tenido en cuenta en el transcurso de este estudio en todos los experimentos, en el caso de recomendaciones de carácter general, y también en casos particulares, cuando así lo hayan ameritado.

Entre las recomendaciones generales, aplicadas en todos los ensayos realizados, destacan dos aspectos relacionados con la preparación del agua utilizada. En primer lugar, las muestras siempre deben ser lavadas con agua desmineralizada, y no con agua corriente, para evitar cualquier tipo de contaminación en las paredes del sistema poroso. Esta medida es especialmente esencial si se trata de rocas con alguna fase mineral carbonática, dado que es una manera de garantizar que la característica hidrofílica natural de los minerales carbonáticos no ha sido alterada en el laboratorio, debido a la presencia de trazas de materia orgánica contenida en el agua sin tratar. En segundo lugar, es de vital importancia utilizar agua desaireada en la ejecución del ensayo, para evitar la formación de burbujas en la fase inicial de succión y a lo largo de todo el experimento. La capacidad volumétrica de las burbujas ocupadas por el aire podría incidir de manera significativa en el volumen de agua real que debería ser absorbida por la muestra. Adicionalmente, algunas microburbujas actúan como barrera en zonas de la base de la muestra y obstruyen el paso del agua retardando su velocidad de ascensión.

Otras dos recomendaciones generales, esta vez asociadas a la etapa del procedimiento experimental en sí, tratan del momento de la captura de los datos. Primeramente, es aconsejable dejar el recipiente destapado en los primeros minutos del ensayo, dado que en intervalos de tiempo tan cortos (i.e. 1, 3, 5, 10, 15 min.) es inviable tapar y destapar el experimento, para registrar las mediciones de la masa absorbida, sin que la muestra deje de estar en contacto con el agua más tiempo de lo debido. La evaporación que pueda producirse en las primeras fracciones de tiempo es despreciable. La segunda recomendación viene dada por la dificultad encontrada al momento de mantener el paño húmedo en las mismas condiciones de humedad a lo largo de todo el experimental. Asimismo, resulta difícil controlar la fuerza ejercida cuando se seca la muestra, como también la cantidad de gotas que caen mientras la misma es retirada del recipiente y posicionada en la balanza. En este sentido, para disminuir los errores en la medición, es preciso que el experimental sea realizado por el mismo científico o técnico, con el fin de garantizar la repetitividad y reproducibilidad del ensayo.

En último término, existen tres desventajas importantes cuya solución se haya en una sola recomendación. Concretamente, estas limitaciones son las siguientes: (1) Es preciso reponer el agua en el recipiente manualmente, minuto a minuto, e inclusive en rangos de tiempo inferiores, si no se dispone de un dispositivo automatizado para ello. Esto es un inconveniente substancial cuando se están caracterizando muestras porosas. (2) Cuando la balanza se autocalibra, ese instante de tiempo específico se pierde, a fin de apuntar la masa. En rocas muy porosas, cuando el estado de saturación es alcanzado en los primeros 10 ó 15 minutos del ensayo, este hecho afecta el estudio de la gráfica de absorción, especialmente en los estadios iniciales cuando se disponen de pocos puntos para estimar C y en los casos de expresiones no lineales de la curva capilar. (3) El espaciado de tiempo entre el inicio de una medición y otra es de 17 minutos (ó 35 minutos), para caracterizar 6 muestras porosas en un día. Por tanto, este experimental consume un día entero de trabajo, sin distracción en las primeras 3 horas y media, aproximadamente. En el caso de rocas con porosidad media o baja, en los que los tiempos de caracterización

son mayores, el científico o técnico de laboratorio también estará condicionado a nivel de tiempo tanto el día del montaje de este experimental como los días sucesivos.

Estas tres últimas desventajas, y el resto que han sido mencionadas en este apartado, se solucionarían utilizando el método continuo de medición. Benavente et al. [54] indicaron que el método de capilaridad en continuo brinda una mayor precisión en la caracterización de las muestras con tasas de absorción mayores que $\sim 150 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$ que con el método manual. Esto es debido a que la velocidad de absorción es muy alta y al hecho de que el contacto entre el agua y la muestra nunca es interrumpido, mitigando así las posibilidades de error. En el caso de las tasas de absorción, que en general son lentas (i.e. $C \ll 150 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$), Cueto [48] demostró que es posible alcanzar la precisión del ensayo, tanto a partir de la capilaridad manual como en continuo. No obstante, es importante resaltar que sin duda el método en continuo proporciona un mayor volumen de datos en el mismo tiempo en el que se realiza el método manual. Razón por la cual, es posible tener más precisión en el estudio de la curva a partir de la capilaridad en continuo. Además, el ensayo es automatizado y se lleva a cabo en un equipo cuasi hermético, que permite controlar muchos de los inconvenientes señalado aquí. La descripción detallada del método en continuo se presenta en la siguiente sección.

3.2.2. Método continuo

El coeficiente de absorción capilar obtenido por el método continuo consiste en la monitorización de la ganancia de masa debido a la absorción de agua, a través de una balanza conectada a un ordenador que recopila datos a intervalos de tiempo especificados.

En concreto, el equipo de medición está constituido por una balanza de precisión Sartorius BP 3100 S/ BP 2100 S, situada dentro de una cámara rectangular de metacrilato con dimensiones de 40 x 40 x 60 cm. De la balanza pende un pequeño dispositivo que en su extremo inferior contiene un soporte del cual se sujeta la muestra. También se sitúa dentro de la cámara, un elevador, en el que se encuentra un recipiente con agua desmineralizada. La cámara de metacrilato es prácticamente hermética, por lo que dentro de ella, tanto la humedad como la temperatura permanecen constantes a lo largo de todo el ensayo ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). En el interior de la cámara se coloca un sensor ambiental HOBO H8-Pro, para controlar la estabilidad de estas condiciones ambientales. La captura de datos es llevada a cabo por el programa CK® [53] (Figura 2.7).

Los intervalos de tiempo programados para la captura de los datos dependen del tipo de roca, específicamente de la velocidad de absorción de agua. Cuando las muestras tienen una velocidad de absorción rápida, los datos pueden ser almacenados cada 10 segundos. Sin embargo, cuando las rocas poseen baja absorción, el tiempo requerido para que se alcance la fase de saturación de la muestra es mucho mayor. En estos casos, el tiempo de muestreo puede llegar a exceder los 6 días de duración, por lo que es recomendable que la captura de los datos se realice en periodos de tiempo más prolongados (e.g. > 60 segundos).

La preparación de las muestras para este ensayo es igual que la empleada en el método discontinuo.



LEYENDA

- | | |
|------------------------------------|---------------------------------|
| 1: Cámara hermética de metacrilato | 5: Balanza |
| 2: Gomas sellantes. | 6: Soporte de muestra graduable |
| 3: Software CK | 7: Recipiente con agua |
| 4: Conexión balanza-ordenador | 8: Elevador |

FIGURA 2.7.

Dispositivo para determinar el coeficiente de absorción capilar utilizando el método continuo de medición.

Una vez definida la frecuencia de muestreo e introducida la muestra en el dispositivo, se le da inicio al ensayo cuando el elevador que sostiene el recipiente de agua desmineralizada se acerca a la superficie de la muestra, se registra el primer dato correspondiente a la masa de la muestra en seco y, seguidamente, la base de ésta se sumerge 3 ± 1 mm en la lámina de agua. Se va subiendo el elevador con frecuencia, para mantener este nivel de agua a lo largo del experimento. El último dato se toma retirando el agua destilada (bajando el elevador), para obtener la masa de la muestra saturada. Finalmente, se detiene el ensayo y se exportan los datos como archivo de texto.

La representación gráfica de los datos y la expresión de los resultados para la estimación del coeficiente de absorción y de la porosidad capilar conectada, se realizan de igual forma que en el método discontinuo.

3.2.3. Método discontinuo modificado para determinación de la mojabilidad

Este método permite investigar las anomalías detectadas en los estudios de imbibición espontánea de agua en rocas carbonáticas, con el objetivo de entender el papel de la mojabilidad parcial natural en rocas en las que se espera una fuerte o total mojabilidad, debido a la naturaleza hidrofílica de los minerales de carbonato, especialmente la calcita.

En este sentido, se determinó la capilaridad siguiendo, en parte, el método discontinuo y el propuesto por Taylor et al. [55], utilizando líquidos orgánicos (hidrocarburos y alcoholes) y agua a diferentes rangos de temperatura. Por tanto, el ensayo fue llevado a cabo dentro de una cámara climática marca Vötsch, VC 4033 + Suntest CPS, con lámpara de Xenon. Los experimentos con agua se realizaron a 15, 20, 25 y 35 °C, con etanol a 20 y 25 °C, y con metanol y n-dodecano a 25 °C.

Cuando se trabaja con líquidos distintos al agua, como por ejemplo con los líquidos orgánicos, es conveniente utilizar todos los instrumentos de laboratorio de cristal. El plástico, o algunos de ellos, tienden a degradarse cuando están en contacto con ciertos líquidos, desprendiéndose de los mismos moléculas que se incorporan al líquido de medición, y que posteriormente viajan hacia el interior de la roca durante el proceso capilar. Los análisis de espectroscopía FTIR (espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier), para la identificación y determinación estructural de los materiales así lo demuestran (Figura 2.8). Los detalles de esta técnica experimental pueden ser encontrados en Pascual Sánchez [56].

Aunque no se identifique una composición exacta del líquido orgánico alterado, éste podría llegar a afectar la mojabilidad natural de la superficie de las distintas familias de poros. Debido a esto, resulta imperioso reemplazar todo el instrumental descrito en el método estándar por materiales de cristal (i.e. recipientes, soportes de muestras, embudos para trasvasar los líquidos orgánicos, etc.).

La preparación de las muestras se realiza como indica la Norma UNE-EN 1995 [52]. Adicionalmente, las mismas se colocan dentro de la cámara climática, bajo las condiciones específicas de temperatura y humedad relativa con la cual se irá a desarrollar el ensayo, al menos 16 horas antes. De igual forma, los líquidos y los instrumentos a utilizar a lo largo de todo el experimento, deben permanecer bajo estas mismas condiciones.

El procedimiento experimental también se realiza como indica la Norma UNE-EN 1925 [52], para cada líquido, en cada una de las temperaturas indicadas. Por tanto, cada muestra fue caracterizada un total de 8 veces. Asimismo, para cada roca y para todos los líquidos a diferentes temperaturas, se obtiene el coeficiente de absorción capilar mediante la Ecuación 2.16.

En consecuencia, la sortividad, S , se calcula como:

$$S = \frac{C}{\rho} \quad (\text{Ec. 2.18})$$

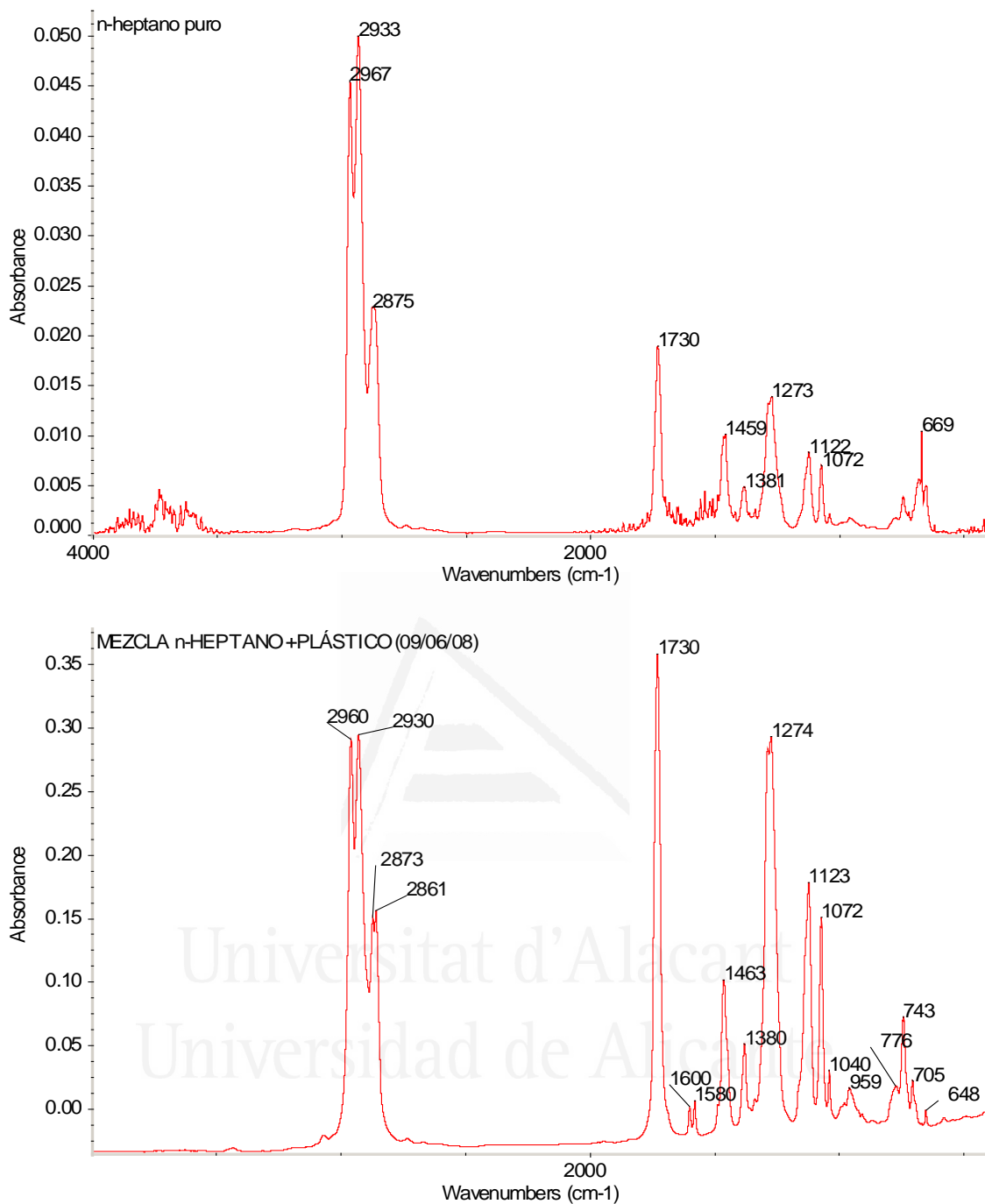


FIGURA 2.8.

Espectro IR del n-heptano puro (espectro superior) y del n-heptano que estuvo en contacto con un recipiente de plástico durante 6 días (espectro inferior). Ensayos cortesía de la Dra. Verónica Pascual Sánchez (2008).

Al representar de manera gráfica las sortividades obtenidas versus $(\sigma/\eta)^{1/2}$, donde σ es la tensión superficial líquido-aire y η es la viscosidad del líquido, se obtiene la sortividad intrínseca, S_i , de la roca, a partir de la pendiente de la recta. La expresión matemática es la siguiente:

$$S = S_l \left(\frac{\sigma}{\eta} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

Si todas las sortividades versus $(\sigma/\eta)^{1/2}$ conforman una única línea recta, considerando los diferentes líquidos y los distintos rangos de temperatura, los resultados indican que la mojabilidad de la roca es total. Si por el contrario, a partir de la representación gráfica se observan dos rectas con diferente pendiente, una conformada por los datos del agua con pendiente baja y otra por los datos de los líquidos orgánicos con pendiente más alta, se tiene una condición de mojabilidad parcial al agua y, consecuentemente, la Ecuación 2.19 debe reescribirse como [21]:

$$S_l = \left(\frac{\eta}{\beta\sigma} \right)^{1/2} S \quad (\text{Ec. 2.20})$$

donde β es el índice de mojabilidad.

Para líquidos con baja tensión superficial que mojan completamente, como los líquidos orgánicos utilizados, $\beta = 1$. Cuando $0 \leq \beta \leq 1$, indica la existencia de mojabilidad parcial y un efecto de ángulo de contacto finito. Bajo esta última condición, las sortividades intrínsecas se obtienen a partir de la pendiente de la recta obtenida con las medidas realizadas con los líquidos orgánicos, mientras que β se calcula de acuerdo con la Ecuación 2.20 y utilizando las medidas registradas con el agua [21,55,57]. A efectos prácticos, al despejar β de la Ecuación 2.20, es posible obtener este parámetro a partir de la gráfica de $(S/S_l)^2$ versus (σ/η) , dado que β es la pendiente de la ecuación.

3.2.4. Método discontinuo acoplado a cámara termográfica infrarroja

La estimación del coeficiente de absorción capilar según el método discontinuo [52], acoplado a una cámara termográfica infrarroja (IRT, por sus siglas en inglés), se realizó con el objetivo de observar el ascenso capilar en el interior de la roca en tiempo real.

Para la realización de esta investigación se utilizó una cámara termográfica marca FLIR Systems serie 600. El proceso aplicado para la preparación de las muestras en este experimento es exactamente igual al descrito en el método discontinuo.

El procedimiento experimental seguido en este método se divide en tres fases primordiales, específicamente dos de carácter cuantitativo y una de índole cualitativa.

La primera fase corresponde a la caracterización de las muestras en conformidad con el método discontinuo, para registrar las masas en los tiempos especificados. En esta etapa se tiene especial cuidado en mantener las condiciones ambientales de la sala del laboratorio muy bien controladas 24 horas antes de empezar el ensayo. Asimismo, todos los materiales y equipos a utilizar, se dejan preparados en la sala. Esto incluye los recipientes, muestras de roca, agua, cámara termográfica infrarroja, etc. Este paso permite garantizar que todos los elementos necesarios para llevar a cabo el experimento se encuentren bajo las mismas condiciones de humedad relativa y temperatura.

La segunda fase consiste en el estudio de las curvas de capilaridad derivadas del método manual, para determinar los intervalos de tiempo en función de la saturación de la muestra, y así estudiar el mecanismo de ascensión capilar con IRT, en las mismas fracciones de tiempo en las que se registraron las masas, como también en las que se observaron niveles diferenciales de ascensión capilar, hasta llegar al tiempo máximo, es decir, al tiempo en el que la muestra se halla completamente saturada.

La tercera parte del procedimiento experimental se centra en la reproducción del ensayo capilar, pero esta vez en lugar de apuntar la masa, se monitoriza el movimiento de ascenso del agua en el interior de la roca con la cámara termográfica infrarroja, para capturar imágenes digitales convencionales, de IRT y vídeo. En esta última parte se implementan los siguientes pasos sistemáticamente: primero se ajustan los parámetros de la cámara IRT antes de la inmersión de las probetas. Previo al inicio de la captura de las imágenes, también se posicionan las placas petri frente a la cámara. En dichas placas se incorporan los soportes de las muestras en la base y una referencia alusiva al nivel de agua específico para el experimento en la parte lateral, cumpliendo con lo especificado en la Norma UNE-EN 1925 [52]. Se colocan las muestras sobre los soportes, se agrega el agua desmineralizada y se le da inicio al ensayo, capturando una imagen digital convencional y un IRT en la fracción de segundo 0 y en los sucesivos tiempos de interés establecidos en la segunda etapa. Se repone el agua absorbida en las franjas de tiempo en las que se captura una y otra foto. El ensayo culmina cuando se capturan las imágenes del tiempo máximo indicado para cada muestra. Finalmente, los recipientes y el agua destilada son cambiados en cada ensayo, para evitar cualquier tipo de contaminación.

3.3. Absorción a presión atmosférica

El método para determinar la absorción de agua a presión atmosférica por inmersión total permite conocer el coeficiente de absorción, el cual se define como la relación entre la proporción de agua absorbida (diferencia entre la masa final de la muestra saturada y la masa inicial de la muestra seca) y la masa inicial de la muestra seca, expresada en porcentaje.

El ensayo para obtener el coeficiente de absorción de agua se realiza siguiendo la Norma UNE-EN 13755 [58]. El instrumental requerido para su ejecución es prácticamente el mismo utilizado en la Sección 3.2.1 (método discontinuo), específicamente incluye una estufa ventilada, una balanza de precisión y un recipiente con apoyos inoxidables y no absorbentes, sobre los cuales se puedan dejar reposar las probetas, a fin de que el agua logre ser absorbida por su base de igual forma que por el resto de las caras o superficies de la probeta.

Previo al ensayo, las muestras se secan a una temperatura de 70 ± 5 °C hasta alcanzar masa constante. A continuación, las muestras se mantienen en un desecador, hasta que se equilibran con la temperatura ambiente (20 ± 5 °C). Luego se pesan para conocer la masa inicial, m_i .

Tras la preparación anterior de las muestras, éstas se colocan verticalmente dentro de un recipiente en cuya base deben estar disponibles los apoyos anteriormente referidos. Se añade agua desmineralizada hasta la mitad de la altura de las probetas. En los siguientes 60 minutos, se vuelve a añadir agua desmineralizada hasta cubrir las tres cuartas partes de la altura de la probeta. Finalmente, en los subsiguientes 60 minutos, se deben cubrir completamente las

probetas hasta que las mismas queden bajo una lámina de agua de aproximadamente 20 ± 5 mm de espesor.

Luego de 48 ± 2 horas en estado de inmersión, las muestras se sacan del recipiente, se secan ligeramente con la ayuda de un paño húmedo, se pesan y se vuelven a introducir en el recipiente. Este procedimiento se repite cada 24 horas, hasta alcanzar la masa constante de las muestras saturadas, para lo cual se deben registrar las sucesivas masas de las probetas. El último valor registrado es la masa final de la probeta saturada, m_f .

La estimación del coeficiente de absorción de agua a presión atmosférica, C_{abs} , se calcula por medio de la ecuación:

$$C_{abs} = \frac{m_f - m_i}{m_i} 100 \quad (\text{Ec. 2.21})$$

4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En la actualidad resulta habitual encontrar la aplicación de técnicas estadísticas en el área de las geociencias, puesto que estos procedimientos permiten analizar de manera global el comportamiento de las variables con dos fines diferentes. El primero consiste en establecer las correlaciones y la dependencia entre variables, y el segundo, posibilita generar modelos que viabilizan la estimación, bien sea relativa o absoluta, de parámetros cuya ejecución experimental influye negativamente en la optimización del tiempo.

En el universo de técnicas estadísticas usualmente utilizadas en petrofísica, destacan los análisis multivariantes, los cuales tienen como finalidad analizar un gran conjunto de datos, de manera simultánea, medidos para cada muestra estudiada, ofreciendo así una gran ventaja muy por encima de los análisis estadísticos uni- y bivariados convencionales. En concreto, la aplicación del análisis multivariante ofrece la oportunidad de tomar decisiones que ayudan a explicar la determinación de la distribución de las variables lo más aproximadamente posible a modelos reales.

En general, las técnicas multivariantes se pueden clasificar en tres grupos: los *métodos de dependencia*, los *métodos de interdependencia* y los *métodos estructurales*. Los *métodos de dependencia* se basan en la suposición de que las variables a analizar están divididas en dos grupos: las variables dependientes e independientes. Este método determina la influencia de las variables independientes sobre las dependientes. Los *métodos de interdependencia* ofrecen la posibilidad de identificar las variables relacionadas, así como también cómo y por qué se relacionan. Los *métodos estructurales* permiten establecer cómo se encuentran relacionados entre sí los diferentes grupos de variables [59].

La aplicación del análisis multivariante en el presente capítulo se realizará a partir de los métodos de dependencia e interdependencia, específicamente el análisis de regresión y el análisis de componentes principales y de agrupamiento, respectivamente. En el presente apartado se detallan sus fundamentos teóricos y, además, previamente se hace referencia a los diagramas de dispersión.

En esta investigación se utilizaron varias versiones de SPSS® (i.e. v.13.0, v.15.0) y código R (R foundation).

4.1. Correlación y diagramas de dispersión

La correlación es una medida de la asociación entre dos variables aleatorias X e Y . Se asume para este análisis que X e Y están relacionados linealmente, por lo que el coeficiente de correlación habitual da una medida de la asociación lineal entre X e Y . Aunque la correlación subyacente se define en términos de varianzas y covarianzas, en la práctica se trabaja con el coeficiente de correlación de la muestra [60].

Uno de los coeficientes de correlación más utilizados con frecuencia es el *coeficiente de correlación de Pearson*. Este coeficiente mide la intensidad y la dirección de la asociación de tipo lineal entre dos variables cuantitativas. Dicha asociación es calculada a partir de la varianzas común, específicamente de la covarianza entre dos variables. En resumen, el coeficiente de correlación de Pearson no es más que una medida de la covarianza estandarizada [61] y se define mediante la siguiente ecuación [62]:

$$R_{ij} = \frac{COV_{ij}}{S_j S_i} \quad (\text{Ec. 2.22})$$

donde S_j y S_i son las desviaciones típicas de la variable j e i , respectivamente, y COV_{ij} es la covarianza entre las variables i y j .

Una manera de estudiar las correlaciones entre variables gráficamente, es a través de los diagramas de dispersión. Estas distribuciones estadísticas bidimensionales permiten estudiar la relación entre dos variables. Es decir, dadas dos variables X e Y , se dice que existe una correlación entre ambas si cada vez que aumenta el valor de X , aumenta proporcionalmente el valor de Y (correlación directa o positiva) o si cada vez que aumenta el valor de X disminuye en igual proporción el valor de Y (correlación inversa o negativa).

Cuando los valores del coeficiente de correlación se encuentran muy cercanos a 1 ó -1, el diagrama de dispersión dibuja una línea recta. Si los coeficientes se encuentran cercanos a 0, entonces en el diagrama se observará que la nube de puntos representa un círculo. Finalmente, cuando los valores de los coeficientes se encuentran alrededor de 0.5, la correlación es menos pronunciada y resulta difícil estimar la tendencia de la gráfica [60].

La correlación es de especial importancia, dado que el éxito de determinar una ecuación o encontrar una correlación lineal múltiple –como se verá en el próximo apartado– está vinculado a la existencia de una correlación lineal simple de cada variable independiente con la variable dependiente. Es decir, los modelos de regresión lineal consideran una variable medida (variable dependiente) como combinación lineal de otras variables medidas (variables independientes) en la misma muestra [63].

4.2. Regresión lineal

En el modelo de regresión lineal, la relación funcional entre una variable dependiente Y y una o más variables independientes X_i ($i = 1, \dots, p$) es del tipo [61]:

$$Y_j = \beta_0 + \beta_1 X_{1j} + \beta_2 X_{2j} + \dots + \beta_p X_{pj} + \varepsilon_j \quad (j = 1, \dots, n) \quad (\text{Ec. 2.23})$$

Esta ecuación se designa como modelo de regresión lineal múltiple, donde los β_i son los denominados coeficientes de regresión y ε_j representa los errores o residuos del modelo. β_0 es la ordenada en el origen (i.e. el valor de y_j cuando $x_{ij} = 0$; $i = 1, \dots, p$) y β_i ($i = 1, \dots, p$) representan los declives parciales (i.e. una medida de la influencia de X_i en Y , es decir, la variación de Y por unidad de variación de X_i).

En el caso de que exista una única variable independiente, la Ecuación 2.23 se simplifica como sigue y se denomina modelo de regresión lineal simple [61]:

$$Y_j = \beta_0 + \beta_1 X_{1j} + \varepsilon_j \quad (\text{Ec. 2.24})$$

El término ε_j refleja los errores de medición y la variación natural en Y . En los modelos de regresión lineal descritos, se asume que Y es el único afectado por los errores de medición, mientras que las X_i son medidas sin errores o, a lo sumo, el error es insignificante dada la amplitud de la variación de X_i . En otras palabras, en estos modelos la variable dependiente es aleatoria, mientras que las variables independientes son fijas. Estos modelos exigen que los errores sean aleatorios, independientes y con distribución normal de medio cero y varianza constante. Adicionalmente, es necesario que las variables independientes sean ortogonales. Estos son los llamados supuestos para la aplicación del modelo de regresión lineal [61].

4.3. Análisis factorial: análisis de componentes principales

Tanto el análisis factorial como el análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés) son técnicas que consisten en la reducción de una matriz de datos. Es decir, en ambas técnicas se analizan las interrelaciones entre un número elevado de variables métricas y posteriormente tales interrelaciones son explicadas en términos de un número menor de variables. Muchos autores consideran al análisis de componentes principales como una etapa del análisis factorial. Sin embargo, otros discrepan en esta afirmación y ambas técnicas son consideradas como herramientas distintas.

El objetivo fundamental del análisis factorial radica en hallar componentes que expliquen la mayor parte de la varianza común y supone que existe un componente común subyacente a todas las variables. Además, distingue entre varianza común y varianza única, siendo la varianza común la parte de la variación de la variable que es compartida con las otras variables y la varianza única la parte de la variación de la variable que es propia de esa variable [63]. En contraste, el análisis de componentes principales se fundamenta en la búsqueda de componentes que sucesivamente expliquen la mayor parte de la varianza total y no asume la existencia de un componente común, así como tampoco distingue entre los dos tipos de varianza [64].

Dado que el análisis de componentes principales es ampliamente utilizado como método de extracción de los componentes (factores) en el análisis factorial, se considera erróneamente la equivalencia en ambos métodos. Debido a que el software utilizado para la elaboración de los análisis establece el PCA como método de extracción de los componentes, a continuación se detallan las bases teóricas del mismo.

En este sentido, el PCA es una técnica estadística de síntesis de la información, o reducción de la dimensión (número de variables). Es decir, ante un banco de datos

con muchas variables, el objetivo será reducirlas a un menor número perdiendo la menor cantidad de información posible. Los nuevos componentes principales o factores serán una combinación lineal de las variables originales, y además serán independientes entre sí [65].

Un aspecto clave en el PCA consiste en la interpretación de los factores, ya que ésta no viene dada a priori, sino que debe ser deducida tras observar la relación de los factores con las variables iniciales (habrá, pues, que estudiar tanto el signo como la magnitud de las correlaciones). Esto no siempre es fácil, por lo que será de vital importancia el conocimiento que el experto tenga sobre la materia de investigación.

Para que un análisis de componentes principales tenga sentido, las correlaciones entre las variables deben ser altas. Esto es indicativo de que existe información redundante y, por tanto, pocos componentes explicarán gran parte de la varianza total. La elección de los componentes se realiza de tal forma que el primero recoja la mayor proporción posible de la variabilidad original, el segundo factor debe recoger la máxima variabilidad posible no recogida por el primero y así sucesivamente. Del total de factores se elegirán aquellos que recojan el porcentaje de variabilidad que se considere suficiente. A estos se les denominará componentes principales. Una vez seleccionados los componentes principales, se representan en forma de matriz. Cada elemento de ésta representa los coeficientes factoriales de las variables (las correlaciones entre las variables y los componentes principales).

La comprobación analítica del modelo factorial (o la extracción de los componentes) para determinar si su conjunto es significativo, se realiza a través de los denominados contrastes, entre los cuales se encuentran el *test Kaiser*, *Meyer y Olkin* y la *prueba de esfericidad de Bartlett*:

El *test KMO* (*Kaiser, Meyer y Olkin*) define la matriz de correlación [63]:

$$KMO = \frac{\sum_j \sum_{h \neq j} r_{jh}^2}{\sum_j \sum_{h \neq j} r_{jh}^2 + \sum_j \sum_{h \neq j} a_{jh}^2} \quad (\text{Ec. 2.25})$$

donde r_{jh} son los coeficientes de correlación observados entre las variables X_j y X_h , y a_{jh} son los coeficientes de correlación parciales entre las variables X_j y X_h .

Cuanto más cerca de 1 esté el valor obtenido de esta prueba, implica la existencia de una alta correlación entre las variables. Cuando el valor obtenido es inferior a 0.5, el valor es muy bajo, y por tanto la relación entre las variables no es propicia para la estimación de un modelo.

La *prueba de esfericidad de Bartlett* busca probar la existencia de relaciones entre las variables y los componentes principales de un factor. La hipótesis nula de la prueba es que las variables originales no están correlacionadas con los factores. Como resultado, si el nivel de significancia (*p*-valor) es mayor que 0.05 aceptamos la hipótesis nula (H_0), imposibilitando entonces la aplicación del análisis factorial. Si por el contrario, la significancia es menor que 0.05, rechazamos H_0 , y entonces es posible aplicar el análisis factorial.

Por otra parte, muchas veces resulta difícil la interpretación de los componentes principales, por lo que generalmente se procede a realizar la denominada rotación de componentes, para así poder encontrar un mejor modo de dicha interpretación.

Existen varios métodos de rotación que pueden ser agrupados en dos grandes tipos: ortogonales y oblicuos. La correlación entre las variables puede representarse como el ángulo entre dos vectores y específicamente vendría dada como el coseno del ángulo entre dos vectores. Así, se tiene una rotación ortogonal cuando la correlación entre factores sea nula o, lo que es lo mismo, tienen un ángulo de 90° entre factores. Se puede hablar de rotación oblicua cuando la correlación entre factores no sea nula y, por tanto, el ángulo distinto de 90° .

Lo más recomendable es la rotación ortogonal, aunque en el caso de que existan razones para pensar que los factores están correlacionados, entonces se utilizará la rotación oblicua. Una de las rotaciones ortogonales más utilizada es la Varimax, mientras que entre las oblicuas destaca la Oblimin.

En el presente estudio se utiliza la rotación Varimax, la cual logra que cada componente rotado presente correlaciones sólo con unas cuantas variables y es adecuada cuando el número de componentes es reducido.

4.4. Análisis de agrupamiento

Algunas técnicas multivariantes, como la regresión múltiple, se centran en la asociación entre variables y los objetos se tratan sólo como réplicas. Otras técnicas, como el análisis de agrupamiento o de conglomerado, se centran en la asociación entre objetos y la información sobre variables específicas suele suprimirse. En términos generales, el análisis de agrupamiento retrata la asociación de una manera más pasiva, sin intentar hacer predicciones específicas o afirmaciones inferenciales [66].

El análisis de agrupamiento es una técnica exploratoria de análisis multivariante que faculta la agrupación de sujetos (casos) o variables en grupos homogéneos con respecto a una o más características comunes. Cada observación perteneciente a un determinado grupo o «*cluster*» es similar a todas las demás que conciernen a este grupo, y es diferente de las observaciones referentes a otros grupos. La identificación de agrupamientos naturales de sujetos o variables permite evaluar la dimensionalidad de la matriz de datos, identificar posibles valores anómalos y plantear hipótesis sobre las relaciones estructurales entre las variables. En el análisis de agrupamiento, los agrupamientos de casos o variables son realizados a partir de medidas de semejanzas o medidas de disimilitud (distancia) entre, inicialmente, dos casos, y seguidamente entre dos grupos de observaciones, utilizando técnicas jerárquicas o no jerárquicas de agrupamiento de «*clusters*» [61].

En esta investigación se utiliza la medida de distancia euclidiana y se emplean las técnicas jerárquicas, aplicando el método del vecino más cercano, por ser el abordaje que proporciona la mejor resolución para la interpretación y definición de asociaciones o grupos de variables. Los resultados se muestran mediante una representación gráfica, ampliamente conocida, denominada dendrograma (ver más detalles en Manly [67] y Maroco [61]).

REFERENCIAS

- [1] Martín Gago JA. La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgas. In: Albella JM, editor. Láminas delgadas y recubrimientos. Prop. propiedades y Apl., Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC); 2003, p. 495–513.
- [2] Perkins D, Henke KR. Minerales en lámina delgada. Madrid: Pearson Educación, S. A.; 2002.
- [3] García-del-Cura MA, Benavente D, Martínez-Martínez J, Cueto N. Sedimentary structures and physical properties of travertine and carbonate tufa building stone. *Constr Build Mater* 2012;28:456–67.
- [4] Cámara B, De Los Ríos A, García-del-Cura MA, Galván V, Ascaso C. Biorreceptivity of dolostones to fungal colonization. *Mater Constr* 2008;58:113–24.
- [5] López-Macay A, Fernández-Torres J, Zepeda A. Principios y aplicaciones de la microscopía láser confocal en la investigación biomédica. *Investig En Discapac* 2016;5:156–64.
- [6] Claxton NS, Fellers TJ, Davidson MW. Laser scanning confocal microscopy. Tallahassee, Florida: Department of Optical Microscopy and Digital Imaging, National High Magnetic Field Laboratory, The Florida State University; 2006.
- [7] Martínez Nistal Á. Microscopía láser confocal. Oviedo: Servicio de Proceso de Imágenes. Universidad de Oviedo; 2006.
- [8] Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 4th Editio. New York: Springer-Verlag; 2018.
- [9] Melgarejo JC, Proenza JA, Galí S, Llovet X. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín La Soc Geológica Mex* 2010;62:1–23.
- [10] Roy Santos C, Armenteros I. Aplicación de la catodoluminiscencia al estudio de algunos procesos diagenéticos en rocas sedimentarias carbonatadas. *Stud Geol Salmant* 2000;36:117–42.
- [11] Muñoz-Cervera MC. Génesis de mármoles comerciales “Marrón Emperador” y “Marrón Imperial” (Cretáceo Superior, Prebético Externo, Sector Jumilla-Yecla-Fuente De La Higuera). Universidad de Alicante, 2016.
- [12] Bultreys T, Boever W De, Cnudde V. Imaging and image-based fluid transport modeling at the pore scale in geological materials: A practical introduction to the current state-of-the-art. *Earth-Science Rev* 2016;155:93–128.
- [13] Benavente D. Modelización y estimación de la durabilidad de materiales pétreos porosos frente a la cristalización de sales. Universidad de Alicante, 2003.
- [14] Anónimo. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo. *Serv Microsc Electrónica Univ Politècnica València* 2017. <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html> (accessed December 20, 2019).
- [15] Benavente D, Cañaveras JC, Martínez-Martínez J, Muñoz-Cervera MC, Rodríguez García MA, Ordóñez S. Identificación de minerales mediante difracción de rayos X utilizando bases de datos online de libre acceso. *Enseñanza Las Ciencias La Tierra* 2012;20.3:280–9.
- [16] Kyritsis K. Synthesis and characterization of high temperature cement-based hydroceramic materials. The University of Edinburgh, 2008.
- [17] Bergerhoff G, Brown ID. ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). En: *Crystallographic Databases*, F.H. Allen et al. (Hrsg.) Chester. Int Union Crystallogr 1987. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/> (accessed June 20, 2020).
- [18] Gates-Rector S, Blanton T. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. *Powder Diffr* 2019;34:352–360.

- doi:10.1017/S0885715619000812.
- [19] Bruker A. TOPAS: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. 2.1. West Germany: Karlsruhe; 2003.
 - [20] Coelho AA. TOPAS-Academic 2007.
 - [21] Hall C, Hoff W. Water transport in brick, stone and concrete. London and New York: Spon Press; 2011.
 - [22] Tiab D, Donaldson EC. Petrophysics. Theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties. 3rd Editio. Oxford: Elsevier; 2012.
 - [23] Benavente D. Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales. In: García-del-Cura MA, Cañaveras JC, editors. Util. rocas y Miner. Ind., Murcia: SEM, Compobell, S.L.; 2006, p. 123–53.
 - [24] UNE-EN 1936. Natural stone test method. Determination of real density and apparent density, and of total and open porosity. Eur Comm Stand 1999:11 p.
 - [25] UNE-EN 1936. Natural stone test method. Determination of real density and apparent density, and of total and open porosity. Eur Comm Stand 2007:13 p.
 - [26] NP-EN 1936. Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta 2008:13 p.
 - [27] Micromeritics. AccuPyc 1330. Quick reference guide. Norcross, GA: Micromeritics Instrument Corporation; 1990.
 - [28] ISO 3507. Laboratory glassware - Pycnometers 1999:14 p.
 - [29] Anovitz LM, Cole DR. Characterization and analysis of porosity and pore structures. Rev Mineral Geochemistry 2015;80:61–164.
 - [30] Rodríguez Navarro C. Análisis porosimétrico de rocas ornamentales. Cuad. técnicos. Metodol. diagnóstico y evaluación Trat. para la Conserv. los Edif. históricos, Granada: Junta de Andalucía. Consejería de Cultura. Editorial Comares; 2003, p. 134–53.
 - [31] Washburn E. The dynamics of capillary flow. Phys Rev 1921;17:273–83.
 - [32] Micromeritics. AutoPore IV series. Automated mercury porosimeters. Fast Accurate Porosimetry Anal 2019:6 p. www.micromeritics.com (accessed December 4, 2019).
 - [33] Webb PA. An introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental data. Norcross, Georgia: Micromeritics Instrument Corp.; 2001.
 - [34] AnalySIS user's guide. Soft imaging system GmbH 1999:572 p.
 - [35] UTHSCA ImageTool User's Guide 1995:56 p.
 - [36] Martínez-Martínez J, Benavente D, García-del-Cura MA. Petrographic quantification of brecciated rocks by image analysis. Application to the interpretation of elastic wave velocities. Eng Geol 2007;90:41–54.
 - [37] Mannucci J. Ingeniería de yacimientos fracturados. Maracaibo: Instituto de Investigaciones Petroleras. Fundación Laboratorio de Servicios Técnicos Petroleros; 1992.
 - [38] Van Golf-Racht TD. Fundamentals of fractured reservoir engineering. vol. 12. Elsevier; 1982.
 - [39] Benavente D, Martínez-Verdú F, Bernabéu A, Viqueira V, Fort R, García-del-Cura MA, et al. Influence of surface roughness on color changes in building stones. Color Res Appl 2003;28:343–51.
 - [40] Long JCS, Remer JS, Wilson CR, Witherspoon PA. Porous media equivalents for networks of discontinuous fractures. Water Resour Res 1982;18:645–58.
 - [41] Oda M, Hatsuyama Y. Permeability tensor for jointed rock masses. Proc. Int. Symp. Fundam. Rock Joints, Centek: 1985, p. 303–12.
 - [42] Oda M. Permeability tensor for discontinuous rock masses. Géotechnique 1985;35:483–95.
 - [43] Balberg I, Binenbaum N. Computer study of the percolation threshold in a two-dimensional anisotropic system of conducting sticks. Phys Rev B 1983;28:3799–812.

- [44] Zhang X, Sanderson D. Anisotropic features of geometry and permeability in fractured rock masses. *Eng Geol* 1995;40:65–75.
- [45] Russ JC. *Practical stereology*. New York: Plenum Publishing Corporation; 1986.
- [46] Nicholson DT. Pore properties as indicators of breakdown mechanisms in experimentally weathered limestones. *Earth Surf Process Landforms* 2001;26:819–38.
- [47] Underwood E. *Quantitative Stereology*. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co; 1970.
- [48] Cueto N. Influence of rock fabric on hydric properties of brecciated dolostones. Alicante University, Spain, 2006.
- [49] Cueto N. Experimental procedures for permeability determination using steady-state method. 2010:1–10.
- [50] ASTM-D5856-95. Standard test method for measurement of hydraulic conductivity of porous material using a rigid-wall, compaction-mold permeameter. West Conshohocken, PA, 1995: 2002.
- [51] Galvañ S, Plá C, Cueto N, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, Benavente D. A comparison of experimental methods for measuring water permeability of porous building rocks. *Mater Construcción* 2014;64:e028.
- [52] UNE-EN 1925. Natural stone test methods. Determination of water absorption coefficient by capillarity. *Eur Comm Stand* 1999:13 P.
- [53] Benavente D, Vives Aragón FP. CK - Programa para la adquisición, formateo, control y registro en tiempo real de datos de pesaje de balanzas electrónicas de laboratorio (No. registro en la Propiedad Intelectual: 09/2004/1357). 2004.
- [54] Benavente D, Cueto N, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, Cañaveras JC. The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environ Geol* 2007;52:197–206.
- [55] Taylor SC, Hall C, Hoff WD, Wilson M. Partial wetting in capillary liquid absorption by limestones. *J Colloid Interface Sci* 2000;224:351–7.
- [56] Pascual Sánchez V. Recubrimientos epoxi-sílice pirogénica como refuerzo de mármol Marrón Emperador. Universidad de Alicante, 2008.
- [57] Ioannou I, Hoff W, Hall C. On the role of organic adlayers in the anomalous water sorptivity of Lépine limestone. *J Colloid Interface Sci* 2004;279:228–34.
- [58] UNE-EN 13755. Natural stone test methods. Determination of water absorption at atmospheric pressure. *Eur Comm Stand* 2002:10 P.
- [59] Salvador Figueras M. Introducción al análisis multivariante 2000. <http://www.5campus.com/leccion/anamul> (accessed November 23, 2019).
- [60] DeCoursey WJ. Regression and Correlation. In: DeCoursey WJ, editor. *Stat. Probab. Eng. Appl.*, Burlington: Newnes; 2003, p. 341–72.
- [61] Maroco J. *Análise estatística com utilização do SPSS*. 3a. Edição. Lisboa: Edições Sílabo; 2007.
- [62] Davis JC. *Statistics and data analysis in geology*. Wiley International Edition; 1973.
- [63] Benavente D. *Análisis multivariante con SPSS. Matriz de correlación y regresión lineal*. Guía práctica 4 2005:10 p.
- [64] Cuesta M, Herrero FJ. *Introducción al análisis factorial*. Universidad de Oviedo; 1995.
- [65] Terrádez Gurrea M. *Análisis de componentes principales*. Barcelona: Universitat Oberta de Catalunya; 2006.
- [66] Carroll JD, Green PE. The nature of multivariate data analysis. In: Carroll JD, Green PE, editors. *Math. Tools Appl. Multivar. Anal.*, San Diego: Academic Press; 1997, p. 1–25.
- [67] Manly BFJ, Navarro Alberto JA. *Multivariate statistical methods: A primer*. 4th Editio. Boca Raton, FL: CRC Press. Taylor & Francis Group; 2016.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

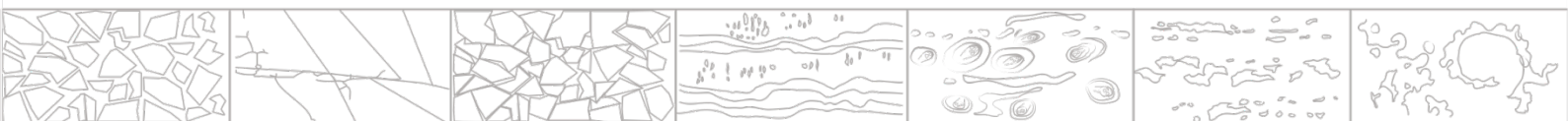
MATERIALES





“No sólo practiques el arte que dominas, adéntrate en sus secretos, con ello y el conocimiento, el hombre trasciende a lo divino.”

-Ludwing van Beethoven



Capítulo 3

MATERIALES

1. INTRODUCCIÓN

En términos globales, el Capítulo 3 ha sido concebido como tema medular de la investigación. El entendimiento de la relación de los parámetros petrológicos (mineralogía, fábrica y microestructura) ha permitido establecer las bases que dan lugar a un mayor entendimiento en términos textoestructurales. Esto permitirá abordar el análisis de los resultados generales sistemáticamente, teniendo en cuenta tanto las implicaciones petrográficas como las petrológicas sobre el comportamiento de las propiedades de transporte de fluidos en rocas carbonáticas de origen marino y continental, así como en los materiales de referencia.

Dicho enfoque posibilitará, a su vez, precisar los procesos inherentes al movimiento de fluidos y su influencia sobre los mecanismos de degradación físico-química con una mayor compresión, como se verá, en parte, en el Capítulo 4C.

Adicionalmente, pese a que los aspectos relativos al significado genético de las rocas no están incluidos en los objetivos de la Tesis Doctoral, resulta difícil separar el hecho de su intrínseca implicación en las micro- y mesofábricas resultantes. Por lo tanto, cuando resulta procedente, se puntualizan aquellos aspectos petrológicos más relevantes, que podrían ser de interés en términos petrofísicos, para los fines de los objetivos específicos de esta investigación.

En último lugar, es importante señalar que los resultados petrofísicos generales obtenidos en este capítulo, como también aquellos relacionados con rasgos petrográficos (e.g. distribución de tamaño de clastos, entre otros), serán ampliados y analizados en profundidad en los subsiguientes capítulos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Diseño experimental

En la Figura 3.1 se presenta un esquema que muestra el diseño experimental seguido, principalmente, en el desarrollo de los métodos empleados en la caracterización de las rocas carbonáticas (i.e. dolomías, travertinos y calizas lacustres).

A excepción del microscopio petrográfico usado para la caracterización petrográfica de las muestras del estudio complementario, cuyo instrumental se describe en detalle en el Capítulo 4C, en esencia, la metodología y técnicas utilizadas para caracterizar petrográfica y mineralógicamente las muestras de control y las muestras del estudio complementario, fueron las mismas que se emplearon para tratar las rocas carbonáticas.

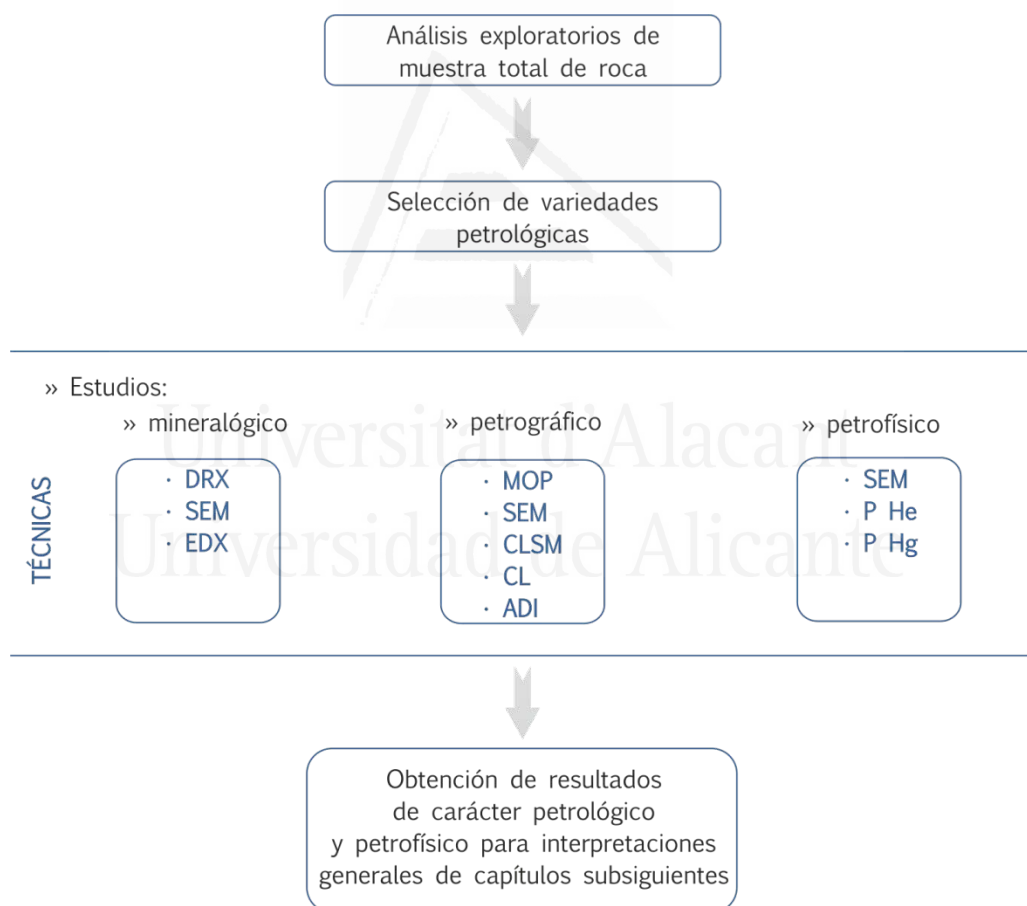


FIGURA 3.1.

Representación esquemática del diseño experimental seguido para el estudio general de los materiales.

2.2. Métodos

2.2.1. Estudio mineralógico

La composición mineralógica de la muestra total de roca se ha estudiado mediante difracción de rayos X (DRX). Los valores semicuantitativos de las fases minerales se han determinado mediante la utilización del programa TOPAS, versión 2.1 [1], utilizando la base de datos ICSD «*Inorganic Crystal Structure Database*» [2] para la interpretación de los patrones de difracción. El estudio detallado de la composición química de los minerales accesorios de todas las variedades petrológicas, se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, o SEM, según sus siglas en inglés), con microanálisis cualitativo y semicuantitativo por energía dispersiva de rayos X (EDX).

La diferenciación de las fases carbonáticas se realizó a partir del método de tinción selectiva propuesto por Lindholm y Finkelman [3], utilizando una disolución que contiene rojo de Alizarina y ferricianuro potásico, según las proporciones establecidas por Dickson [4]. Esto permite distinguir a la calcita, sensible a la tinción rojiza, de la dolomita, que no se tiñe. Del mismo modo, el ferricianuro potásico tiñe de gamas de azules a los carbonatos ferrosos que, según su contenido de hierro, varía entre las tonalidades malva y púrpura en los carbonatos cálcicos ferrosos, llegando a presentarse en tonalidades azul oscuro en el caso de la siderita, la dolomita ferrosa y la ankerita.

2.2.2. Estudio petrográfico

El estudio de las mesofábricas se realizó considerando cada una de las macroprobetas utilizadas a lo largo de toda la investigación. En su conjunto, se evaluaron 520 muestras en total.

Las caras de las muestras cúbicas de 4 x 4 x 4 cm y de 10 x 10 x 10 cm, de las muestras prismáticas regulares ortogonales de 5 x 7 x 10 cm y de 3 x 2 x 0.5 cm (pastillas), y de las bases de las muestras cilíndricas de 3 cm de diámetro y 6 cm de altura; fueron sistemáticamente humedecidas y escaneadas, con el propósito de describir principalmente las relaciones espaciales de los diferentes elementos constituyentes de la roca. A partir de las observaciones a mesoescala también se han podido describir aspectos destacables de carácter textural, tales como el tamaño y la forma de cada uno de los elementos texturales, la morfología de los bordes, e incluso, las variaciones cromáticas debidas a algún tipo de alteración.

El estudio detallado de cada elemento textural se ha realizado mediante microscopio óptico de polarización (MOP) y SEM, sobre láminas delgadas no cubiertas y pulidas. En algunos casos particulares, también se analizaron las pastillas semipulidas y pulidas bajo SEM. Se evitó cubrir las pastillas con oro o con carbono, para los propósitos de la realización de los microanálisis composicionales, aunque excepcionalmente algunas fueron cubiertas para describir de manera más adecuada la microestructura del conjunto rocoso.

De manera puntual, algunos materiales se estudiaron mediante microscopía láser confocal (CLSM), sobre microprobetas pulidas de 1 cm³, así como también mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución por emisión de campo (FESEM), en este caso sobre pastillas pulidas de 3 x 2 x 0.5 cm. Estas dos técnicas

permiten reconocer características texturales imperceptibles bajo las técnicas microscópicas comúnmente utilizadas (MOP y la SEM).

La CLSM es utilizada en ingeniería geológica normalmente para la reconstrucción 3D de redes de fisuras y para la determinación de otros rasgos de interés petrofísico de este tipo de superficies de discontinuidad, tales como: tipología, morfología, orientación, uniones triples entre ellas, distribución de tamaños de aperturas, entre muchos otros. Sin embargo, esta técnica, por definición, también ofrece la posibilidad de complementar los estudios petrográficos realizados bajo microscopía óptica convencional con las imágenes 2D, a partir de las cuales se realizan las reconstrucciones en 3D (Dr. Nistal, Com. Pers.). Es por ello que en este capítulo nos valemos de esta técnica para observar en detalle los límites entre cristales de algunas variedades petrológicas –sobre imágenes del plano *XY* de alta resolución, nitidez y contraste–, con la finalidad de definir apropiadamente sus texturas y, en consecuencia, establecer de manera pertinente algunas consideraciones de carácter petrológico.

El FESEM, por su parte, posibilita trabajar la SEM-se a alta resolución, y en conjunción con un detector electrónico retrodispersado, es capaz de obtener imágenes de 5 nm. Por tanto, para los propósitos de este estudio, esta herramienta permitió reconocer la microestructura de ciertas variedades petrológicas, además de evidencias de procesos de dolomitización y dedolomitización, a escala nanométrica.

Por otra parte, las cuantificaciones de los tamaños de los distintos elementos texturales, tanto a micro- como a mesoescala, se han realizado utilizando el software libre ImageJ [5], a partir de las fotomicrografías obtenidas de las técnicas microscópicas empleadas, como también de las imágenes escaneadas, respectivamente.

Finalmente, las distintas generaciones de cementos (o fases de cementación) que no se reconocen de forma completa a partir de la microscopía convencional, pudieron ser estudiadas bajo observaciones de catodoluminiscencia (CL), sobre láminas delgadas con las mismas especificaciones a las utilizadas en MOP y SEM. Este estudio se limitó a definir las fases de cementación y las características principales de las mismas, sin entrar en los detalles de las implicaciones diagenéticas, objetivo que está fuera del alcance de esta memoria. Además, es importante destacar que gran parte de las muestras estudiadas carecen de georreferenciación, dado que fueron adquiridas en casas comerciales, a propósito de uno de los criterios de selección. Por tanto, la viabilidad de una posible correlación de fases de cementación (i.e. estratigrafía de cementos) entre muestras coetáneas procedentes de una sección estratigráfica determinada, queda completamente descartada.

2.2.3. Estudio petrofísico

Los rasgos cualitativos y semicuantitativos de la porosidad se han evaluado bajo SEM, tanto en modo de electrones retrodispersados (SEM-bse) como secundarios (SEM-se).

La caracterización de la microestructura, descrita en términos de la porosidad y del radio medio del poro, se ha realizado en la muestra total de cada tipo litológico. Cada microprobeta fue caracterizada mediante porosimetría de Mercurio, previa estimación de la densidad real a partir de la picnometría de Helio, para el cálculo posterior de la porosidad total, siguiendo las pautas expuestas en el Capítulo 2.

3. CRITERIOS DE SELECCIÓN Y USOS

La selección de las rocas estudiadas, llevada a cabo tras análisis exploratorios de carácter mineralógico, petrográfico y petrofísico (Figura 3.1), se ha establecido en consonancia con el objetivo fundamental de la presente Tesis Doctoral, atendiendo al cumplimiento simultáneo de dos aspectos esenciales:

En primer lugar, se ha tenido en cuenta un aumento gradual de la complejidad en la combinación de los parámetros petrológicos de rocas carbonáticas (composición mineralógica, superficies de discontinuidades, geometría del poro y fábrica de las rocas), con el propósito de establecer posteriormente los modelos conceptuales del sistema poroso e interpretar las propiedades de transporte de fluidos, en un espectro lo más amplio posible de tipologías textoestructurales. Por tanto, la selección incluye:

- (a) rocas monominerales, con porosidad primaria e isótropas;
- (b) rocas monominerales, con porosidad primaria y elementos de la fábrica organizados espacialmente en una dirección, proporcionando una anisotropía bidireccional de las propiedades físicas;
- (c) rocas con dos fases minerales carbonáticas, con porosidad de tipo dual y fábricas caóticas altamente complejas, rasgos tales que en su conjunto puedan proporcionar un carácter anisotrópico tridimensional de las propiedades físicas.

En segundo lugar, también se ha considerado como criterio esencial que las rocas carbonáticas sean de interés en el sector de los materiales de construcción y, a su vez, que sean o hayan sido utilizadas en obra nueva y en el patrimonio arquitectónico español. La finalidad de este criterio consiste en enfocar los hallazgos fundamentales de este estudio en una de las tantas áreas de la investigación científica-tecnológica que demanda un avance en la contribución al conocimiento del transporte de fluidos en medios heterogéneos.

Teniendo en cuenta los dos primeros criterios, y apartando las muestras de control y los materiales del estudio complementario, se han seleccionado seis variedades petrológicas en total: una caliza lacustre que presenta dos tipos de facies (masiva y bandeada), de las cuales la facies masiva es comercializada como Piedra de Colmenar (PC); dos variedades de travertinos, conocidos en el sector comercial como Travertino Rojo Alhama (TR) y Travertino Amarillo Oro o Travertino Amarillo (TA); y, finalmente, tres variedades de dolomías brechoides, cuyas denominaciones comerciales son Marrón Emperador (ME), Beige Serpiente (BS) y Amarillo Triana (AT).

La caliza PC es fundamentalmente calcítica. La facies masiva de la Piedra de Colmenar es textural y estructuralmente homogénea. La facies bandeada, por su parte, muestra una alternancia regular de dos fábricas distintas, presentando una distribución de tamaño de poros bimodal. La caliza PC se ha utilizado ampliamente como material de construcción desde el siglo XVIII. Algunos monumentos y edificios emblemáticos de la Comunidad de Madrid en los que se ha utilizado este material son: los palacios reales de Aranjuez y de Madrid, las Puertas de Alcalá y de Toledo, el Museo del Prado, el Jardín Botánico y la Plaza Mayor de Torrejón [6–13].

Composicionalmente, los travertinos seleccionados también son fundamentalmente calcíticos, encontrándose cantidades minoritarias de óxidos e hidróxidos de hierro o manganeso que dan lugar a la coloración rojiza y dorada de

estos materiales. La complejidad en la modelización de estas rocas, viene dada por la variedad de texturas y estructuras que los caracterizan. Por ejemplo, en las facies bandeadas ciclotémicas se observan complejas secuencias causadas por la alternancia de dos o más tipos de fábrica que se repiten a intervalos regulares, presentando familias de poros bi- y polimodales. Las variedades petrológicas TR y TA se comercializan principalmente en la Península Ibérica, empleándose en obras civiles modernas, como por ejemplo en el aeropuerto de El Prat en Barcelona y en edificios de la zona de Levante.

Finalmente, las dolomías brechoides deben su gran complejidad textoestructural a la relación porcentual de las diferentes fases minerales carbonáticas (calcita y dolomita), a la combinación geométrica de sus poros (cilíndrica y prismática de base rectangular), a la orientación y distribución espacial de clastos, fisuras y estilolitos, al radio medio del poro tanto de los clastos como de la matriz y del cemento, y a la interacción entre todos estos factores intrínsecos en una misma muestra. Estos materiales se utilizan como revestimientos verticales y pavimentos, tanto en interiores como exteriores de obra nueva en la Península Ibérica, principalmente en el tercio sur.

Todas estas variedades petrológicas fueron adquiridas en empresas españolas dedicadas a la comercialización de rocas para la construcción y la ornamentación, a excepción del TA y del TR, que fueron tomadas directamente de los afloramientos. La caliza PC fue adquirida para los propósitos del proyecto MATERNAS: S0505-MAT/000094, mientras que los materiales travertínicos y las dolomías brechoides se adquirieron en el marco de los proyectos MEC: CGL2006-05027/BTE y MEC: MAT2003-01823, respectivamente.

4. MARCO GEOLÓGICO Y SITUACIÓN GEOGRÁFICA REGIONAL

Las canteras de las cuales proceden las rocas carbonáticas estudiadas en la presente tesis se encuentran en dos ámbitos geológicos distintos: los travertinos TR, TA y todas las variedades de dolomías brechoides proceden de la Cordillera Bética, mientras que la caliza PC proviene de la Cuenca de Madrid, ubicadas en la zona del tercio sur y centro de la Península Ibérica, respectivamente (Figura 3.2).

4.1. Cordillera Bética

La Cordillera Bética representa el elemento más occidental del conjunto de cadenas alpinas circummediterráneas [14]. Es una gran unidad orográfica y geológica del sur y sureste de la Península Ibérica que incluye relieves montañosos situados al sur del río Guadalquivir y los que continúan hacia el ENE por la provincia de Albacete, Murcia y la mitad meridional de la Comunidad Valenciana, limitando al norte con el Macizo Ibérico y con la Cordillera Ibérica. Los límites al suroeste, sur y sureste, coinciden con el litoral atlántico y mediterráneo y se prolongan bajo los mares adyacentes para conectar con otros dominios alpinos: el «*Rift*» norteafricano y las Baleares. Las rocas y la estructura tectónica de este último dominio y las de algunas unidades de la Cordillera Bética presentan gran similitud, lo cual permite considerarlas como partes adyacentes de la rama occidental del Orógeno Alpino Perimediterráneo [15].

En la Cordillera Bética, se diferencian clásicamente tres grupos de unidades de rango mayor: el Complejo del Campo de Gibraltar, las Zonas Internas Béticas y las

Zonas Externas Béticas [15]. No obstante, otros autores dividen la Cordillera Bética considerando únicamente las dos últimas unidades citadas [16,17]. Dado que la ubicación de las canteras de las rocas dolomíticas y de las calizas travertínicas estudiadas en la presente tesis se encuentran en el ámbito geológico de las Zonas Internas y de las Zonas Externas Béticas, a continuación se destacarán los aspectos más importantes de estos dominios:

4.1.1. Zonas Internas Béticas

Las Zonas Internas Béticas forman la parte meridional de la Cordillera Bética y afloran desde Estepona hasta la región de Cartagena. Estas zonas constituyen la región más intensamente deformada del orógeno y están constituidas por tres complejos tectónicos superpuestos (pila antiformal), que de abajo a arriba son:

Nevado-Filábride, Alpujarride y Maláguide. Los dos primeros complejos están fuertemente afectados por un metamorfismo alpino polifásico y plurifásico bastante generalizado, aunque es notablemente menos intenso, e incluso ausente, en el Complejo Maláguide [15]. Este último se asocia habitualmente a la Dorsal Calcárea [16].

Los terrenos del zócalo premesozoico (corteza continental superior formada por rocas de edad Paleozoico y/o Precámbrico) y las sucesiones mesozoicas de cobertura (de edad comprendida entre el Triásico y el Aquitaniense) fueron tectónicamente movilizados en conjunto. La superposición de los tres complejos de las Zonas Internas es de naturaleza cabalgante. Sin embargo, la mayoría de los contactos entre unidades tectónicas revela su carácter extensional y no contractivo, como cabría esperar de un apilamiento convencional de mantos de corrimiento. Los contactos actuales de las unidades tectónicas indican casi siempre movimientos en régimen de falla normal o de despegue extensional. Por tanto, la superposición original de mantos de corrimiento alpinos ha sido profusamente modificada por una tectónica extensional posterior [15], siendo entonces las Zonas Internas Béticas uno de los modelos de referencia para el estudio de los denominados orógenos extendidos [18–20].

La edad de la formación de la pila antiformal cabalgante es anterior al Burdigaliense temprano, momento a partir del cual se inició el depósito del Grupo Viñuela, que es la primera gran unidad sedimentaria que sutura, discordantemente, contactos entre diferentes complejos internos [21].

4.1.2. Zonas Externas Béticas

Las Zonas Externas Béticas forman la parte septentrional de la Cordillera Bética. Afloran extensamente al sur y sureste del Macizo Ibérico y del valle del Guadalquivir, desde el Golfo de Cádiz a la provincia de Alicante [22]. Sus sedimentos constituyen una cobertura, deformada y despegada de un zócalo varisco que es la continuación hacia el sur del Macizo Ibérico. En estas zonas se diferencian dos grandes subdominios tectonoestratigráficos: el Prebético, que forma una orla en torno al Macizo Ibérico, y el Subbético, que bordea por el norte las zonas internas. Ambos están formados por sucesiones de rocas sedimentarias que pueden presentar un grosor de hasta 6 km, teniendo un nivel de despegue principal en las evaporitas del Triásico (facies Keupper) y numerosos niveles de despegues secundarios internos [16].



FIGURA 3.2.

Situación geográfica y contexto geológico regional de las canteras de las distintas variedades petrológicas estudiadas.

(A) Modelo digital de elevaciones de la Península Ibérica, construido a partir de incamientos y datos de Ryan et al. [15].
 (B) Principales unidades geológicas de la Península Ibérica. Modificado de Vera [7]. a. Zona Cantábrica, b. Zona Asturoccidental-Leonesa, c. Zona Centroibérica, d. Zona de Ossa Morena, e. Zona Subportuguesa; f. Cobertera Meso-Cenozoica, g. Basamento de la Zona Axial, h. Zona Cantábrica, i. Zona Asturoccidental-Leonesa; j. Cobertera Meso-Cenozoica, k. Basamento Varisco, l. Cuencas Cenozoicas, m. Cobertera Mesozoica poco o nada deformada; n. Cordillera Bética (s.J), o. Cuencas Cenozoicas.

Canteras	Variedad Petroológica	Situación geográfica		Edad de los materiales	
		Situación geográfica	Situación geológica	Periodo y/o Época	Edad
ME	Marrón Emperador <i>Dolomía brechoide</i>	Jumilla y Yecla Murcia	Cordillera Bética Zonas Externas: <i>Prebético Externo</i>	Cretácico Superior <i>Coniaciense-Santonense</i>	
BS	Beige Serpiente <i>Dolomía brechoide</i>	Bullas y Mula Murcia	Cordillera Bética Zonas Externas: <i>Subbético Interno</i>	Triásico Superior-Jurásico Inferior <i>Rethiense-Sinemuriense</i>	
AT	Amarillo Triana <i>Mármol puro</i>	Cóbdar Almería	Cordillera Bética Zonas Internas: <i>Nevado-Filábride</i>	Devónico-Triásico Superior	
TA	Travertino Amarillo Oro <i>Travertino termógeno</i>	Albox Almería	Cordillera Bética Zonas Internas	Pleistoceno	
TR	Travertino Rojo Alhama <i>Travertino termógeno</i>	Alhama de Almería Almería	Cordillera Bética Zonas Internas: <i>Pemibética</i>	Mioceno-Pleistoceno	
PC	Piedra de Colmenar <i>Biomarritas de caráceas</i> o <i>Wackestone</i>	Colmenar de Oreja Madrid	Cuenca de Madrid Unidad Superior	Mioceno Superior <i>Turolense superior</i>	

En general, las sucesiones estratigráficas del Prebético son de plataforma somera y están poco deformadas. Las sucesiones del Subbético están fuertemente deformadas, pero poco o nada afectadas por el metamorfismo alpino, debido a que la deformación tuvo lugar esencialmente en los niveles superficiales de la corteza.

Desde un punto de vista tectónico, el Prebético, situado más al norte, está formado por materiales parautoctonos o moderadamente alóctonos, mientras que el Subbético está, en conjunto, mucho más deformado y su aloctonía está ampliamente confirmada. Desde el punto de vista estratigráfico y paleogeográfico, las diferencias de facies entre el Prebético y el Subbético son también tan marcadas que la subdivisión de las Zonas Externas Béticas queda ampliamente justificada. En el Prebético, las sucesiones estratigráficas son normalmente someras, a diferencia de las del Subbético (que quiere decir al sur del Betis, o del Guadalquivir), en las que dominan las facies pelágicas a partir del Pliensbachiense tardío (Domeriense), momento en el que se inició la parte principal de *rifting* intracontinental [22], tras la que desaparecieron las grandes plataformas carbonatadas marinas de aguas someras en la que se depositaron los sedimentos previos a este evento.

El Prebético está constituido por rocas del Triásico al Mioceno, plegadas y despegadas de su basamento prealpino, cuyo depósito tuvo lugar en el borde suroriental del antiguo continente de Iberia. Se encuentra subdividido en dos unidades tectónicas equivalentes a otros tantos subdominios paleogeográficos: Prebético Externo y Prebético Interno. En términos tectónicos, el Prebético Externo constituye una zona de escamas fuertemente imbricadas, y desde un punto de vista paleogeográfico, corresponde a la parte más deformada de la cuenca más septentrional y más cercana al continente ibérico, en el cual no hubo depósito durante el Jurásico Tardío y gran parte del Cretácico Temprano, en la que están ausentes los sedimentos marinos del Paleógeno. El Prebético Interno, por su parte, presenta secciones estratigráficas cenozoicas y mesozoicas más completas, con un más completo desarrollo de las rocas sedimentarias del Cretácico, incluidas las del Cretácico Inferior, que ponen de manifiesto un depósito en ambientes más distales. Su estilo estructural es diferente, con grandes pliegues y cabalgamientos subordinados. El límite tectónico meridional de afloramiento del Prebético Interno lo marca el cabalgamiento del Subbético pero, en los sectores más meridionales del Prebético Interno, en diferentes términos estratigráficos se constata un paso progresivo desde facies de plataforma somera típicamente prebéticas, a hemipelágicas de afinidades subbéticas. Esto demuestra, por tanto, la existencia de un paso paleogeográfico gradual desde ámbitos más someros (Prebético) a otros más profundos (Subbético).

El Subbético está constituido por rocas sedimentarias del Triásico al Mioceno Medio y, en menor medida, por rocas volcánicas y subvolcánicas. Este subdominio cabalga ampliamente sobre el Prebético y su estructura interna es mucho más compleja por estar constituido por unidades tectónicas intensamente deformadas y principalmente alóctonas. Dentro del Subbético se han diferenciado unidades estructuralmente organizadas, generalmente cabalgantes entre sí, cuyos límites paleogeográficos pueden coincidir o no con los límites tectónicos (cabalgamientos). También se reconocen amplios sectores constituidos por terrenos predominantemente del Triásico, que han perdido su coherencia interna y han sido transformados en masas caóticas brechificadas, denominadas Complejos Caóticos Subbéticos.

Después de varias modificaciones en la división del Subbético considerando tanto sus características paleogeográficas como estratigráficas y tectónicas, la clasificación del Subbético, en especial en el sector central de la cordillera, quedó

resumida en cuatro conjuntos de unidades tectónicas, de directriz estructural OSO-ENE: (1) El Dominio Intermedio, el más septentrional y el más subsidente. En él se alcanzaron las máximas potencias del Jurásico y Cretácico de toda la cuenca. (2) El Subbético Externo, localizado inmediatamente al sur y sureste del anterior. La subsidencia fue mínima durante el Jurásico Medio y Superior, lo que determinó el desarrollo de facies condensadas. (3) El Subbético Medio, el más meridional y de nuevo el más subsidente. Se caracteriza por un predominio de las facies margosas en el Jurásico y Cretácico, a las que se asocian, en su parte central, intercalaciones de rocas volcánicas submarinas, especialmente abundantes en el Jurásico Medio y Superior. (4) El Subbético Interno - Penibético, ubicado hacia el sur, constituyó durante el Jurásico Medio-Tardío un umbral pelágico poco subsidente (Subbético Interno en los sectores oriental y central de la cordillera), y en el sector occidental tiene entidad propia (Penibético) por sus facies jurásicas peculiares y por las frecuentes lagunas estratigráficas que afectan al Cretácico Inferior.

4.2. Cuenca de Madrid

La Cuenca cenozoica de Madrid forma una parte sustancial de la Cuenca actual del Tajo y constituye junto con las del Duero y Ebro una de las tres grandes cuencas cenozoicas continentales de la Península Ibérica [23]. Se encuentra delimitada al norte y oeste por los relieves del Sistema Central, al este, por la Cordillera Ibérica y Sierra de Altomira y, finalmente, al sur, por los Montes de Toledo. Es una cuenca intracratónica que se desarrolló en forma de amplia depresión (de más de 15000 km²) durante la orogenia alpina a partir de la reactivación de estructuras tardihercínicas. Su relleno es cenozoico asimétrico y está formado por facies terrígenas en sus bordes, especialmente septentrional y oriental, y por facies carbonatadas y evaporíticas hacia el centro y sur de la cuenca. Estos sedimentos descansan sobre un sustrato de materiales cretácicos, apoyados a su vez en el zócalo cristalino, que representa su verdadero soporte [24,25].

Desde un punto de vista estructural, se puede clasificar como una cuenca intraplaca. Su formación guarda relación con las compresiones alpinas que actúan sobre el Macizo Varisco, contribuyendo a la individualización del Sistema Central en el Eoceno-Oligoceno [26]. Posteriormente, en el Oligoceno superior-Mioceno inferior, la cuenca es afectada por un cabalgamiento de dirección norte-sur que dio lugar a la Sierra de Altomira. Este evento tiene como resultado la individualización de dos cuencas: la Cuenca de Madrid, al oeste de la citada sierra, y la Cuenca de Loranca o Depresión Intermedia, de tipo «*piggy-back*», al este [27].

Una vez individualizada la Cuenca de Madrid, su evolución estructural a lo largo del Neógeno viene determinada por el movimiento de las fracturas, verticales e inversas de alto ángulo, salvo en el caso de la Sierra de Altomira, que limitan los bordes. Tal movimiento no es homogéneo en un mismo lapso temporal, ni en los diferentes bordes de la cuenca, ni dentro de un mismo margen [28]. Este hecho incide en la evolución vertical, envergadura y penetración de los sistemas aluviales asociados a estos márgenes [27].

Finalmente, la Cuenca de Madrid aparece limitada por márgenes espacialmente heterogéneos como resultado de su evolución estructural, condicionando la variabilidad composicional de las áreas fuente, que incide en la litología de los terrígenos componentes de sus sistemas aluviales y depósitos lacustres. Dichos márgenes comprenden segmentos del orógeno varisco reciclado en el ciclo alpino (Sistema Central y Montes de Toledo), cadenas alpinas donde aparecen implicadas

formaciones mesozoicas y paleógenas (Cordillera Ibérica en su rama castellana) y mantos ascendidos (lineación de Altomira) [28].

El registro de depósitos cenozoicos (paleógenos y miocenos) de la Cuenca de Madrid, constituyen su relleno fundamental y presenta valores medios de espesores que oscilan entre los 1500 a 2000 metros en las partes central y este de la cuenca, y un espesor máximo próximo a los 3500 metros en la parte noroccidental. Dentro de la sucesión cenozoica, los depósitos neógenos suponen alrededor de un tercio del relleno total, con espesores que oscilan entre los 600 y 1000 metros, en función de la asimetría del relleno [24,25,27].

La base de la sucesión cenozoica es Paleógena y está formada por depósitos evaporíticos en las zonas centrales, y facies terrígenas, carbonatos y evaporitas, en los bordes. La sucesión neógena de la Cuenca de Madrid está constituida por tres unidades tectosedimentarias mayores de edad Mioceno y dos unidades pliocenas, estas últimas colmatando el relleno de la cuenca. Las unidades pueden ser diferenciadas entre sí por la presencia de saltos y rupturas sedimentarias de distinto grado, representadas en varios casos por superficies paleokársticas [23-25,29,30], y, a su vez, por la asociación de facies netamente distintas, particularmente en lo que se refiere a los depósitos lacustres en cada una de ellas [27].

La Unidad Inferior presenta diferentes tipos de sedimentos que se ordenan de acuerdo con un modelo concéntrico de facies, reflejando el carácter endorreico de la sedimentación en la cuenca durante el Mioceno inferior y medio. Los depósitos de esta unidad son característicos de sistemas lacustres con salmueras de naturaleza sulfatada-clorurada sódica [27,31,32], principalmente en la zona centro-oriental de la cuenca, pasando gradualmente a depósitos terrígenos hacia los bordes de la misma [33]. La discontinuidad estratigráfica entre la Unidad Inferior y la Unidad Intermedia queda subrayada por la presencia de una superficie paleokárstica en materiales yesíferos [34].

La Unidad Intermedia presenta una potencia variable entre 50 y 500 metros y su edad abarca desde el Aragoniense medio al Vallesiense [35]. Esta unidad contiene depósitos carbonatados y yesíferos correspondientes a sistemas lacustres salinos más diluidos, presentando una distribución de facies controlada de manera importante por factores climáticos y tectónicos. Dicha unidad culmina con un extenso desarrollo de sistemas lacustres, reflejando un episodio de endulzamiento de los cuerpos de agua lacustres, posiblemente controlado por factores paleoclimáticos [27].

La Unidad Superior es poco potente, presentando un espesor máximo de 50 metros [27,35]. Esta unidad se encuentra separada de la Unidad Intermedia y de los depósitos siliciclásticos y costras carbonatadas que componen la parte inferior del registro sedimentario plioceno de la Cuenca de Madrid, por superficies paleokársticas de edad Mioceno (Aragoniense medio-Vallesiense inferior y Vallesiense superior-Turolense, respectivamente) [36].

En esta unidad se pueden diferenciar dos tramos, uno basal, constituido por un conjunto de facies detríticas depositadas en sistemas fluviales con dirección dominante norte-sur, y un tramo superior, constituido por rocas carbonáticas, específicamente calizas tobáceas, calizas oncoides, micritas fosilíferas y biomicritas, depositadas en un sistema fluviolacustre de agua dulce [27,35]. La génesis de facies carbonatadas en esta unidad aparece estrechamente controlada por la disolución intensa de sustratos calcáreos y/o yesíferos previos con rasgos netos de paleokarstificación [27].

La sedimentación de la Unidad Superior supone un cambio muy significativo, pues la distribución de facies no sigue el modelo concéntrico mostrado por las unidades infrayacentes. El control paleomorfológico sobre el desarrollo de las facies carbonáticas aparece ligado a un contexto exorreico que marca una diferenciación evolutiva clara en relación con las Unidades Inferior e Intermedia [35].

5. ROCAS CARBONÁTICAS MARINAS: DOLOMIAS BRECHOIDES

5.1. Terminología

5.1.1. Fábrica

Dado que el propósito fundamental de la presente tesis se centra en las propiedades físicas de las rocas, la definición de fábricas a mesoescala (mesofábricas) de las dolomías brechoides será de naturaleza estrictamente descriptiva. La importancia de la elección de una clasificación descriptiva radica en que la distribución espacial de los distintos componentes de una brecha carbonática, pudiera condicionar notablemente el comportamiento de las propiedades de transporte y, por ende, todas las propiedades físicas estrechamente relacionadas con éstas. Por otro lado, dado que se prescinde de las implicaciones genéticas, una clasificación puramente descriptiva permitirá que algunos enfoques metodológicos, como también algunas conclusiones, sean aplicables a otros tipos de materiales, puesto que se podría hacer una adaptación muy simple de la terminología utilizada.

Por tanto, la terminología empleada para la definición de mesofábricas en estas rocas se basa en los criterios descriptivos de clasificación de brechas carbonáticas propuestos por Morrow [37]. Esta clasificación reúne tres criterios, que en esencia son dependientes de la disposición espacial de los clastos en la roca (Figura 3.3):

- El primer criterio atiende a la proximidad mutua de los clastos, utilizándose los términos clasto-soportada «*packbreccia*» para describir brechas en las que los clastos están en contacto, y matriz-soportada «*floatbreccia*» para brechas con clastos separados.
- En el segundo criterio, el autor impulsa la utilización de términos que estaban en desuso en la descripción de los tipos de brechas en función de la fábrica: brecha tipo agrietado «*crackle*», mosaico «*mosaic*», y caótica «*rubble*». Estos términos reflejan, a grosso modo, la relación espacial entre clastos a partir de su grado de orientación mutua, sin precisar su grado de rotación. En este sentido, las brechas tipo «*crackle*» son aquellas en las cuales los clastos presentan un desplazamiento relativo mínimo, las tipo mosaico están constituidas por clastos que han sido ampliamente desplazados, pero no completamente y, finalmente, en las brechas tipo caótico los clastos no encajan entre sí.
- El tercer criterio toma en cuenta las características del espacio interclasto de una brecha, el cual puede estar: abierto «*open*», cementado «*cemented*» por minerales cristalinos precipitados químicamente, o «*particulate*» rellenos con granos discretos de tamaño subgranular.

5.1.2. Texturas y fábricas de cristalización

La clasificación de texturas y fábricas de cristalización de las dolomías que se empleará es la propuesta por Friedman [38]. Ésta también es una clasificación descriptiva y los términos son aplicables a texturas y fábricas de cementos precipitados químicamente, y a rocas sedimentarias en las cuales la textura y fábrica original han sido oscurecidas o borradas por recristalización/neomorfismo, tal como en las calizas recristalizadas/neomorfizadas o en las dolomías.

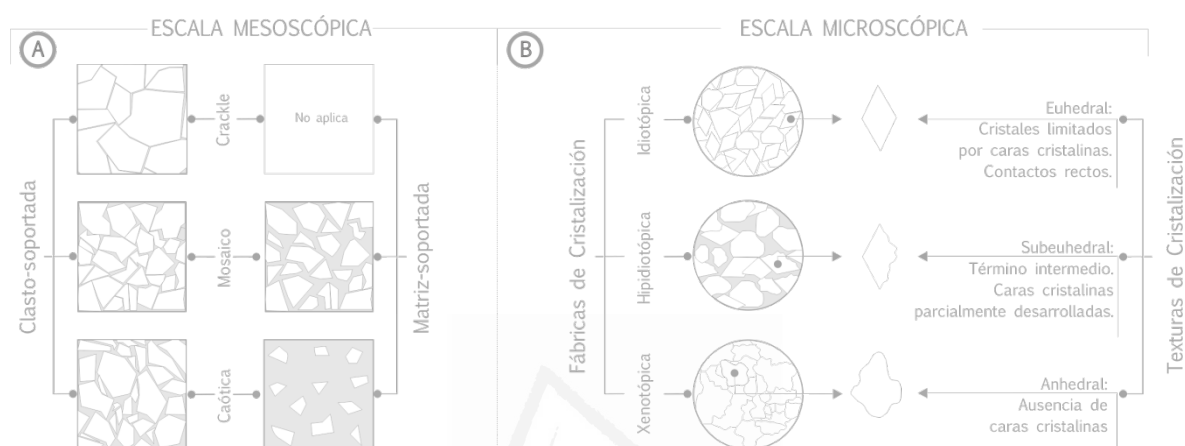


FIGURA 3.3.

Representación idealizada de la clasificación de dolomías brechoides a escala mesoscópica y microscópica. (A) Clasificación descriptiva de mesofábricas, según Morrow [37]. (B) Clasificación de fábricas y texturas de recristalización, basada en la terminología de Friedman [38].

La textura es un criterio de clasificación fundamental de las rocas y su importancia en el área de la petrofísica reside principalmente en su influencia sobre la porosidad, entre otros.

Esta clasificación es ampliamente conocida y está basada en tres criterios, que se describirán brevemente a continuación (Figura 3.3):

El primer criterio se refiere a las texturas de cristalización, que obedece a la forma de un cristal individual, utilizando los términos anhedral y euhedral, para describir cristales con ausencia de límites o presencia de caras cristalinas, respectivamente. También utiliza el término intermedio subeuhedral, para cristales con caras cristalinas parcialmente desarrolladas.

El segundo criterio atiende a las fábricas de cristalización, refiriéndose al tamaño y relación mutua de los cristales con términos como equigranular e inequigranular. Dentro de estos términos las fábricas pueden ser xenotópicas, cuando la mayoría de los cristales son anhedrales; hipidiotópicas, cuando la mayoría de los cristales son subeuhedrales e idiotópicas, para fábricas en las cuales la mayoría de los cristales son euhedrales. En las fábricas inequigranulares, el autor introduce los términos porfirotopico, para describir texturas donde cristales grandes (porfiro) se hospedan en una matriz de grano fino, y poiquilotópico, para describir cristales grandes que incluyen a otros más pequeños de otro mineral.

El tercer criterio comprende el tamaño medio de los cristales, cuyos intervalos y términos asociados se recogen en la Tabla 3.1.

TABLA 3.1.

Intervalo de tamaño medio de cristales según Friedman [38].

Tamaño	Intervalo	Término
micrométrico	0-10 μm	Microcristalina
decimicrométrico	10-100 μm	
centimicrométrico	100-1000 μm	Microcristalina
	100-250 μm	Finamente cristalina
	250-500 μm	Medianamente cristalina
	500-1000 μm	Fuertemente cristalina
milimétrico	1-10 mm	Mesocristalina
centimétrico	10-100 mm	Macrocristalina

5.1.3. Porosidad

Los diferentes tipos de poros reconocibles en las dolomías se describen según la clasificación de Choquette y Pray [39]. Ésta es una clasificación genética, basada en categorías temporales de la porosidad, deducidas de las relaciones texturales de la roca. Es una clasificación ampliamente utilizada en modelos geológicos que integran sistemas sedimentarios con procesos de diagénesis, para determinar la evolución de la porosidad a lo largo del tiempo, gracias a su enfoque en la relación entre la fábrica de la roca y la cronología de la porosidad. Estos tipos de modelos son de particular importancia en la predicción de la distribución de rocas reservorios favorables en el momento de la migración de fluidos. Además de las implicaciones genéticas, la practicidad del uso de esta clasificación se debe a que cada tipo de poro es físicamente identificable de acuerdo a su tamaño, forma y relación con otros elementos de la fábrica [40].

El término básico de esta clasificación es la *selectividad de fábrica*, estando definida la fábrica en este caso por los componentes sedimentarios (ooides y bioclastos, por ejemplo) y por los constituyentes diagenéticos formados posteriormente (cementos calcíticos y dolomíticos, sulfatos, mosaicos de recristalización y de reemplazo de otros componentes) [40]. Los factores determinantes de la *selectividad de fábrica* son la configuración del poro y su posición relativa en relación con el resto de los elementos de la fábrica. En este orden de ideas, la porosidad es dividida en dos grandes grupos:

La *porosidad selectiva de fábrica*, en la que se establece una relación de dependencia entre los elementos de la textura primaria y la porosidad; y la *porosidad no selectiva de fábrica*, cuya distribución y forma no están condicionadas por la textura sedimentaria, sino por los subsiguientes procesos diagenéticos, tectónicos o por flujo de agua a través de los planos de discontinuidades [41].

Estos autores también proponen un tercer grupo en el que los poros pueden ser selectivos de fábrica o no selectivos de fábrica.

Choquette y Pray [39] identificaron 15 tipos de poros básicos. Sin embargo, en la Figura 3.4 se recogen únicamente los principales tipos de poros que pueden estar presentes en las dolomías: (1) la porosidad *intercristalina*, selectiva de fábrica, que se da entre los cristales; y las porosidades no selectivas de fábrica, específicamente; (2) de tipo *fractura*, definida por el espacio poroso generalmente originado por el colapso estructural de las rocas debido a procesos tectónicos; (3) de tipo *canal*; (4) de tipo *vug*; y (5) de tipo *cavidad*, formadas por procesos de disolución.

Por otro lado, para describir la conectividad de los poros se emplea la clasificación propuesta por Lucia [42–44]. Ésta es una clasificación híbrida, que además de considerar el concepto de fábrica de la roca en el sentido de Choquette y Pray [39], hace énfasis en los aspectos petrofísicos. Este autor concibió esta clasificación en un esfuerzo, entre otros aspectos, por visualizar tridimensionalmente los parámetros petrofísicos cuantitativos sobre modelos geológicos, así como por la necesidad de desarrollar modelos a escala de producción de hidrocarburos, en el contexto de la industria petrolera.

En consecuencia, esta clasificación contempla dos grupos principales, considerando, por una parte, el espacio poroso entre granos o cristales, *porosidad interpartícula*, y, por otra parte, al resto del espacio poroso, *porosidad de tipo «vug»*. Sobre la base de este último, se establece una subdivisión del sistema poroso:

- (1) Los «*vugs*» aislados o «*separate vugs*», definidos como aquel espacio poroso que se encuentra, o bien sea, dentro de las partículas, o aquel que es significativamente más grande que el tamaño medio de las partículas (generalmente $> 2X$), y que a su vez se interconectan, únicamente, a través de la red del sistema poroso interpartícula.
- (2) Los «*vugs*» conectados o «*touching vugs*», definidos como el espacio poroso significativamente más grande que el tamaño medio de las partículas, pero que a diferencia de los anteriores, estos forman un sistema poroso interconectado de extensión considerable, llegando a alcanzar niveles megaescalares.

En la Figura 3.4 la porosidad interpartícula es equiparable a la porosidad selectiva de fábrica de Choquette y Pray [39], mientras que los «*vugs*» conectados son asimilables a la porosidad no selectiva de fábrica, y a la selectiva y no selectiva de fábrica, para el caso específico de la porosidad tipo brecha [40].

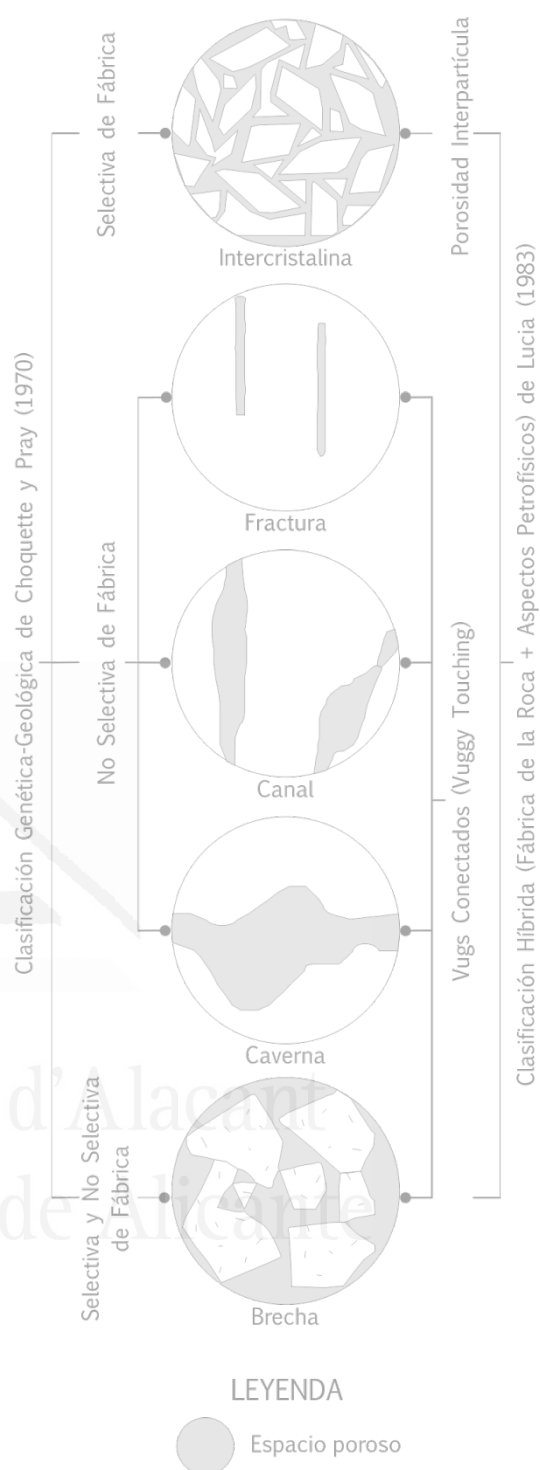


FIGURA 3.4. Diagrama esquemático comparativo de las clasificaciones del espacio poroso de rocas carbonáticas, haciendo énfasis en las principales tipologías encontradas en las dolomías brechoides estudiadas, teniendo en cuenta los tipos de poros según Choquette y Pray [39], y su conectividad según Lucia [42–44]. Modificado y simplificado de Lucia [43].

5.1.4. Superficies de discontinuidad

5.1.4.1. Fracturas y fisuras

El término *fractura* es aplicado en geología normalmente a roturas asociadas a procesos mecánicos y con evidencias de desplazamiento, mientras que el término *fisura* es empleado en materiales rocosos que tras ser sometidos a un esfuerzo, se separan sin movimiento relativo de sus bloques.

En la presente investigación utilizaremos los términos *fractura* y *fisura* en el sentido de Montoto [45], quien restringe la utilización de ambos términos a la escala de trabajo. En petrofísica resulta extremadamente importante hacer mención a la escala en la que se trabaja, puesto que una misma propiedad medida en escalas diferentes, puede derivar en resultados completamente distintos.

Este autor hace una diferenciación entre dos sistemas o escalas diferentes en el mismo escenario geológico, denominados: (1) *macizo rocoso*, en el cual las superficies de discontinuidad con abertura asociada reciben el nombre de *fracturas*, teniendo medidas métricas y kilométricas; y (2) *roca intacta* o matriz de la roca, en el cual las aberturas asociadas reciben el nombre de *fisuras*. En este caso, las dimensiones se encuentran en el orden de las micras hasta los decímetros.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, dado que todos los estudios de las propiedades petrofísicas se han realizado a micro- y mesoescala, en este trabajo se hará referencia a la porosidad tipo fractura como *fisuras*. Cuando sea el caso, llevará un prefijo que describe su distribución espacial con respecto a los elementos constituyentes de la roca: *intra*, dentro o en el interior del elemento; *inter*, entre dos o más elementos del mismo tipo; *trans*, a través de dos o más elementos del mismo tipo.

5.1.4.2. Estilolitos

El criterio descriptivo para la clasificación de los estilolitos tampoco es una excepción. En este sentido, se utilizará la terminología de Shadmon [46] basada en consideraciones puramente geométricas, en contraste con las clasificaciones genéticas tan controvertidas que desde hace más de un siglo se encuentran en debate.

La clasificación según la geometría de los estilolitos se realizó a partir de observaciones de diversos horizontes estratigráficos de rocas carbonáticas a lo largo de muchos años. Estas observaciones permitieron diferenciar seis tipos de estilolitos, utilizando una terminología básica recogida en la Figura 3.5. Esta terminología fue concebida a modo de complemento para los propósitos descriptivos requeridos en la norma UNE-EN 12407: Métodos de ensayo para piedra natural. Estudio petrográfico [47].

5.1.4.3. Venas y vénulas

Estos términos se emplearán para describir fisuras cementadas y se diferenciarán según su apertura, denominándose venas a las fisuras cementadas de apertura preexistente igual o mayor que 1 mm, y *vénulas* a aquellas de apertura preexistente igual o menor que 1 mm.

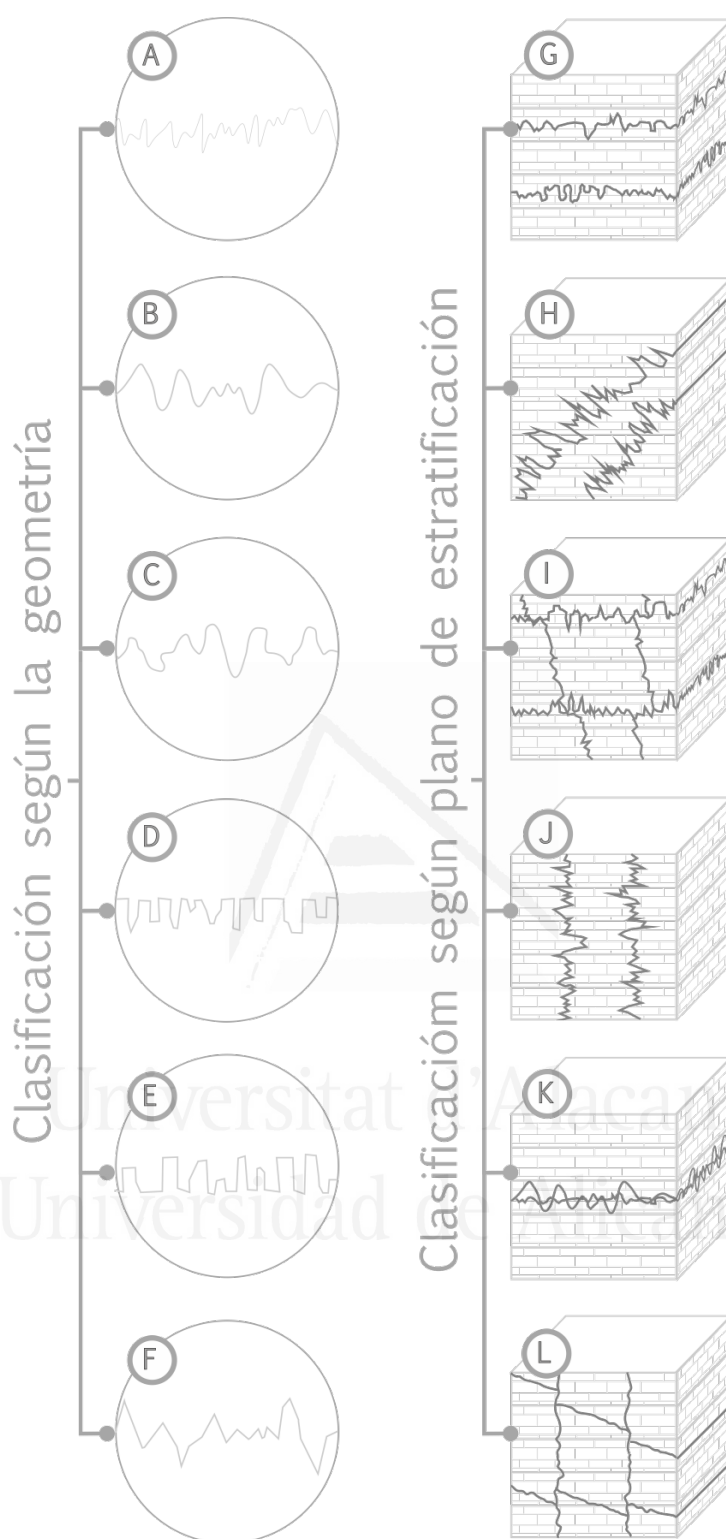


FIGURA 3.5.

Clasificación de los estilolitos basada en su carácter geométrico (A-F) y en la distribución espacial en relación con el plano de estratificación (G-L). (A) Tipo sismograma. (B) Tipo vetas simples. (C) Tipo juntas. (D) Tipo rectangular «Up-peak». (E) Tipo rectangular «Down-peak». (F) En forma de pico «Sharp-peak». (G) Horizontal. (H) Inclinado. (I) Horizontal-inclinado. (J) Vertical. (K) Interconectados de amplitudes menores y mayores. Vertical-inclinado. Modificado de Shadmon [46] .

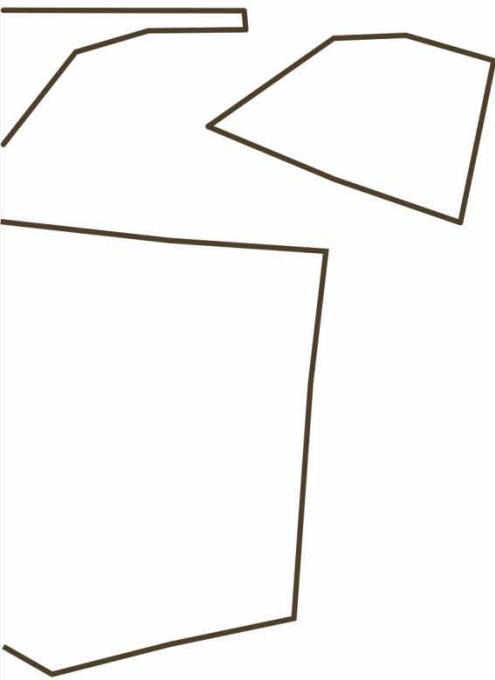


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ROCAS CARBONATICAS MARINAS

DOLOMIAS BRECHOIDES





ME

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Marrón Emperador



5.2. Marrón Emperador (ME)

5.2.1. Situación geográfica y marco geológico local

Las extracciones del mármol comercializado como Marrón Emperador se concentran principalmente a lo largo de las Sierras de la Magdalena y de la Sierra de Cingla, en el municipio de Yecla, y en la Sierra de la Fuente y del Alto Doncel, en el municipio de Jumilla, en la provincia de Murcia. Estas sierras, bajo el punto de vista geológico, se localizan en la parte más septentrional de la zona oriental de la Cordillera Bética, específicamente en el Prebético Externo de las Zonas Externas Béticas [48–50] (Figura 3.6).

Los cuerpos litológicos explotados forman parte de un conjunto dolomítico del Cretácico Superior que aparece en una alineación morfoestructural de dirección NNE-SSO constituida por la Sierra del Príncipe y del Cuchillo, situadas en los límites de las provincias de Albacete, Murcia y Alicante, constituyendo el afloramiento de la Sierra del Molar, al Sur de Jumilla, el punto más meridional de estos afloramientos. Esta alineación, constituida por una potente serie carbonatada, está ligada a un accidente tectónico conocido como la falla Jumilla-Caudete, cuya actividad dio lugar a las diversas tectofacies de ME. Las estructuras anticlinales y sinclinales que afectan a esta serie, están atravesadas por alineaciones diapíricas transversales (NO-SE) al plegamiento. Los movimientos diapíricos llevan consigo el desarrollo de fisuras y fallas con una componente de desgarre que rompe las estructuras de plegamiento, hechos que influyen en las características estructurales del ME. La serie carbonática se apoya a muro sobre arenas silíceas y/o margas arenosas, de colores abigarrados, que corresponden a las denominadas Facies Utrillas del Sistema Ibérico, de edad Albiense Superior [51].

Muñoz-Cervera [48,49], a partir del estudio petrológico y geoquímico detallado del ME, definió una serie de grupos texturales, que abarca desde brechas clasto-soportadas tipo fisurado y tipo mosaico, hasta brechas matriz-soportadas tipo caótico. El modelo propuesto para la formación de estos materiales engloba procesos de fracturación hidráulica, brechificación, dolomitización y cementación rápida esparítica en un régimen tectónico activo.

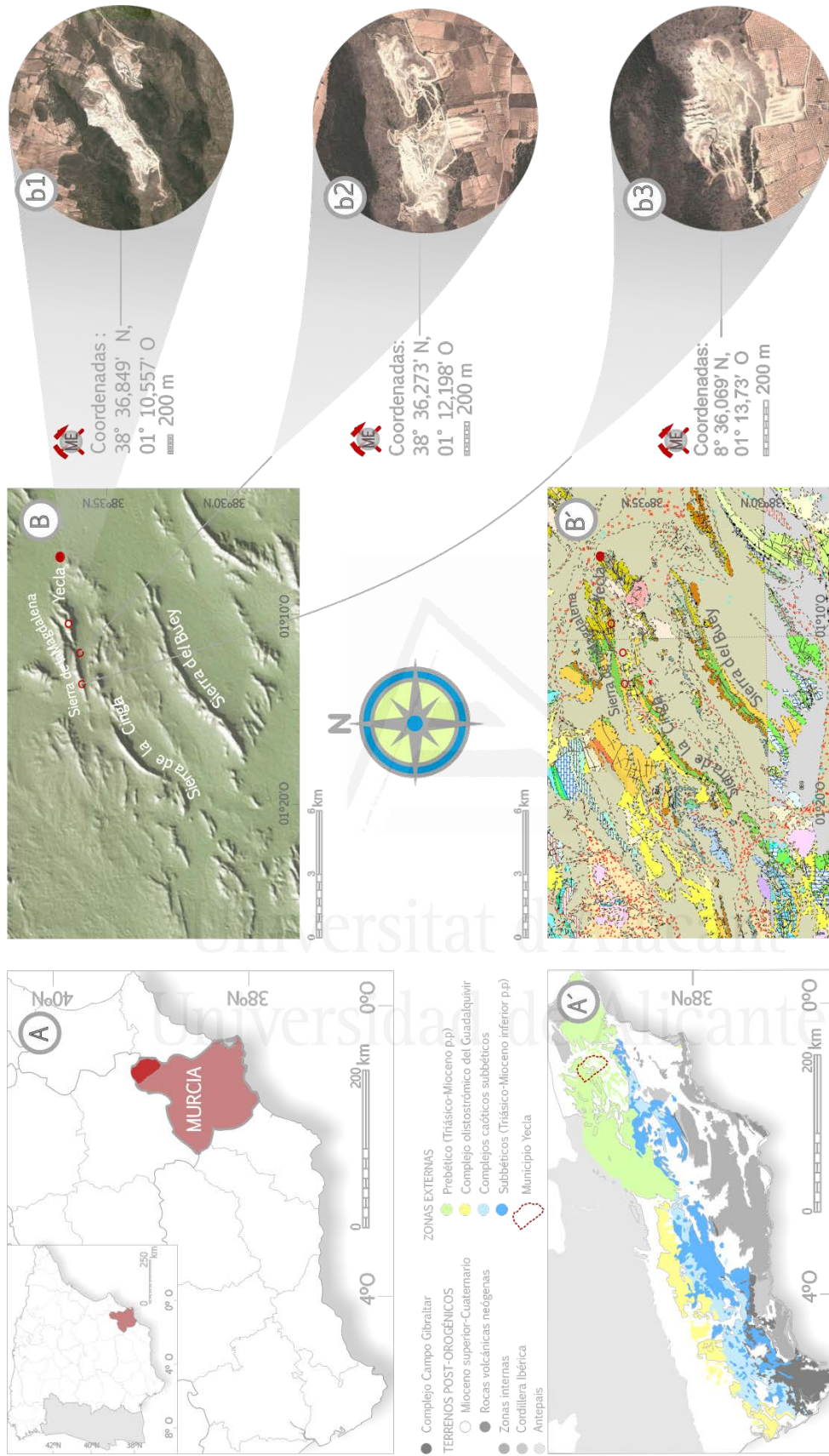


FIGURA 3.6. Situación geográfica regional de las canteras de la variedad petrológica comercializada como Marrón Emperador (ME). (A) Ubicación de las canteras del ME dentro del contexto geológico regional de la Cordillera Bética, Zonas Externas Béticas (Modificado de Vera [15]). (B) Modelo digital de elevaciones, mostrando la situación geográfica local de las canteras, construido a partir de lineamientos y datos de Ryan et al. [52]. (b1-b3) Imágenes satelitales de las zonas de extracción (Tomado del Google Maps, 2013). (B) Mapa geológico del área cubierto en (B) (Tomado del IGME: Mapas dinámicos del MAGNA 50 (2^{da} Serie). Hoja 844: Ontur [53] y Hoja 845: Yecla [54]).

5.2.2. Caracterización petrográfica

5.2.2.1. Composición mineralógica

En general, el ME está constituido por un ≥ 70 % de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ≥ 25 % de calcita ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) e indicios de calcita magnesiana ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)$) (Figura 3.7).

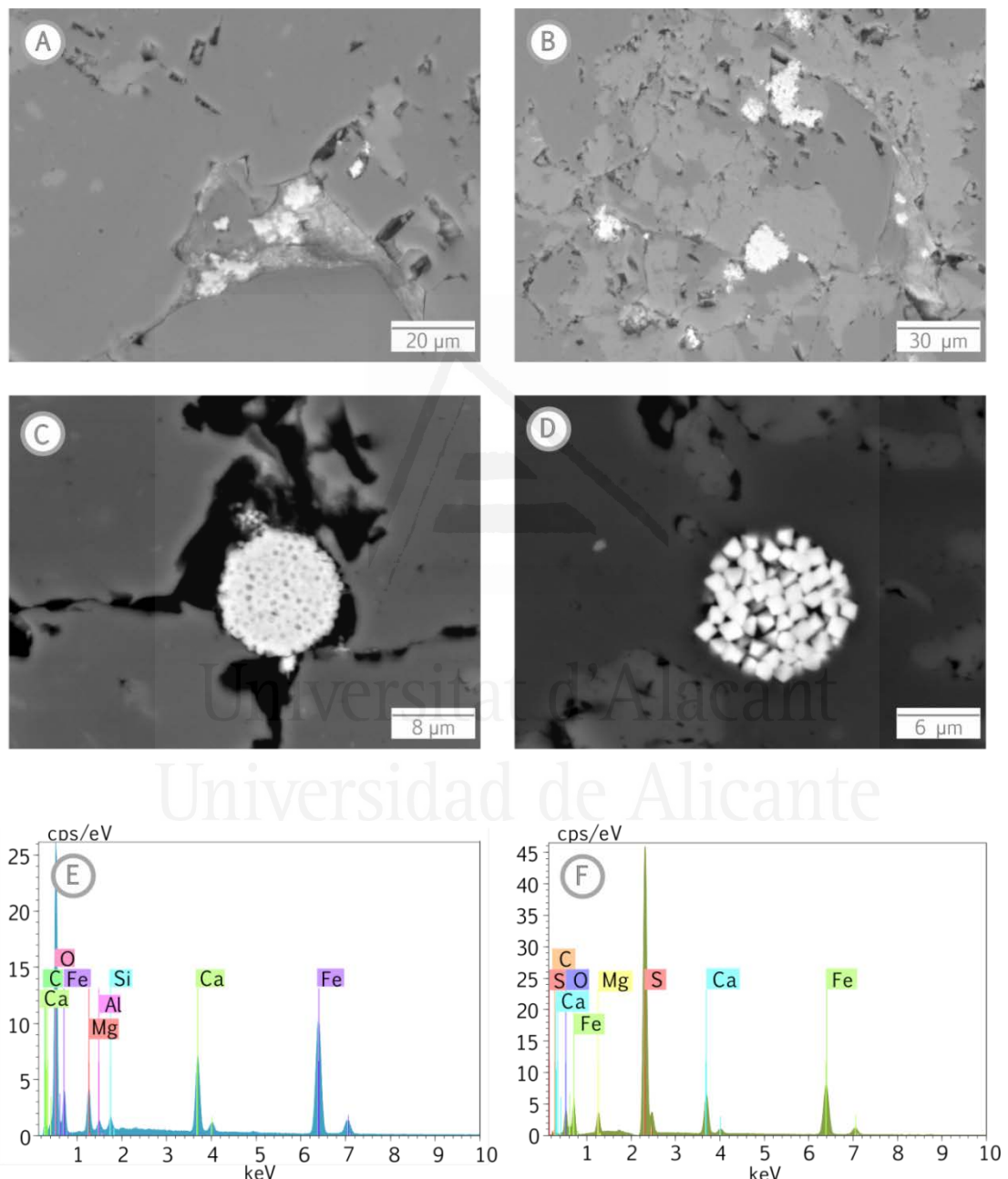


FIGURA 3.7.

Componentes accesorios del Marrón Emperador que se encuentran rellenando sistemas porosos intercrystalinos de (A) un clasto dolomítico y (B) de zonas de avance de la calcitización (dedolomitización) no selectiva de fábrica. (C) Agregado esférico constituido por cristales de óxidos e hidróxidos de hierro, cuyas caras cristalinas aparecen poco o nada desarrolladas. (D) Grupo de cristales euhédricos de pirita con forma cristalina bipiramidal. (E, F) EDX de C y D, respectivamente. (A-D) SEM-bse.

Entre los componentes accesorios destacan los óxidos e hidróxidos de hierro que se encuentran cementando la porosidad intercrystalina de las fases cementantes carbonáticas y, en ocasiones, en la porosidad intercrystalina de los clastos (Figura 3.7. A, B). Con menos frecuencia, se observan agregados esféricos de óxidos e hidróxidos de hierro (Figura 3.7. C), como también agregados de pequeños cristales euhédricos de sulfuros, pudiéndose tratar de pirita (Figura 3.7. D).

5.2.2.2. Descripción petrográfica

Generalidades

El ME es una dolomía brechoide de estructura heterogénea, formada por tres elementos petrológicos muy bien diferenciados según sus características cromáticas, texturales y mineralógicas. El conjunto de la roca está constituido principalmente por clastos de dolomía de color marrón oscuro, delimitados por superficies de discontinuidad que pueden hallarse rellenas, bien sea por un cemento de composición calcítica de color blanco, o por un cemento mayoritariamente dolomítico de color marrón claro, aunque también es frecuente encontrar zonas de mezcla de estas dos fases minerales cementantes. La brechificación del ME está definida por estas venas y vénulas que le confieren a la roca un aspecto entramado (Figura 3.8).

Mesofábricas

La relación porcentual semicuantitativa y la distribución espacial de los elementos texturales varían notablemente según la muestra estudiada. Tales rasgos se explican mejor a partir de la definición de mesofábricas en la Figura 3.8.

En términos generales, el ME presenta mesofábricas clasto-soportadas, siendo predominantes los subtipos «*crackle*» y mosaico, con cantidades relativas de concentraciones de clastos en contacto entre el 80 % y 90 % (Figura 3.8. A-D). Las mesofábricas clasto-soportadas de subtipo caótico son las más inusuales y en algunas macroprobetas se han podido observar como parte de cambios graduales de facies que van desde el subtipo «*crackle*» hasta el caótico (Figura 3.8. E, F). También se reconocen mesofábricas matriz-soportada subtipo caótico y mosaico, con concentraciones de clastos alrededor del 35 % y 60 % (Figura 3.8. I, J).

Elementos texturales

El cemento dolomítico en el ME se encuentra típicamente relleno de vénulas (Figura 3.8. A), delimitando el perímetro de los clastos (Figura 3.8. I) o como una pasta de aspecto amorfo –fase de unión que incluye la matriz y el cemento– con alta porosidad en las facies matriz-soportadas (Figura 3.8. J).

Las vénulas dolomíticas, generalmente filiformes (Figura 3.9. A), son de textura predominantemente hipidiotópica, fuertemente cristalina, con cristales euhedrales y abundancia de cristales subeuhedrales que rondan las 500-600 μm .

También son frecuentes las vénulas finamente cristalinas (cristales de 180-250 μm) (Figura 3.9. B).

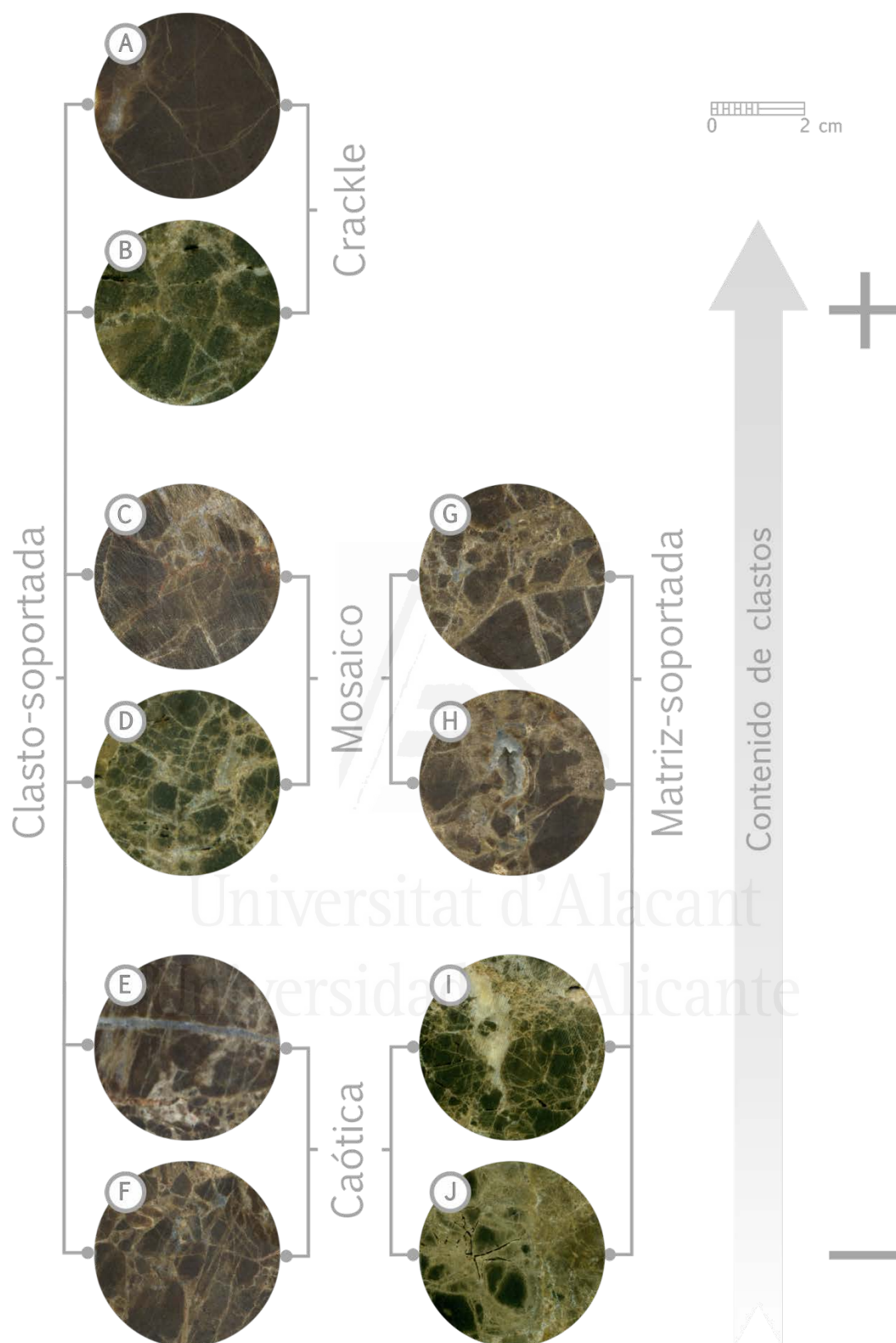


FIGURA 3.8.

Mesofábricas observadas en la variedad petrológica comercializada como Marrón Emperador (ME), de acuerdo con la terminología de Morrow [37].

(I-J) IE-sh.

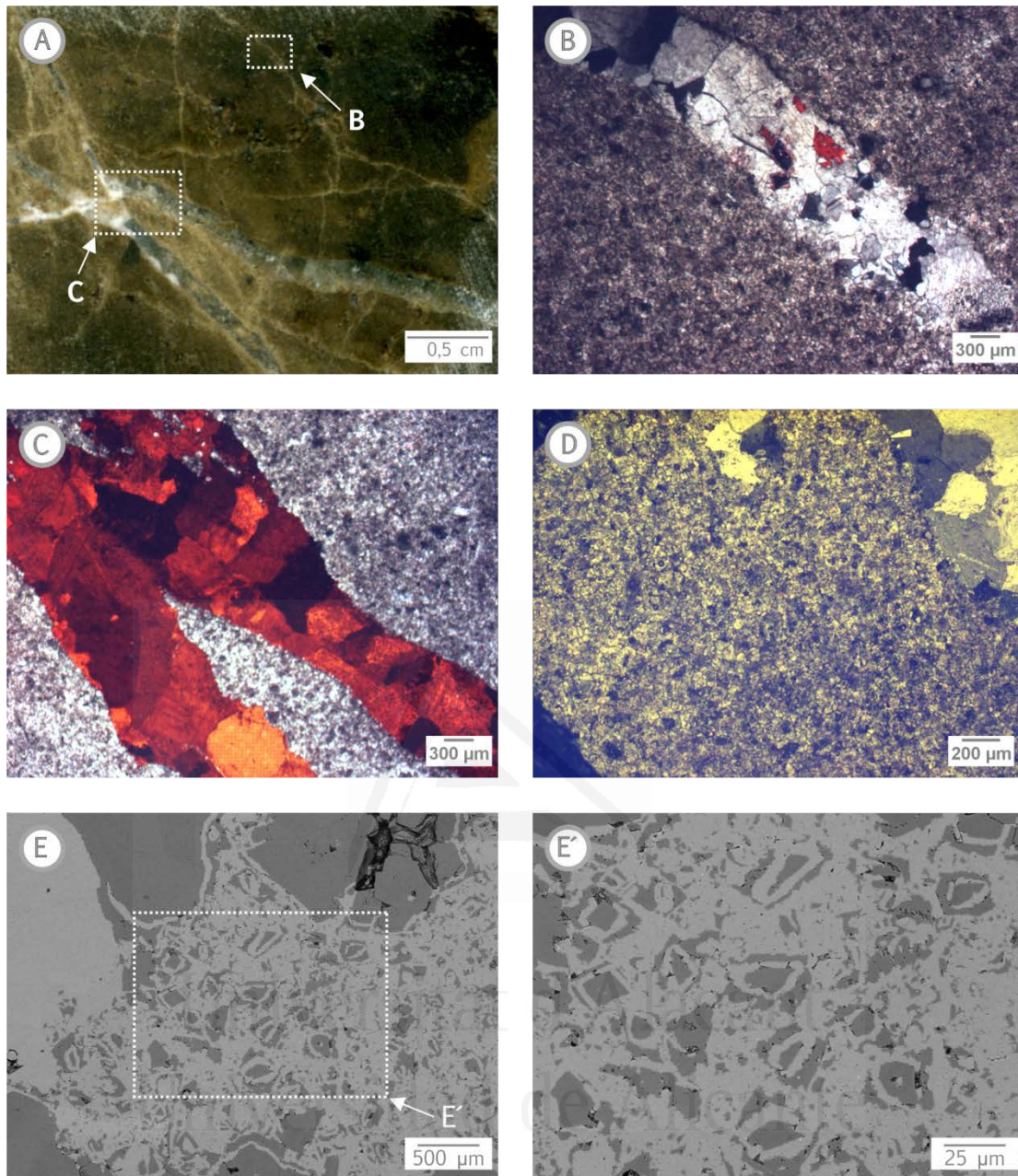


FIGURA 3.9.

Rasgos petrográficos del Marrón Emperador. (A) Vénulas dolomíticas filiformes (cemento marrón claro) y venas calcíticas (cementos blancos e incoloros). (B) Vénula dolomítica fuertemente cristalina de textura hipidiotópica. (C) Vena de calcita limpia (teñidas con rojo de Alizarina) mediana- a fuertemente cristalina, con fábrica de cristalización hipidiotópica. (D) Clasto dolomítico donde los cristales presentan núcleos oscuros. (E) Cemento dolomítico con evidencias de al menos tres procesos de reemplazo: (1) Un proceso de dedolomitización selectiva de fábrica, o lo que es lo mismo, de fábrica retentiva (reemplazo mimético), reconocible por los zonados de crecimiento calcitizados alrededor de núcleos dolomíticos de sección rómbica y sub-rómbica. (2) Un proceso de reemplazo posterior, evidenciado por las bandas de crecimiento, en este caso, dolomitizadas. (3) Un último proceso de dedolomitización, no selectivo de fábrica o de fábrica destructiva (reemplazo no mimético), que se extiende sobre el cemento dolomítico precursor, sin que apenas quede evidencia de su textura original. (E') Ampliación de (E).

(A) IE-sp; (B-D) MOP-nc; (E, F) FESEM.

La pasta está constituida por dos familias de cristales anhedrales, encontrándose zonas que contienen cristales de tamaño decimicrométrico y otras centimicrométrico. El tamaño medio es de $91.26 \pm 50.02 \mu\text{m}$.

Por tanto, la textura de la pasta de tipo inequigranular xenotópica varía de microcristalina a finamente cristalina.

De manera puntual, se reconocen mosaicos hipidiotópicos con abundancia de cristales subheudrales, cuya distribución de tamaño es homogénea. La porosidad intercristalina es alta, como también lo es la presencia de estilolitos interconectados tipo juntas y rectangulares.

El cemento calcítico, por su parte, es característico del relleno de venas de las mesofábricas clasto-soportadas tipo mosaico y de las vénulas inter- e intraclastos del subtipo «*crackle*». En las mesofábricas matriz-soportadas este cemento se aprecia como una masa cristalina de aspecto amorfo. Puntualmente, se aprecian cristales euhédricos (idiomorfos) de calcita, cubriendo únicamente las paredes de pequeñas cavidades en algunas de estas dolomías, dando lugar al desarrollo de microgeodas (Figura 3.8. H). El color es blanco, pero con frecuencia se observan fases calcíticas incoloras, principalmente en microgeodas y venas (Figuras 3.8. E, H, I; 3.9. A).

Generalmente, los cristales de calcita constituyentes de las venas y masas saltan a la vista (macrocristalinas), pero también en algunas venas son frecuentes intervalos de tamaño medio de cristales entre las $500 \mu\text{m}$ y los 2 mm (fuertemente cristalina a mesocristalina). Las fábricas de cristalización predominantes son la equigranular hipidiotópica (Figura 3.9. C), con abundancia de cristales euhedrales, y los mosaicos idiotópicos. Entre las masas esparíticas suelen encontrarse mosaicos xenotópicos microcristalinos y finamente cristalinos, con tamaño medio de cristales igual a $78.98 \pm 56.66 \mu\text{m}$. Los estilolitos de morfología rectangular que se extienden sobre los macrocristales aparecen desdibujados y aislados, en contraste con lo observado en el cemento dolomítico.

Algunas venas y masas calcíticas presentan de manera puntual cristales euhedrales de dolomita y pequeños fragmentos del huésped dolomítico. Por otro lado, se observan zonas de mezcla calcítica-dolomítica de color rosa, que se hallan usualmente en las brechas matriz-soportadas, pudiéndose apreciar como una fase individual con pequeños clastos de la dolomía huésped, mal seleccionados y de tamaño centimicrométrico a milimétrico, o como mosaicos limpios sobre las fases minerales puras de masas con apariencia informe (Figura 3.8. I).

Los clastos de dolomías son heterométricos variando desde los 2 mm hasta los 53 mm , correspondiendo al tamaño mínimo y máximo que se han medido en el presente estudio, respectivamente. Los clastos son angulosos y/o subangulosos, siendo recta la morfología de sus límites, cuando están delimitados por superficies de discontinuidad (fisuras, venas, vénulas) (Figura 3.8. A, B), e irregular, desdibujada y/o amorfa, cuando han sido afectados por procesos de disolución (Figura 3.8. D, I, J).

En general, los clastos de la brecha dolomítica presentan homogeneidad textural, habiéndose reconocido una fábrica de cristalización inequigranular hipidiotópica. La dolomita es microcristalina, con cristales principalmente subeuhedrales que tienen un intervalo de tamaño comprendido entre las 35 y $55 \mu\text{m}$. También son comunes las poblaciones de cristales inferiores a las $5 \mu\text{m}$ (clastos dolomíticos) en los que se dificulta el reconocimiento de la morfología límite de los cristales.

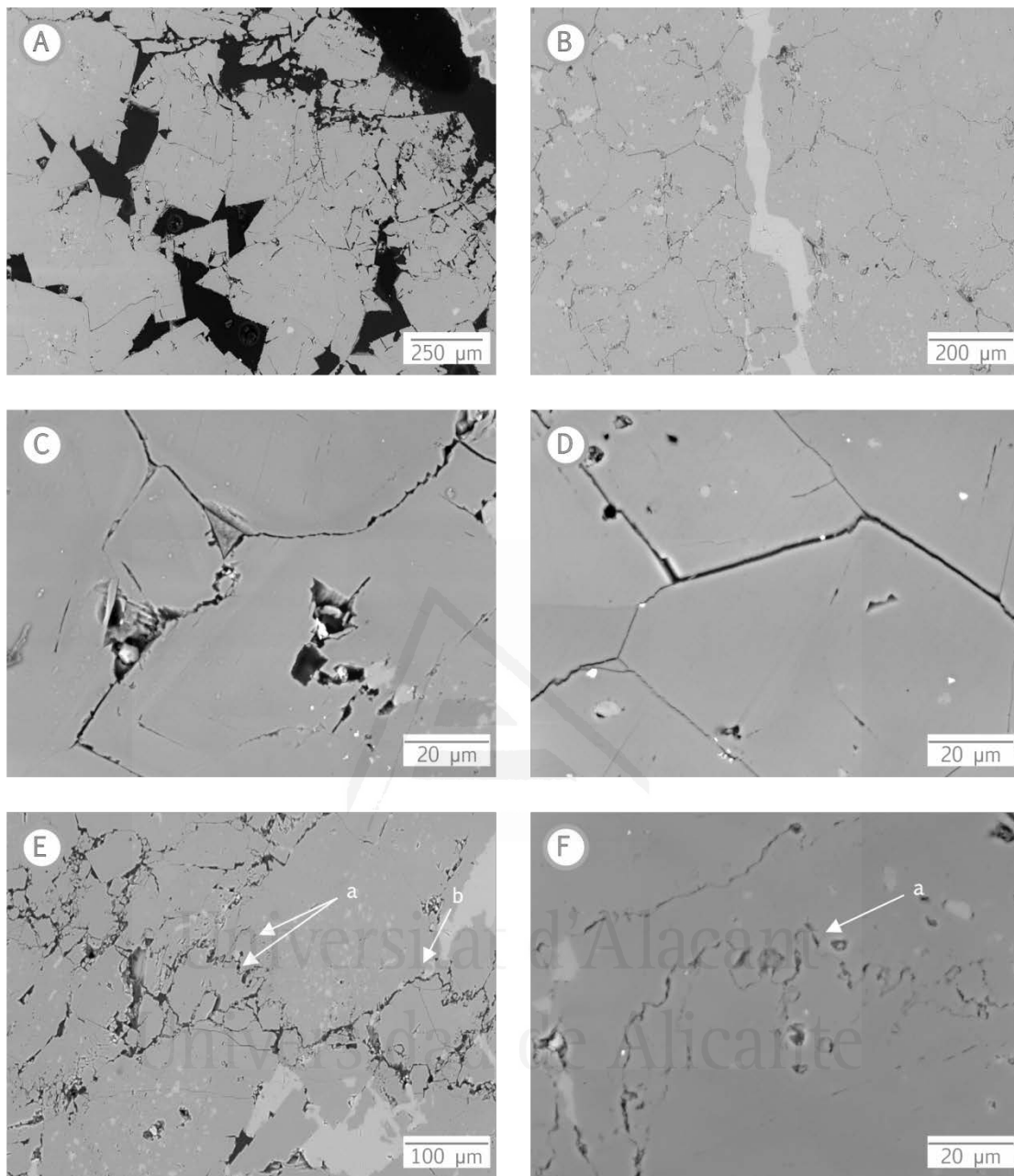


FIGURA 3.10.

Tipos de porosidad del Marrón Emperador. (A) Porosidad intercrystalina. (B-D) Mosaico hipidiotópico con red de fisuración a favor del contacto intercrystalino. (E-F) Estilolitos (a) tipo juntas y (b) tipo rectangulares. (G) Familia de fisuras parcialmente cementadas con orientación preferencial. (H) Detalle de fisura abierta sobre vénula interclasto denotando distintos eventos de fracturación. Los clastos presentan texturas notablemente diferenciadas entre sí.

(A-F) SEM-bse.

En medio de estos cristales pequeños, eventualmente se hallan cristales porfíricos de 300 μm, aproximadamente. Muchos cristales poseen núcleos oscuros, debido a la presencia de impurezas (Figura 3.9. D).

Las texturas de dedolomitización son de diferente tipología, encontrándose las no selectivas de fábrica principalmente en los clastos dolomíticos (Figura 3.7. A, B) y reconociéndose los ejemplos más espectaculares de las texturas selectivas de fábrica en fases cementantes dolomíticas (Figura 3.9. E, E').

Por lo general, los clastos dolomíticos muestran signos de una calcitización incipiente, siendo menos frecuentes las calcitizaciones parciales; mientras que en los cementos dolomíticos son regularmente parciales, pudiendo llegar a ser casi total, borrando completamente las texturas preexistentes (Figura 3.9. E).

Porosidad

Los tipos de porosidad reconocidos en esta dolomía brechoide, aparte de la intercrystalina, son las fisuras y los estilolitos, siendo estos últimos el tipo poroso menos frecuente (Figura 3.10). El ME exhibe una alta densidad de fisura a mesoescala, definida por fisuras de tipo inter-, trans- e intraclastos. A escala microscópica, la red de fisuras también está asociada a los clastos. Sin embargo, es frecuente encontrar mosaicos cristalinos con límites definidos por microfisuras (fisuras intercrystalinas) de apertura constante e inferior a $1\ \mu\text{m}$ (Figura 3.10. B-D).

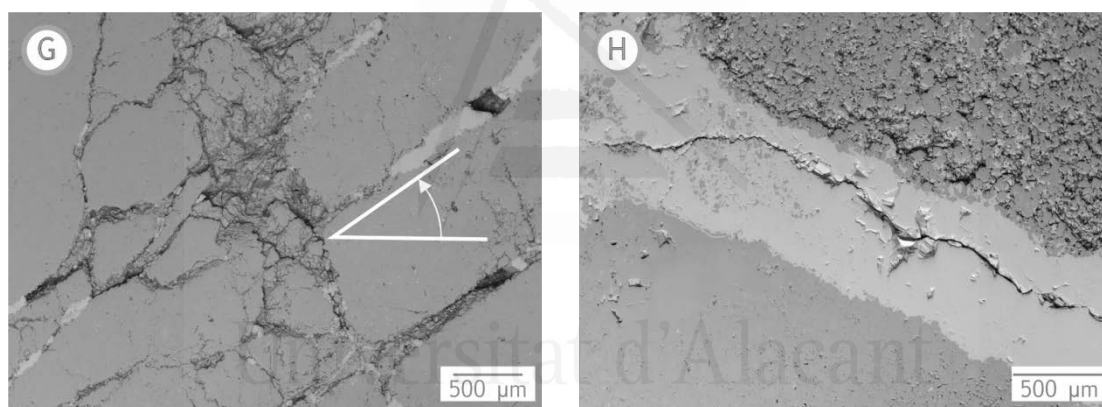
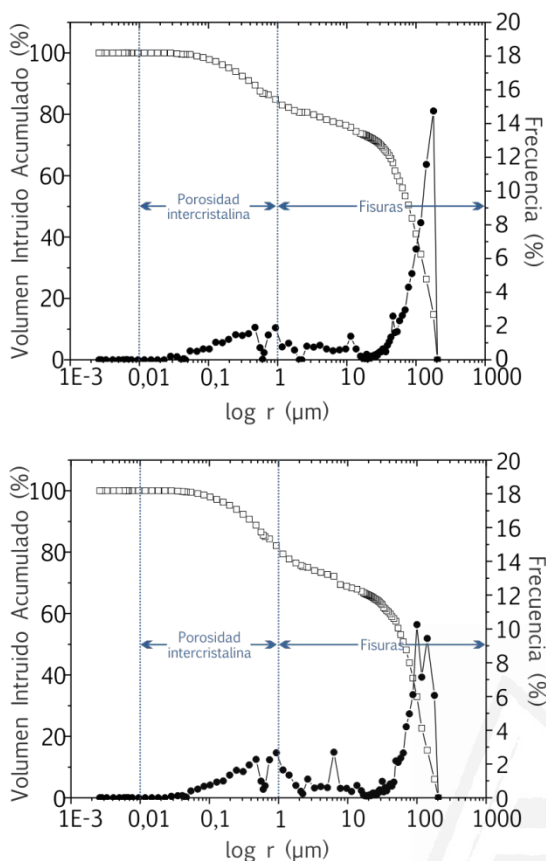


FIGURA 3.10. (Continuación)

(G) Familia de fisuras parcialmente cementadas con orientación preferencial. (H) Detalle de fisura abierta sobre vénula interclasto denotando distintos eventos de fracturación. Los clastos de ambos lados de las fisuras presentan texturas notablemente diferenciadas entre sí. (G, H) SEM-bse.

Las fisuras pueden estar parcial o completamente abiertas, con aperturas variables del orden centimicrométrico ($0.1\ \text{mm}$ a $1\ \text{mm}$), pudiendo llegar a alcanzar tamaños centimétricos ($\geq 10\ \text{mm}$). Frecuentemente, las fisuras aparecen afectadas por una intensa disolución. No poseen orientación preferencial definida, aunque a microescala, y de manera puntual, pueden observarse algunas fisuras paralelas entre sí (Figura 3.10. G). En ocasiones, es posible diferenciar varios eventos de fisuración, que se reflejan por la ocupación de fisuras de apertura estrecha y de paredes limpias, sobre venas y vénulas de calcita preexistentes (Figura 3.10. H).

Los aspectos texturales de la porosidad en términos cuantitativos de la muestra total, se recogen en la (Figura 3.11 y en la Tabla 3.2).



De todas las dolomías estudiadas, el ME es la que posee los valores más altos de radio medio de poro y dependiendo de la muestra analizada, su porosidad conectada y total varían considerablemente.

Las curvas de distribución de tamaños de poros muestran dos familias. Una representa los poros correspondientes al cuerpo del cemento o pasta que soporta los clastos y/o rellena las superficies de discontinuidad, y la otra representa las fisuras inter- e intraclastos.

Por tanto, en un sentido práctico es posible llegar a la conclusión de que la contribución del porcentaje de la porosidad del cemento es mucho menor que la del porcentaje de espacios vacíos debido a las fisuras.

De este modo, los poros menores que 1 μm comprenden un 17 % de la porosidad efectiva o abierta total, mientras que los poros mayores que 1 μm comprenden el 83 % restante.

FIGURA 3.11.

Curvas de distribución de tamaños de poros del Marrón Emperador (ME) obtenidas mediante MIP, mostrando dos familias de poros: porosidad intercrystalina, correspondiente a la matriz y/o cemento (0.01-1 μm) y fisuras interconectadas que atraviesan el conjunto rocoso (1-200 μm).

TABLA 3.2.

Resultados del radio medio, r , de la distribución de tamaños de poros, DTP, de la porosidad conectada, ϕ_c , y porosidad total, ϕ_T , de muestras totales del Marrón Emperador.

Muestra	r (μm)	DTP		ϕ_c (%)	ϕ_T (%)
		< 1 μm (%)	> 1 μm (%)		
ME I	74.14	16.98	83.02	2.16	5.54
ME II	62.36	20.56	79.44	5.14	9.68
Promedio	68.25	18.77	81.23	3.65	7.61
Desv. Est.	8.33	2.53	2.53	2.11	2.92



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



BS

Universitat d'Alacant
Beige Serpiente
Universidad de Alicante



5.3. Beige Serpiente (BS)

5.3.1. Situación geográfica y marco geológico local

Las zonas de extracción del BS se ubican geográficamente en las proximidades de las poblaciones de Bullas y de Mula, al noroeste del municipio homónimo de esta última, en la provincia de Murcia. Específicamente, las canteras se localizan en la vertiente meridional del relieve conocido como Lomo de Herrero, el cual se halla en alineación morfológica suroeste-noreste con el relieve Cejo Cortado, dividiendo la Cuenca de Mula. Estas modestas elevaciones se alinean a su vez, al suroeste, con las Sierras de Pedro Ponce (conocida también con el nombre de Cambrón) y de Espuña, y al noreste, con las Sierras de Ricote y de Cajal. En términos geológicos, se encuentran en el dominio Subbético Interno de las Zonas Externas Béticas (Figura 3.12).

Resulta destacable la complejidad estructural del Subbético Interno de la Sierra del Ricote, puesto que se dispone en apretados pliegues, generalmente bastante simétricos y biselados en su base por el plano del manto de corrimiento en el que se encuentra la unidad. En la zona central destaca una estrecha zona de fallas inversas de planos poco tendidos hacia el norte, que pudiera tratarse de un retazo del Subbético Externo arrastrado por la falla inversa por encima de la superficie del corrimiento del Subbético Interno.

Los cuerpos litológicos (litosomas) de BS se sitúan en el litotecto de las dolomías del Dogger, incluido en el ciclo II o III de dicho dominio [22], aunque diversos autores señalan que estos materiales son de edad Lías Inferior [55–57]. Teniendo en cuenta las consideraciones estratigráficas de Jerez et al. [56], estos materiales son de edad Rethiense-Sinemuriense, encontrándose en la denominada Serie Sur de la Sierra del Ricote. Las dolomías del Rethiense, finamente estratificadas y en alternancia con yesos blancos, constituyen una sucesión con un espesor del orden de 75 a 100 m. La siguiente formación, de edad Hettangiense-Sinemuriense, está compuesta por una serie de dolomías masivas en continuación con la anterior, cuyo espesor de conjunto oscila entre los 100 y los 150 m. Los materiales suprayacentes, de edad Pliensbachiense, están constituidos por calizas en bancos gruesos que siguen la serie, pero que aparecen con espesores mucho menores a los referidos para las dolomías (25-40 m). Estas calizas culminan con un tramo de calizas con sílex y calizas arenosas.

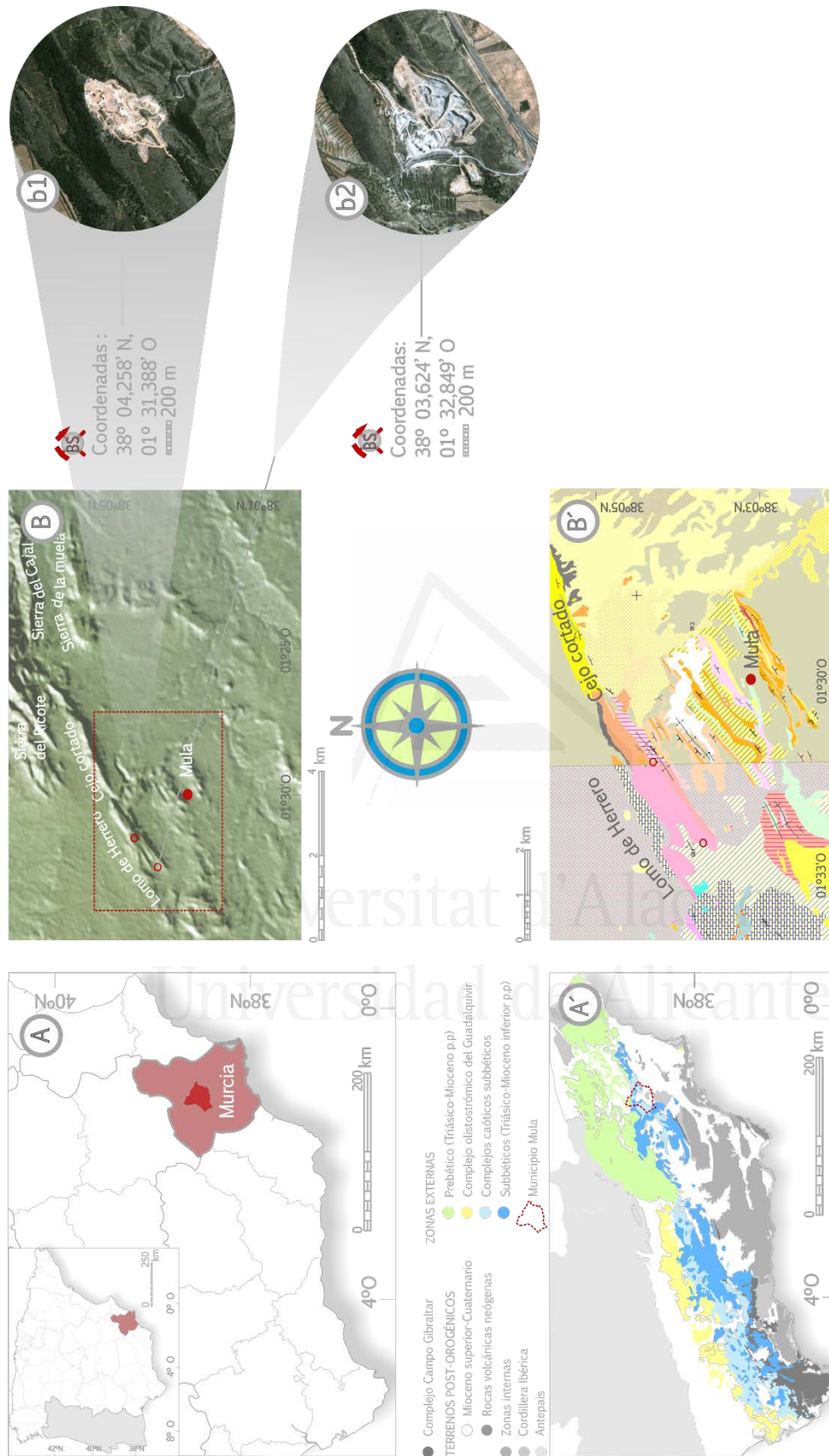


FIGURA 3.12.

(A) Situación geográfica regional de las canteras de la variedad petrológica comercializada como Beige Serpiente (BS). (B) Ubicación de las canteras del BS dentro del contexto geológico regional de la Cordillera Bética, Zonas Externas Béticas (Modificado de Vera [15]). (B) Modelo digital de elevaciones, mostrando la situación geográfica local de las canteras, construido a partir de lineamientos y datos de Ryan et al. [52]. (b1, b2) Imágenes satelitales de las zonas de extracción (Tomado del Google Maps, 2013). (B) Detalle del mapa geológico del área de interés destacado en (B) (Tomado del IGME: Mapas dinámicos del MAGNA 50 (2da Serie). Hoja 911: Cehugin [55] y Hoja 912: Mula [56]).

5.3.2. Caracterización petrográfica

5.3.2.1. Composición mineralógica

La composición mineralógica de la variedad BS es predominantemente dolomítica (≥ 95 %), con bajo contenido de calcita (≥ 1 %), a muy bajo contenido de calcita magnesiana.

5.3.2.2. Descripción petrográfica

Generalidades

Al igual que el ME, la variedad petrológica comercializada como roca ornamental bajo la denominación Beige Serpiente, es una dolomía brechoide y de estructura heterogénea. En contraste con el ME, esta variedad petrológica está constituida fundamentalmente por clastos de dolomías de diferente naturaleza, distinguiéndose tres tipos a escala mesoscópica, de acuerdo con sus características cromáticas: blanco, gris medio y gris oscuro. Los clastos se hallan embebidos en una matriz calcítica-dolomítica de tonalidad rosa, en la que también se observan clastos dolomíticos a escala microscópica. Las superficies de discontinuidad son escasas en comparación con el ME y la brechificación del BS se define por las fases de relleno de la matriz y por las escasas vénulas aisladas que atraviesan clastos.

Mesofábricas

Aun cuando ha sido posible reconocer todas las facies brechoides en las distintas muestras estudiadas para los propósitos de esta tesis (Figura 3.13), los subtipos mosaico y caóticas de las brechas matriz-soportadas son los más frecuentes. La abundancia de la matriz varía notablemente según el subtipo de mesofábrica observado (~ 30 % y ~ 10 %, respectivamente). En contraste con el ME, la concentración de clastos es notablemente más alta en estas facies del BS, rondando entre el 70 % y el 90 %. La alta concentración de clastos en las facies matriz-soportadas es debida a la inmadurez textural del BS, que se refleja en el carácter heterométrico de los clastos (tamaño promedio mínimo: 1 mm; tamaño promedio máximo: 50 mm), como también en su distribución. En este sentido, las familias de clastos pequeños se acomodan entre los espacios dejados por los clastos más grandes, siendo los primeros considerablemente abundantes (Figura 3.13. G-J). Por otra parte, también se reconocen facies de rellenos kársticos, que a escala mesoscópica alcanzan espesores de hasta 3 cm (Figura 3.13. K, L).

Elementos texturales

Los clastos son angulosos y subangulosos, aunque eventualmente pueden encontrarse facies en las que algunos también son redondeados, confiriéndole a la muestra un aspecto de conglomerado brechiforme. Los clastos de tonalidades grises son los de mayor tamaño y más frecuentes, mientras que los blancos son más pequeños y escasos (Figura 3.14).

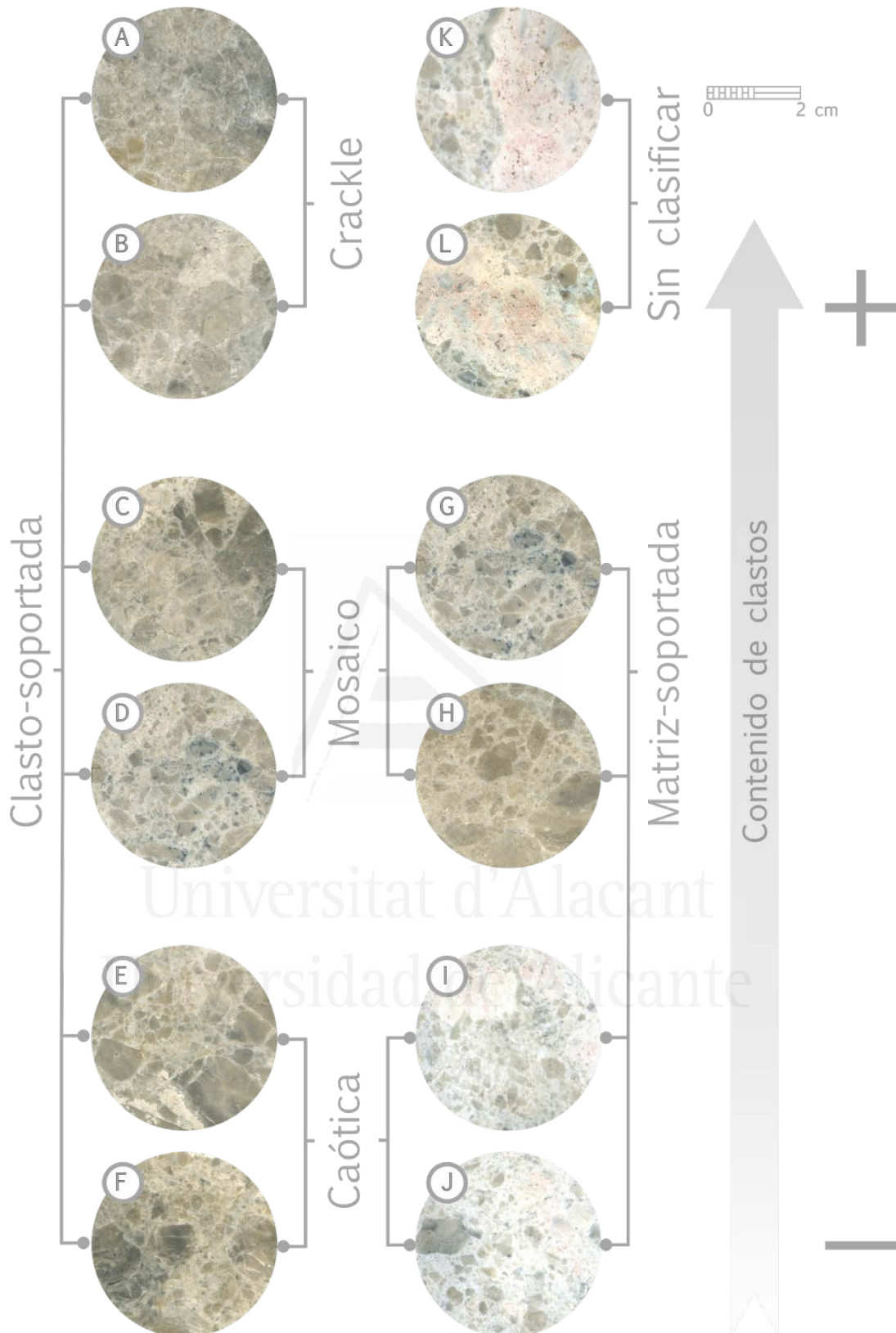


FIGURA 3.13.

(A-J) Mesofábricas observadas en la variedad petrológica comercializada como Beige Serpiente (BS), de acuerdo con la terminología de Morrow [37]. (K-L) Fases de relleno kárstico que abarcan gran parte de la muestra, impidiendo su visualización contextual, y, como consecuencia, su clasificación dentro de las mesofábricas establecidas.
 (A-L) IE-sh.

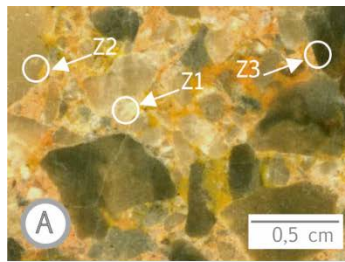
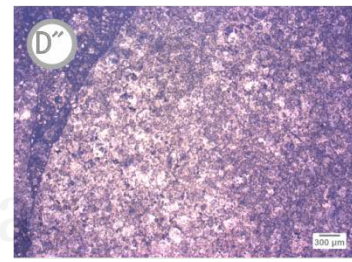
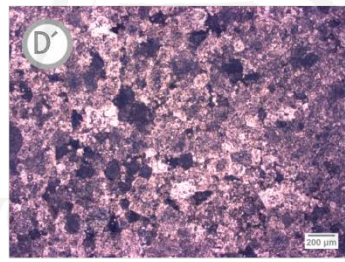
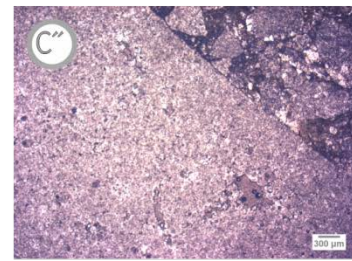
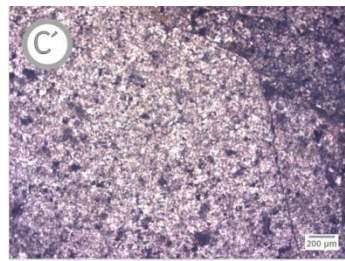
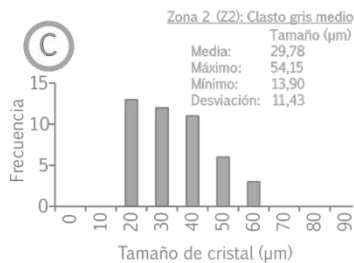
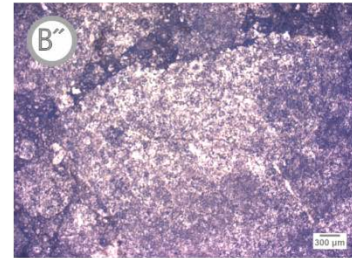
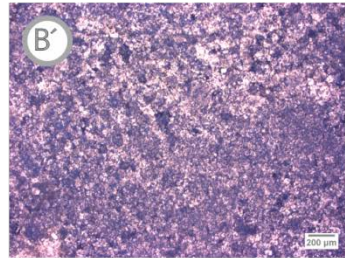
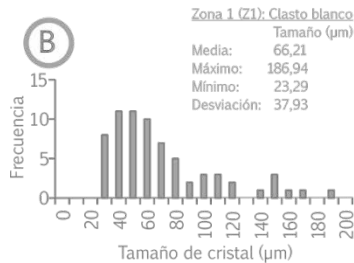


FIGURA 3.14-I.
Características texturales destacables de los clastos y de la matriz del Beige Serpiente.

(A) Clastos del Beige Serpiente y su carácter policromático y heterométrico. En la imagen se presenta la localización de las zonas en las que se realizó el estudio bajo MOP, para la determinación de las características texturales de los distintos tipos de clastos atendiendo a su color: Blanco (Z1: Zona 1), gris medio (Z2: Zona 2) y gris oscuro (Z3: Zona 3).



(B-D) Distribución de los tamaños medios de cristales. (B'-D') Diferenciación de texturas y fábricas de cristalización: (B') textura microcristalina. Tamaño decimicrométrico; (C') textura microcristalina. Tamaño decimicrométrico; (D') textura finamente cristalina. Tamaño centimicrométrico. (B''-D'') Detalle de la morfología de los contornos de clastos blancos, gris medio y gris oscuro; respectivamente: (B'') contorno mixto: ligeramente aserrado (izquierda superior) y con microfragmentos y secciones rómbicas delimitando el clasto (derecha superior); (C'') contorno recto muy bien definido; (D'') contorno cuya línea es ligeramente ondulada.

(A) IE-sp; (B'-D') MOP-nc; (B''-D'') MOP-np.

Los primeros están afectados por fisuras aisladas, mayoritariamente de tipo intraclastos (Figura 3.13. C-G), que se encuentran cementadas por el mismo material constituyente de la matriz y/o por calcita (Figura 3.15. A, B). Generalmente, la morfología de los bordes es recta. Sin embargo, en la Figura 3.13. D, E, F; se observan texturas de dedolomitización parcial sobre algunos clastos, en los que la calcitización reemplaza casi por completo la textoestructura original de los mismos.

En términos generales, cristales subeuhedrales y anhedrales de dolomita constituyen la fábrica de cristalización inequigranular hipidiotópica de los clastos del BS, si bien es posible observar mosaicos xenotópicos, en los que los cristales anhedrales presentan una morfología límite interpenetrada. El 90 % de los cristales

son de tamaño decimicrométrico ($61.11 \pm 29.33 \mu\text{m}$, en promedio), mientras que el 10 % restante alcanza el orden centimicrométrico (tamaño máximo: $145.53 \mu\text{m}$), de modo que la textura es fundamentalmente microcristalina.

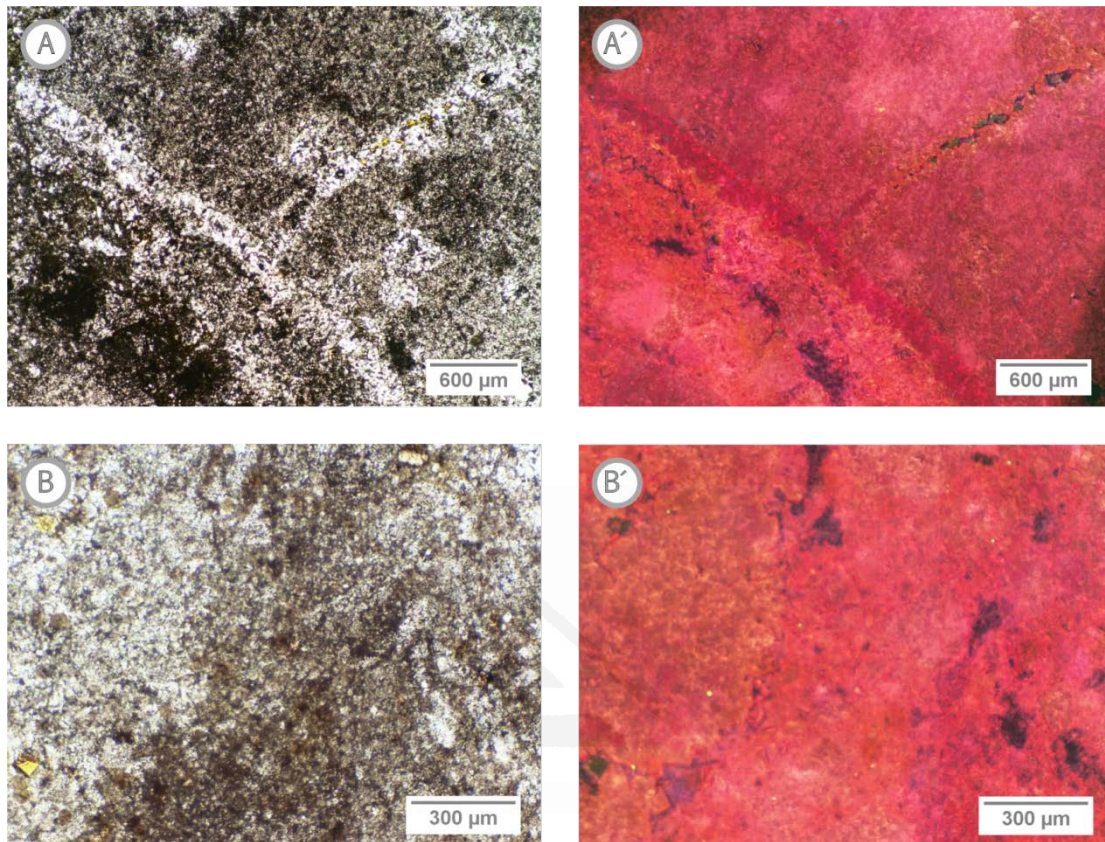


FIGURA 3.14-II.

Características texturales destacables de los clastos y de la matriz del Beige Serpiente.

(A, A') Clasto dolomítico y presencia de fisuras conectadas cementadas por calcita. (B, B') Matriz y clasto en continuidad óptica.

(A, B) MOP- np ; (A', B') CL.

Al realizar un análisis más detallado de los clastos bajo el MOP, atendiendo a la tipología según su diferenciación cromática a nivel mesoscópico, se observa que por debajo de estas diferencias subyacen otras tantas, pero todavía más fundamentales.

En la Figura 3.14-I se muestra claramente que texturalmente el BS clásico es una brecha en la que los clastos son diferenciables entre sí en dos aspectos importantes:

- Primero, en la distribución de tamaños de cristal. El clasto gris oscuro posee una textura finamente cristalina con una distribución de tamaños bastante variable (polimodal). Los clastos blanco y gris medio, pese a tener en común el tipo de textura (microcristalina) y una distribución asimétrica sesgada hacia la derecha, con una cola que se extiende hacia los tamaños mayores, registran promedios y rangos de variabilidad marcadamente contrastantes.
- Segundo, en la morfología del contorno de los clastos, pudiéndose distinguir de la matriz, pero con sus características particulares, según el clasto

estudiado. Aunque en algunos casos, tal como se ha comentado en apartados anteriores, pueden reconocerse clastos con contacto difuso-gradacional con la matriz, imperceptible bajo MOP, pero evidenciables bajo catodoluminiscencia (Figura 3.14-II).

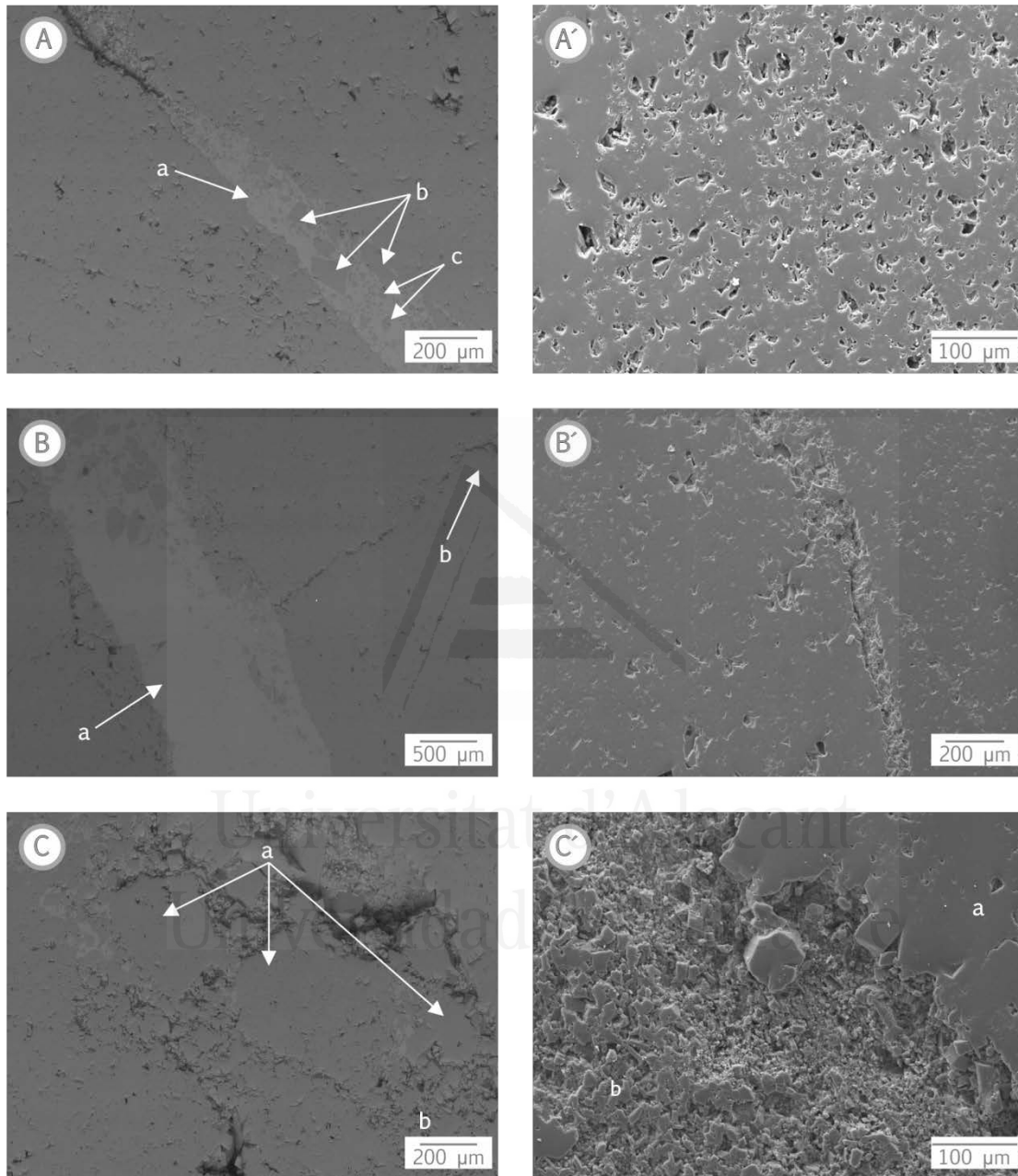


FIGURA 3.15.

Tipos de porosidad del Beige Serpiente. (A-A') Porosidad aislada de tipo intercrystalina en clastos dolomíticos. (a) Vénula tapizada por calcita. (b) Microclastos angulosos y subangulosos de dolomía (c) y cristales de sección rómbica y subrómbica de dolomita (d). (B-B') Superficies de discontinuidad en clasto de la brecha dolomítica, que separan zonas con distintos grados de porosidad. (a) Vénula cementada principalmente por calcita. (b) Estilolito de morfología rectangular. (C-C') Contraste de la porosidad en los distintos elementos texturales. (a) Clastos heterométricos de dolomía. (b) Matriz calcítica-dolomita. (A-C) SEM-bse; (A'-C') SEM-se, Au.

La matriz entre los clastos es de color uniforme a escala mesoscópica, salvo en el caso de las facies matriz-soportada subtipo caóticas y en las de relleno kárstico, en las que además del aspecto poroso, destaca el carácter moteado de las distintas tonalidades rosa (Figura 3.13).

En la Figura 3.15. C, D; se puede observar que la matriz está compuesta por calcita, cristales heterométricos de sección rómbica a subrómbica de dolomita (tamaño mínimo: 6.22 μm ; tamaño máximo: 86.82 μm) y clastos dolomíticos angulosos a subangulosos de tamaño centimicrométrico ($\sim 160 \mu\text{m}$ en promedio).

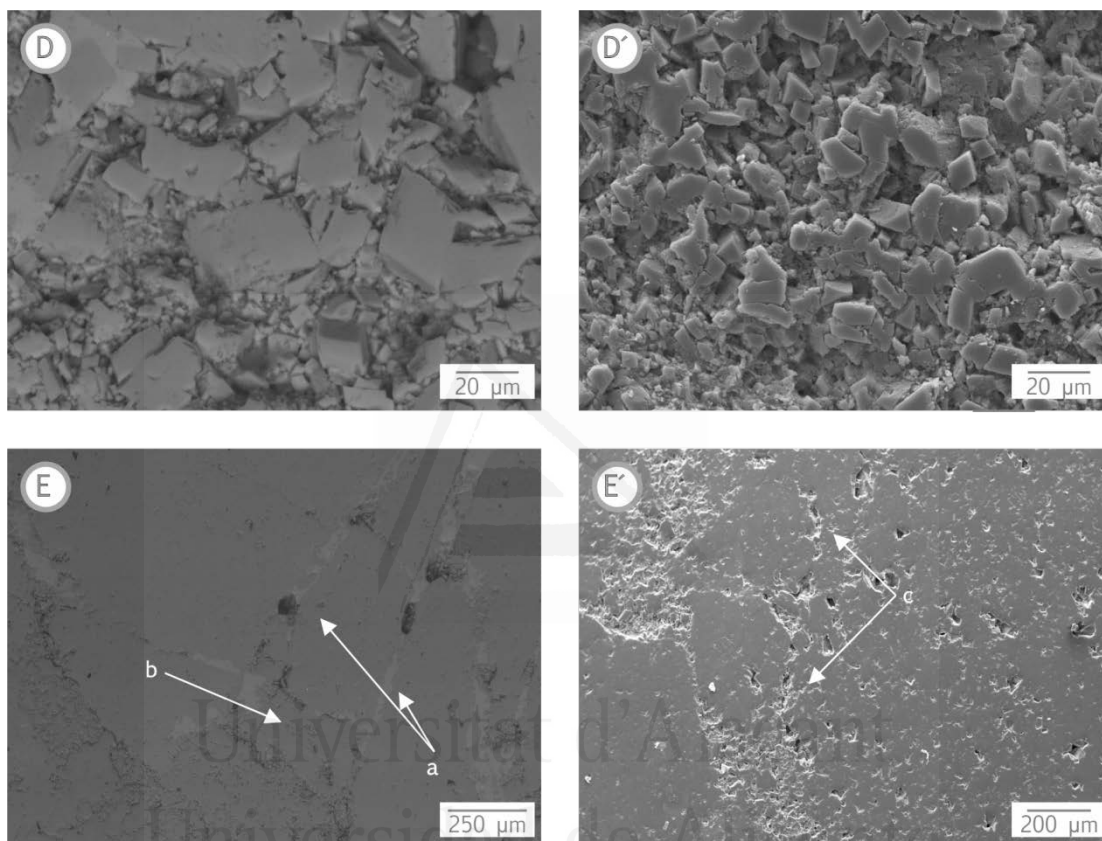


FIGURA 3.15. (Continuación)

Tipos de porosidad del Beige Serpiente. (D-D') Matriz con indicios de procesos de disolución de calcita. (E-E') Tipología de fisuras. (a) Fisuras inter- y (b) transclastos parcialmente cementadas por calcita. (c) Fisuras abiertas de tipo interclasto conectadas muy localmente, pero aisladas globalmente.

(D, E) SEM-bse; (D', E') SEM-se, Au.

En términos generales, la textura de la matriz es microcristalina con mosaicos inequigranulares hipidiotópicos, estando la media de la población de cristales alrededor de $31.46 \pm 17.52 \mu\text{m}$. Los clastos que flotan en la matriz poseen las mismas características texturales del conjunto de la roca, aunque destaca la alta frecuencia de mosaicos xenotópicos.

De manera muy puntual, en la matriz se reconocen texturas porfirotópicas, en las que los porfirotopos o topos de sección rómbica y subrómbica de dolomita (centimicrométricos: 250-500 μm), se hallan rodeados de cristales anhedrales de calcita, cuyos tamaños medios están en el orden micro-, decimicrométrico.

Porosidad

La porosidad intercrystalina es el tipo predominante en el BS. Representa la mayor parte de la porosidad abierta y se reconoce principalmente en la matriz. Este tipo de porosidad es escasa en los clastos y aparece generalmente como poros aislados, es decir, porosidad cerrada (Figura 3.15. A, B). Entre la porosidad selectiva de fábrica, además de las fisuras, también se observan estilolitos de morfología rectangular que atraviesan clastos (Figura 3.15. B). La conexión de estos tipos de poros es bastante baja.

Al igual que en el caso del ME, las curvas de distribución de tamaños de poros del BS muestran dos familias de poros. Una representa la porosidad intercrystalina de la matriz y la otra está constituida por las fisuras que afectan principalmente a los clastos (Tabla 3.3 y Figura 3.16).

TABLA 3.3.

Resultados del radio medio, r , de la distribución de tamaños de poros, DTP, de la porosidad conectada, ϕ_c , y porosidad total, ϕ_T , de muestras totales del Beige Serpiente.

Muestra	r (μm)	DTP		ϕ_c (%)	ϕ_T (%)
		< 1 μm (%)	> 1 μm (%)		
BS I	0.25	67.78	32.22	4.12	4.79
BS II	0.20	76.45	23.55	5.53	6.63
Promedio	0.22	72.11	27.89	4.83	5.71
Desv. Est.	0.04	6.13	6.13	1.00	1.30

En la Tabla 3.3 y en la Figura 3.16 se observa que los valores porcentuales más altos de radio medio de poros de la muestra total corresponden a la porosidad de la matriz.

En este sentido, los poros inferiores a 1 μm son los más abundantes. A microescala es posible observar zonas con indicios de procesos de disolución que afectan principalmente la calcita contenida en la matriz, y que previsiblemente incrementan la porosidad de la misma a nivel local (Figura 3.15. D). Finalmente, la porosidad efectiva del conjunto total del BS es más alta que la del citado ME, con una desviación estándar marcadamente más baja.

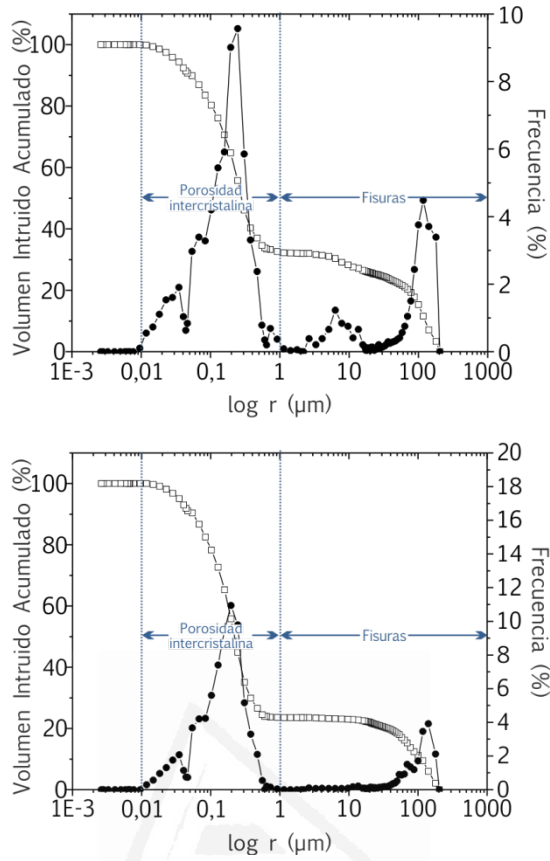


FIGURA 3.16. Curvas de distribución de tamaños de poros del Beige Serpiente obtenidas mediante MIP, mostrando dos familias de poros: porosidad intercrystalina, correspondiente a la matriz y/o cemento (0.01-1 μm) y fisuras interconectadas que atraviesan el conjunto rocoso (1-200 μm).

Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

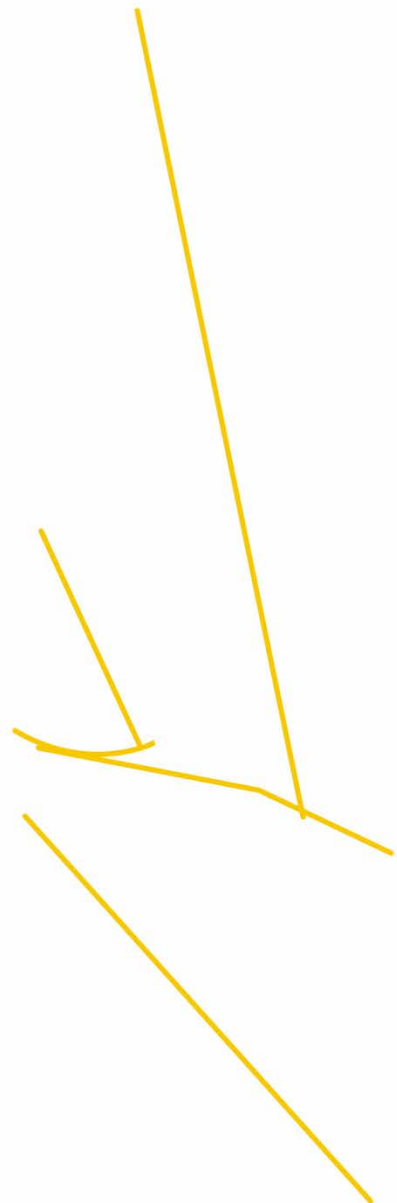


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ROCAS CARBONATICAS MARINAS

DOLOMIAS BRECHOIDES





AT

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



5.4. Amarillo Triana (AT)

5.4.1. Situación geográfica y marco geológico local

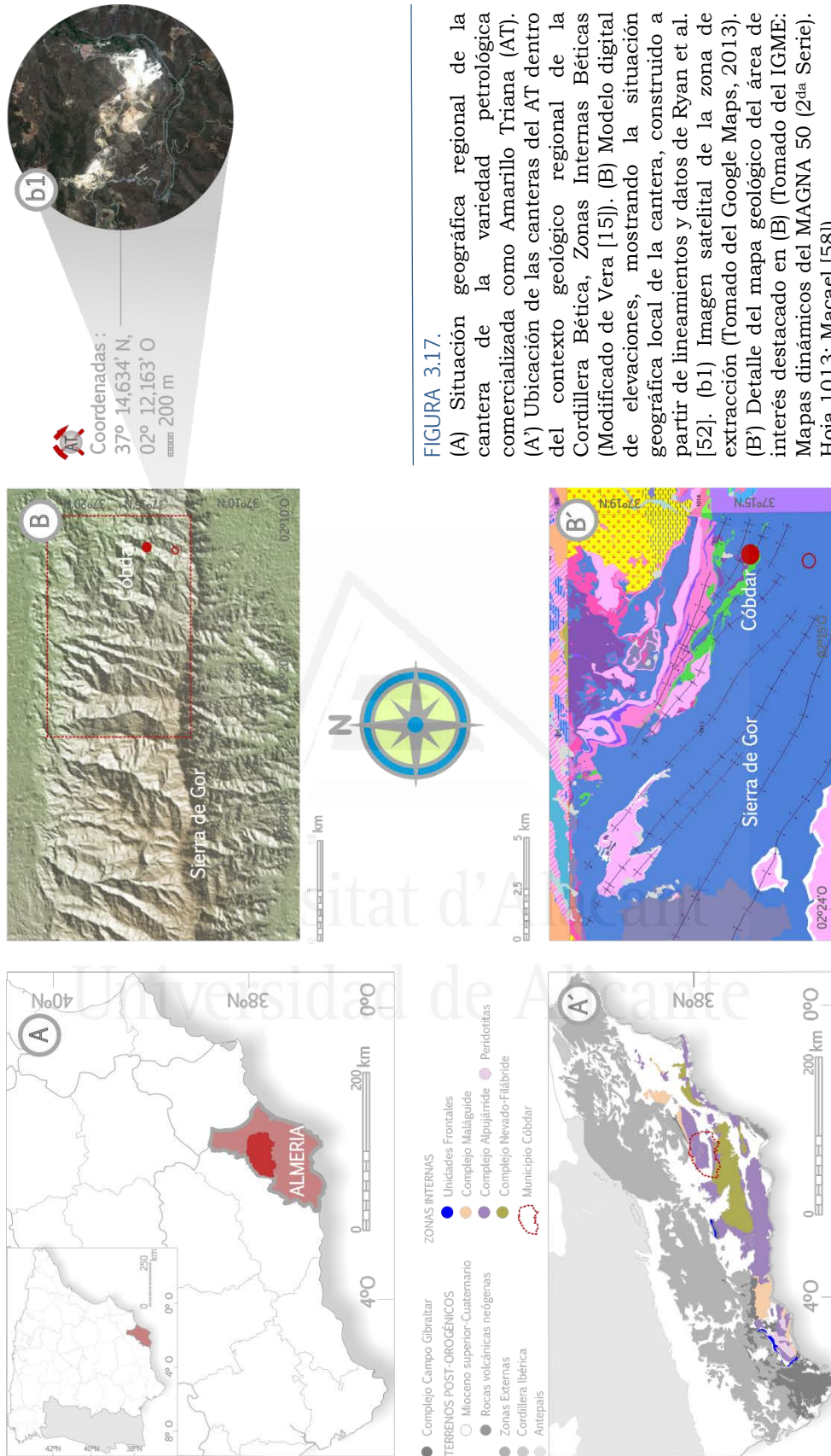
Las explotaciones del AT se sitúan en la parte nororiental de la Sierra de los Filabres, en la provincia de Almería. Geológicamente, pertenecen al Complejo Nevado-Filábride de las Zonas Internas Béticas (Figura 3.17).

Kampschuur et al. [58] distinguen tres unidades tectónicas en este complejo, cada una de ellas representada por materiales del zócalo y cobertera, que de abajo a arriba son: Unidad Nevado-Lubrín, Unidad Bédar y Unidad Almocaizar.

Sin embargo, en estudios más recientes, un grupo de investigación de la Universidad de Granada ha redefinido la zona [59–61]. En consecuencia, la cantera de donde se extrae el AT se encuadra geológicamente en uno de los cuatro complejos tectónicos constituyentes de las Zonas Internas Béticas. Específicamente se trata del Complejo de Mulhacén. Este Complejo, en conjunción con el Complejo del Veleta, conforman el previamente denominado Complejo Nevado-Filábride, constituyendo al actualmente llamado Dominio Nevado-Filábride. En esta redefinición, la distribución espacial de los otros dos complejos metamórficos integrantes de las Zonas Internas, ie. Alpujárride y Maláguide, permanecen iguales.

En términos globales, tal y como se expuso en el marco geológico regional, el Dominio Nevado-Filábride está afectado por el metamorfismo prealpino, así como también, fuertemente afectado por un metamorfismo alpino polifásico y plurifásico bastante generalizado.

Analizando la revisión de la literatura de manera más detallada, y ciñéndonos al Complejo/Dominio de interés en este apartado, se puede apreciar que la definición del tipo de metamorfismo varía ligeramente, si comparamos la opinión de los distintos autores que han trabajado en la zona. Diversos autores señalan que las series del antiguo Complejo Nevado-Filábride muestran un metamorfismo de grado medio [58,62]. Estudios más recientes atribuyen un metamorfismo prealpino de grado bajo (baja temperatura y baja presión) a la Unidad Veleta; para la Unidad Mulhacén, por su parte, se reconocen dos fases: una primera de alta presión y temperatura baja-intermedia, y otra posterior de baja presión y temperatura baja-intermedia, existiendo, además, evidencias de un metamorfismo prealpino de contacto [63].



Kampschuur et al. [58] también distinguen cuatro unidades estratigráficas, denominadas de muro a techo como: Formación Nevada (Devónico-Carbonífero y más antiguo), Formación Tahal (Triásico Medio ¿y más antiguo?), Formación Huertecica (Triásico Medio a Superior) y Formación Las Casas (Triásico Superior).

No obstante, en un estudio posterior de la evolución metamórfica del Complejo Nevado-Filábride, Gómez-Pugnaire y Franz [64] señalan que el complejo está formado por dos series litológicas distintas e indican claramente la presencia de mármoles en ambas. La serie inferior, de más de 400 m, de edad supuestamente paleozoica, está constituida por una monótona sucesión de metapelitas, cuarcitas y ocasionalmente mármoles, todos ellos muy ricos en grafito. La serie superior, de edad permotriásica, mucho menos potente, está formada por metapelita, cuarcitas, mármoles y rocas básicas y ultrabásicas metamorfozadas.

Atendiendo a los criterios de Kampschuur et al. [58], aunados a la descripción petrográfica realizada en la presente investigación, se deduce que los materiales Amarillo Triana presumiblemente afloran en todas las formaciones. En la literatura, aparecen normalmente descritos como rocas carbonatadas de color amarillo, constituidas principalmente por cristales gruesos de carbonato y algunos minerales accesorios, tales como mica blanca, albita, cuarzo y ocasionalmente pirita.

5.4.2. Caracterización petrográfica

El AT es un mármol puro (o mármol dolomítico puro, en términos informales), de acuerdo a las denominaciones recomendadas por la SCMR-IUGS [65], para mármoles con un contenido superior al 95 % de minerales carbonáticos. Es de color amarillo, el cual varía según la muestra estudiada, presentando un fuerte contraste de tonalidad entre ejemplares amarillos pálidos y amarillos intensos. Esto ha permitido establecer una clasificación rápida de facies a mesoescala, bajo denominaciones alusivas a dichas características: Amarillo Triana Claro (ATC) y Amarillo Triana Oscuro (ATO).

5.4.2.1. Composición mineralógica

En comparación con el resto de las dolomías estudiadas, el AT es la roca que presenta mayor contenido de dolomita, como también mayor cantidad y diversidad de minerales accesorios y trazas (Figura 3.18). Las dos facies de AT pueden ser ligeramente diferenciadas por su composición, especialmente por el contenido de calcita y por la relación de abundancia de los minerales accesorios.

El ATO, en general, está constituido por ≥ 98 % de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e indicios de calcita ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) y calcita magnesiana ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)$), como componentes accesorios destacan los óxidos e hidróxidos de manganeso, posiblemente pirolusita (MnO_2), los cuales se presentan asociados a barita en la mayoría de los casos. También se observan óxidos e hidróxidos de hierro, pero en cantidades mucho menores. Se encuentran principalmente delineando las paredes de vénulas calcíticas, como también en el perímetro de los clastos que flotan dentro de ellas. Estos óxidos/hidróxidos se presentan también en agregados micro-criptocristalinos y agregados fibroso-aciculares que tapizan poros desarrollados sobre el cemento calcítico o rellenan las posiciones intercristalinas de los clastos dolomíticos flotantes (Figura 3.18-I).

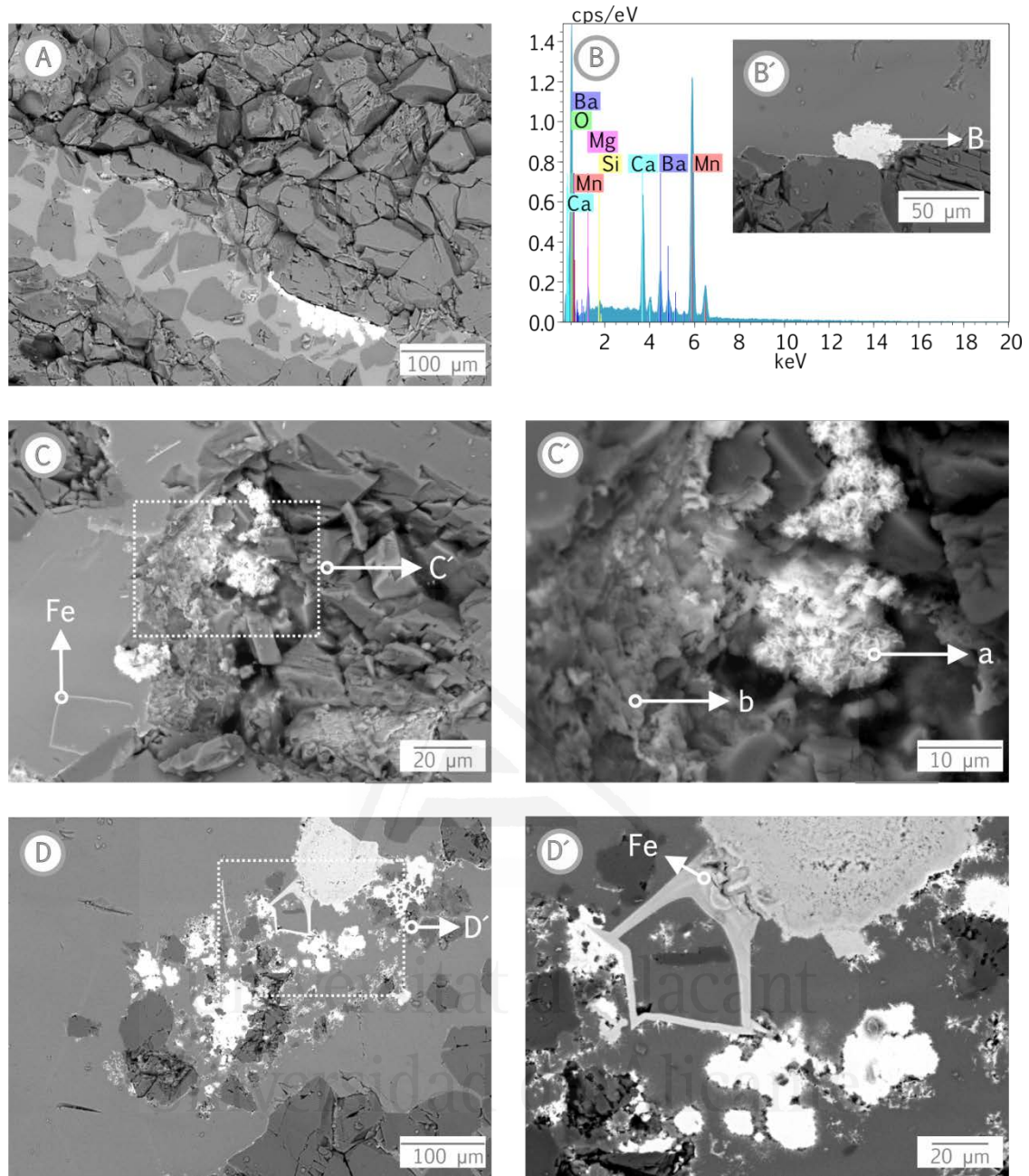


FIGURA 3.18-I.

Componentes accesorios y su distribución en las facies del Amarillo Triana.

Óxidos e hidróxidos de manganeso asociados a barita del Amarillo Triana Oscuro. (A-E, A-E') Nótese que prácticamente en todos los casos estos minerales delimitan las paredes de vénulas calcíticas, como también parcialmente el perímetro de los clastos del material huésped. (B) EDX de masa micro-criptocristalina (B'). (C) Agregados fibroso-aciculares (a) y masas criptocristalinas (b) en posiciones intercristalinas de clasto de dolomía. (C') Imagen ampliada de (C). (D) Agregados micro-criptocristalinos rellenoando poros de la vénula. (D') Imagen ampliada de (D).

(A-D, A'-D') SEM-bse.

El ATC también es fundamentalmente dolomítico ($\geq 95\%$) con un bajo contenido de calcita magnesiana, pero tiene un mayor contenido de calcita ($\geq 2\%$) en contraste con el ATO. Se reconocen los mismos componentes accesorios observados en el ATO, siendo en este caso los óxidos e hidróxidos de hierro los más abundantes.

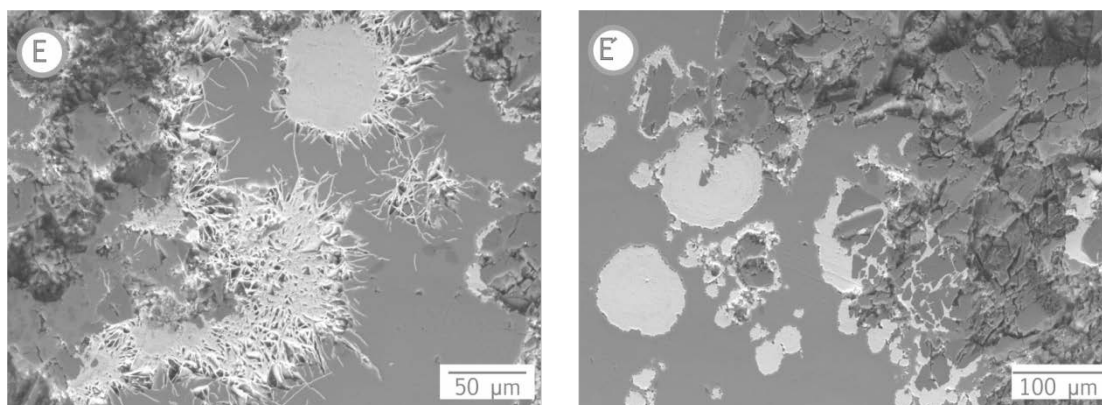


FIGURA 3.18-I. (Continuación)

(E) Comúnmente se presentan en agregados aciculares en ausencia de barita y (E') en masas micro-criptocristalinas cuando está asociado a dicho mineral.

(E, E') SEM-bse.

En esta facies también están asociados a las vénulas calcíticas, como también es habitual encontrarlos cementando, parcial o totalmente, fisuras de apertura muy angosta que las atraviesan oblicuamente o que corren de manera paralela en su interior (Figura 3.18-II).

En ambas facies del AT es frecuente observar la distribución de estos óxidos e hidróxidos en las masas esparíticas (Figura 3.18-III. A, B) y eventualmente en posiciones intercristalinas de la matriz, que por lo general se ubican en zonas colindantes a vénulas calcíticas (Figura 3.18-III. C). En la matriz también se aprecian trazas de silicatos y de fosfatos (apatito) (Figura 3.18-III. D). En último lugar, resulta interesante destacar algunos ejemplos puntuales en los que los óxidos e hidróxidos de hierro se encuentran asociados a sustituciones pseudomórficas, que han preservado morfologías de cristales de secciones triangulares y hexagonales de calcita y de secciones rómbicas de dolomita (Figura 3.18-III. E, E'; F, F').

5.4.2.2. Descripción petrográfica

Generalidades

El mármol dolomítico AT presenta una estructura heterogénea. En general, la brechificación del AT aparece definida por uno o varios elementos texturales, entre los que predominan las fisuras y las dendritas, encontrándose en mucha menor proporción los estilolitos. Todas estas superficies de discontinuidad forman redes paralelas y/o sin orientación preferencial, según la facies observada, manifiestas tanto a meso- como a microescala, debido a las tonalidades marrones de los óxidos e hidróxidos que las cementan (Figuras 3.19-I; 3.20-I. A, B).

Mucho menos reconocibles resultan las fábricas lineares, estructuras bandeadas, vénulas calcíticas y masas esparíticas producto de la confluencia de vénulas, puesto que normalmente son incoloras, aunque en ocasiones pueden hallarse blanquecinas. Puntualmente, las masas calcíticas también se observan en una amplia gama de azules grisáceos, debido a su asociación a contenidos significativos de óxidos e hidróxidos de hierro y de manganeso (Figura 3.19-I).

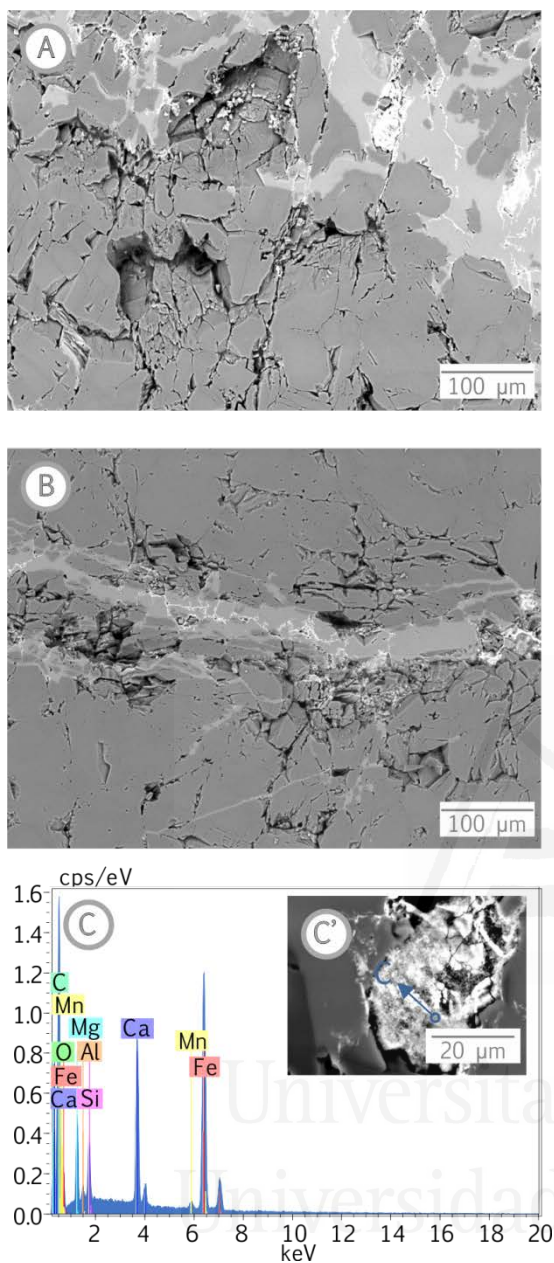


FIGURA 3.18-II. Componentes accesorios y su distribución en las facies del Amarillo Triana. Óxidos e hidróxidos de hierro del Amarillo Triana Claro cementando (A) fisuras oblicuas que atraviesan la vénula calcítica y (B) microfisuras oblicuas y subparalelas en el interior de la vénula. (C) EDX de mineral de hierro intensamente fisurado (C'). (A, B, C') SEM-bse.

Mesofábricas

En la Figura 3.19-I se presentan las tres principales mesofábricas definidas para cada facies del AT. Éstas se han establecido considerando la densidad del elemento textural predominante en la roca por unidad de área, y que en orden descendente de importancia, teniendo en cuenta la frecuencia de aparición en todas las muestras estudiadas, son: de fisuras, de dendritas y de cavidades de disolución.

En general, en las mesofábricas constituidas principalmente por fisuras, el ATO se caracteriza por una alta densidad de fisura distribuidas aleatoriamente, contrastando ampliamente con el menor índice registrado en el ATC y la orientación preferente de al menos dos familias de fisuras de esta facies (Figura 3.19-I. A, B).

Las mesofábricas definidas por dendritas, guardan la misma tendencia de las fisuras en cuanto a densidad y a orientación se refiere. De hecho, normalmente se desarrollan sobre las fisuras, actuando como ejes primarios. Por lo general, las dendritas del ATC son simples con características morfológicas de hojas poco ramificadas, mientras que las del ATO son complejas con ramificaciones intrincadas que llegan a cubrir casi por completo algunas de las probetas estudiadas (Figura 3.19-I. C-F). Estas dos tipologías de dendritas se corresponden con las denominadas dendritas bidimensionales, según la terminología de Swartzlow [66], que son aquellas que poseen una longitud y anchura considerables, pero con un grosor despreciable. Éstas difieren de las dendritas tridimensionales, definidas por una morfología arbórea o de tipo musgo, en las que su grosor es su característica más distintiva, dominando a los ejes primarios.

Las mesofábricas constituidas por dendritas tridimensionales son reconocibles mayormente en la facies del ATC. En la Figura 3.21 se presentan algunos ejemplos, atendiendo a la variación según su grado de complejidad y de densidad. Las terminaciones de las ramificaciones son sub-redondeas, y en apariencia a escala visual, se muestran aisladas, pero muy próximas entre sí. Las mesofábricas

constituidas por estas tipologías de dendritas son menos frecuentes que las bidimensionales, si se consideran individualmente. Sin embargo, como se puede apreciar en esta figura, las variaciones de sus características morfológicas, dimensiones y densidad por unidad de superficie, las hacen destacables a nivel grupal.

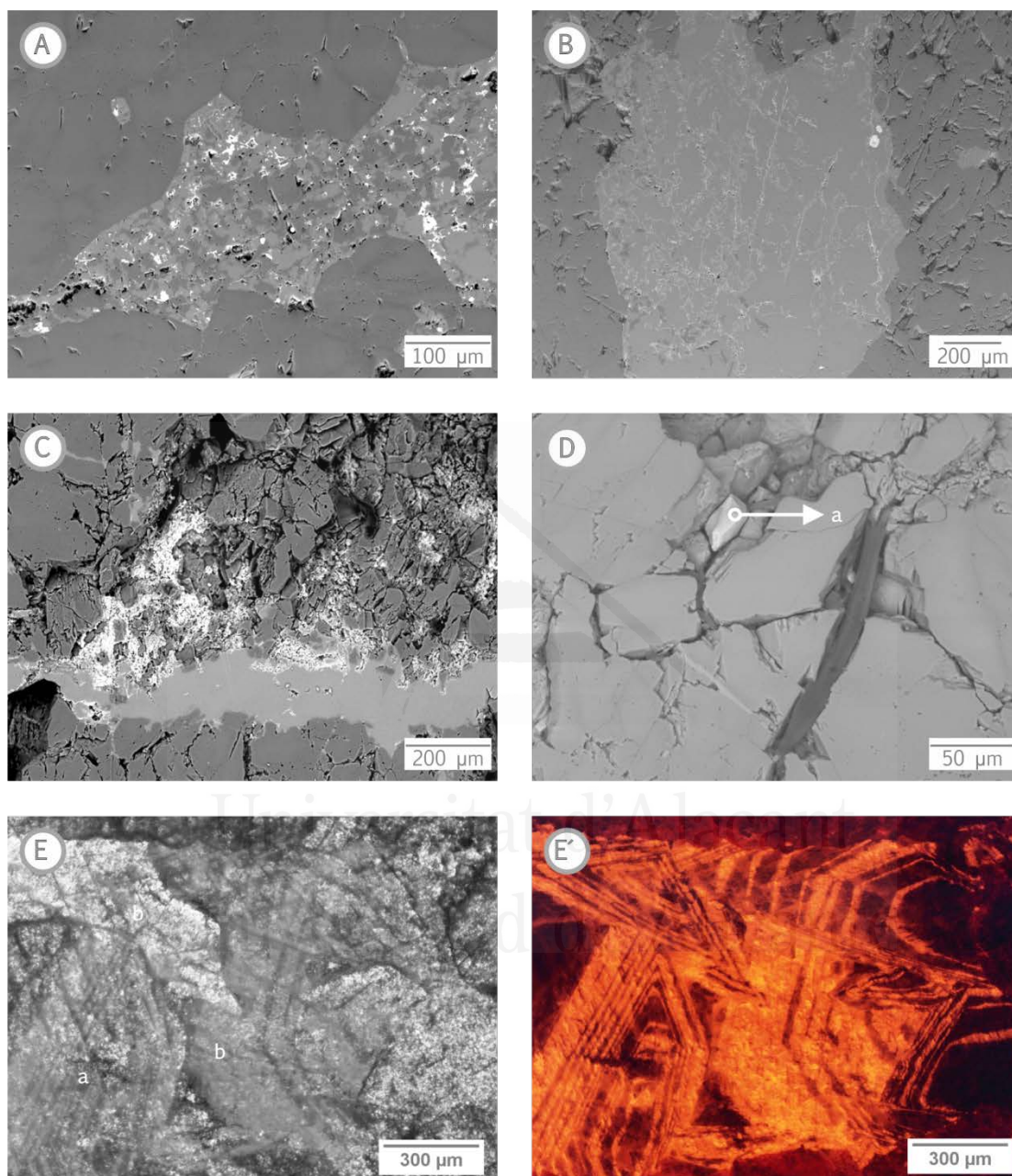


FIGURA 3.18-III.

Componentes accesorios y su distribución en las facies del Amarillo Triana.

Distribución de los componentes accesorios observados comúnmente en ambas facies. (A, B) Cavidades de disolución cementadas por masa calcítica con impurezas de (A) óxidos e hidróxidos de hierro y (B) de manganeso. (C) Minerales de hierro relleno la porosidad intercrystalina de la matriz dolomítica. (D) Apatito (a). (E, E') Distintas fases de cementación carbonática con evidencias de sustitución pseudomórfica de secciones poligonales de calcita por cementos de minerales de hierro.

(A-D) SEM-bse; (E, F) MOP-np (Imágenes transformadas en escala de grises 16 bits); (E', F') CL.

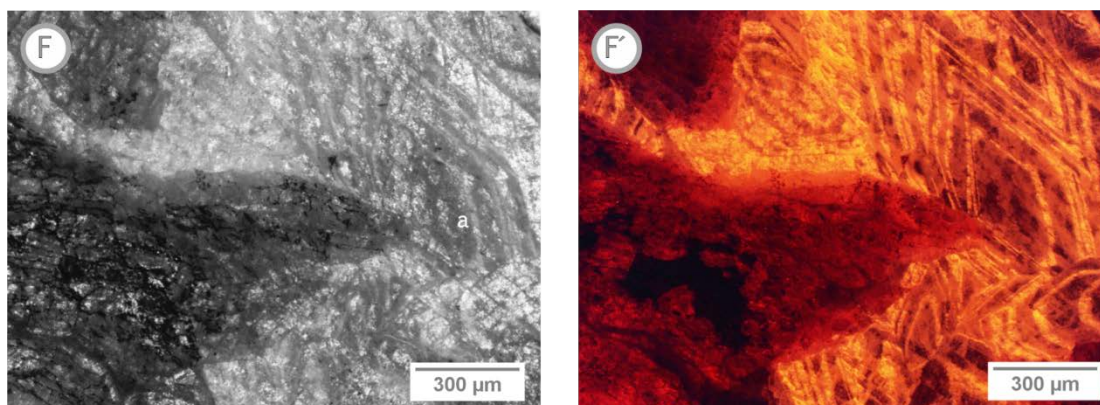


FIGURA 3.18-III. (Continuación)

(F, F') Distintas fases de cementación carbonática con evidencias de sustitución pseudomórfica de secciones poligonales de dolomita y de calcita por cementos de minerales de hierro.

(F) MOP-np (Imágenes transformadas en escala de grises 16 bits); (F') CL.

Las mesofábricas definidas por cavidades de disolución son poco frecuentes, pero resultan especialmente importantes en términos petrofísicos cuando se presentan limpias o cuando han sido cementadas y seguidamente afectadas por procesos de disolución más recientes, y, a su vez, cuando están integradas en una red de fisuras, porque dan lugar a la porosidad tipo «*touching-vug pores or vug-to-vug connection*», de acuerdo con la terminología de Lucia [42–44] (Figura 3.19-I. G, H).

Estas cavidades de disolución aparecen principalmente asociadas a la facies del ATO. A partir de un estudio de análisis digital de imágenes, obtenidas de probetas humedecidas del ATO de ~10 x 10 x 10 cm, se cuantificaron un total de 42 mesocavidades. La caracterización consistió en la determinación del diámetro, basado en la comparación de una cavidad con un círculo, considerando el área de la cavidad como si se tratase del área de un elemento circular perfecto. De esta caracterización se desprende que la distribución de los tamaños de diámetros es unimodal con geometría en forma de J «*J-shaped*», oscilando las mayores frecuencias entre valores mínimos cercanos a 1.57 mm y valores menos frecuentes rondando los 20 mm. Los diámetros medios de estas cavidades se sitúan en 7.57 mm con una alta dispersión (desviación estándar igual a 5.45 mm). Excepciones a este patrón general se aprecian en algunas zonas, en las que las cavidades alcanzan dimensiones relativas considerables, sobrepasando los 30 mm de diámetro (Figura 3.19-II).

Para finalizar, es importante hacer énfasis en dos aspectos del AT:

- En primer lugar, que generalmente se aprecian blastos –cristales grandes que crecieron *in situ* durante la recristalización metamórfica– orientados dispuestos paralela- o subparalelamente a una estructura bandeada tenue, casi imperceptible a simple vista, independientemente de la mesofábrica de la que se trate, si bien es cierto que estos rasgos son mucho más patentes al microscópico, y que, presumiblemente, las fisuras y las dendritas se desarrollan a favor de estos planos. Estos blastos destacan a mesoescala dado que sus límites se encuentran definidos por minerales de hierro y/o manganeso, lo que les proporciona un aspecto individualizado, acentuándose sobre el elemento textural al cual pertenece. Un ejemplo puede ser observado en las vénulas calcíticas de la Figura 3.19-I. I, J.

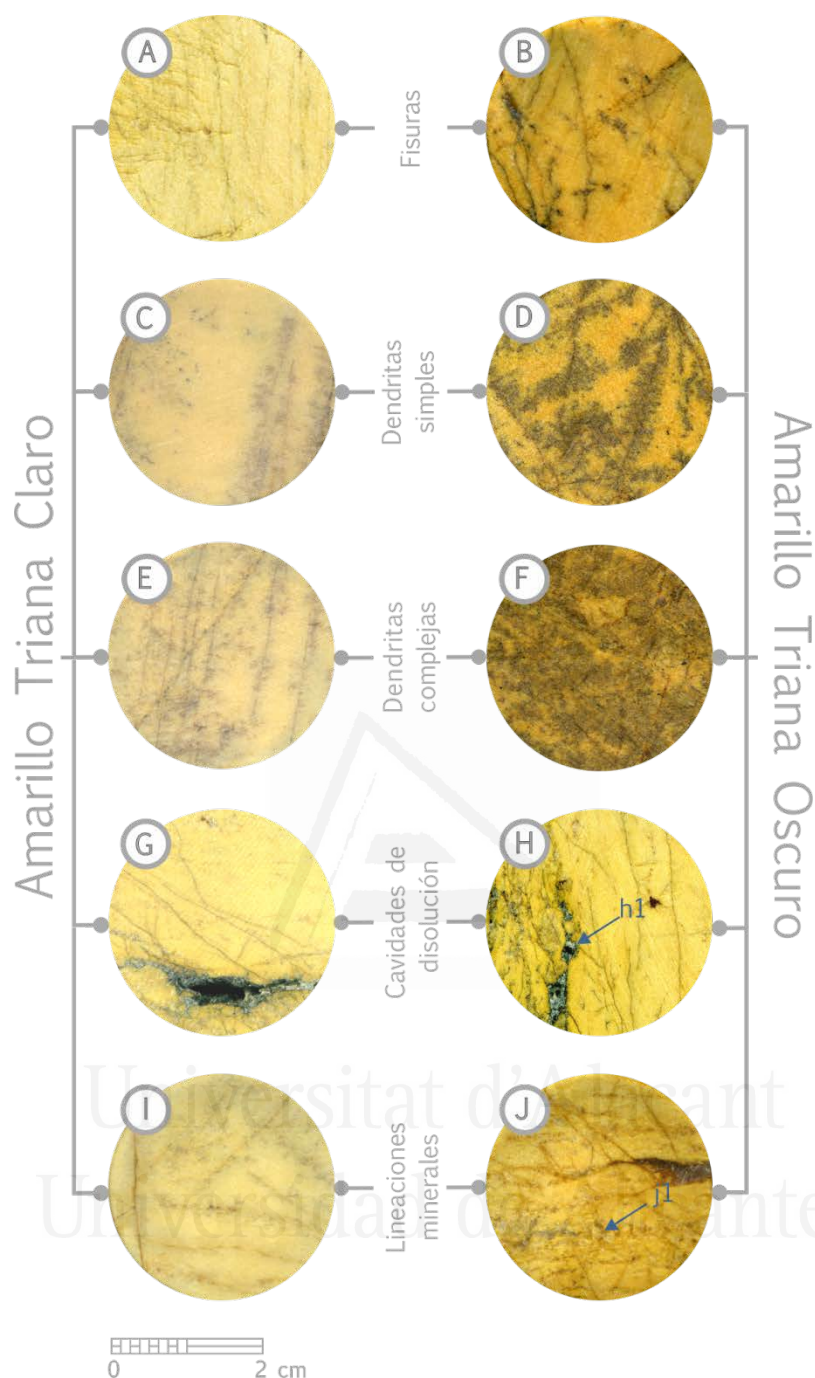


FIGURA 3.19-I.

Mesofábricas de las facies Amarillo Triana Claro (ATC) y Amarillo Triana Oscuro (ATO).

Mesofábricas observadas en el ATC y ATO considerando los elementos constituyentes de la roca: (A, B) Fisuras. (C-F) Dendritas bidimensionales, según la terminología de Swartzlow [66]. (C, D) Dendritas simples, con morfología de hojas con una o más ramificaciones, sin subdivisiones intrincadas. (E, F) Dendritas complejas con ramificaciones intrincadas. (G, H) Cavidades de disolución cementadas por calcita en asociación con óxidos e hidróxidos de hierro y de manganeso, que presentan indicios de nuevos procesos de disolución (h1). (I, J) Lineaciones minerales/estructura bandeada, y porfidoblastos de calcita delimitados por óxidos/hidróxidos (j1).

(A-J) IE-sh.

- En segundo lugar, que las mesofábricas del AT usualmente son mixtas, razón por la cual, las respuestas petrofísicas dependerán de las relaciones mutuas entre «todos» los elementos constituyentes de la roca y no exclusivamente del elemento textural predominante, como se verá en los capítulos posteriores.

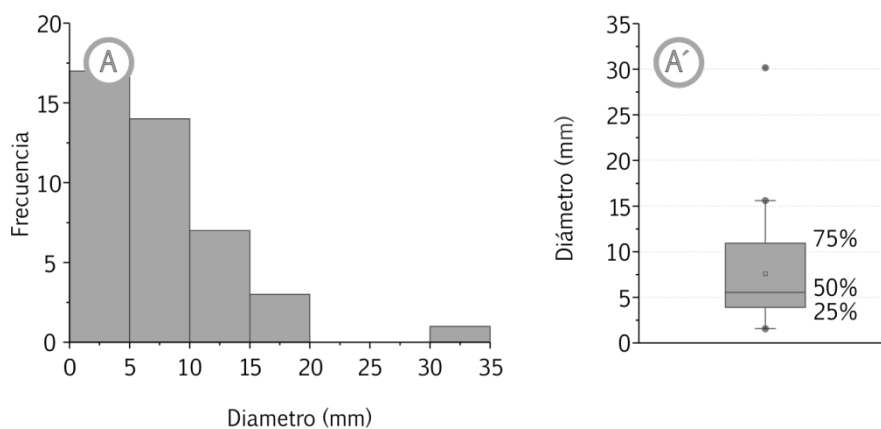


FIGURA 3.19-II.
Mesofábricas de las facies Amarillo Triana Claro (ATC) y Amarillo Triana Oscuro (ATO).
(A) Distribución de tamaños de diámetros de las cavidades de disolución halladas en la facies del ATO. (A') Medidas de tendencia central, valores mínimos y máximos, y valores atípicos «outliers» de los datos representados en (A).

Elementos texturales

En términos generales, la *matriz* del AT es politextural. Además de las texturas debidas a procesos de cristalización (pseudomorfización; Figura 3.18-III) y de deformación, fuertemente evidenciadas a escala mesoscópica (Figura 3.19-I) y microscópica (Figura 3.20-I), la matriz de algunas muestras de este mármol dolomítico también exhibe signos de recristalización dinámica, definida como recristalización durante la deformación intracrystalina, y de recristalización estática, término general utilizado para describir procesos de recuperación y migración de límites de granos, impulsados por dislocaciones restantes y una gran superficie de límites de granos, principalmente después de la deformación [67], (Figura 3.20-II).

La recristalización dinámica se evidencia, por una parte, en la presencia de dos familias de tamaños de cristal (distribución bimodal), siendo los cristales de menor tamaño aproximadamente cuatro veces más pequeños que los grandes; y por la otra, en la morfología límite irregular de los cristales (bordes suturados o interpenetrados) (Figura 3.20-II. A). De estas dos características cabe destacar algunos aspectos importantes en términos petrológicos, según Passchier y Trouw [67]: de la primera, que la distribución bimodal de tamaños de cristal indica que se trata de una fábrica parcialmente recristalizada. Adicionalmente, que a partir de la homogeneidad de la distribución de tamaños de cristales pequeños, como también de sus dimensiones contrastantes con el grupo de cristales más grandes, se deduce que los mismos pudieran tratarse de cristales nuevos generados durante el proceso de la deformación del conjunto rocoso.

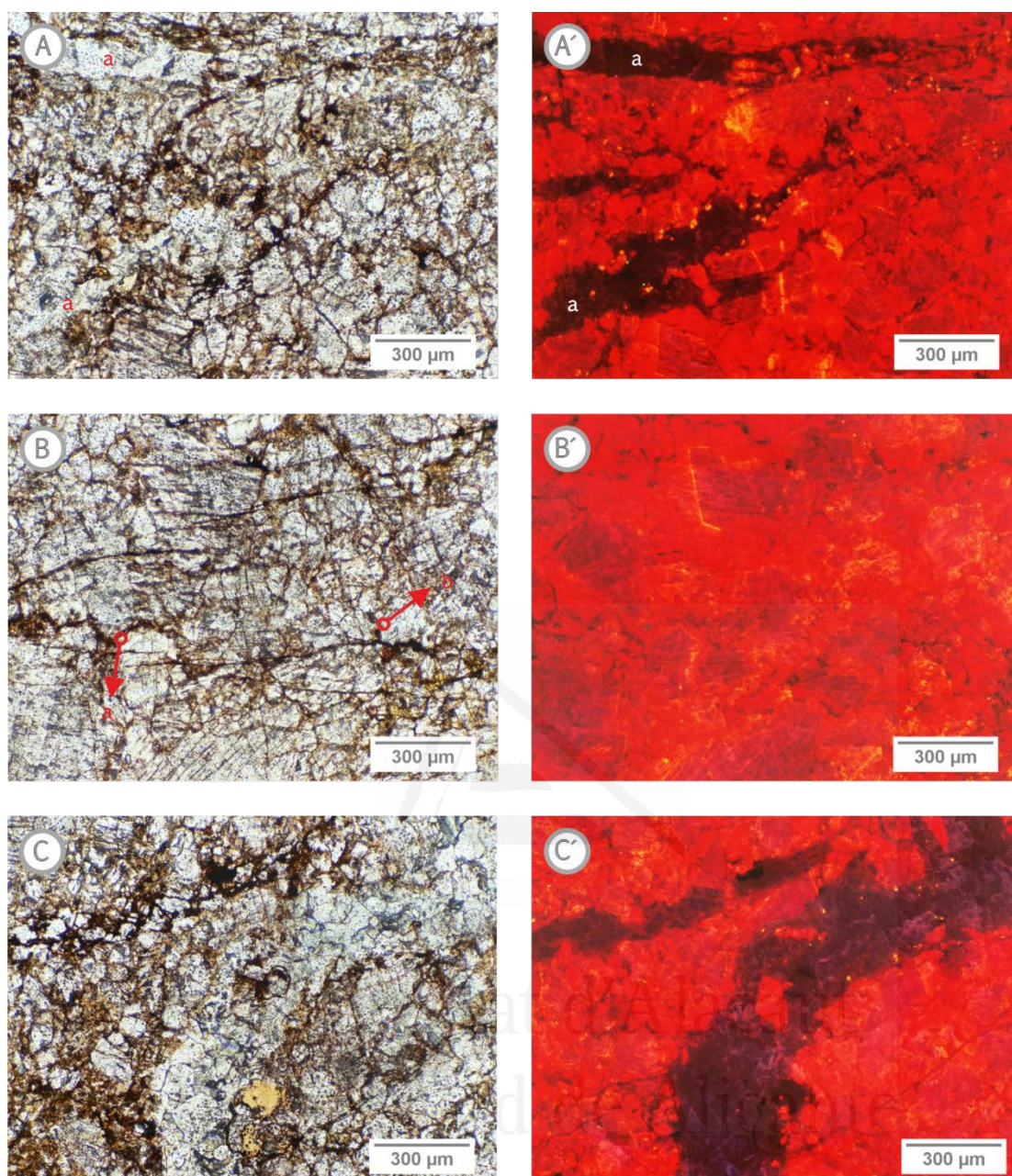


FIGURA 3.20-I.

Texturas encontradas en las facies del Amarillo Triana (AT).

Texturas generadas por procesos de deformación, específicamente por mecanismos de microfisuración y de «*creep*» por disolución. (A, A') Fisuras cementadas por óxidos e hidróxidos de hierro y/o manganeso micríticos (en marrón) y por cementos calcíticos (a). Nótese que la fisura se reconoce mejor bajo catodoluminiscencia, mientras que con luz convencional aparece en continuidad óptica o enmascarada por los óxidos/hidróxidos. (B, B') Estillolitos tipo jutura (a) y tipo sharp-peak (b). (C, C') Textura porfirotópica local, formada por un porfirotopo dolomítico de sección rómbica de tamaño apreciable, mal preservado y rico en impurezas, que se halla englobado por cemento calcítico microcristalino.

(A-C) MOP-np; (A', C') CL

La segunda característica, correspondiente a los bordes suturados, viene a corroborar que efectivamente se tiene una textura debida a procesos de recristalización dinámica y, más específicamente, que el mecanismo que operó durante la deformación fue la recristalización por migración de bordes de grano.

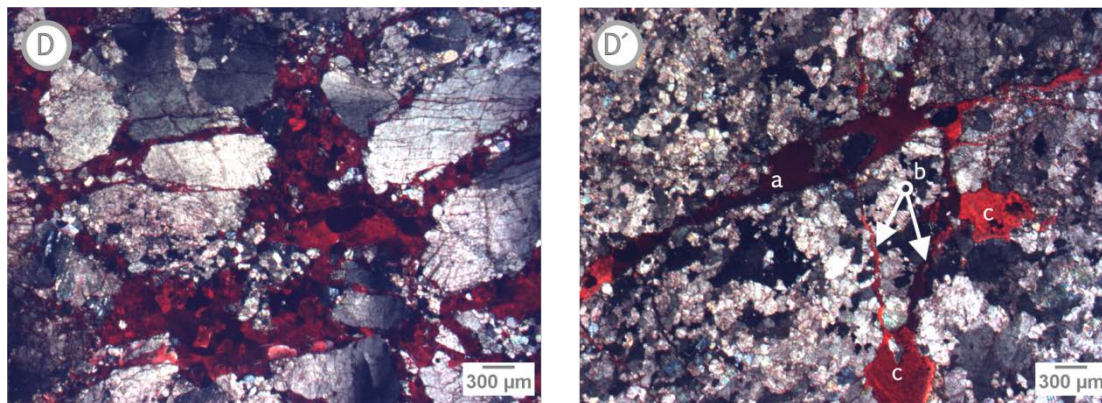


FIGURA 3.20-I. (Continuación)

(D) Signos de procesos de fricción. (D') Vénulas (a), microvénulas (b) y masas calcíticas (c) teñidas con rojo de Alizarina.
(D, D') MOP-nc.

La recristalización estática, por su parte, se evidencia en la típica textura granoblástica poligonal observada de manera frecuente. En varias de las muestras estudiadas es posible identificar texturas características de este proceso, permitiendo inclusive, presentar una reconstrucción del mismo en la Figura 3.20-II, estableciendo una analogía secuencial con el modelo de Passchier y Trouw [67]:

- *Etapa 1.* En la Figura 3.20-II. B, b1; se observa un fragmento de la fase incipiente del proceso de recristalización, ya en ausencia de deformación. Algunas texturas presentan una fábrica de recristalización inequigranular fundamentalmente xenoblástica, constituida por cristales mayormente alotriomorfos y subidiomorfos del orden decimicrométrico a centimicrométrico ($81.04 \pm 50.30 \mu\text{m}$; tamaño medido considerando los ejes mayores del cristal), encontrándose, muy puntualmente, zonas con mosaicos hipidioblásticos.
- *Etapa 2.* La Figura 3.20-II. C, c1; muestra lo que se podría denominar una fase intermedia del mecanismo de recristalización por reducción de la energía de superficie. Aquí la característica más relevante es la presencia de mosaicos granoblásticos poligonales inequidimensionales, con polígonos de cuatro a cinco caras.
- *Etapa 3.* La fase final de este mecanismo se encuentra constituida por polígonos equidimensionales de cinco a seis caras, con una distribución de tamaño de cristal más homogénea y con un aumento del tamaño promedio de los cristales (Figura 3.20-II. D, d1).

Por otra parte, la matriz del AT generalmente es microcristalina (77.92 %), pero el 22.08 % de la población cristalina restante, comprendido entre las 100 y las 300 μm , la sitúa puntualmente en mesocristalina. Ocasionalmente, se muestra una lineación mineral de algunos cristales de dolomita y de silicatos neoformados, que guardan cierto subparalelismo a la ya citada estructura bandeada, definida por variaciones en el tamaño del cristal (tamaño mínimo: 18.34 μm ; tamaño máximo medido: 298.85 μm ; considerando los ejes mayores del cristal).

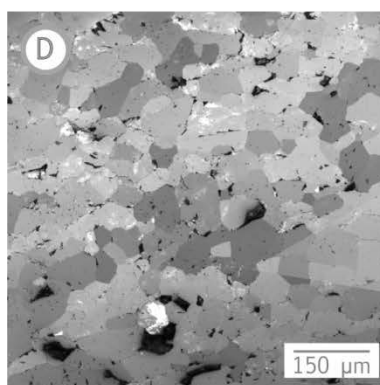
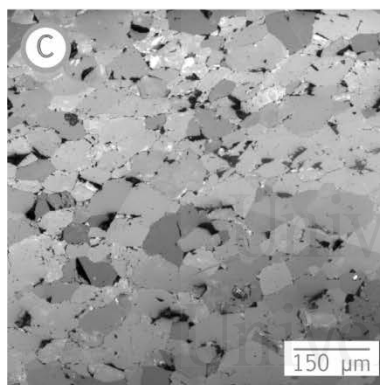
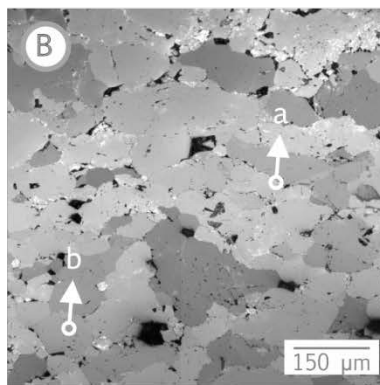
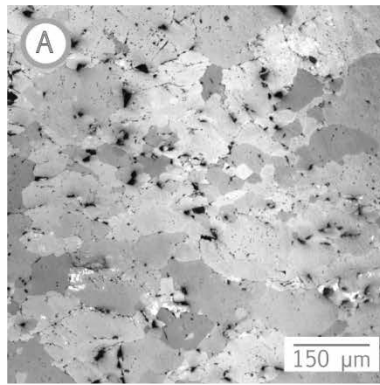


FIGURA 3.20-II.

Texturas encontradas en las facies del Amarillo Triana (AT).

Texturas generadas por procesos de (A) recrystalización dinámica y (B-D) recrystalización estática. Esta última se acompaña de tres esquemas circulares tomados de Passchier y Trouw [67] (b1-d1), para destacar la transición del mecanismo de reducción de la energía de superficie observadas en este mármol dolomítico: (B, b1) Contactos irregulares entre cristales con indicios de rectificación (a) y desarrollo de pocos polígonos (b). (C, c1) Polígonos de cuatro a seis caras aún con contacto curvo. (D, d1) Textura granoblástica poligonal constituida por cristales de límites rectos y uniones tripes.

(A-D) CLSM.



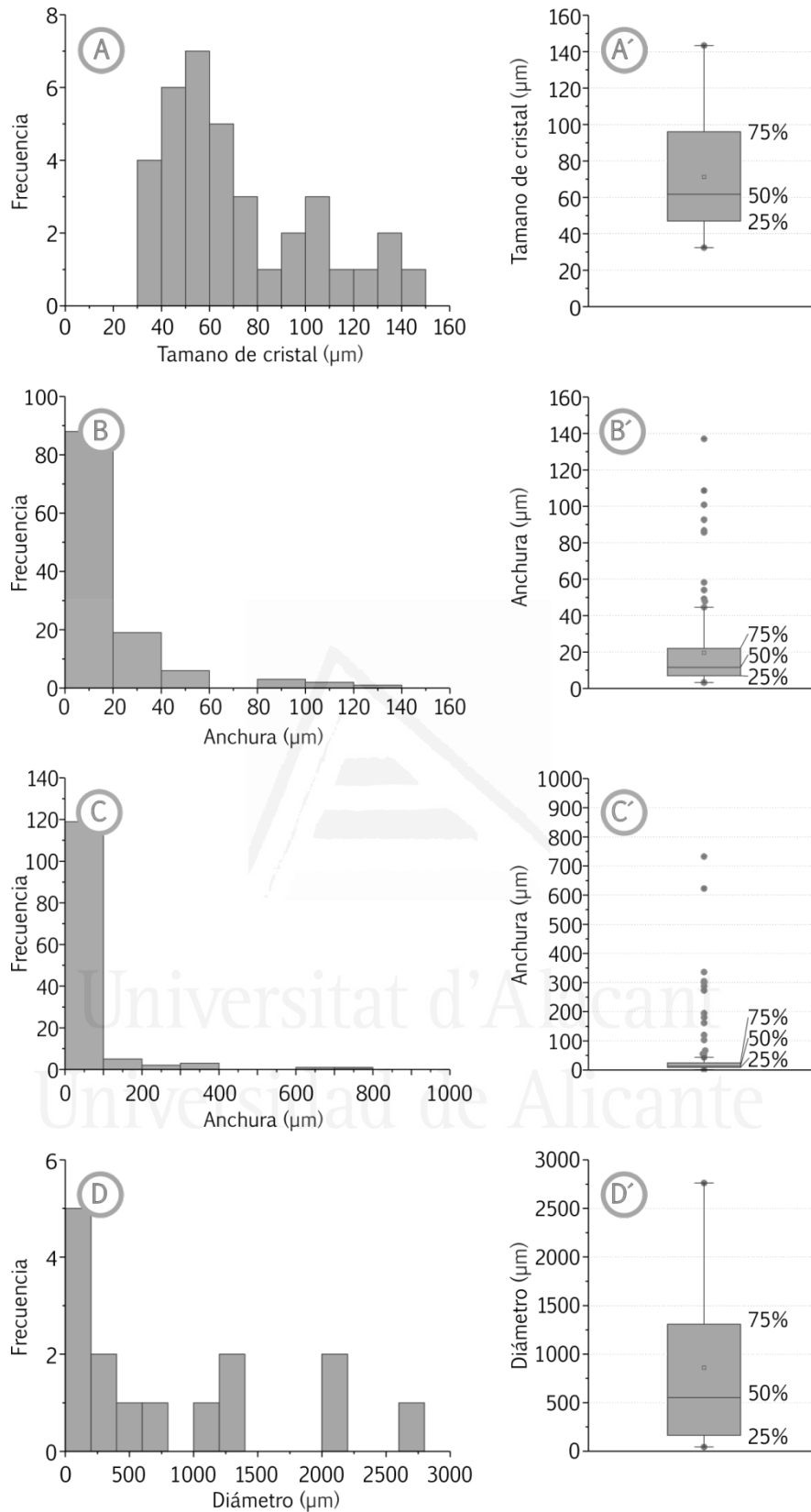


FIGURA 3.20-III.

Distribución de tamaños: (A) de cristal, de las vénulas observadas frecuentemente en ambas variedades del AT; (B, C) de anchura de las vénulas del ATC (B) y ATO (C); y (D) de las micro-masas esparíticas halladas en ambas facies. (A'-D') Medidas de tendencia central, valores mínimos y máximos, y valores atípicos «outliers» de los datos representados en (A-D).

Las *vénulas* son texturalmente microcristalinas en términos generales, con fábrica inequigranular hipidioblástica, constituidas principalmente por cristales subidiomorfos e idiomorfos de calcita. En términos específicos, en la Figura 3.20-III. A, A'; por ejemplo, se pueden distinguir tres poblaciones de tamaño de cristal. La población intermedia posee una moda que se sitúa en el límite que separa al grupo con la moda principal (~55 μm ; microcristalina), del grupo con la moda secundaria más baja (~135 μm ; finamente cristalina).

En las vénulas microcristalinas normalmente se reconocen dos fases cementantes (Figura 3.20-I. A, A'): una fase de rellenos micríticos ricos en minerales ferruginosos y/o de manganeso, delineando delgadamente las paredes de las vénulas, tal y como se comentó en el apartado de la *Composición mineralógica*, y otra fase de cementos carbonáticos límpidos.

En la Figura 3.20-I. C, C'; se puede apreciar que los cristales que conforman las vénulas con texturas finamente cristalinas, por su parte, poseen un contenido moderado de impurezas, y en comparación con las vénulas microcristalinas, la presencia de rellenos micríticos en sus contornos aparece mucho menos acentuada. En esta misma figura, además, se observa una textura porfirotóptica local, gracias a la presencia de un rombo dolomítico mal preservado de tamaño considerable, en la vénula calcítica finamente cristalina.

También se observan de manera frecuente vénulas con signos de procesos de fricción, como la mostrada en la Figura 3.18-I. A, las cuales contienen clastos heterométricos de dolomía (~72 μm , tamaño máximo; ~6.6 μm , tamaño mínimo), predominantemente angulosos e intensamente fisurados. Otros ejemplos de este tipo de textura pueden ser apreciados en la Figura 3.20-I. D, D', en la que los tamaños de los clastos son acentuadamente más contrastantes entre sí.

La anchura de las vénulas es otra de las características dispares encontradas entre ambas facies del AT. Para matizar esta aseveración, en la Figura 3.20-III se presenta la distribución de tamaños de anchura para cada una de ellas. Los valores fueron obtenidos mediante el método de cuantificación de aperturas de fisuras expuesto por Cueto [68], introduciendo ligeras modificaciones. Así pues, en este caso particular, el ADI se llevó a cabo a partir de fotomicrografías adquiridas bajo SEM-bse, utilizando diferentes ampliaciones: 50X, 70X, 90X, 200X, 700X. Se cuantificaron un total de 130 vénulas en cada facies con el uso del software ImageJ.

Los resultados obtenidos de este

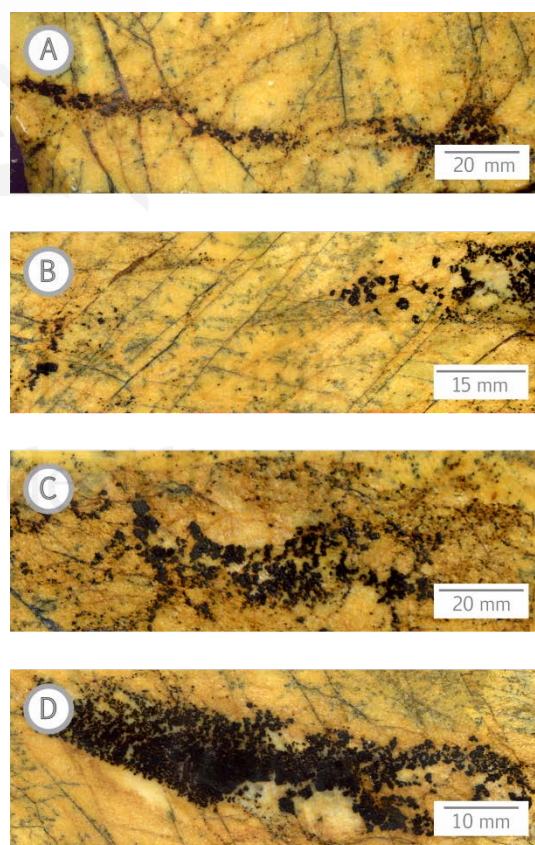


FIGURA 3.21.

(A-D) Tipologías de dendritas tridimensionales observadas en las distintas facies del mármol comercial Amarillo Triana, según la terminología de Swartzlow [66], ordenadas en orden creciente de densidad y complejidad.

(A-D) IE-sh.

estudio muestran que, pese a las similitudes existentes en materia de la elevada dispersión de los datos, la concentración de los tamaños hacia los valores menores y la presencia de un subgrupo de importancia menor con anchuras ubicadas hacia los tamaños mayores; el ATC (Figura 3.20-III. B, B') y el ATO (Figura 3.20-III. C, C') reflejan valores contrastantes fundamentales en relación con estas mismas características. Concretamente, la facies del ATC posee una dispersión de datos moderada (Tamaño mínimo: 3.28 μm ; Tamaño máximo: 137.04 μm), en comparación con la gran dispersión observada en la facies del ATO (Tamaño mínimo: 0.61 μm ; Tamaño máximo: 732.35 μm). Por otro lado, la clase modal del ATC está ubicada alrededor de 10 μm , mientras que la del ATO ronda las 100 μm . En último lugar, el gráfico del ATC se hace asintótico hacia los tamaños mayores, oscilando este subgrupo entre 80 μm y 140 μm (Figura 3.20-III. B); y en contraste con ello, en el subgrupo del ATO, con frecuencias mucho menores, su rango de valores oscila entre 600 μm y 800 μm (Figura 3.20-III. C).

Desde un punto de vista petrográfico más cualitativo, el ADI de las venas estudiadas pone de relieve estas otras aportaciones complementarias con respecto a este elemento textural:

- Las vénulas del ATC con anchuras inferiores a las 30 μm se hallan aisladas, presentan contactos netos con la matriz y son de anchura constante. También se distinguen vénulas cuyas anchuras resultan difíciles de cuantificar a microescala. Por encima de las 30 μm , las vénulas llegan a formar redes conexas, se encuentran en contacto irregular con la matriz (bordes aserrados), y finalmente, son de anchura variable.
- En la facies del ATO, se reconocen grupos de 3 a 7 vénulas, paralelas entre sí y con anchuras inferiores a 1 μm , completamente cementadas por minerales ferruginosos y/o de manganeso. Estas cementaciones de carácter total también son comunes en espacios porosos intercristalinos de mosaicos granoblásticos poligonales. Las vénulas con una anchura superior a 1 μm , en general, presentan cementaciones parciales de estos minerales.

Al igual que lo observado a escala mesoscópica, las *cavidades de disolución* se presentan mayormente asociadas a la facies del ATO y son mucho más escasas. Sin embargo, a diferencia de las meso-cavidades, la mayoría de ellas se encuentran totalmente cementadas a escala microscópica, salvo contadas excepciones, en las que se distinguen poros aislados resultantes de procesos de disolución posteriores (Figura 3.22. A). Las fases cementantes de estas cavidades son esparíticas, con características texturales muy similares a las descritas en las vénulas. Presentan una morfología bastante irregular, especialmente cuando se desarrollan sobre fisuras preexistentes, como en el caso de la Figura 3.18-III. A.

Los diámetros de estas masas esparíticas se determinaron utilizando el mismo criterio de medición que se empleó para la cuantificación de las meso-cavidades (ver apartado *Mesofábricas*), en combinación con el ADI expuesto para el caso de las vénulas. La Figura 3.20-III. D, D'; muestra que la distribución de tamaños de diámetro es polimodal, con variaciones drásticas en la frecuencia de las cuatro clases modales observadas, con valores registrados en el orden micrométrico hasta milimétrico. Específicamente, en orden descendente de importancia van desde las 92.34 μm ; pasando por una pequeña población de 1.3 mm; hasta llegar a dos subgrupos aislados que superan los 2 mm (2.1 mm y 2.71 mm; respectivamente).

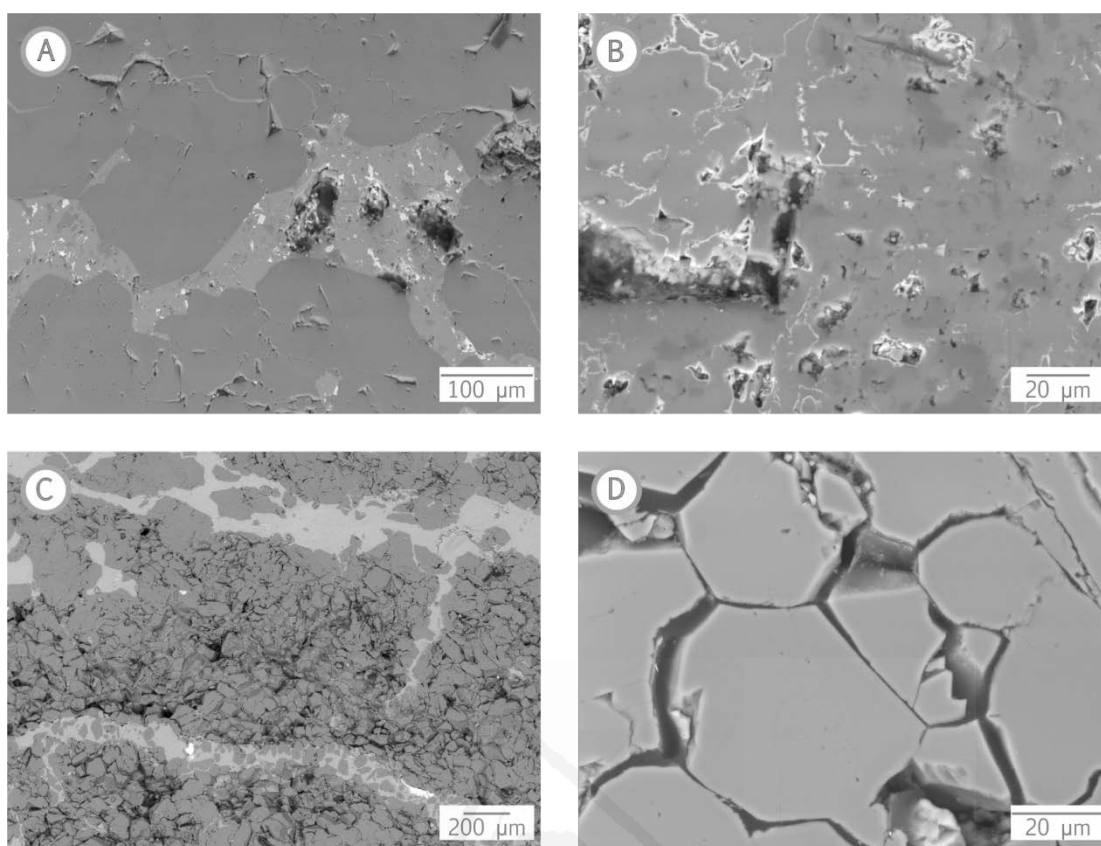


FIGURA 3.22.

Tipos de porosidad reconocidos en ambas facies del Amarillo Triana. (A) Cavidad de disolución cementada por calcita con señales de procesos de disolución recientes, que han generado porosidad aislada. (B) Porosidad cerrada asociada a procesos de dedolomitización. La mayor parte de los perímetros de los poros están definidos por óxidos/hidróxidos. (C) Porosidad intercrystalina de la matriz. (D) Desarrollo de fisuras a favor de textura granoblástica (fisuras intercrystalinas).

(A-D) SEM-bse.

Porosidad

Además de la porosidad tipo «*touching-vug pores or vug-to-vug connection*», observable principalmente a mesoescala, el mármol dolomítico AT posee dos tipos de porosidad fundamentales: la porosidad intercrystalina, reconocible a lo largo de todo el conjunto rocoso, y las fisuras, de distintas tipologías, fuertemente interconectadas y detectables en todas las escalas de observación (Figura 3.22). Las curvas de distribución de tamaños de poros (Figura 3.23) y los resultados mostrados en la Tabla 3.4, ponen de manifiesto la existencia de estas familias de poros.

La porosidad conectada del ATO y del ATC depende del grado de comunicación entre los distintos tipos de poros y de la intensidad de los procesos de precipitación de minerales carbonáticos y/o cementación de óxidos/hidróxidos, si los hubiese, resultando de suma importancia las relaciones porcentuales matriz/fisuras. Lo habitual es que los valores de la porosidad conectada del ATO sean sustancialmente mayores que los del ATC, que los radios medios del ATO sean menores comparados con los del ATC y, finalmente, que la interconexión entre fisuras del primero sea mayor que la del segundo, producto de la alta densidad de fisuras.

TABLA 3.4.

Resultados del radio medio, r , de la distribución de tamaños de poros, DTP, de la porosidad conectada, ϕ_c , y porosidad total, ϕ_T , de muestras totales del Amarillo Triana.

Muestra	r (μm)	DTP		ϕ_c (%)	ϕ_T (%)
		< 1 μm (%)	> 1 μm (%)		
ATO II	0.29	64.22	35.78	4.13	4.32
ATC I	62.63	22.14	77.86	2.65	4.16
ATC II	98.14		100.00	6.46	8.27

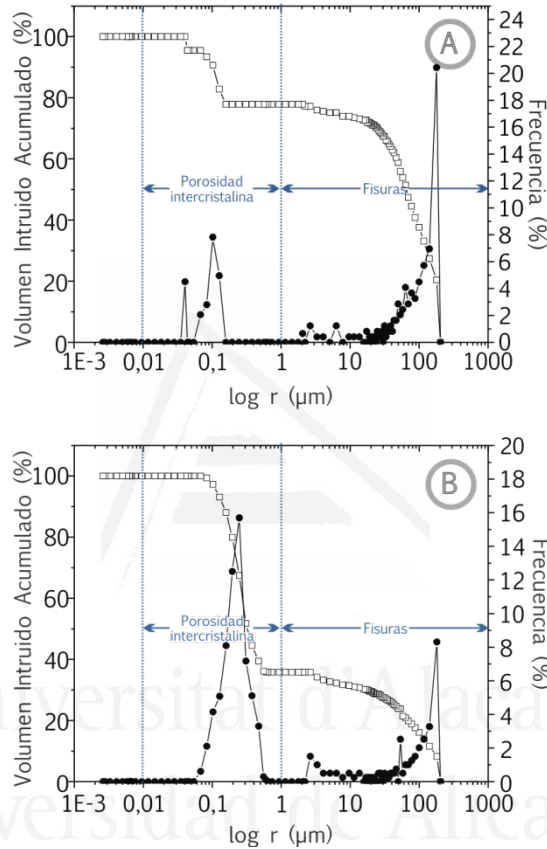


FIGURA 3.23.

Curvas de distribución de tamaños de poros del (A) Amarillo Triana Claro y (B) Amarillo Triana Oscuro obtenidas mediante MIP, mostrando dos familias de poros: porosidad intercrystalina, correspondiente a la matriz (0.01-1 μm) y fisuras interconectadas que atraviesan el conjunto rocoso (1-200 μm).

6. ROCAS CARBONÁTICAS CONTINENTALES: TRAVERTINOS Y TOBAS

6.1. Terminología

6.1.1. Definición de travertino y toba

La definición del término Travertino diferenciado del término Toba ha suscitado un gran debate, el cual se encuentra ampliamente recogido en la literatura. En general, esta discusión surge como resultado de la ausencia de una terminología universalmente aceptada, que permita identificar, clasificar y describir, inequívocamente, las rocas carbonáticas de origen continental, tanto de depósitos actuales como fósiles. Un gran número de publicaciones, muchas de ellas relativamente recientes, como las de Jones y Renaut [69], González Martín y González Amuchastegui [70], Capezzuoli et al. [71] y Della Porta [72], incluyen una revisión exhaustiva sobre la utilización específica de estas terminologías, señalando, de manera especial: (i) los detalles que condujeron a esta controversia; (ii) las acepciones más adecuadas y mayormente empleadas hasta principios de la presente década; y, (iii) finalmente, destacando el consenso científico alcanzado en la actualidad. Por tanto, en la presente sección se exponen estos aspectos de manera secuencial y breve a continuación:

Una de las principales razones que dio lugar a la discusión vinculada con la aplicación terminológica, se fundamenta en la utilización del término Travertino o Toba considerando uno en detrimento del otro o, quizás más imprecisamente, como si de sinónimos se tratasen. El testimonio de esta ambigüedad y dualismo ha quedado plasmado en los trabajos de muchos expertos en el tema a nivel mundial (González Martín y González Amuchastegui [70]; y referencias citadas allí) y en diccionarios especializados en el área de las Ciencias de la Tierra (e.g. Maresch y Medenbach [73], Fregenal et al. [74]). Esta práctica inadecuada se llevó a cabo, primordialmente, en las cuatro últimas décadas del siglo XX y se mantuvo hasta principios del siglo XXI. Pese a ello, en la década de los 90 surgieron investigaciones en las que aparecen los términos Travertino y Toba diferenciados entre sí, hecho tal que fue bien acogido por la comunidad científica y que, por consiguiente, marcó una tendencia más acertada en el manejo de dichas designaciones, también hasta principios de la pasada década. Entre los trabajos más destacables se hallan los de Pedley [75] y Pentecost y Viles [76].

Pedley [75] discriminó las Tobas de los Travertinos, como también de otros litotipos carbonáticos de origen continental (e.g. sinter (en el sentido de Pia [77]), espeleotemas, «*floë calcite*»), y posteriormente aportó definiciones más precisas en Ford y Pedley [78]. En resumen, definieron el término Travertino como todos los depósitos de carbonato cálcico, generados por procesos de precipitación fisicoquímica y microbiana a partir de aguas termales e hidrotermales, en los que hay ausencia de restos vegetales o animales *in situ*. Mientras que con el término Toba denominaron a las rocas producidas por la precipitación de carbonato cálcico bajo en Mg, en un régimen de agua dulce a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, y que, en contraste con los travertinos, contienen gran abundancia de restos fósiles *in situ* (micro- y macrofitas, invertebrados y bacterias). Esta última definición incluye todas las facies desarrolladas que cumplan con los criterios enumerados, independientemente de su edad y del grado de litificación presentado.

Pentecost [79], por su parte, diferenció los litotipos de rocas carbonáticas continentales atendiendo a los procesos de desgasificación del CO₂. Así pues, primero introdujo el término Travertino Meteogénico «*Meteogenic Travertine*», el cual seguidamente evolucionó a Travertino Meteógeno «*Meteogene Travertine*» en Pentecost y Viles [76]. En este último trabajo, estos autores completaron esta nomenclatura incorporando un segundo litotipo, al cual le asignaron el nombre de Travertino Termal o Termógeno «*Thermal o Thermogene Travertine*». Las designaciones de estos dos litotipos son asimilables, respectivamente, a los términos Toba y Travertino introducidos por Ford y Pedley [78].

La descripción es sustentada en el hecho de que el CO₂ transportador, capaz de entrar en contacto con rocas carbonáticas preexistentes y luego disolverlas para la posterior sedimentación de los travertinos, se origina principalmente a partir del CO₂ generado por los suelos (meteógenos) o a partir de procesos termales (termógenos). O lo que es lo mismo, los travertinos meteógenos son aquellos formados a partir de la desgasificación de CO₂ de suelos acuosos; mientras que los travertinos termógenos son los que se forman a partir de la desgasificación de CO₂ generado predominantemente de actividad termal, implicando procesos de oxidación, descarbonatación y otra serie de procesos en regiones tectónicamente activas que involucran gases. Los primeros fueron circunscritos principalmente a latitudes inferiores a los 58°N y a regiones donde las temperaturas están por encima de los 5 °C. Los segundos fueron restringidos a regiones con altas descargas de CO₂, encontrándose la mayoría de estos depósitos asociados a aguas termales (ver Pentecost y Viles [76] y Pentecost [80]).

Pentecost y Viles [76] completaron su clasificación atendiendo a otros dos criterios, específicamente a la fábrica (arquitectura de los depósitos) y a la morfología (depósitos autóctonos o alóctonos). Sin embargo, el criterio desde el punto de vista geoquímico, es decir, el relacionado con el origen del CO₂ transportador, fue el que más prevaleció y que, inclusive, sigue siendo utilizado en las conclusiones de la corriente literaria científica moderna, para conectar el sentido de los conceptos nuevos de Travertino y Toba, con las nomenclaturas preexistentes (e.g. Gandin y Capezzuoli [81]).

Si bien es cierto que hasta hace muy poco tiempo las acepciones de Travertino y Toba según Pentecost y Viles [76] y Ford y Pedley [78] eran probablemente reconocidas como las más razonables, algunos autores advirtieron algunas deficiencias como, por ejemplo, la falta de un límite definitivo de la temperatura para distinguir claramente ambas facies, especialmente cuando se trata de depósitos fósiles derivados de fuentes termales, cuyos flujos de agua ya se encuentran inactivos. En estos casos, la dificultad para discernir el origen de las aguas y las texturas primarias que pudieran estar enmascaradas por procesos diagenéticos, se suman a las desventajas normalmente señaladas [69].

La crítica más allá de invocar el uso de una temperatura absoluta del agua (i.e. < 20 °C para la generación de tobas y > 20°C para la producción de travertino), se basa en las ventajas de algunos aspectos inherentes a la temperatura, señalados como indicadores particulares de un litotipo en específico, como lo son el control de la solubilidad de los minerales y el rango de tolerancia de los organismos habitantes en las fuentes termales. Sin embargo, cimentar la distinción únicamente en valores absolutos de la temperatura, simplifica extremadamente la tipificación de estos materiales. Se han identificado rocas carbonáticas de agua dulce generadas a bajas temperaturas (e.g. entre 7 y 10 °C, en depósitos desarrollados entre 3000 y 3500 m, respectivamente, por encima del nivel del mar), atribuidas a travertinos, debido a sus

características geoquímicas. Asimismo, se han reconocido tobas generadas a partir de aguas con temperaturas entre los 20 y 27 °C (Capezzuoli et al. [71], y referencias citadas allí).

Otra denominación específica importante que queda excluida de las definiciones según Pentecost y Viles [76] y Ford y Pedley [78], está asociada con el proceso de enfriamiento de las aguas de origen hidrotermal que da lugar a depósitos similares a los tobáceos. Es bastante frecuente encontrar acumulaciones travertínicas que pasan lateralmente a tobas. Pedley [75] y Ford y Pedley [78] hacen alusión a este tipo de precipitaciones carbonáticas originadas en ambientes sedimentarios distales de los sistemas hidrotermales, cuyas aguas alcanzan a enfriarse lo suficiente como para permitir la proliferación de micro- y macrofitas. Sin embargo, pese a que el origen de las aguas hidrotermales lleva consigo implícito una composición distinta en contraste con las aguas meteóricas, igualmente le impusieron el término Toba a las variedades petrológicas resultantes.

Del mismo modo, mencionan otro grupo de rocas carbonáticas continentales que hasta ese entonces había estado pobremente definido en la literatura. Se trata de aquellas facies que se originan en lagos evaporíticos «*evaporite lake*» y en ambientes evaporíticos hiperalcalinos «*evaporite hyperalkaline settings*», y a los que le aplicaron el apelativo concreto de Travertino, debido a los procesos físico-químicos y microbiales desarrollados en su formación, como también a las temperaturas asociadas relativamente altas. Cabe destacar que la definición de Travertino s.s. ha sido explícita y tácitamente consensuada por los expertos en el tema, como producto de un proceso que involucra únicamente la presencia de «agua dulce». Por esta razón, en este caso la aplicación del término Travertino resulta sumamente desaconsejable.

Fundamentándose en una revisión rigurosa, Capezzuoli et al. [71] estudian el problema acuciante de la clasificación de los carbonatos de agua dulce e introducen conceptos concisos de Travertino y Toba muy superiores a los ya establecidos, como también presentan una nomenclatura más completa, debido a la inclusión de los otros litotipos carbonáticos continentales referidos en los apartados anteriores, diferenciándolos claramente de los travertinos y/o tobas, tras conferirles entidad propia con base en factores principalmente extrínsecos vinculados a cada facies. La ventaja que ofrece la clasificación de estos autores, en contraposición a los estudios precedentes, se cimienta en un enfoque integrado que permite entender e interpretar los ambientes sedimentarios de manera muy precisa. Para ello consideran aspectos texturales, mineralógicos y geoquímicos de los depósitos fósiles, la biota asociada y la química de las aguas a partir de las cuales se formaron, como también los rasgos geomorfológicos, hidrológicos y los ambientes tectónicos asociados. También aluden a la necesidad imperante del estudio de depósitos análogos modernos, para entender mejor los procesos de relleno y evolución de las cuencas.

De esta forma, Capezzuoli et al. [71] reservan el término *Travertino*, literalmente, para definir carbonatos continentales principalmente compuestos de carbonato cálcico producidos a partir de aguas de origen no marino, supersaturadas en bicarbonato de calcio y típicamente de origen hidrotermal (generalmente > 30° C). Los depósitos de travertino se caracterizan principalmente por altas tasas deposicionales (1.0-1000 mm/a [82]), bandeados regulares y laminaciones finas, baja porosidad (habitualmente < 30 %) y permeabilidad, y por una fábrica cristalina inorgánica. Las bacterias y las cianofitas representan los únicos constituyentes orgánicos asociados, debido a factores que afectan el crecimiento de macrofitas (e.g. altas temperaturas, altas tasas de deposición, PH y sulfuros). Pudiera encontrarse aragonito y el $\delta^{13}\text{C}$ (PDB‰) es típicamente alto (-1 a +10). Tales depósitos son típicos

de áreas tectónicamente activas donde el calor del flujo geotermal (endógeno o volcánico) es alto.

El término *Toba*, en contraste, lo aplican para definir depósitos de calcita producidos a partir de aguas dulces a temperatura ambiente (generalmente < 20° C), derivadas, principalmente, de ciclos kársticos someros, con bajas tasas deposicionales (0.04-48 mm/a [82]). Presentan un bandeo pobre y una alta porosidad (> 40 %). La micro- y macrobiota es muy común. La presencia de aragonito sólo se da excepcionalmente en aguas con una alta relación Mg/Ca, mientras que la señal isotópica siempre es baja ($\delta^{13}\text{C}$ (PDB‰) < 0).

Adicionalmente, Capezzuoli et al. [71] proponen identificar los depósitos producto del enfriamiento de aguas termales como *Travitufas*. Pese a que su formación viene dada por aguas a temperatura ambiente, en realidad su señal isotópica es característica de aguas hidrotermales.

Bajo una premisa similar, implementan el término *Travertinos Salinos* para denotar aquellos depósitos carbonáticos precipitados en la interface aguas termales-lagos salinos, mientras que los depósitos generados en la interface lagos salinos-aguas de origen meteórico, con temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, han de ser identificados como *Tobas Salinas*. De esta forma, estos autores concluyen que, si se recurre a la aplicación estricta de estas definiciones, los términos *Travertino* y *Toba* serán indicadores concretos de condiciones hidrológicas y ambientales específicas.

Gandin y Capezzuoli [81] completan su estudio basados en un análisis petrológico comparativo de depósitos actuales y fósiles de travertinos, a fin de reforzar un criterio sin espacio para la ambigüedad, que permita la identificación litológica de los travertinos, inclusive cuando los depósitos antiguos se hallan desvinculados de la fuente termal original. Como resultados más relevantes, destacan, por una parte, el aspecto característico de los valores positivos de $\delta^{13}\text{C}$ y, por otra parte, las tres facies deposicionales distintivas reconocidas, asociadas a sistemas de fuentes hidrotermales en regímenes tectónicos activos, i.e. laminaciones cristalinas abióticas, microbialitas y, las menos frecuentes, facies granulares.

6.1.2. Denominación científica

En ocasiones, utilizando las clasificaciones de Folk [83] y Dunham [84], las tobas han sido catalogadas como rocas bioconstruidas *in situ*: biolitas, según Folk [83], o «*boundstone*», según Dunham [84]. Equivalencias análogas considerando nomenclaturas de calizas con texturas deposicionales, especialmente enfocadas hacia las tobas o calizas tobáceas, se encuentran documentadas en García-del-Cura y Ordóñez [85].

En la presente Tesis Doctoral se aplicará el término superior de Travertino, diferenciado del término superior Toba, siguiendo el criterio de Capezzuoli et al. [71].

6.1.3. Fábrica

La descripción de las mesofábricas de los travertinos y las tobas a lo largo de esta investigación se llevará a cabo, primordialmente, siguiendo el enfoque de petrología aplicada propuesto por García-del-Cura et al. [86].

Estos autores distinguen a los travertinos, en primer lugar, según la tipología y dimensiones de la estructura o capa individual, estableciendo cuatro grupos principales: masivos (> 10 cm), bandeados (> 1 cm), laminados (< 1 cm) y criptolaminados (laminaciones visibles con la ayuda de técnicas microscópicas). En segundo lugar, subdividen estas fábricas en función de la porosidad, señalando dos categorías esenciales: porosas y de baja porosidad; pudiéndose encontrar facies masivas y bandeadas porosas o con baja porosidad, mientras que las laminadas y criptolaminadas presentan habitualmente facies características de baja porosidad.

Para el caso de las tobas, diferencian dos subvariedades petrológicas a razón de su porosidad y sus facies, específicamente tobas homogéneas altamente porosas, las cuales se refieren a las tobas s.s., con textura cristalina únicamente, y tobas complejas porosas, definidas por la coexistencia de varias texturas (micrítica, arborescente, peloides, etc.), que se traducen en la configuración de una roca de aspecto híbrido y más compacta.

De manera puntual, se usa una subdivisión adicional de las mesofábricas de los travertinos de acuerdo con la terminología de Pentecost [82] para la descripción de patrones de ciclicidad o periodicidad entre bandas y/o laminaciones.

La selección de esta clasificación reside en el hecho de que la gran mayoría de los travertinos se hallan provistos de estas estructuras, de su fácil identificación a escala de muestra de mano y de su gran influencia sobre las propiedades de transporte de fluidos.

Se distinguen cuatro tipos Figura 3.24: (1) *repetitiva*, secuencia monótona interrumpida por superficies de discontinuidad; (2) *alternancia homópaca* «*alternate homopachous*», secuencia regular de dos tipos de fábricas del mismo espesor; (3) *alternancia heterópaca* «*alternate heteropachous*», secuencia regular de dos tipos de fábricas de distinto espesor; (4) *ciclotémica* «*cyclothemio*», complejas secuencias definidas por una alternancia de dos o más tipos de fábricas que se repiten a intervalos regulares.

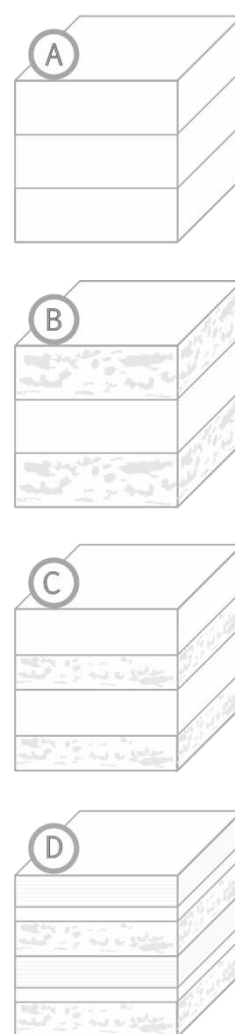


FIGURA 3.24. Representación idealizada de tipos de laminaciones y/o bandeados comunes en travertinos: (A) Repetitivo. (B). Alternancia homópaca «*alternate homopachous*». (C) Alternancia heterópaca «*alternate heteropachous*». (D) Ciclotémica «*cyclothemio*».

6.1.4. Porosidad

De forma análoga a lo expuesto en la terminología de las dolomías, la porosidad de los travertinos y las tobas se describe según la clasificación de Choquette y Pray [39], mientras que el grado de comunicación de los poros se aborda utilizando la nomenclatura de Lucia [42–44], cuando procede (Figura 3.25). De igual manera, a continuación se hace hincapié en las tipologías que pudieran ser encontradas en estos tipos de rocas carbonáticas.

La porosidad de la mayoría de los travertinos es selectiva de fábrica, reconociéndose principalmente cuatro tipos: (1) *intercristalina*, la cual varía de acuerdo a la densidad y forma de los cristales; (2) *móldica*, frecuentemente asociada a fragmentos de plantas; (3) *fenestral*, normalmente debida al desprendimiento de gas, causado por la descomposición de láminas de materia orgánica; y (4) de *protección*, que son poros generados por debajo de bioclastos, que actúan como resguardo, impidiendo la deposición de sedimentos y consecuentemente, evitando su relleno.

Entre los poros selectivos de fábrica de los travertinos, también se encuentran los poros de tipo *interpartícula* y de *bioconstrucción*, asociados de manera habitual con pisolitos y pellets y texturas arborescentes, respectivamente. Por otro lado, también cabe la posibilidad de encontrar porosidad debida a la removilización de invertebrados «*burrow*», de tipo selectiva y no selectiva de fábrica [82]. Una clasificación detallada de los tipos de poros, que aborda su posible nexo con la textura y la estructura de los travertinos, se puede encontrar en García-del-Cura et al. [86].

En cuanto al grado de comunicación se refiere, a diferencia de Choquette y Pray [39], quienes incluyen a la porosidad fenestral en el grupo selectivo de fábrica, Lucia [42–44] la considera como parte del grupo de los «*vugs*» conectados y, consecuentemente, por definición se asume que los poros fenestrales más grandes se interconectan entre sí, sin la contribución de la matriz. Es importante señalar esta discrepancia al contrastar ambas clasificaciones, porque la interconexión de estos macroporos puede darse a través de la porosidad intercristalina de la matriz, si no cumple con los criterios que definen el sistema poroso de los «*vugs*» conectados, y según Moore [40], tras procesos posteriores a la litificación, condicionando notablemente las propiedades de transporte de los travertinos.

Además, en los travertinos también pueden estar presentes las *fisuras* y las *cavernas* [82], cuya modelización de la interconexión se realiza en base a la definición de los «*vugs*» conectados, siempre y cuando su densidad por unidad de área así lo permita. De lo contrario, el modelo de la red del sistema poroso se analiza guardando paralelismo con lo expuesto para el caso de la porosidad fenestral, es decir, como si de «*vugs*» aislados se tratara, con conectividad a través de la matriz.

Finalmente, cabe destacar que la clasificación de Lucia [42–44] no incluye los poros de tipo bioconstrucción, como tampoco los poros producidos por la removilización por invertebrados. No obstante, por su naturaleza, en la Figura 3.25 han sido incluidos en el grupo de los «*vugs*» aislados.

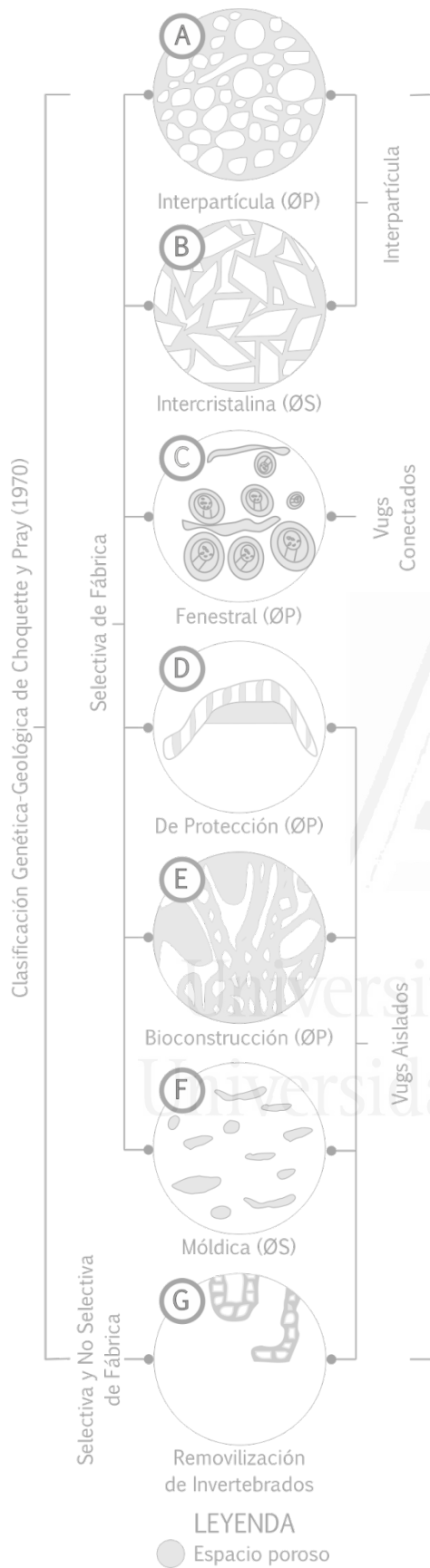


FIGURA 3.25.

Diagrama esquemático comparativo de las clasificaciones del espacio poroso de rocas carbonáticas, haciendo énfasis en las principales tipologías encontradas en los travertinos estudiados, teniendo en cuenta los tipos de poros según Choquette y Pray [39], y su conectividad según Lucia [42–44]. Modificado y simplificado de Lucia [43]. (ØP): porosidad primaria. (ØS): porosidad secundaria.



Universitat d'Alacant
Travertino Amarillo
Universidad de Alicante



6.2. Travertino Amarillo Oro (TA)

6.2.1. Situación geográfica y marco geológico local

Los materiales estudiados en la presente sección, comercializados bajo la denominación de Travertino Amarillo Oro y Travertino Amarillo, TA, son extraídos de acumulaciones travertínicas que se extienden al norte de la depresión de Albox, Municipio de Albox, Provincia de Almería. Forman parte de uno de los siete edificios que, en su conjunto, se disponen en una alineación de dirección WNW-ESE, en las Ramblas de los Marcelinos y del Agua Salada. De manera más específica, las canteras de Albox se ubican en el mayor y más oriental de los edificios de la Rambla de los Marcelinos (Figura 3.26).

Los depósitos del TA son de edad Pleistoceno y se encuentran en el ámbito geológico de las Zonas Internas Béticas, estando las canteras de Albox situadas en la Cuenca Neógena de Almanzora, constituida por materiales correspondientes al Complejo Alpujárride. Estos materiales coronan un conjunto de relieves invertidos y se han formado en varias etapas, según datos de edades absolutas [87], incluidas la etapa 8 (354 ± 76 ka) y la pre-etapa 8 [88].

En general, son materiales formados a partir de fuentes termales asociadas a las fallas activas de Albox, presentan rasgos de procesos de karstificación incipiente y asociados a ellos se han reconocido mineralizaciones, mayormente de oxihidróxidos de hierro y manganeso, las cuales son responsables de la variada gama espectral de tonos amarillos característicos de estas rocas [89].

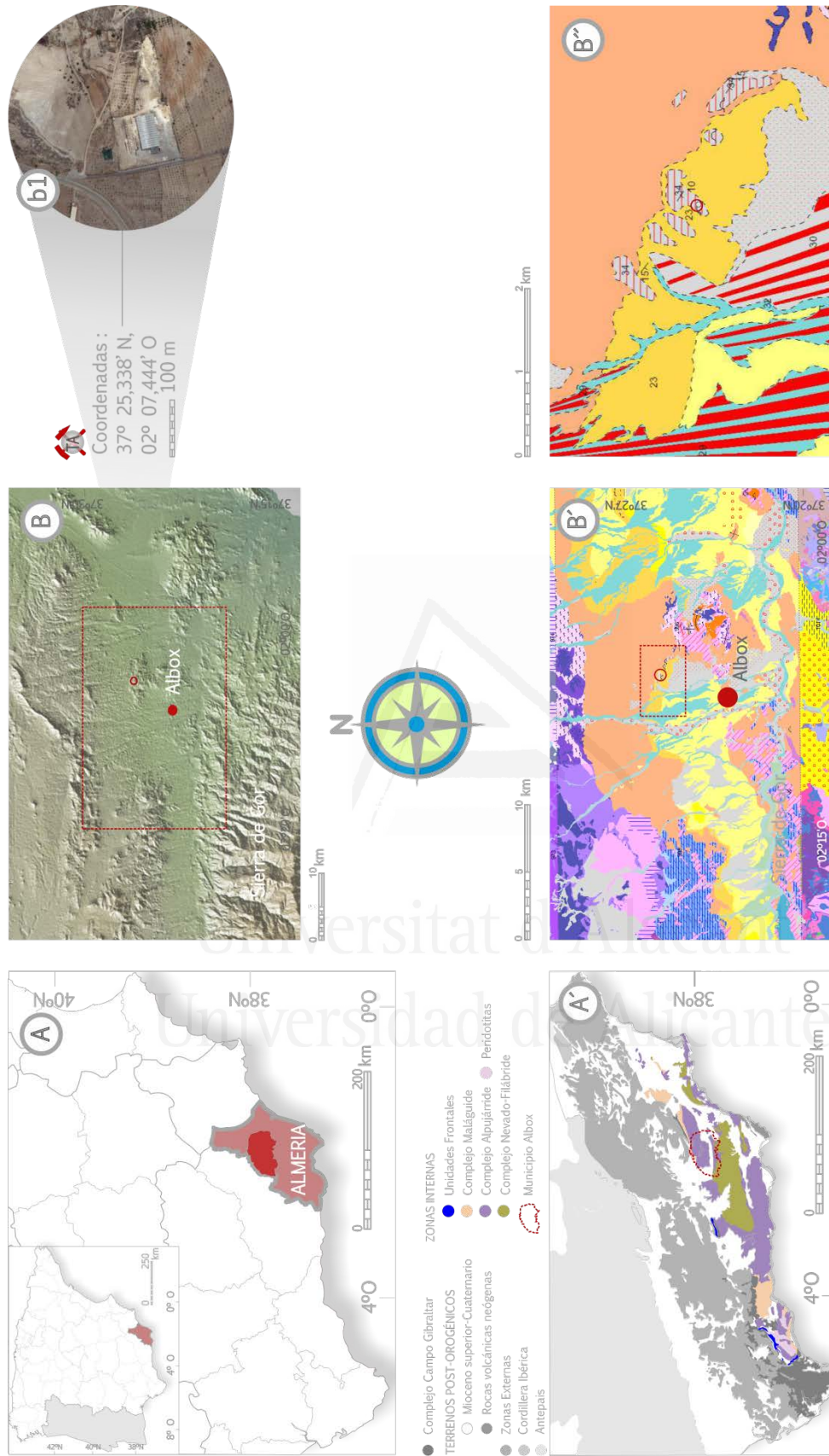


FIGURA 3.26.

(A) Situación geográfica regional de la cantera de la variedad petrológica comercializada como Travertino Amarillo (TA). (A') Ubicación de las canteras del TA dentro del contexto geológico regional de la Cordillera Bética, Zonas Internas Béticas (Modificado de Vera [15]). (B) Modelo digital de elevaciones, mostrando la situación geográfica local de la cantera, construido a partir de lineamientos y datos de Ryan et al. [52]. (b1) Imagen satelital de la zona de extracción (Tomado del Google Maps, 2018). (B') Mapa geológico y (B'') detalle del área de interés destacado en (B) y (B''), respectivamente. (Tomado del IGME: Mapas dinámicos del MAGNA 50 (2da Serie). Hoja 996: Huerca-Overa (Voermans et al., [90]).

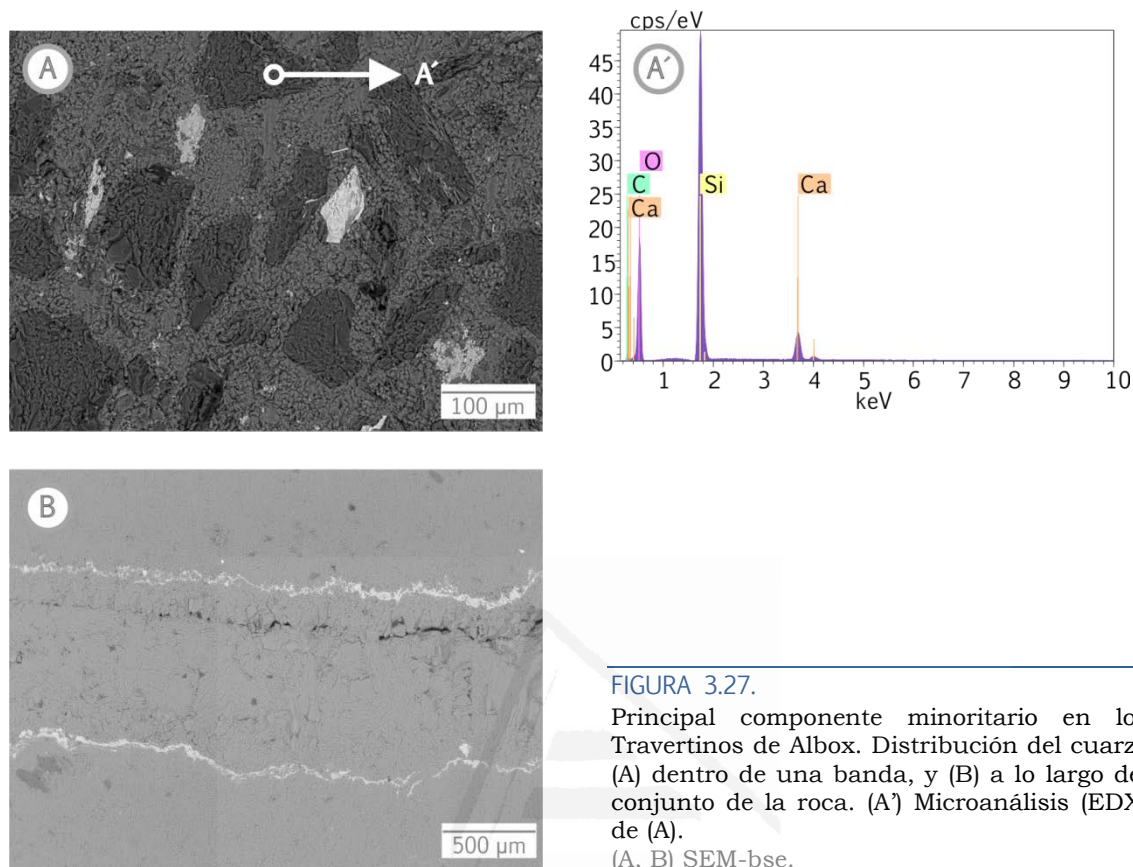


FIGURA 3.27.
Principal componente minoritario en los Travertinos de Albox. Distribución del cuarzo (A) dentro de una banda, y (B) a lo largo del conjunto de la roca. (A') Microanálisis (EDX) de (A).
(A, B) SEM-bse.

6.2.2. Caracterización petrográfica

6.2.2.1. Composición mineralógica

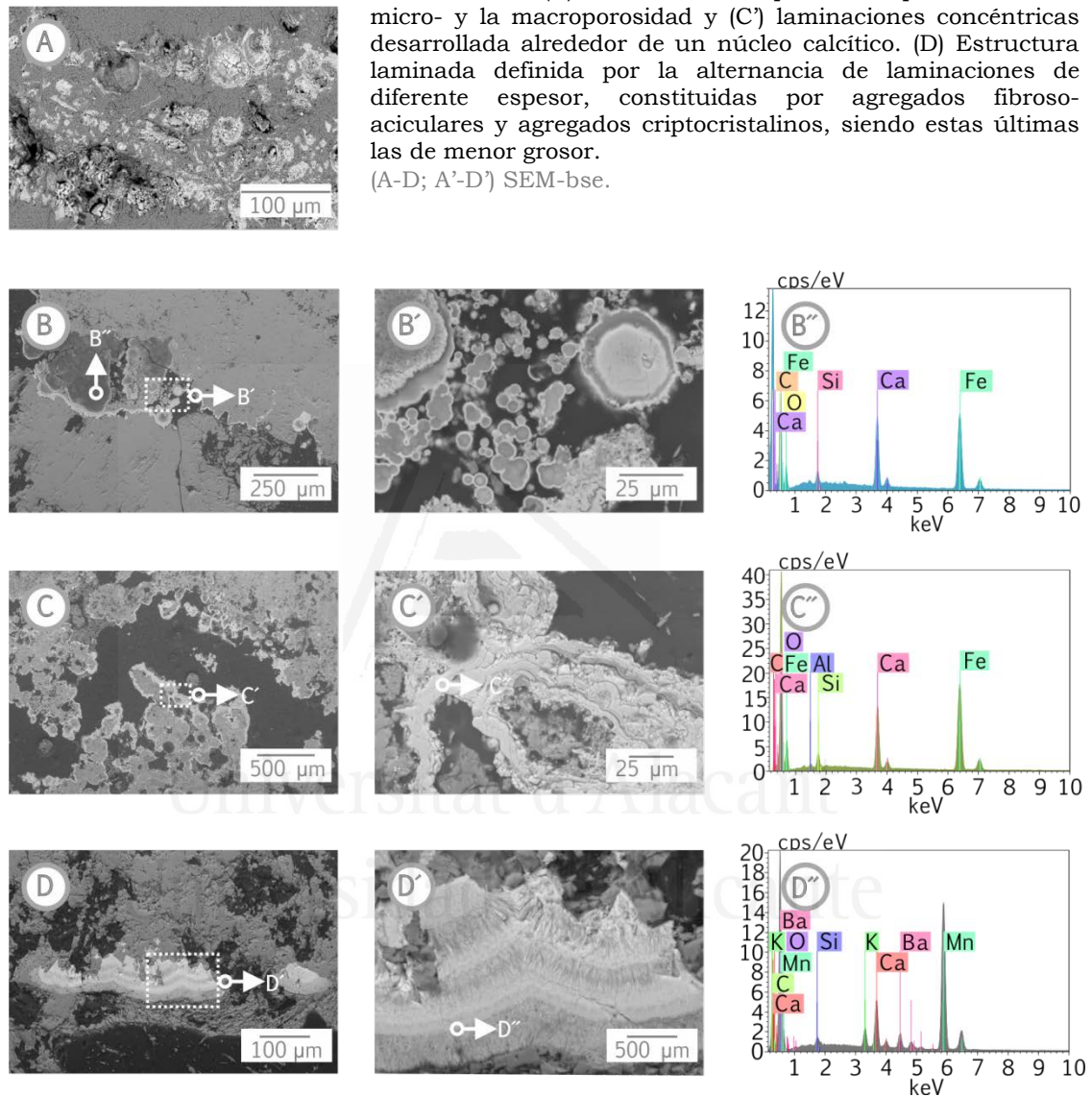
En general, el componente mineralógico fundamental del Travertino de Albox es la calcita ($\geq 95\%$) de bajo contenido de magnesio, encontrándose cuarzo como componente minoritario ($\leq 5\%$) o como componente accesorio ($\leq 1\%$), según la facies estudiada. El cuarzo se halla aleatoriamente distribuido tanto dentro de determinadas bandas o laminaciones en concentraciones cercanas al 5% (Figura 3.27. A) como en concentraciones escasas a lo largo del conjunto total de la roca (Figura 3.27. B), respectivamente.

En contraposición con el cuarzo, en cuanto a la distribución se refiere, otros óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso se concentran homogéneamente, constituyendo la propia estructura bandeada o laminada (Figuras 3.27. B; 3.28-I. A), en los límites entre bandas/laminaciones, bien sea rellenando (Figura 3.28-I. B) o delineando la porosidad asociada a las mismas (Figura 3.28-I. C), y, eventualmente, dentro de la masa calcítica, en zonas próximas a la porosidad de tipo fenestral, guardando subparalelismo con ella (Figura 3.28-I. D). Estos también pueden observarse sobre cavidades tapizadas por cristales idiomorfos de calcita y en posiciones interpartículas e intercristalinas (Figura 3.28-II).

FIGURA 3.28-I.

Principales componentes accesorios en los Travertinos de Albox: óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso.

(A-D) Distribución y rasgos texturales de los componentes accesorios asociados a las estructuras. (A'-D') Detalle de (A-D). (A''-D'') Microanálisis (EDX) de (A'-D'). (A) Laminación definida por óxidos e hidróxidos de hierro. Nótese también el carácter que presentan los cementos al situarse en poros de morfología esférica, posiblemente biogénicos. (B) Agregados reniformes y (B') morfologías esféricas de materia orgánica con envuelta de óxidos e hidróxidos de hierro. (C) Laminaciones tapizando el perímetro de la micro- y la macroporosidad y (C') laminaciones concéntricas desarrollada alrededor de un núcleo calcítico. (D) Estructura laminada definida por la alternancia de laminaciones de diferente espesor, constituidas por agregados fibroso-aciculares y agregados criptocristalinos, siendo estas últimas las de menor grosor. (A-D; A'-D') SEM-bse.



Los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso están presentes en cantidades menores en comparación con el cuarzo. Exhiben una amplia variedad de morfologías, entre las que destacan las morfologías esféricas de distinto diámetro, estando la mayor parte de la población situada en $3.15 \pm 1.55 \mu\text{m}$; las laminaciones concéntricas, las estructuras laminadas y los agregados reniformes y esféricos. Las primeras, al estar formadas en gran parte por materia orgánica, podrían interpretarse como texturas asociadas a la acción biológica (Figura 3.28-I. B', B''). Por su parte, los agregados esféricos son encontrados ocasionalmente recubriendo filamentos (Figura 3.28-II. A, A').

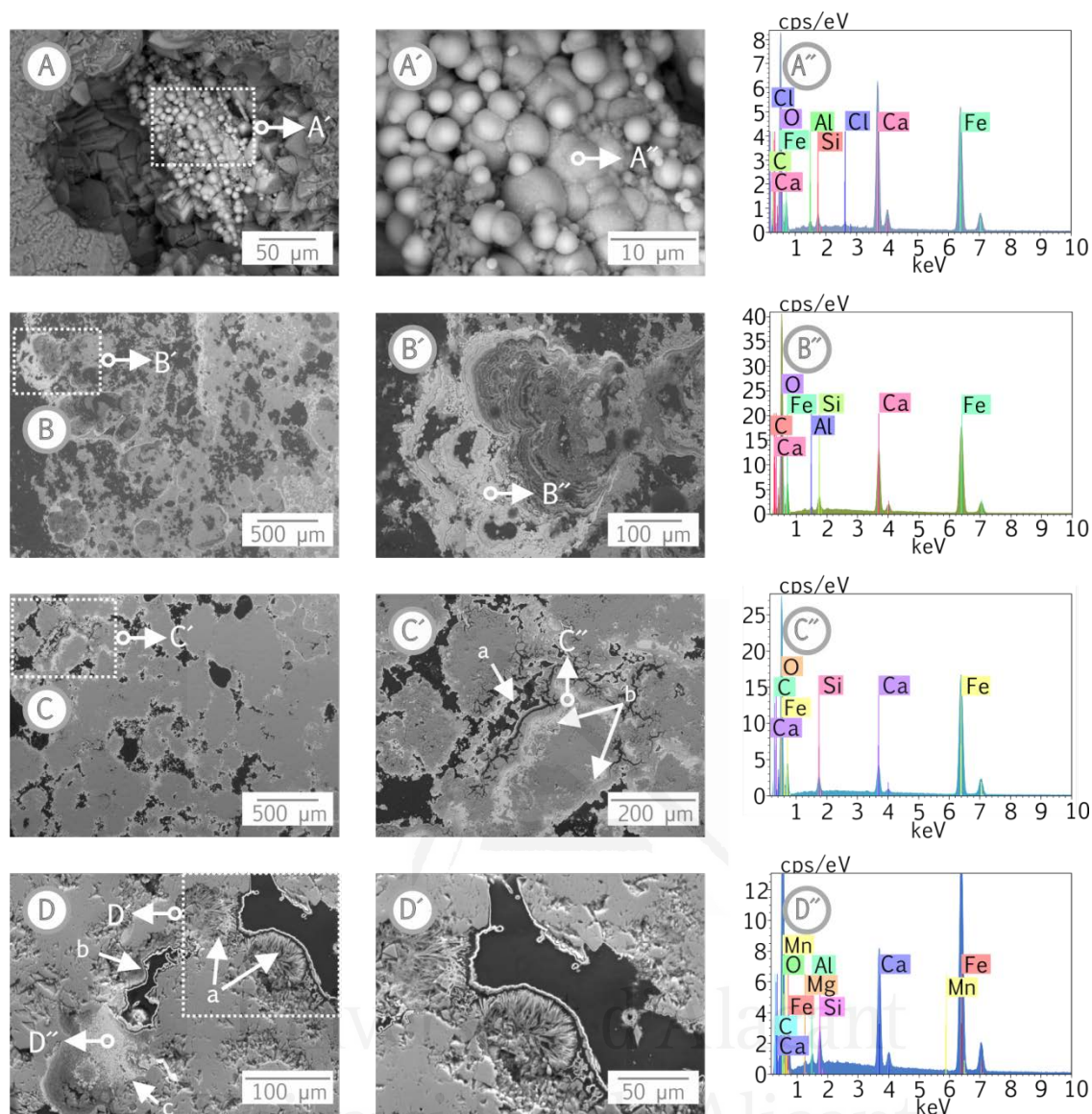


FIGURA 3.28-II.

Principales componentes accesorios en los Travertinos de Albox: óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso.

(A-D) Distribución y rasgos texturales de los componentes accesorios asociados a la porosidad. (A'-D') Detalle de (A-D). (A''-D'') Microanálisis (EDX) de (A'-D'). (A, A') Agregados esféricos sobre microgeoda, posiblemente relacionados con filamentos. (B, B') Agregados reniformes asociados a texturas posiblemente biogénicas. (C, C') Óxidos e hidróxidos de hierro (a) en posiciones interpartículas, constituyendo la envuelta de morfologías esféricas de materia orgánica, y (b) con estructura laminada, tapizando los bordes de las partículas. (D, D') Óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso (a) cubriendo terminaciones de ramificaciones semejantes a penachos, pertenecientes a estructuras fibrosa-radiadas, (b) filiformes en perímetro de macroporosidad, y (c) en agregados criptocristalinos.

(A-D; A'-D') SEM-bse.

En cantidades mucho menores, así como en posiciones intercristalinas, se observan cristales idiomorfos y tabulares de óxidos e hidróxidos de hierro y titanio (Figura 3.29. A, B).

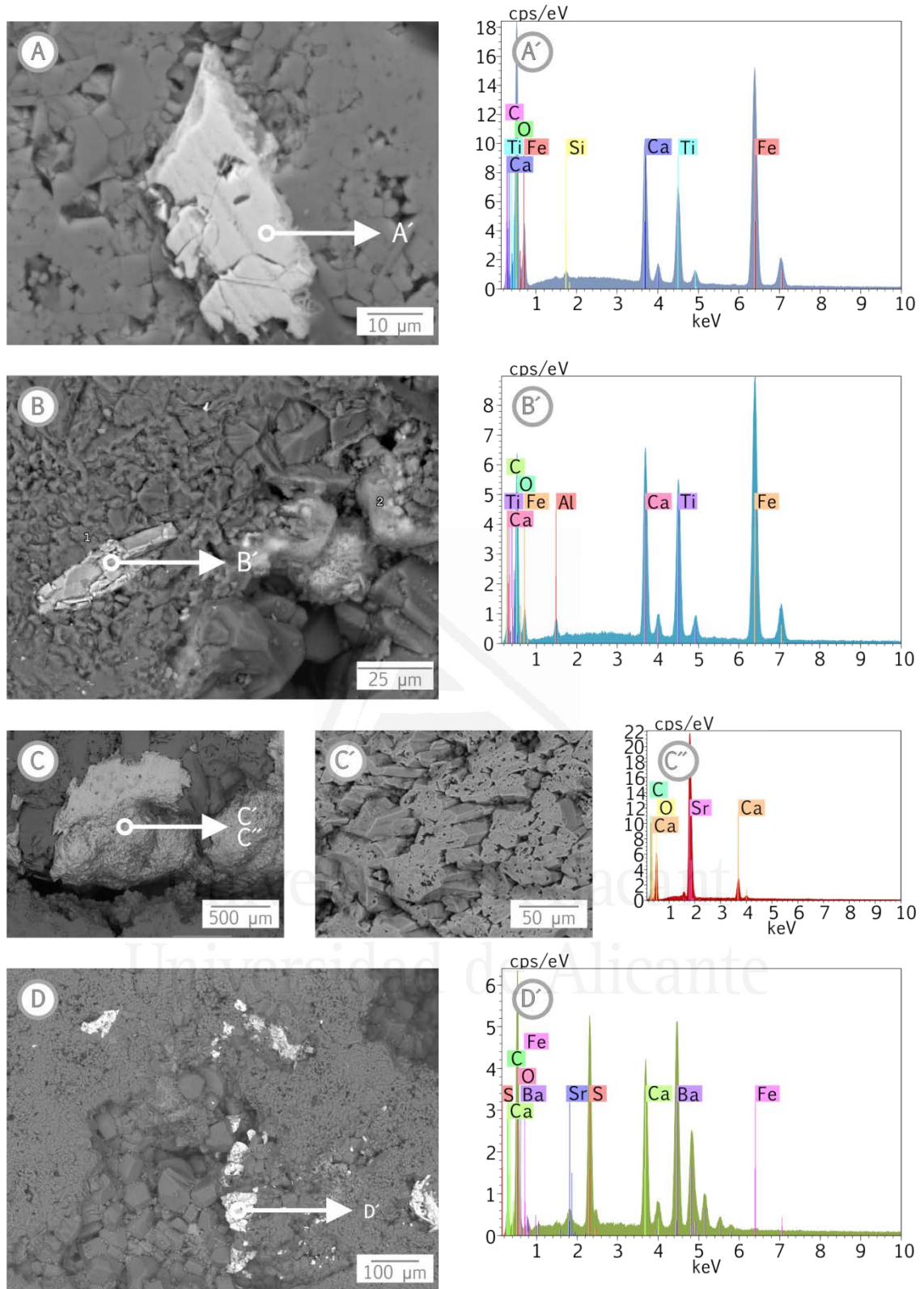


FIGURA 3.29.

Componentes accesorios menos frecuentes en los Travertinos de Albox: (A, B) óxidos e hidróxidos de hierro y titanio; y (C-D) sulfatos: baritina con Sr sustituyendo al bario. (A', B', C'', D') Microanálisis (EDX) de (A-D), respectivamente. (A-D; C') SEM-bse.

En esas pequeñas concentraciones también es posible reconocer cristales prismáticos de celestina que aparecen en agregados de aspecto pseudo-botroidal (Figura 3.29. C, C'), los cuales se encuentran en las paredes de los límites entre bandas/laminaciones, como también asociados a la porosidad intercrystalina, apareciendo en este último caso acompañando a la barita (Figura 3.29. D).

Finalmente, en los TA es posible encontrar minerales traza de silicato y de fosfato, es decir, en cantidades muchísimo menores al 1 % (Figura 3.30).

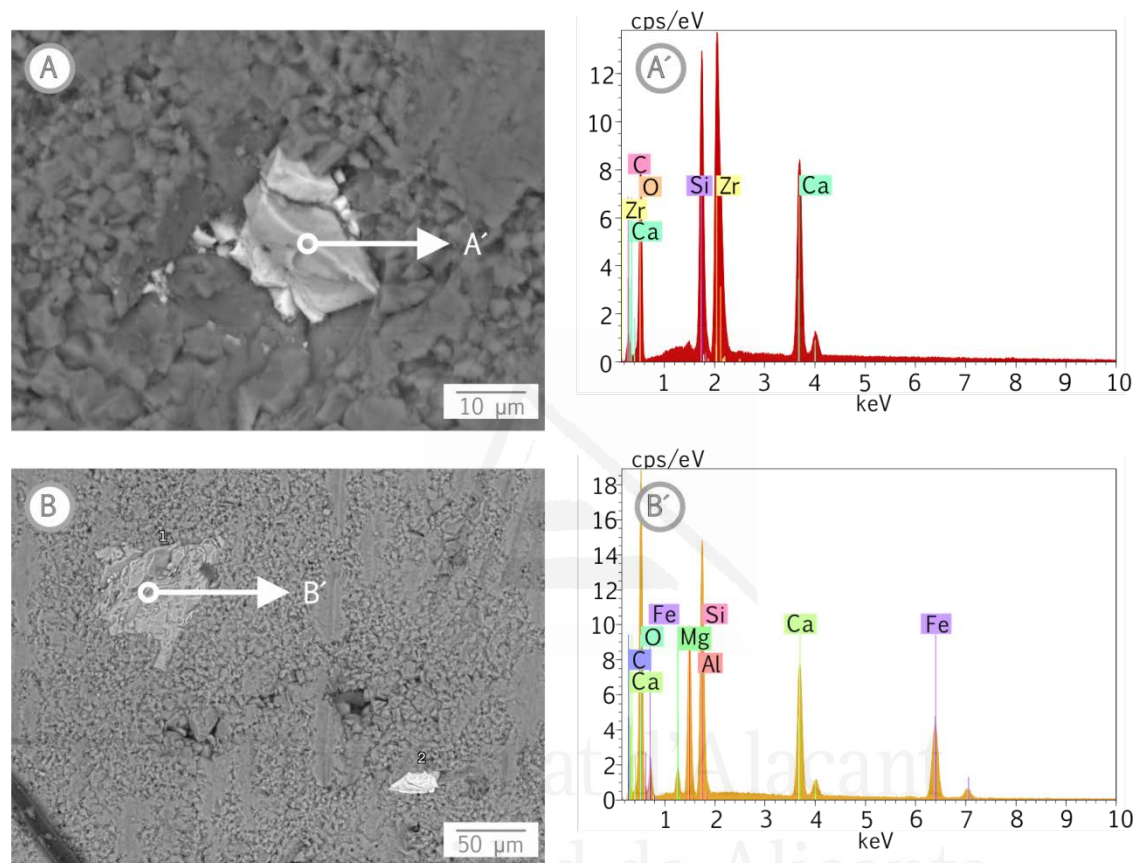


FIGURA 3.30.

Minerales traza en los Travertinos de Albox: (A) Zircón. (B) Silicato de hierro. (A', B') Microanálisis (EDX) de (A, B), respectivamente. (A-D) SEM-bse.

6.2.2.2. Descripción petrográfica

Generalidades

Las calizas comercializadas bajo la denominación de Travertino Amarillo Oro o Travertino Amarillo son, en esencia, travertinos (Figura 3.31-I), aunque en este estudio se han analizado facies tobáceas (Figura 3.31-II), cuyas características petrográficas difieren de aquellas normalmente vinculadas a los TA que tienen interés como roca ornamental.

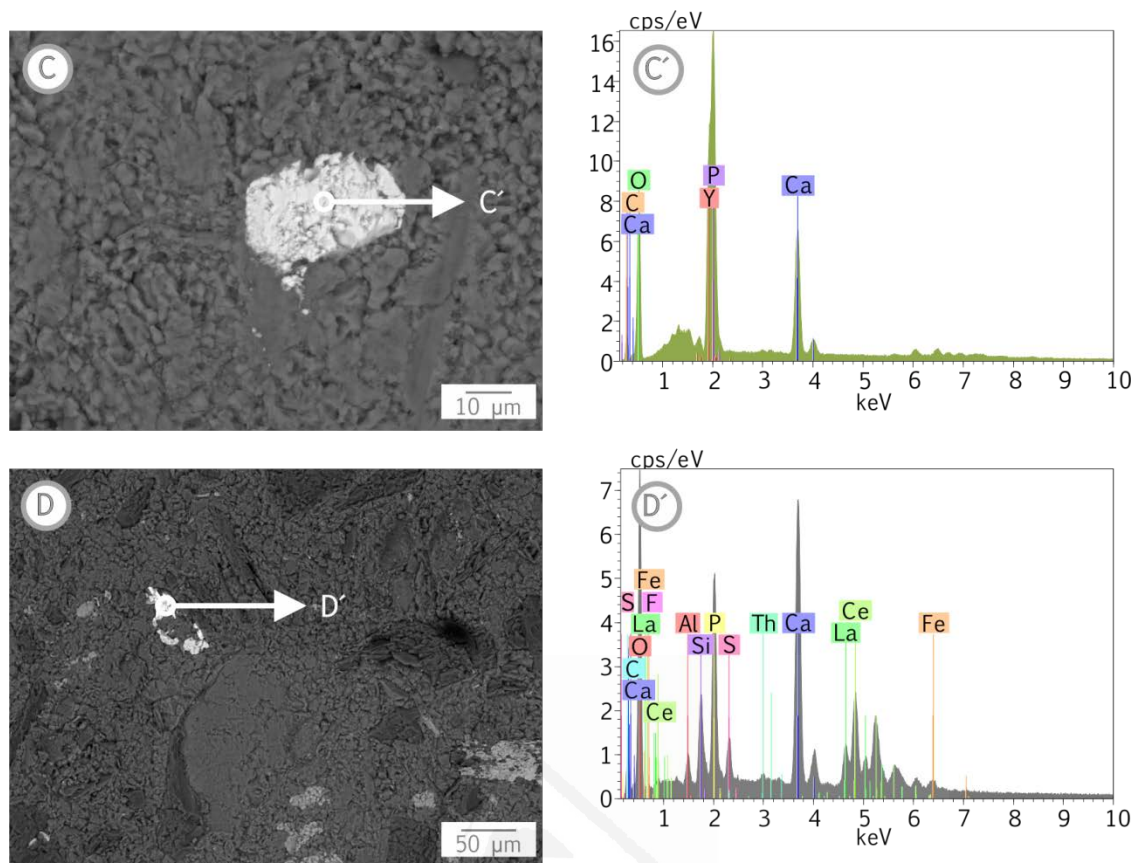


FIGURA 3.30. (Continuación)

Minerales traza en los Travertinos de Albox: (C) Apatito. (D) Monacita (fosfato de tierras raras). (C', D') Microanálisis (EDX) de (C, D), respectivamente. (C, D) SEM-bse.

Desde el punto de vista genético, siguiendo el criterio de Capezzuoli et al. [71], estas tobas podrían designarse como *travitufa*, dado que son el producto del enfriamiento de las aguas procedentes de las fuentes termales asociadas a las fallas que dieron origen a los travertinos de Albox. Estos materiales presentan las mismas características químicas y mineralógicas que los travertinos. No obstante, presentan moldes de plantas que se desarrollan al descender las temperaturas de las aguas, confiriéndole a la roca una estructura diferente [91].

Asimismo, se estudian facies del TA cuya compleja combinación de estructuras, de texturas, como también de la impronta dejada por la historia tectónica postgenética, resulta de interés para la modelización de las propiedades físicas, aun cuando estos no sean los travertinos típicos que cabría esperar a nivel comercial. Este es el caso de algunos travertinos bandeados/laminados en los que, de acuerdo con la relación de corte y posterior relleno, fue posible distinguir tres episodios postgenéticos según la siguiente secuencia: deformación, brechificación y karstificación; los cuales dieron como resultado una masa rocosa de estructura muy compleja (Figura 3.31-I. E, F).

Las facies travertínicas pueden ser mono- o policromáticas, siempre conteniendo variabilidad de tonalidades en las gamas de blancos, amarillos, ocre y marrones. En términos generales, es posible señalar que las facies de carácter monocromático son usualmente de color ocre, independientemente de la(s)

textoestructura(s) de la(s) que se trate(n), como también que las de carácter policromático están vinculadas a la típica estructura laminada. Por su parte, las facies tobáceas complejas se presentan en tonalidades amarillas muy pálidas.

Mesofábricas

En general, se han reconocido cuatro tipos de estructuras s.s. según la clasificación de García-del-Cura et al. [86], i.e. Masiva, bandeada, laminada y tobácea; encontrándose frecuentemente combinaciones de las tres últimas estructuras señaladas. Adicionalmente, se distingue un quinto tipo de estructura denominada *brechoide compleja*. Como se comentó en el apartado anterior, este tipo de estructura es el resultado de la historia postgénética que afectó a ciertas masas travertínicas bandeadas y/o laminadas (Figura 3.31-I).

A partir de este abanico de estructuras se pueden definir las de carácter masivo como las más simples, mientras que las de tipo bandeadas/laminadas, con marcados rasgos de brechificación y de karstificación, como las más complejas y también menos frecuentes. Los travertinos de estructura bandeada y laminada son los más comunes, estando su grado de complejidad definido por el número y la abundancia relativa de los elementos textoestructurales presentes.

Los travertinos de estructura masiva son de baja porosidad. Poseen macroporosidad aislada de morfología ovalada y de dimensiones variables, que rara vez llegan a superar los 5 mm. Presenta microvénulas calcíticas de color blanco lechoso y pigmentaciones azul verdosas de óxidos e hidróxidos de hierro y titanio, según microanálisis bajo SEM. A excepción de la orientación discreta de la macroporosidad, los demás componentes se muestran sin ninguna organización espacial determinada (Figura 3.31-I. A).

Los travertinos de estructura laminada se caracterizan por presentar capas compactas y/o de baja porosidad (Figura 3.31-I. D). El espesor de las laminaciones se sitúa en el orden milimétrico (5.61 ± 1.81 mm), como también en el orden micrométrico a nivel de preparaciones (criptolaminadas).

Los travertinos bandeados, por su parte, pueden ser bandeados porosos (Figura 3.31-I. C) y bandeados de baja porosidad (Figura 3.31-I. D). El espesor de las capas suele ser variable (4.68 ± 2.31 mm, espesores mínimos; 20.34 ± 8.07 mm, espesores máximos). La deducción de la alta desviación estándar entre los valores mínimos y máximos cuantificados, es testimonio del carácter mixto en términos de estructura de algunas de las muestras estudiadas (interestratificación de laminaciones y bandas). En estos casos, el carácter heterogéneo de la roca, además, se ve reforzado por la aparición de bandas que difieren notablemente en el grado de la porosidad.

En los travertinos con estructuras laminadas y/o bandeadas, el patrón de periodicidad ciclotémica domina frente a los repetitivos, encontrándose raramente travertinos con alternancias homópacas o heterópacas (Figura 3.31-I. B-D). El patrón ciclotémico llega a ser muy complejo, especialmente en las facies laminadas, en las que a modo de ejemplo, en una muestra de mano resulta imposible establecer al menos un par de grupos de secuencias de capas «iguales» o al menos semejantes entre sí.

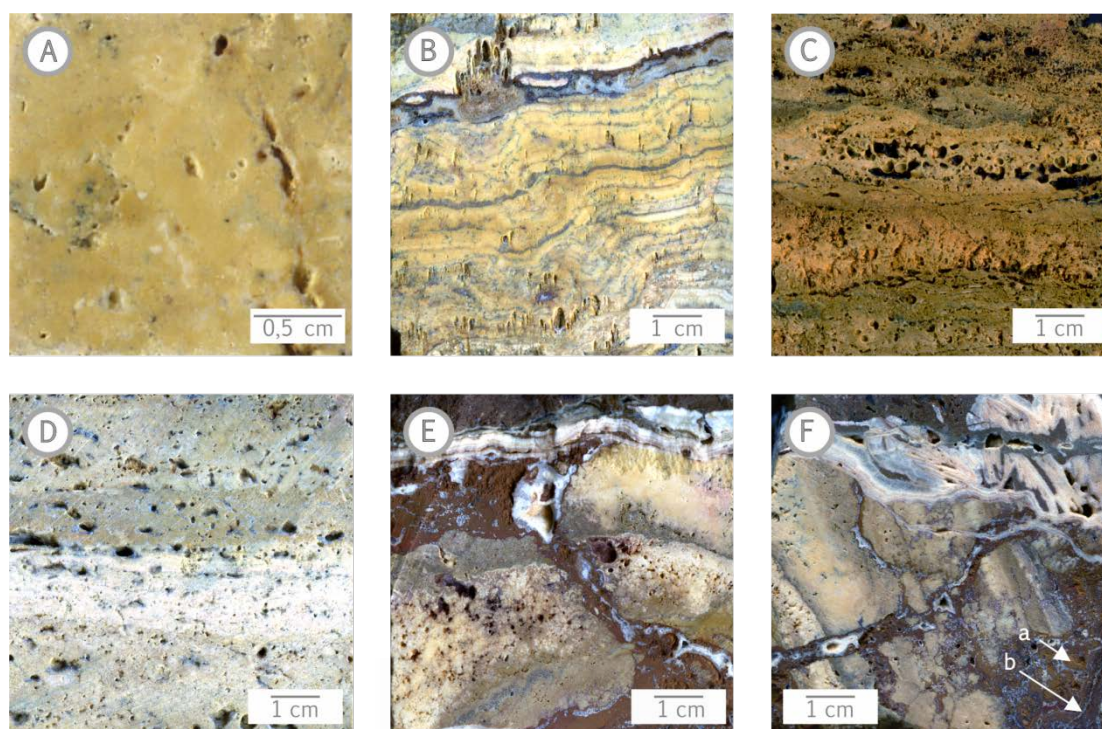


FIGURA 3.31-I.

Mesofábricas de las variedades petrológicas de Albox.

Facies travertínica: (A) Masiva. (B) Laminada con porosidad tipo «*coated bubble*» perpendicular a la estructura. (C, D) Bandeadas con: (C) bandas porosas, (D) bandas de baja porosidad. A excepción de (B), que presenta una periodicidad repetitiva localizada, la mayor parte de los travertinos laminados-bandeados presentan un patrón ciclotémico muy complejo. (E, F) Estructuras brechoides complejas. (E) Concordancia. (F) Secuencia travertínica intensamente fisurada, basculada y posteriormente fosilizada con/por depósitos espeleotémicos. En ambos travertinos brechoides los rellenos, tanto de los espacios interclastos como el cuerpo de la matriz, respectivamente, corresponden a fases de coladas y a fases detríticas endokársticas (e.g. microbrechas de colapso).

(A-F) IE-sh.

Las estructuras brechoides del TA pueden subdividirse en tres subfacies: (1) clasto-soportadas de tipo mosaico (Figura 3.31-I. E); (2) matriz-soportada de tipo mosaico; y (3) matriz-soportada de tipo caótico. En la Figura 3.31-I. F, las dos últimas fábricas se hallan relacionadas entre sí, así como en asociación con la primera, según una transición de facies que se muestra en clara discordancia angular con textoestructuras de distintos episodios de karstificación (depósitos espeleotémicos), gracias a la previa basculación de las estructuras travertínicas. Cuando el ángulo de rotación entre los clastos es bajo, las superficies kársticas pueden apreciarse en concordancia (paraconformidad) con la estructura (Figura 3.31-I. E). Los depósitos espeleotémicos son complejos, reconociéndose fábricas de tipo colada o «*flowstone*» y de tipo coraloide.

Las redes de fisuración muestran movimientos presumiblemente de tipo inverso, aunque también se desarrollan a favor de la estructura sedimentaria, resultando difícil confirmar si se ha producido un desplazamiento relativo de los clastos (Figura 3.31-I. F). El ángulo de rotación de las fisuras, teniendo en cuenta la disposición cuasi horizontal original de la estructura, oscila entre 10° y 20° en las facies clasto-soportadas, contrastando notablemente con el bajo o inexistente grado de encaje en las facies matriz-soportadas. En consonancia con las estimaciones de

Mort y Woodcock [92], estos valores son igualmente contrastantes al considerar la concentración de clastos asociada a cada facies (60-75 % y < 60 %, respectivamente).

La morfología y tamaño de los clastos también varía según la mesofábrica de la que se trate. Así, en las brechas travertínicas clasto-soportadas, los clastos son angulosos e isométricos, en el orden centimétrico, mientras que en ambas facies matriz-soportadas los clastos son subangulosos y heterométricos. Cabe destacar que en estas dos últimas, los clastos presentan contornos muy irregulares y contactos difusos con la matriz con bastante frecuencia.

El sistema de fisuras se encuentra tapizado por rellenos endokársticos (cementos y sedimentos detríticos) y por fases cementantes de carácter ferruginoso. Los cementos endokársticos corresponden a fases calcíticas blanquecinas de la misma naturaleza que las coladas espeleotémicas que fosilizan estos materiales, mientras que los sedimentos detríticos consisten en fases terrígenas de color rojo intenso. Los cementos ferruginosos, por su parte, son de tonos terracota. A grandes rasgos, la proporción relativa de las distintas fases de rellenos es como sigue: ferruginosos > calcíticos >> detríticos.

Estos rellenos también constituyen la matriz de las facies matriz-soportadas, diferenciándose de las fisuras apenas en la distribución preferente de los cementos calcíticos en posiciones intersticiales de grupos de partículas de morfología circular e isométricas (Figura 38-I. F, a), así como en la organización estratigráfica finamente laminada que a veces presentan los tres tipos de relleno (Figura 38-I. F, b).

Las facies tobáceas o travitufas, relacionadas con las masas travertínicas de los TA, son del sub-tipo compleja, según la nomenclatura de García-del-Cura et al. [86], y de baja porosidad conectada (Figura 3.31-II).

La macroporosidad que caracteriza a las tobas es de tamaño variable, soliendo ser su morfología elíptica y regular cuando se trata de los macroporos de menor dimensión. A medida que aumenta el tamaño del poro, la morfología se vuelve más irregular. Sobre la superficie de estos macroporos se observa una cementación mesocrystalina incolora de calcita, que en ocasiones llega a tapizar totalmente dicha macroporosidad.

Elementos texturales

Los travertinos de Albox, independientemente del tipo de facies estudiada, presentan varios elementos texturales en común, como lo son: la heterogeneidad de la textura, la porosidad y los cementos que tapizan algunos poros (Figuras 3.32; 3.33). Sin embargo, cada componente presenta sus particularidades según el tipo de estructura estudiada, especialmente relacionadas con el grado de porosidad, el cual varía entre bajo, intermedio y alto cuando se trata, respectivamente, de la estructura masiva, laminada y bandeada.

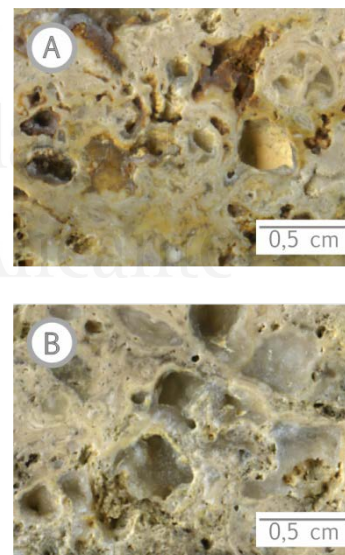


FIGURA 3.31-II.
Mesofábricas de las variedades petrológicas de Albox.
Facies tobáceas: (A, B) Tobas complejas con (A) macroporosidad sin relleno y (B) cementadas por mesocrystalos de calcita.
(A-B) IE-sh.

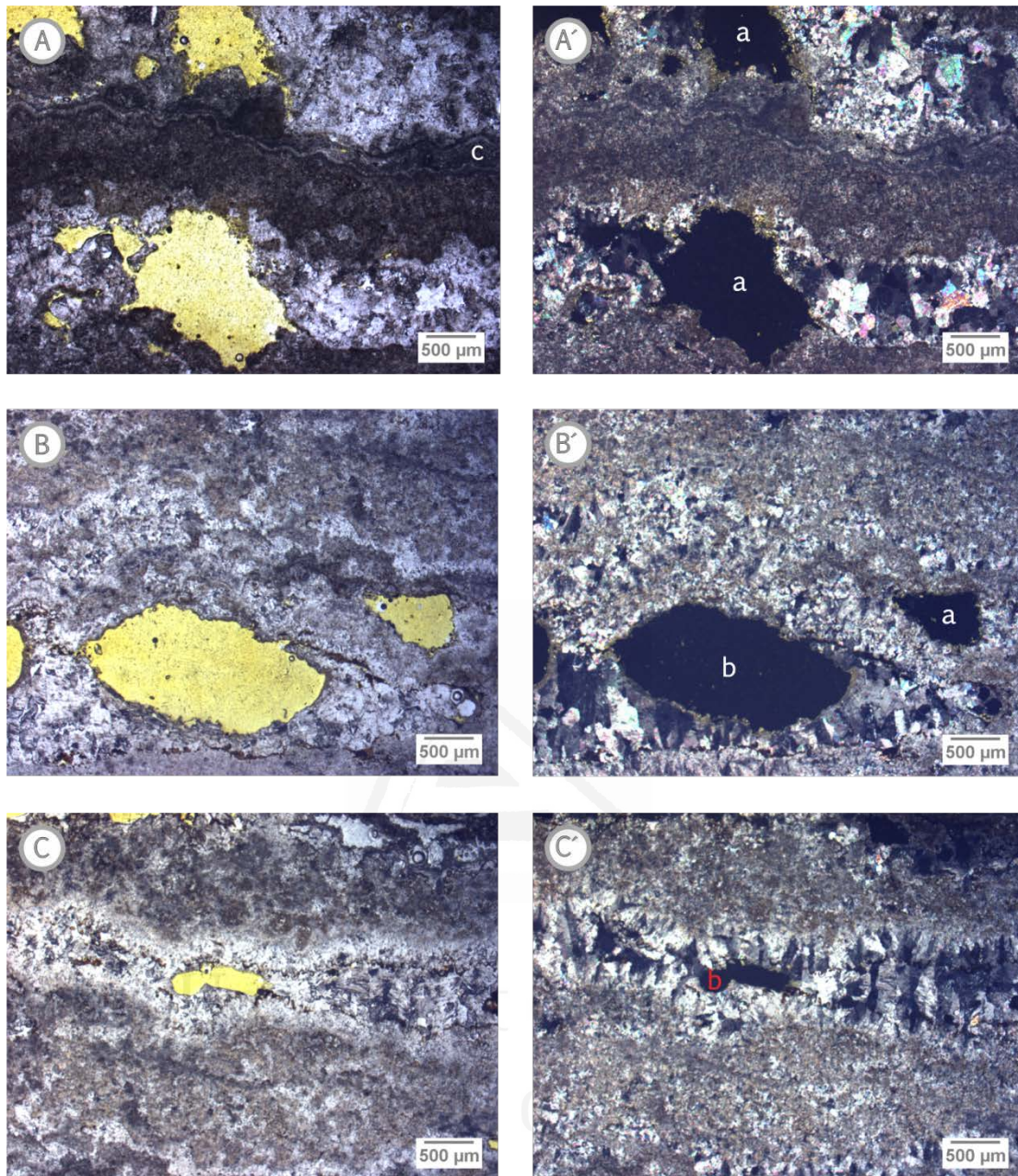


FIGURA 3.32.

Texturas de las variedades petrológicas de Albox. (A-C, A'-C') Estructuras laminadas-bandeadas con alternancia definida por la variación del tamaño del cristal: textura micrítica (laminaciones-bandas oscuras) y texturas cristalinas (bandas claras). (a) Poro parcialmente relleno por calcita finamente cristalina. (b) Poro de tipo fenestral tapizado por calcita de cristales fibrorradiados. (c) Alternancia de laminaciones micríticas, microcristalinas y ferruginosas.

(A-C) MOP-np; (A'-C') MOP-nc.

Las facies travertínicas con estructura masiva, poseen porosidad baja-media y textura heterogénea, fundamentalmente micrítica, aunque se observan zonas con textura arborescente.

Los travertinos que presentan la típica estructura laminada-bandeada, tienen una porosidad baja-media, presentando porosidad de tipo intercristalina y fenestral

paralela a la estructura. La textura es heterogénea con predominio de bandas mesocristalinas y cristales fibrorradiados, y de laminaciones con alternancia de micrita y de cristales fibrorradiados. En estas facies se observan intraclastos asociados a las zonas de oxihidróxidos de hierro.

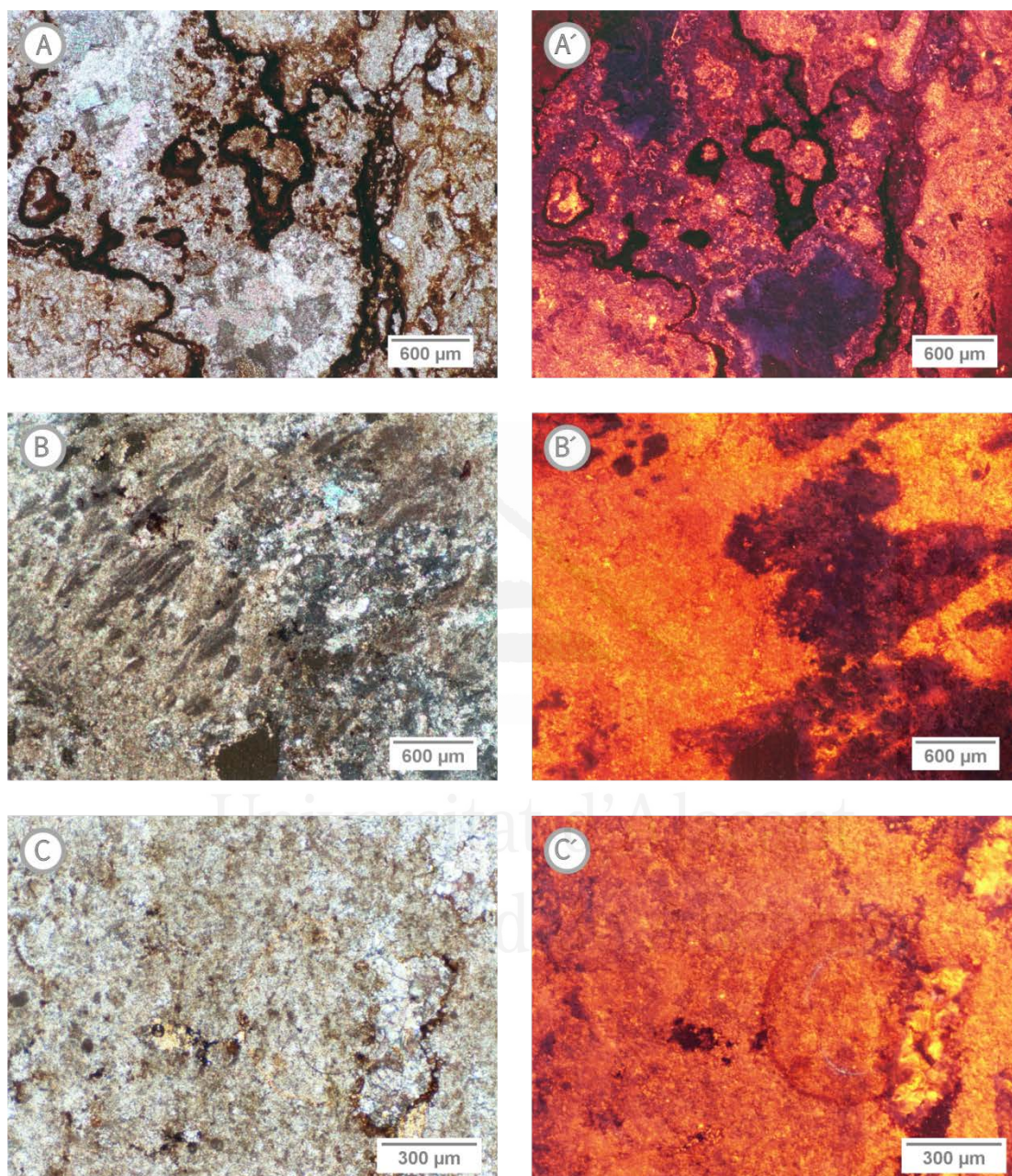


FIGURA 3.33.

Cementaciones ferruginosas y calcíticas típicas de las variedades petrológicas de Albox. (A, A') Fotomicrografía mostrando un poro tapizado por diferentes fases minerales y diversos episodios cementantes. (B, B') Láminas microcristalinas y de cristales de calcita fibrorradiados y poro totalmente relleno de calcita microcristalina. (C, C') Micrita, peloides y poro relleno de calcita microcristalina.

(A, B) MOP-nc; (C, D) MOP-np; (A'-D') CL.

Entre los TA de estructura bandeada y heterogénea a mesoescala, existen facies que a nivel de preparación son homogéneas. Poseen una porosidad baja tendiente a media. En ellos se reconocen intraclastos redondeados y una matriz de óxidos e hidróxidos de hierro. Se distinguen vénulas perpendiculares a la estructura, definidas por los minerales de oxihidróxidos de hierro.

Los TA estudiados de estructura bandeada con porosidad variando de media a alta, siendo esta última la de carácter predominante, son texturalmente heterogéneos, encontrándose bandas mesocristalinas fibrorradiadas, bandas micríticas, algunas bandas con texturas arborescentes y, ocasionalmente, se pueden observar bandas mesocristalinas sin textura fibrorradiada. A mesoescala se pueden reconocer bandas de color amarillo claro, acotadas por otras bandas bastante más delgadas y de color marrón con gris oscuro. Las primeras son mesocristalinas, mientras que las segundas son micríticas ricas en oxihidróxidos de hierro.

Los TA que presentan estructura bandeada con una porosidad bastante alta, poseen predominantemente porosidad de tipo fenestral. También es posible observar porosidad de tipo hueco perpendicular a la estructura, encontrándose de manera preferente en los límites entre bandas. La textura es heterogénea con un predominio de bandas mesocristalinas, identificándose en ocasiones texturas micro- y mesocristalinas fina. También predominan bandas constituidas por micrita. Alguna banda, según se deduce de las observaciones a mesoescala, presenta una textura tobácea. Ocasionalmente, se aprecian indicios de morfologías arborescentes.

Por otra parte, en los TA bandeados altamente porosos se reconocen cementaciones ferruginosas anteriores a las cementaciones calcíticas, aunque también se observan poros tapizados de oxihidróxidos que se distinguen como la última fase cementante de la roca (Figuras 3.33).

Finalmente, la facies del TA de estructura con rasgos brechoides, presenta una estructura bandeada muy compleja producto de una removilización que ha dado lugar a un bandeo mixto. Es decir, se observan alternancias de bandas regulares, pero con secuencias dispuestas perpendicularmente a secuencias anteriores. También se observan zonas con relleno esparítico. Las bandas que a mesoescala son de color blanco, son de textura mesocristalina con cristales fibrorradiados. Las bandas de color rojo oscuro, por su parte, presentan morfologías arriñonadas o colomorfos de óxidos de hierro. Finalmente, las bandas de color ocre son parecidas texturalmente a las bandas blancas.

Porosidad

Los resultados de la porosidad se recogen en la Tabla 3.5 y en la Figura 3.34. La porosidad conectada guarda una relación creciente según la facies estudiada. Así, la facies masiva presenta los valores más bajos, la facies de estructura laminada-bandeada muestra valores intermedios, mientras que las muestras bandeadas tienen porosidades en el orden del 9 %.

La distribución del tamaño de poro, por lo general, muestra un comportamiento polimodal, especialmente en las facies laminadas-bandeadas. Este patrón puede observarse, inclusive, en muestras de carácter masivo a mesoescala (Figura 3.34. A-C, A'-C'). Algunas bandas homogéneas presentan una familia de poros relativamente uniforme, como puede observarse en la Figura 3.34. D, E; D' E'.

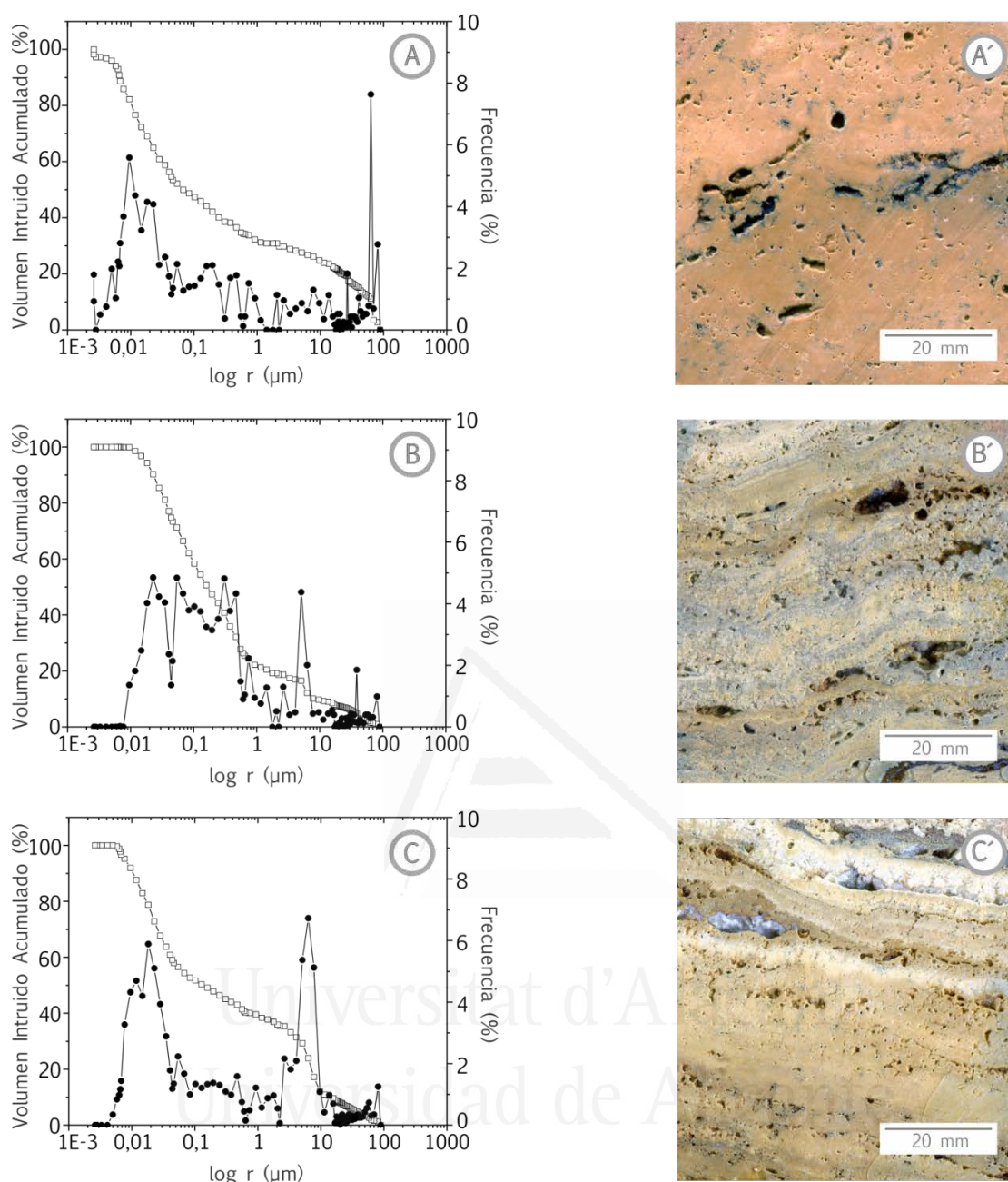


FIGURA 3.34.

(A-E) Curvas de distribución de tamaños de poros de los Travertinos de Albox obtenidas mediante MIP, mostrando diversas familias de poros (distribución polimodal). (A'-E') Muestras de las cuales se extrajeron las microprobetas para la obtención de las curvas (A-E), en las que se describen los dos grupos principales de mesofábricas observados: (A') Facies masiva. (B'-E') Facies bandeadas de baja porosidad. (A'-E') IE-sh.

En todos los casos estudiados, la población de poros se concentra en un grupo que se halla por debajo de $1 \mu\text{m}$. Esto se correspondería con los poros intercrystalinos e interpartículas observados. El porcentaje de poros que se encuentra por encima de $1 \mu\text{m}$, son asimilables a la porosidad fenestral.

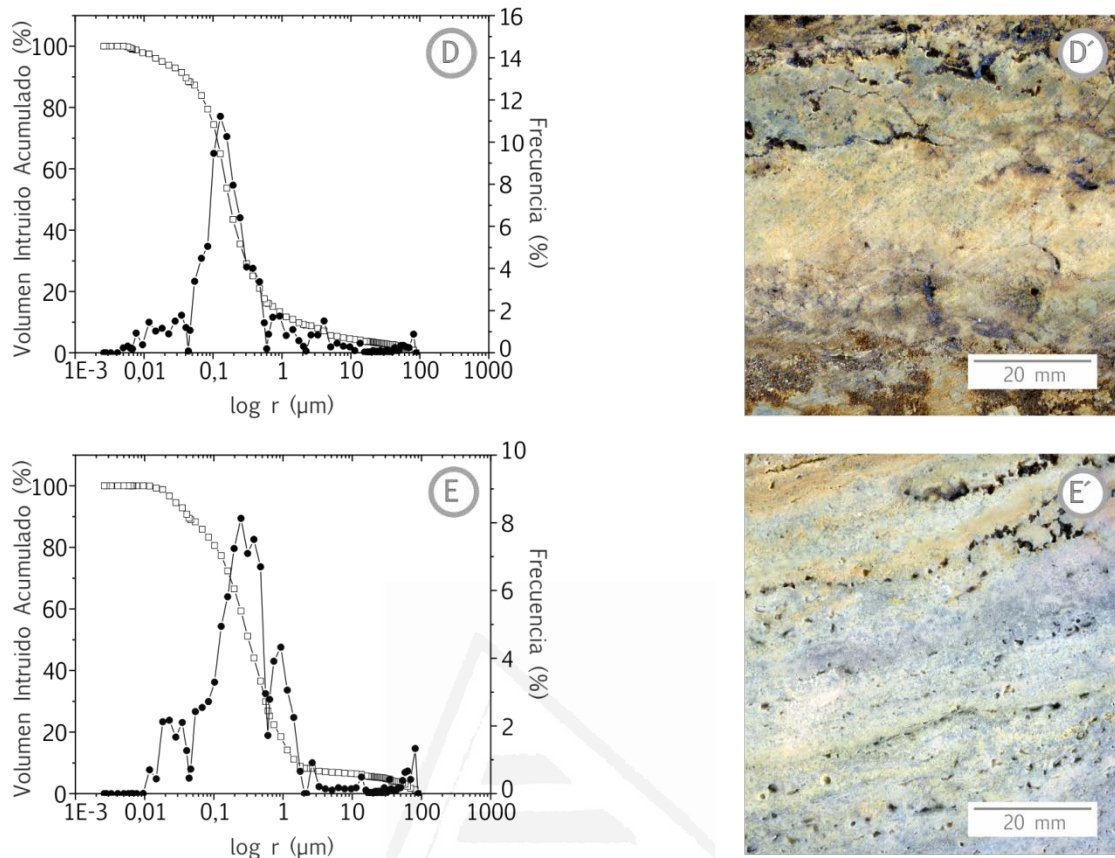


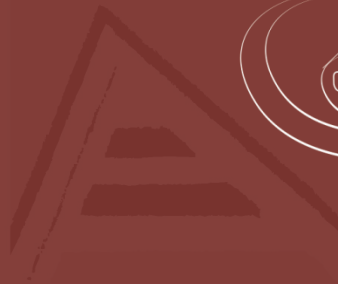
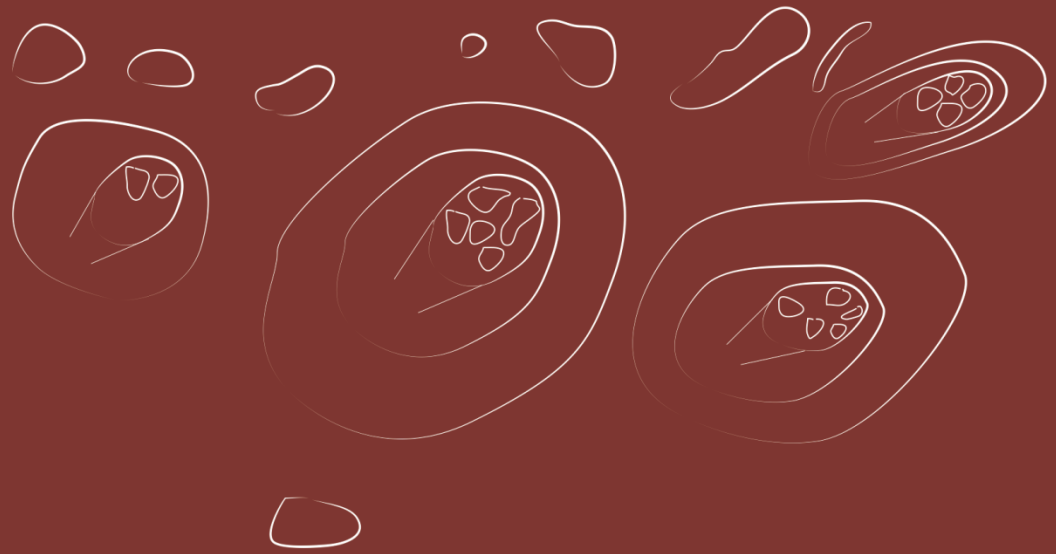
FIGURA 3.34. (Continuación)

TABLA 3.5. Resultados del radio medio, r , de la distribución de tamaños de poros, DTP, de la porosidad conectada, ϕ_c , y porosidad total, ϕ_T , de muestra total de los dos grupos principales de mesofábricas observados del Travertino Amarillo: TA-A, Facies masiva. TA-B hasta TA-E, Facies bandeadas de baja porosidad.

Muestra	r (μm)	DTP		ϕ_c (%)	ϕ_T (%)
		< 1 μm (%)	> 1 μm (%)		
TA-A	0.01	68.79	31.21	3.51	8.94
TA-B	0.02	78.76	21.24	7.31	11.86
TA-C	0.01	61.60	38.40	6.66	11.87
TA-D	0.03	88.26	11.74	9.01	14.87
TA-E	0.04	85.80	14.20	9.00	12.57

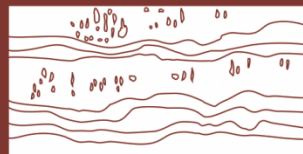


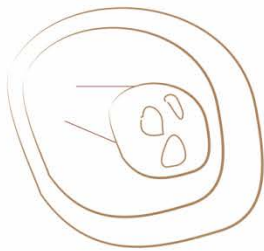
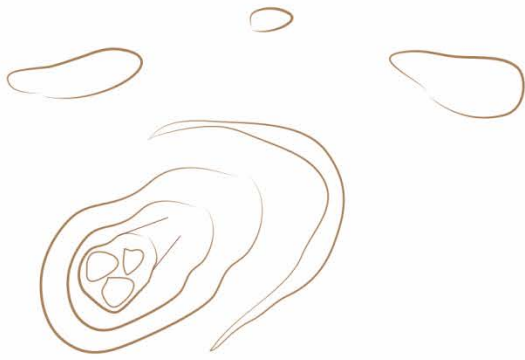
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ROCAS CARBONATICAS CONTINENTALES TRAVERTINOS





TR

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Travertino Rojo Alhama



6.3. Travertino Rojo Alhama (TR)

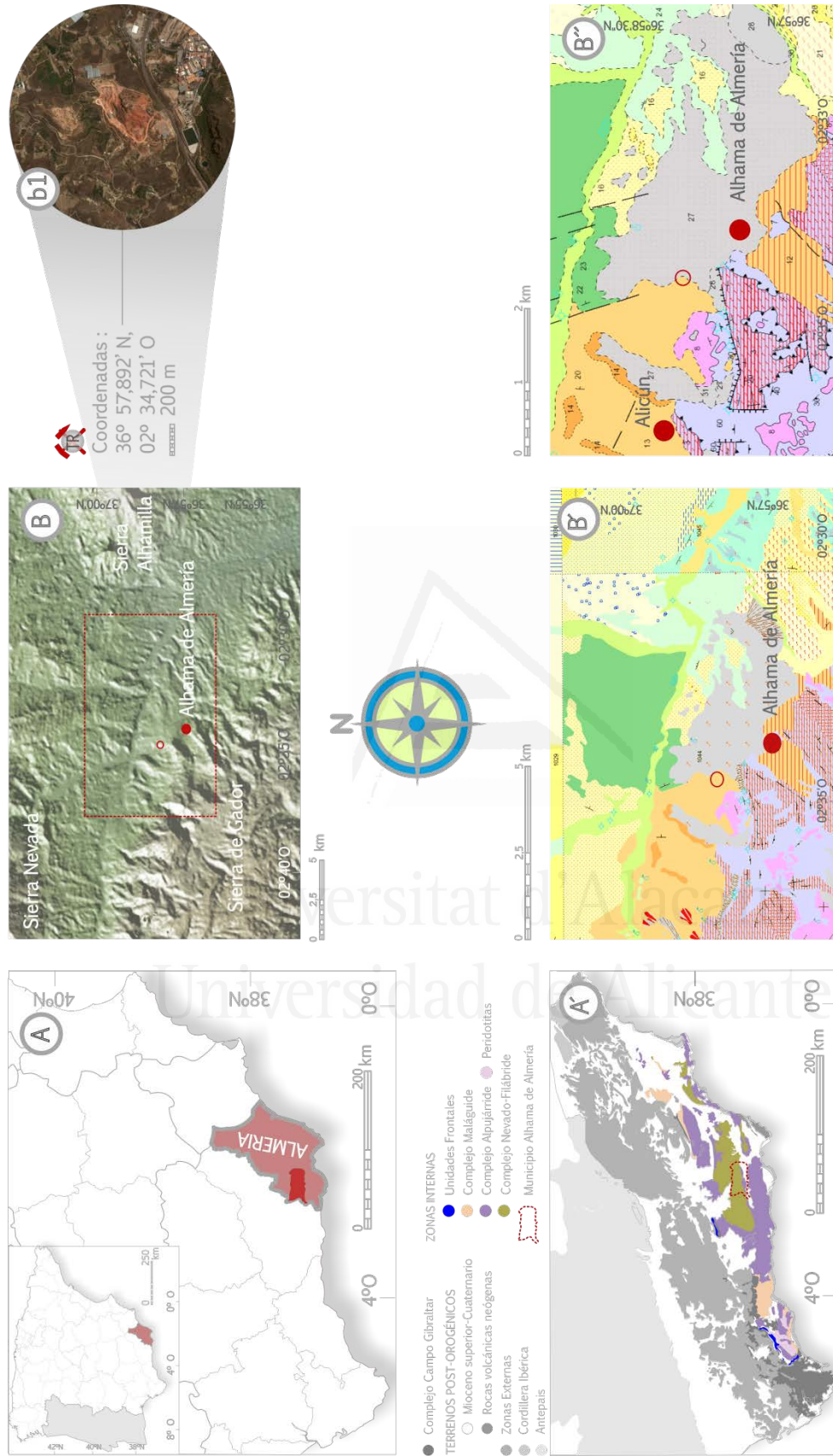
6.3.1. Situación geográfica y marco geológico local

En términos geográficos, los depósitos del TR se encuentran al noroeste del término municipal Alhama de Almería, en la Provincia de Almería, Comunidad Autónoma de Andalucía (Figura 3.35. A, B, b1). Concretamente, la cantera se sitúa en el borde sur de la Cuenca del Andarax. Esta cuenca recibe el mismo nombre del río principal que discurre su valle, el cual nace en el cerro del Almirez, en Sierra Nevada, hasta llegar a su parte más baja, al este de Almería, donde la designación toponímica tanto de la cuenca como del río cambia respectivamente a Cuenca de Almería y/o Cuenca del Bajo Andarax, y río de Almería.

La Cuenca del Andarax, con una extensión de 2187 km², es una depresión intramontañosa, cuyas sierras limítrofes son la Sierra Nevada al noroeste, el tramo central de la Sierra de los Filabres al norte, la Sierra de la Alhamilla al este, y finalmente, la Sierra de Gádor al sur. Es justamente en el piedemonte de la vertiente septentrional de esta última sierra donde se localiza la cantera del TR. La Sierra de Gádor —la cual corresponde a uno de los diez macizos montañosos constituyentes de la Cordillera Penibética— de orientación O-E en sus tramos occidental y central, y NO-SE en su tramo oriental, se halla en alineación morfoestructural con el Río Andarax (Figura 3.35, B).

En términos geológicos, la cantera se encuentra en el sur de la Cordillera Bética, en las Zonas Internas Béticas (Figura 3.42. A', B'). La Cuenca del Andarax, además de ser una depresión topográfica, es también una depresión estructural generada como resultado de la compleja historia geológica regional del sur de España. En un sentido muy amplio, su formación tiene lugar en los episodios segundo y tercero, de los informalmente aquí denominados *episodios fundamentales* de la evolución tectono-sedimentaria del orógeno Bético-Rifeño [93]. Existe un último episodio, representado por un volcanismo neógeno, el cual aflora principalmente a lo largo de la Sierra de Cabo de Gata, encontrándose, por tanto, fuera del área de estudio e interés de la presente tesis.

El primer episodio corresponde con una fase prealpina, todavía bajo discusión, que se halla enmascarada por un *segundo episodio*, en el que se podrían englobar las diferentes fases de deformación de la orogenia alpina y los intensos procesos metamórficos asociados a estos. Éste episodio incluye una tectónica de mantos, seguida de varias fases de plegamiento —siendo la más importante la desarrollada en



el Mioceno medio– las cuales determinan, en gran medida, la configuración y morfología actual de los relieves principales de la Cordillera y, a su vez, la delimitación de las depresiones topográficas-estructurales de la zona. En la Provincia de Almería sólo afloran materiales del dominio subbético en el norte. Son las formaciones asociadas a las Zonas Internas Béticas las que alcanzan un mayor desarrollo superficial, correspondiéndose con las alineaciones montañosas de la provincia (i.e. Las Sierras Nevada-Filabres, Gádor, Alhamilla-Cabrera, Estancias-Almagro), siendo las depresiones neógenas más significativas las de Almería-Andarax, Nijar-Carboneras, Tabernas-Sorbas, Vera y Almanzora. El *tercer episodio* consiste en el relleno de estas cuencas intramontañosas con materiales postorogénicos, tras diversos eventos transgresivos y regresivos a lo largo del Neógeno y del Cuaternario [93].

En el caso particular de la Cuenca del Andarax, su registro sintético está constituido esencialmente por una serie marina que evoluciona a una sedimentación continental [95]. Las canteras de Alhama de Almería se sitúan en un sistema travertínico que yace sobre materiales miocenos, pliocenos y pleistocenos del relleno de esta cuenca [89,93,94].

Sánchez Martos [96] relacionó estos travertinos con el campo geotermal de Alhama de Almería, cuya manifestación geotermal natural principal, que permitió el establecimiento del balneario conocido como los baños de Alhama, fue afectada por un terremoto en 1522. García Cambra [97] realizó una secuenciación de episodios sísmicos importantes desde el punto de vista histórico, entre los cuales destaca el profusamente estudiado terremoto de 1522 y el acaecido en el año 1804. Este autor indica que en el primer evento sísmico mencionado se seca el punto de surgencia, mientras que en el segundo éste vuelve a aparecer, esta vez con un caudal dos veces mayor, y argumenta que a los pocos años se seca «espontáneamente». En estudios más recientes se señala que las aguas termales de la surgencia pretérita, actualmente son captadas a varios kilómetros y traídas al actual balneario de Alhama de Almería (Balneario de San Nicolás) mediante bombeo [89,91].

Por otra parte, resulta importante destacar que la facies travertínica pasa lateralmente a otras facies de calizas más homogéneas a medida que nos alejamos de la falla relacionada con la surgencia. Primero aparecen moldes de plantas, cuyo aumento progresivo conduce hacia un desarrollo importante de facies tobáceas, que pueden llegar a alcanzar varios metros de potencia [89].

En definitiva, ha quedado puesto de manifiesto que la tectónica a escala regional del tercio sur de España juega un papel fundamental en la génesis y evolución posterior de los sistemas travertínicos de Alhama de Almería. Reflejos adicionales de esta afirmación son la presencia de grandes bloques de travertino en el seno de coluviales que han llegado a ser explotados como roca ornamental, de diaclasas que han experimentado procesos de reactivación en los frentes de canteras desarrollados sobre los niveles travertínicos *in situ*, así como la aparición de estilolitos [89,98].

6.3.2. Caracterización petrográfica

Las facies travertínicas no han sido consideradas en las publicaciones incluidas en la presente memoria. Sin embargo, resulta oportuno incorporarlas en este capítulo a razón de algunos aspectos importantes.

En primer lugar, estas facies están estrechamente relacionadas con las facies tobáceas, debido al contexto paleogeográfico y al ambiente sedimentario en los cuales se desarrollaron, tal como quedó expuesto en el apartado anterior. Este relacionamiento permite realizar un estudio comparativo entre ambas facies, dando una visión más completa de los materiales canterables de la zona.

En segundo lugar, las facies travertínicas poseen un gran interés comercial como roca ornamental, gracias a sus características cromáticas y excelentes propiedades físicas, especialmente su baja porosidad [89]. Es justamente esta característica petrofísica la que condiciona fuertemente la caracterización de las propiedades hídricas, dificultando su posterior modelización, siendo ésta el objetivo central de la Tesis Doctoral. De ahí surge el motivo de no tener en cuenta la facies travertínica en el resto del estudio.

6.3.2.1. Composición mineralógica

El TR presenta características composicionales similares a las observadas en el TA, siendo su componente mineralógico fundamental la calcita (> 95 %) de bajo contenido en magnesio, mientras que los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso constituyen sus componentes minoritarios y, en ocasiones, accesorios. No obstante, contrasta la abundancia y distribución homogénea de dichos óxidos/hidróxidos y de cuarzo que llegaban a definir bandas del TA, con la reducida concentración o nula presencia de los mismos, respectivamente, en las muestras del TR estudiadas en la presente investigación.

Los óxidos e hidróxidos de manganeso, posiblemente hausmannita ($Mn^{2+}Mn^{3+}O_4$) y pirolusita (MnO_2), se encuentran comúnmente asociados a bario (baritina). Se aprecian principalmente en la facies travertínica, reconociéndose con frecuencia a escala mesoscópica en zonas caracterizadas por una variación cromática en tonalidades naranjas y ocre, mientras que a escala microscópica se observan en posiciones intercristalinas. Estos óxidos/hidróxidos se presentan como un conjunto de esferas radiales, constituidas a su vez por delgadísimos agregados fibroso-aciculares (Figura 3.36. A, A"; B, B").

Los óxidos e hidróxidos de manganeso asociados a óxidos de hierro (posiblemente hematites (Fe_2O_3) y goethita ($\alpha-Fe(OH)_3$), también presentes fundamentalmente en la facies travertínica, se encuentran cementando la porosidad interpartícula e intercristalina (Figura 3.36. C', C"). La asociación de estos óxidos/hidróxidos se presenta en masas criptocristalinas, especialmente en la línea periférica que circunscribe el espacio poroso cementado, y en masas con aspecto poroso (o con señales de corrosión) en las zonas intraperiféricas.

La existencia de la asociación de óxidos de hierro y manganeso en las facies travertínicas han sido explicadas a partir de diagramas de equilibrio (Eh-pH) y en función de la composición de las aguas generadoras por García-del-Cura et al. [98], [91]; respectivamente. Los procesos de reducción asociados a la materia orgánica son los factores favorables para que se produzca la precipitación de dichos óxidos. Estos procesos de reducción también influyen sobre los minerales de hierro, lo que permite argumentar el paso de goethita a hematites [98]. Resultados derivados de análisis de la composición isotópica, indicaron que las facies travertínicas de Alhama de Almería se formaron en relación con aguas termales de temperaturas alrededor de los 50 °C y con una participación biológica importante, estando esta temperatura en concordancia con la temperatura de formación de los minerales de manganeso, hierro y bario presentes en la roca [91].

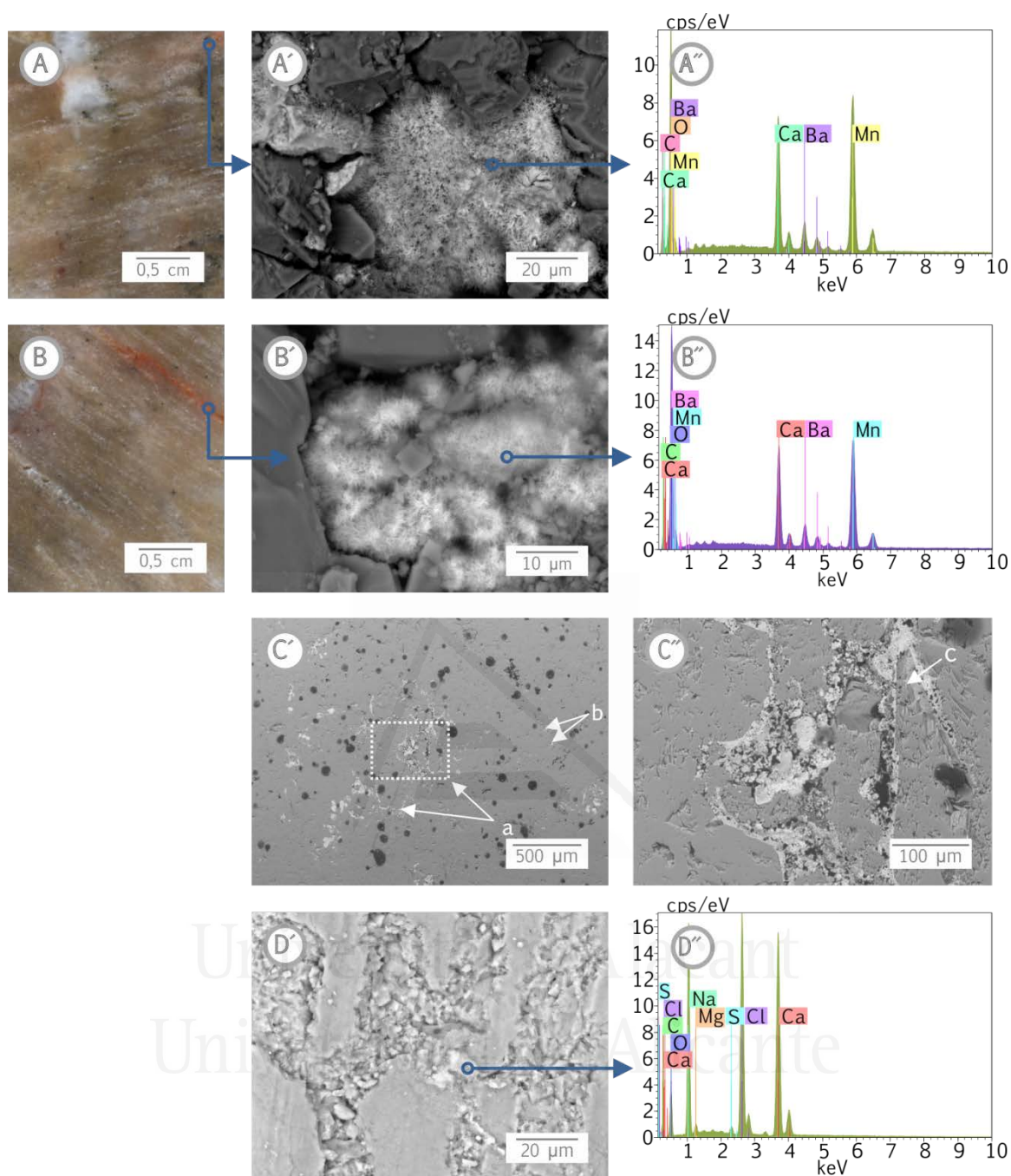


FIGURA 3.36.

Componentes minoritarios y accesorios del Travertino Rojo y las tobas de Alhama de Almería. (A-A'', B-B'') Óxidos e hidróxidos de manganeso asociados a bario. (A, B) Nótese la alteración cromática característica de estos minerales a mesoescala. (A', B') Agregados esferoidales radiales. (C'-C'') Cementación de óxidos e hidróxidos de hierro (gris claro) y de manganeso (blanco) en posiciones (a) interpartícula, (b) intercrystalina y (c) delineando el perímetro externo de partícula elongada (Figura 3.30. C'). (D', D'') Minerales traza de haluros y de sulfato (yeso) presentes en la facies tobácea. (A'', B'') Microanálisis (EDX) de minerales presentes en la facies travertínica y (D'') en la facies tobácea. El origen de las flechas (extremo con circunferencia) indica el punto a partir del cual se obtuvo la fotomicrografía y el EDX.

(A, B) IE-sh; (A'-D'; C'') SEM-bse.

Finalmente, es importante destacar que en las facies tobáceas estudiadas no se ha observado cuarzo, como tampoco ningún tipo de óxido de manganeso y de hierro.

La ausencia de estos últimos sugiere que estas rocas carbonáticas fueron generadas en aguas de temperaturas más bajas [98] que las estimadas para las facies travertínicas. Sin embargo, se han detectado indicios de haluros y yeso (Figura 3.36. D', D'').

6.3.2.2. Descripción petrográfica

Generalidades

Las variedades petrológicas de Alhama de Almería se presentan en tonalidades rojas cuando se trata de las facies travertínicas y en tonalidades marrones cuando se trata de las facies tobáceas.

Mesofábricas

El TR estudiado presenta habitualmente una estructura bandeada, cuyos límites inter-bandas son, por lo general, muy difusos (criptobandeada), proporcionándole una aparente estructura masiva a la roca, la cual en realidad presenta un patrón de periodicidad repetitiva, que de manera regular se hace algo patente debido a la típica porosidad fenestral paralela al bandeo. Con menos frecuencia se presentan estructuras brechoides. La brechificación está definida por vénulas y venas blanquecinas, comúnmente macrocristalinas, y por rasgos de edafización (tubos de raíces) y de karstificación (huecos de disolución, fisuras y en menor abundancia, estilolitos) (Figura 3.37).

Las tobas de Alhama de Almería estudiadas, por su parte, son tobas homogéneas, según la nomenclatura de García-del-Cura et al. [86]. Corresponden a facies de tallos. Estos son de formas cilíndricas y diámetros variables (tamaño máximo promedio: 0.50 mm). En algunos casos aparecen distribuidos en una dirección, y en otros casos se hallan dispuestos aleatoriamente (Figura 3.37. E, F). Estas características podrían considerarse como indicios que aluden a la interpretación de la tranquilidad o turbulencia de las aguas en las que se generaron estas tobas, respectivamente [99,100].

Elementos texturales

A microescala, la facies travertínica presenta una estructura masiva, localmente criptobandeada, con porosidad baja muy cementada por calcita. Texturalmente es homogénea, con facies mesocristalinas de variados tamaños. En algunas zonas se observa cementación ferruginosa con cementación anterior a la calcítica (Figura 3.38-I).

La facies tobácea es de textura homogénea, principalmente mesocristalina, con algunas zonas criptocristalinas (micrítica). Esta facies presenta una porosidad muy alta (Figura 3.38-II. A, A'). De manera frecuente, las secciones transversales de los tallos constituyentes de esta roca se observan definidos por micrita, con relleno microesparítico en su interior. También es común encontrar cristales fibrorradiados rodeando a las secciones de tallos (Figura 3.38-II. B).

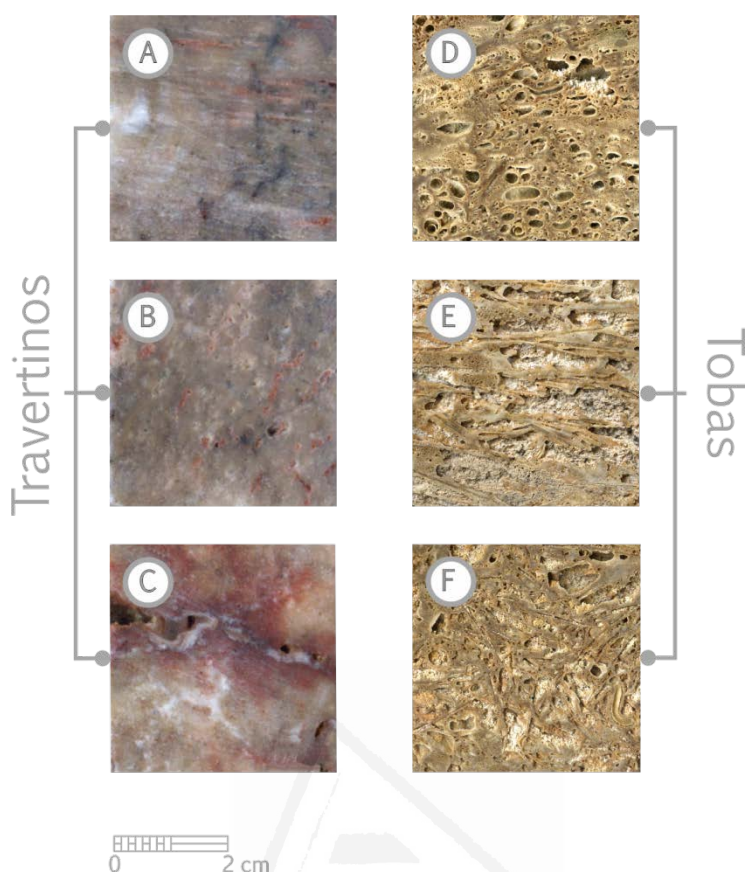


FIGURA 3.37.

Mesofábricas de las variedades petrológicas de Alhama de Almería. (A-C) Facies travertínicas: (A, B) Estructura criptobandeada según un corte (A) perpendicular y (B) paralelo al bandeado, en los que destacan las secciones longitudinales y transversales de la porosidad fenestral, respectivamente. (C) Estructura brechoide. (D-F) Tobas homogéneas. (A-F) IE-sh.

Localmente, la matriz presenta textura grumelar y peloide, la cual se corresponde con la textura grumosa-peletoidal-intraclástica (GPI) descrita por Armenteros [101] y con las facies homónimas ampliamente detalladas por González [102].

Por último, cabe mencionar que de manera ocasional se reconocen minerales de arcilla regularmente distribuidos en la roca (Figura 3.38-II).

Porosidad

Los resultados de los parámetros que describen la porosidad de manera cuantitativa se recogen en la Figura 3.39 y en la Tabla 3.6.

La porosidad efectiva de la facies travertínica es bastante baja. En la facies travertínica se distinguen, esencialmente, dos tipos de porosidad. Éstas son la de tipo fenestral y la intercrystalina. Esta última es la más abundante y comprende dos familias de poros que en conjunto suman el 96.67 % de la porosidad conectada. En concreto, se reconoce una familia de poros con radio medio en el intervalo 0.001-1

μm (32.17 %) y otra familia en el rango 0.1-10 μm (64.51 %). El pequeño porcentaje de porosidad restante se atribuye a la porosidad de tipo fenestral cuantificable con el porosímetro de mercurio, cuyo límite de detección máximo es de 200 μm . A mesoescala se ha observado porosidad de tipo fenestral que llega a alcanzar 0.1 mm.

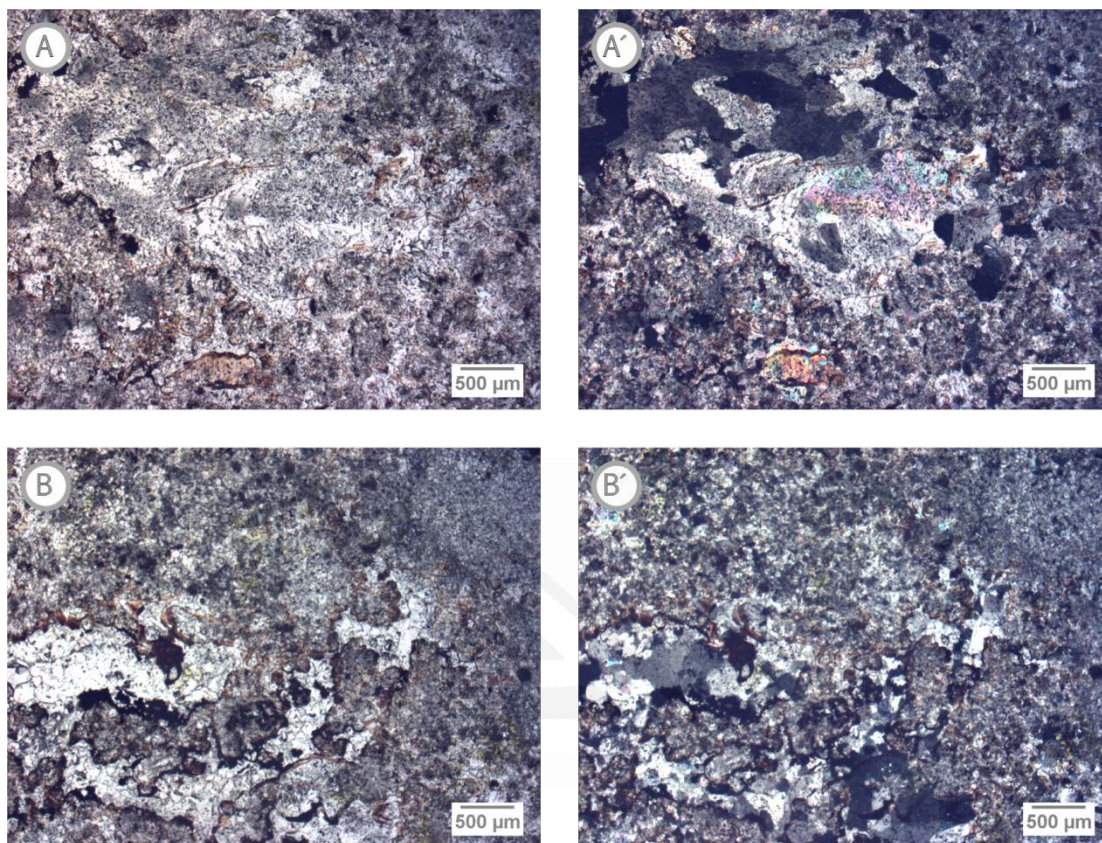


FIGURA 3.38-I.

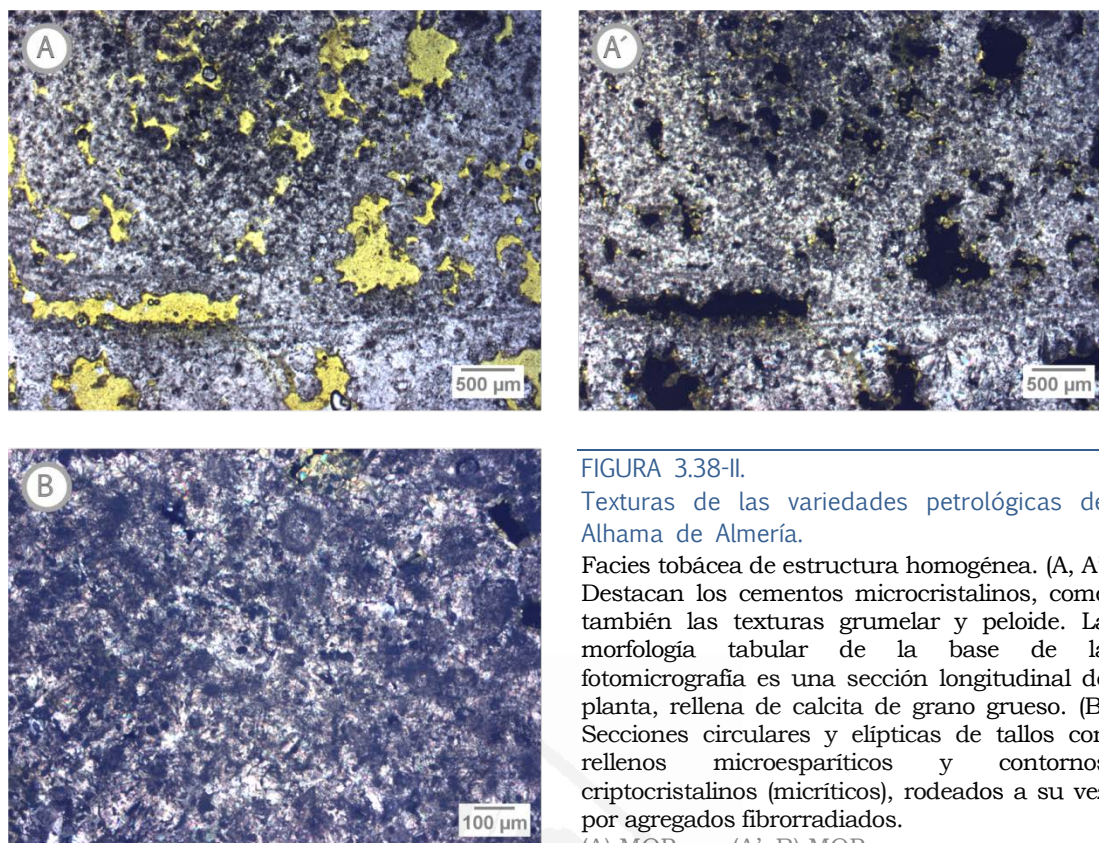
Texturas de las variedades petrológicas de Alhama de Almería.

(A, B; A', B'). Facies travertínica de estructura criptobandeada con predominio de episodios de cementación. El orden cronológico relativo incluye primeramente una fase ferruginosa y una fase calcítica posterior.

(A, B) MOP-np; (A', B') MOP-nc.

En el caso de la facies tobácea, los tipos de porosidad son muy variables, encontrándose macroporosidad de tipo fenestral, de hueco y de molde, aunque a nivel microscópico predomina la porosidad intercrystalina. Adicionalmente, también destaca la porosidad de tipo interpartícula, definida por los agregados peloides constituyentes de las texturas GPI (Figura 3.38-II). Estas dos últimas son las cuantificadas, mayormente, mediante porosimetría de mercurio. Por tanto, la porosidad conectada de las tobas presentada en la Tabla 3.6 es un valor parcial. Aun así refleja su carácter altamente poroso.

Por otro lado, es importante hacer mención de que los parámetros que describen la porosidad varían de manera muy significativa según la muestra estudiada. Por ejemplo, la porosidad conectada puede llegar a ser dos veces mayor, mientras que el radio medio de poro puede variar desde el orden micrométrico hasta el decimicrométrico.



7. ROCAS CARBONÁTICAS CONTINENTALES: CALIZAS LACUSTRES

7.1. Terminología

7.1.1. Denominación científica

La denominación científica de estas calizas se establece utilizando la clasificación de Folk [83], como también la nomenclatura equivalente de Dunham [84]. El uso de estas clasificaciones para la descripción petrográfica de carbonatos lacustres-palustres es desaconsejable, puesto que sirven de poco en texturas modificadas, en gran parte después de su depósito. Por esta razón, se utilizan terminologías más adecuadas, como las empleadas por Freytet y Verrecchia [103], Armenteros [101] y Bullock et al. [104]. Estas terminologías son básicas desde el punto de vista descriptivo.

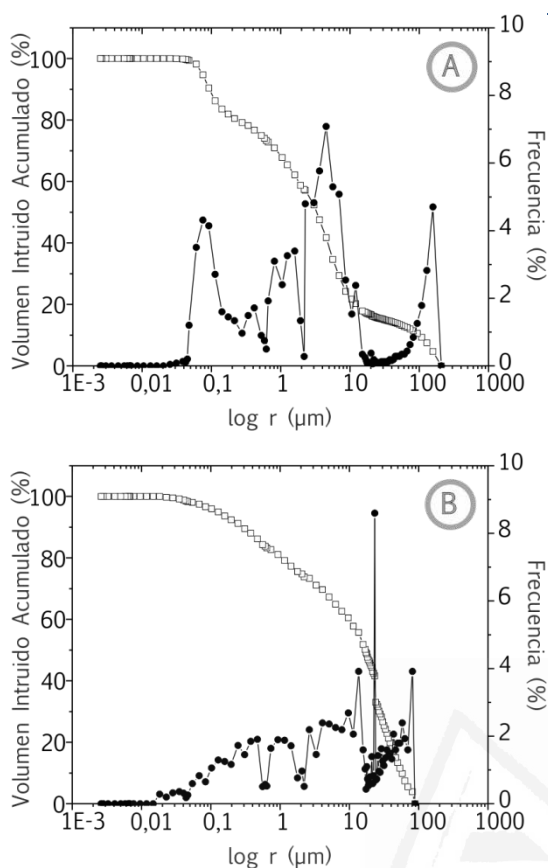


FIGURA 3.39. Curvas de distribución de tamaños de poros de los travertinos de Alhama de Almería obtenidas mediante MIP, mostrando diversas familias de poros (distribución polimodal). (A) Facies travertínica. (B) Facies tobácea.

TABLA 3.6.

Resultados del radio medio, r , de la distribución de tamaños de poros, DTP, de la porosidad conectada, ϕ_c , y porosidad total, ϕ_T , de muestra total del Travertino Rojo. TR-A, Facies travertínica. TR-B, Facies tobácea.

Muestra	r (μm)	DTP		ϕ_c (%)	ϕ_T (%)
		< 1 μm (%)	> 1 μm (%)		
TR-A	11.13	33.72	66.28	25.75	35.53
TR-B	0.07	20.82	79.18	12.34	15.02

7.1.2. Fábrica

El trabajo de Freytet y Verrecchia [103] ofrece una clasificación bastante completa de las fábricas que se pueden encontrar en rocas carbonáticas lacustres. Las facies señaladas, cuyo enfoque hace hincapié en la relación entre las características petrográficas y la evolución del ambiente sedimentario, y que se describen principalmente según su estructura sedimentaria, son las siguientes: *masivas* u *homogéneas*, *laminadas-estratificadas*, de *varvas*, *turbidíticas s.l.*, *brechoides*, «*dropstones*», *fosilíferas* y *estromatolíticas*.

Debido al significado genético intrínseco de esta clasificación, resulta importante destacar que en la presente tesis se utilizará esta nomenclatura primeramente con connotaciones descriptivas, si bien se exponen algunos rasgos destacables, en los apartados oportunos, de las facies estudiadas y de las microfacies (texturas) asociadas, que inevitablemente incluyen alusiones a procesos de formación.

En último lugar, se establece una subdivisión en cuanto a los patrones de periodicidad de las laminaciones-estratificaciones se refiere, los cuales se describen adoptando la nomenclatura de Pentecost [82] empleada en los travertinos.

7.1.3. Porosidad

La descripción de la porosidad y del grado de comunicación del sistema poroso se realiza utilizando las mismas clasificaciones empleadas en las dolomías y en los travertinos (Choquette y Pray [39] y Lucia [43,44], respectivamente). Por lo general, los tipos de porosidad predominantes son móldica, en canal, «*vug*», microcavernas, intercristalina, etc.



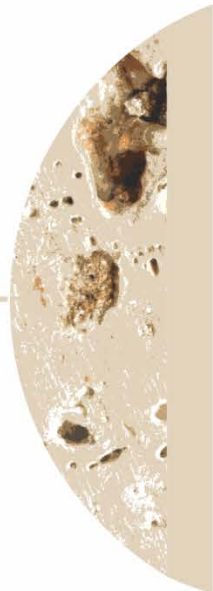
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



PC

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Piedra de Colmenar



7.2. Piedra de Colmenar (PC)

7.2.1. Situación geográfica y marco geológico local

Las explotaciones de la PC se localizan al norte de Colmenar de Oreja, Comunidad de Madrid, en el ámbito geológico de la Cuenca de Madrid, en la Unidad Superior (Figura 3.40). Actualmente existe sólo una explotación a cielo abierto registrada de piedra caliza compacta y está en proceso de apertura otra en Valdelaguna, aunque antiguamente el número de explotaciones tradicionales en galerías subterráneas era aún mayor, como también lo era el ritmo de las extracciones [12,105–108].

Las calizas PC son de edad Mioceno Superior. Sanz et al. [109] les asignan una edad Turolense superior, lo que en términos cronológicos supone una edad entre 5-7 Ma. Se formaron en un mosaico de lagos someros de agua dulce, parecido a los sedimentos actuales y paractuales de las Tablas de Daimiel [105,110,111]. Dentro de estos lagos se reconocen distintos subambientes, resultando en el depósito de facies de lago abierto (calizas lacustres s.s.) y de facies de margen lacustre. La exhumación y suave plegamiento posterior de estos depósitos en el Plioceno Tardío, permitieron un intenso desarrollo de procesos edáficos/kársticos. Estos materiales aparecen fosilizados por los depósitos correspondientes a una red fluvial detrítica pliocena o se hallan afectados por el desarrollo de costras calcáreas pliocuaternarias de origen edáfico [109,110]. Estas últimas están presumiblemente relacionadas con una discontinuidad de esta edad.

En la zona, la litología de la Unidad Superior está constituida por materiales de la *Serie detrítica de la Unidad Superior*, específicamente facies detríticas finas que intercalan cuerpos de arenas y conglomerados. Las facies detríticas pasan gradualmente a una sedimentación carbonatada hacia el techo de la Unidad, representada por calizas masivas, dispuestas en bancos métricos con estratificación ondulada y desarrollo de suaves pliegues decamétricos, con predominio de carbonato de facies fluviales [111].

En Colmenar de Oreja las calizas de la Unidad Superior presentan espesores máximos respecto al resto de la Cuenca de Madrid. Se distinguen una serie de bancos, separados entre sí por niveles no coherentes (margas rojizas y calizas margosas [112–114]). Presentan ligeras diferencias petrográficas, encontrándose calizas micríticas más o menos fosilíferas con cantidades variables de esparita que pueden incrementarse hasta llegar a constituir rocas que pueden definirse como bioesparitas [111].

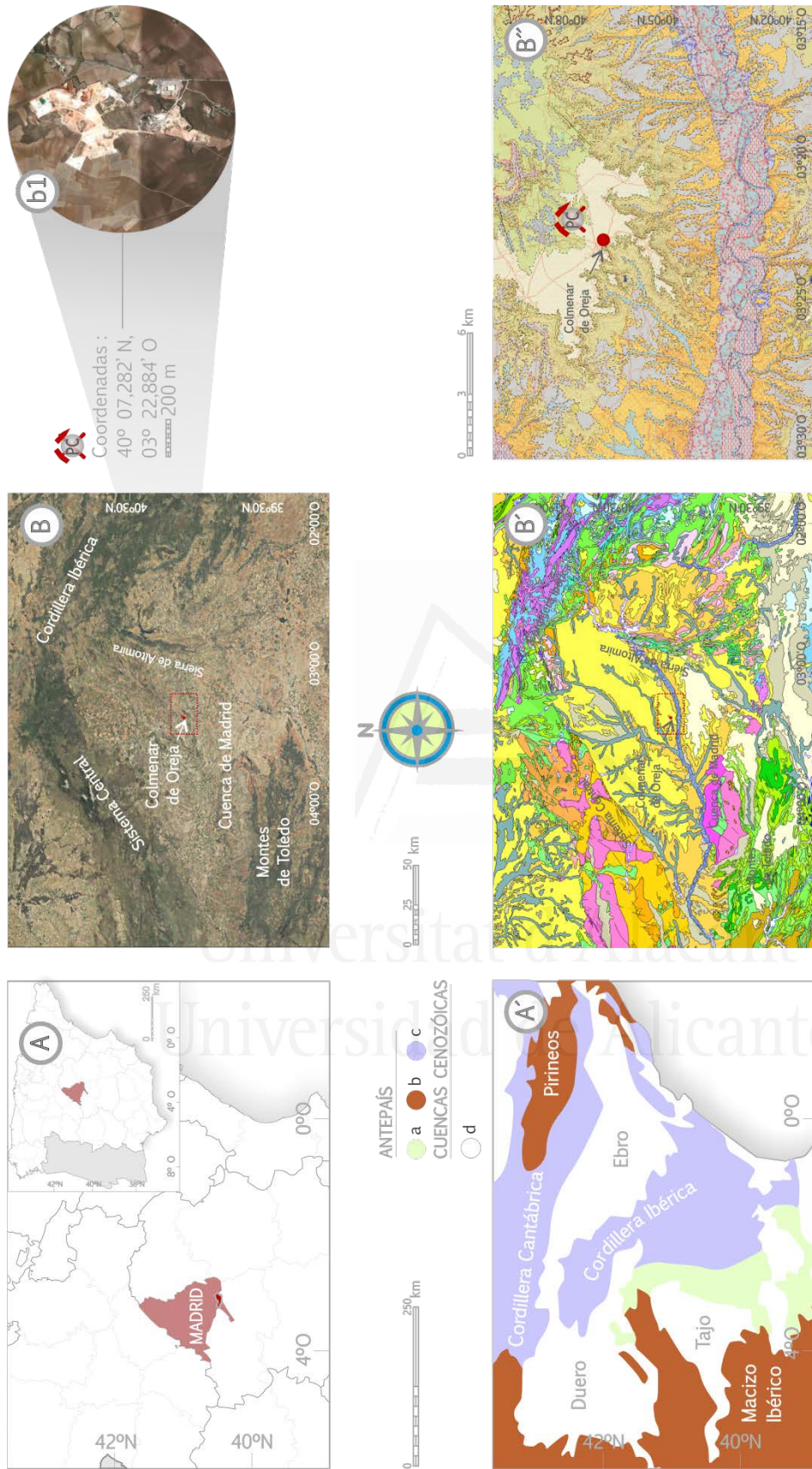


FIGURA 3.40.

La cantera presenta fracturación irregular por diaclasas y escasas fallas de pequeño salto [105].

7.2.2. Caracterización petrográfica

En la presente tesis se estudian dos tipos de calizas extraídas de Colmenar de Oreja, muy bien diferenciadas entre sí a mesoescala. Una facies masiva, que corresponde a la facies explotada con carácter comercial y a la cual denominaremos Piedra de Colmenar s.s. (PC), y una facies laminada-estratificada, que ha sido menos comercializada, a la que llamaremos informalmente Piedra de Colmenar Laminada (PCL).

7.2.2.1. Composición mineralógica

En general, la composición mineralógica de la PC está constituida por un contenido de calcita del orden del 99 %. Los minerales accesorios, observados principalmente en esta facies, corresponden a óxidos e hidróxidos de manganeso (Figura 3.41. A) y de hierro (Figura 3.41. B). Se presentan en masas criptocristalinas, que se hallan rellenando la porosidad intercrystalina. Los primeros suelen estar asociados a trazas de sulfuros (pirita), cloruros y metales alcalinos (Na y K) (Figura 3.41. A'), mientras que los segundos se aprecian acompañados de silicatos de aluminio con cationes de Mg, evidenciando la presencia de arcillas neoformadas en el contexto lacustre-palustre, o bien originadas a partir de un proceso más tardío (Figura 3.41. B').

La PCL, por su parte, está compuesta básicamente por calcita (Figura 3.41. C, C') y excepcionalmente se reconocen agregados filiformes y/o aciculares en posiciones intrapartícula, que consisten en una combinación de óxidos e hidróxidos de hierro y de manganeso. Estos óxidos/hidróxidos delinean las paredes internas de la estructura esquelética de gasterópodos (helícidos) característicos de estas calizas, aunque esporádicamente es posible encontrar escasas cantidades de estos óxidos/hidróxidos dibujando el perímetro externo de los restos fósiles (Figura 3.41. D, D').

7.2.2.2. Descripción petrográfica

Generalidades

Las calizas de Colmenar de Oreja estudiadas son, en general, biomicritas de caráceas, según Folk [83], o «*wackestone*», según la clasificación de Dunham [84], aunque de manera puntual también se han analizado muestras de micrita fosilífera o «*mudstone*». Además de los helícidos, entre los aloquímicos constituyentes de las biomicritas, también se reconocen restos de flora macroalgal (caráceas) y restos de ostrácodos. Los primeros son abundantes en la PC, mientras que los segundos lo son en la PCL, pero estando su presencia más restringida.

La PC puede presentarse en tonalidades pálidas e individuales de las gamas grisáceas, beige o rosáceas (Figura 3.42. A), o también como combinación de dos o más de estas gamas confiriéndole un aspecto marmóreo. Adicionalmente, se

observan moteados hidromórficos por exposición (Figura 3.42. B). La PCL, en cambio, se presenta únicamente en tonos amarillentos, también muy pálidos.

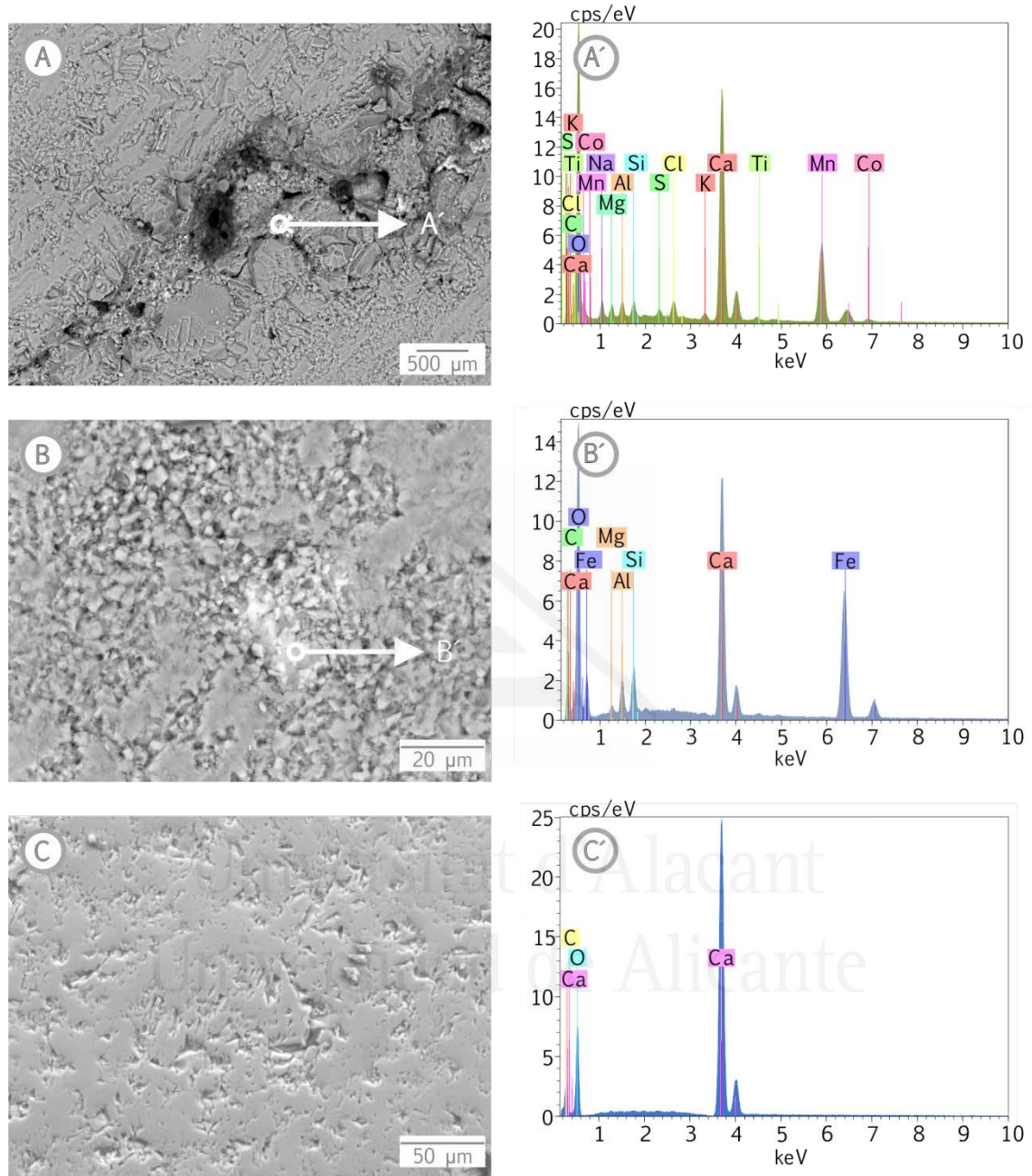


FIGURA 3.41.

Componentes accesorios de la Piedra de Colmaner que se encuentran rellenando poros: (A, A') Óxidos e hidróxidos de manganeso asociados a sulfuros (pirita) y a cloruros de metales alcalinos (Na y K). (B, B') Óxidos e hidróxidos de hierro asociados a silicatos. (C, C') Imagen y EDX general de la facies bandeada en la que se demuestra que el contenido de calcita es cercano al cien por ciento.

(A-C) SEM-bse

Mesofábricas

La facies masiva de la PC se caracteriza por presentar baja porosidad (Figura 3.42. A), que se ve reforzada por la cementación de la macroporosidad aislada, generalmente de tipo intrapartícula (Figura 3.42. B), aunque también algunas muestras poseen abundancia de bioclastos sin cementar (Figura 3.42. C).

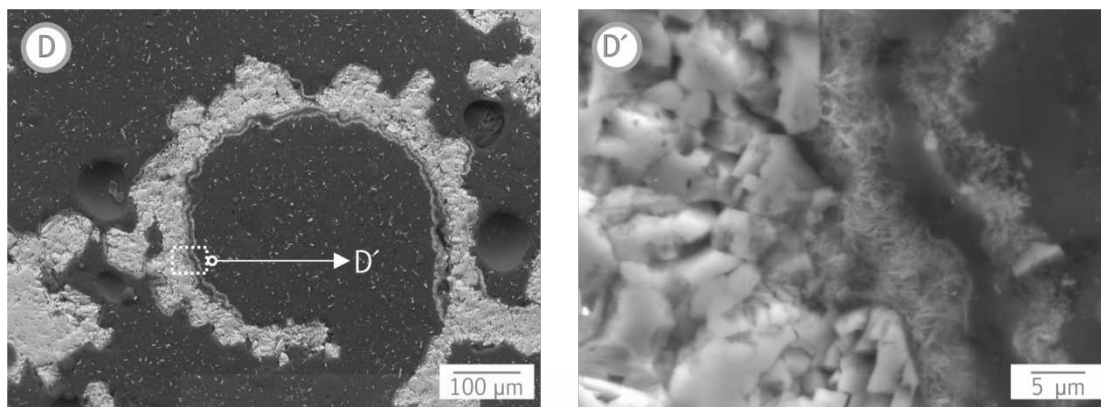


FIGURA 3.41. (continuación)

(D) Sección de gasterópodo de estructura enrollada (helicido), cuyo perímetro interno aparece delineado por dos capas de agregados filiformes y/o aciculares paralelos entre sí. Esto último podría tratarse de restos aragoníticos preservados del interior de la concha. (D') Imagen ampliada de (D).

(D, D') SEM-bse

Además de la importante presencia de aloquímicos, destaca la aparición de huecos de disolución de formas muy irregulares, que se desarrollan principalmente a favor de los tallos de macrófitos, evidenciando los procesos de karstificación (sinsedimentarios) a los que estuvieron expuestos estos materiales, que ocurren alternando con la sedimentación (pseudomicrokarsts de Plaziat and Freytet [116]). Tanto los aloquímicos como los huecos de disolución se hallan aislados y dispuestos de manera aleatoria en el conjunto rocoso. Resulta importante mencionar otra subvariedad de la facies masiva, caracterizada por las trazas originales (moldes) de las raíces que se ensanchan por subsecuente disolución y llegan a medir hasta 3 cm de longitud (tamaño máximo medido en muestra de mano) (Figura 3.42. D).

Un aspecto curioso de la PC, al menos en las muestras estudiadas en la presente tesis, es que en las paredes de los macroporos se halla gran abundancia de arcillas y limos de color rojizo finamente diseminados y poco o nada cohesionados. La mayoría de las arcillas rojas pueden tener dos orígenes principales: (1) iluviación desde horizontes superiores y/o transporte lateral; y (2) por sustitución de la caliza, es decir, arcillas de neoformación (Armenteros, Com. Pers.). Estas observaciones coinciden, en gran medida, con las señaladas por Fort et al. [117].

La estructura laminada-estratificada de la PCL está definida por la alternancia regular de capas de distinto espesor, diferenciadas entre sí por el porcentaje relativo de su porosidad, que suele ser media y alta, tratándose entonces de una alternancia heterópaca. Las dimensiones exactas del ancho de las capas resultan difíciles de determinar, debido al paso transicional de las mismas. No obstante, sí resulta posible reconocer que las capas de alta porosidad abarcan mayor unidad de área en

muchas de las probetas estudiadas, llegando a superar los 2 cm de espesor. Estas capas pueden estar vinculadas a texturas tobáceas (Figura 3.42. E).

En la PCL se pueden diferenciar dos tipos de macroporos según su tipología: aquellos que son asimilables a la porosidad de tipo intrapartícula y móldica, y otros que parecen ser el producto de la disolución de la roca en zonas en las que previamente había un agrupamiento de mesoporos.



FIGURA 3.42.

Mesofábricas observadas en las calizas de Colmenar de Oreja, Piedra de Colmenar. (A-D) Subvariedades de la facies masiva: (A) Caliza de baja porosidad. (B, C) Calizas con y sin cementación de la macroporosidad aislada, respectivamente. (D) Pseudomicrokarst de Plaziat and Freydet [116]: las trazas originales (moldes) de las raíces se ensanchan por subsecuente disolución. (E) Caliza con estructura laminada-estratificada.

(A-E) IE-sh.

A diferencia de lo observado en la PC, los macroporos de la PCL se distribuyen de manera dispersa preferentemente en los límites tenues inter-capas, raramente aparecen cementados, sus dimensiones son tres veces menores y, finalmente, están interconectados a través de la red de mesoporos que definen el laminado. Esta última característica es especialmente reconocible en las bandas de alta porosidad (Figura 3.42. E).

Elementos texturales

La PC también tiene estructura masiva a escala microscópica y presenta gran variabilidad de texturas, encontrándose tobáceas, micrítica y minoritariamente, arborescente. La PCL, por su parte, presenta estructura criptobandeada y textura heterogénea, identificándose además de las texturas reconocidas en la PC, la textura de tipo intraclástica. Entre los elementos texturales comunes en ambas facies, cabe destacar las siguientes características (Figura 3.43):

La *micrita* constituye entre el 75 % y el 90 % de la roca. Generalmente se presenta, al microscopio óptico, en masas marronáceas muy oscuras, en las que difícilmente se puede determinar o dilucidar el tamaño y la forma de los cristales (criptocristalina). Se aprecia una textura grumosa de la matriz que rodea los moldes rellenos de esparita, que pudiera tratarse de una textura palustre de exposición. Esta textura pudiera definirse de manera más precisa como de tipo GIP (grumoso-intraclástica-peloidal), de acuerdo a la nomenclatura de Armenteros [118]. Sobre esta matriz se observan vénulas filiformes cementadas por microesparita de manera puntual y con mucha más frecuencia se reconocen parches de pseudoesparita irregularmente distribuidos (Figura 3.43. A, B).

Los restos de *aloquímicos* se encuentran delineados por impurezas de color marrón oscuro. Generalmente, las estructuras de los restos vegetales se hallan reemplazadas por micro-pseudoesparita, pobre en impurezas y de coloración gris claro, con rasgos similares a los observados en los parches de pseudoesparita citados anteriormente. Los cristales son subeuhedrales y anhedrales, estando el tamaño medio comprendido entre las $8.77 \pm 2.47 \mu\text{m}$ (micro-pseudoesparita), aunque también se registra una población importante de cristales en torno a las $18.47 \pm 7.60 \mu\text{m}$ (pseudoesparita).

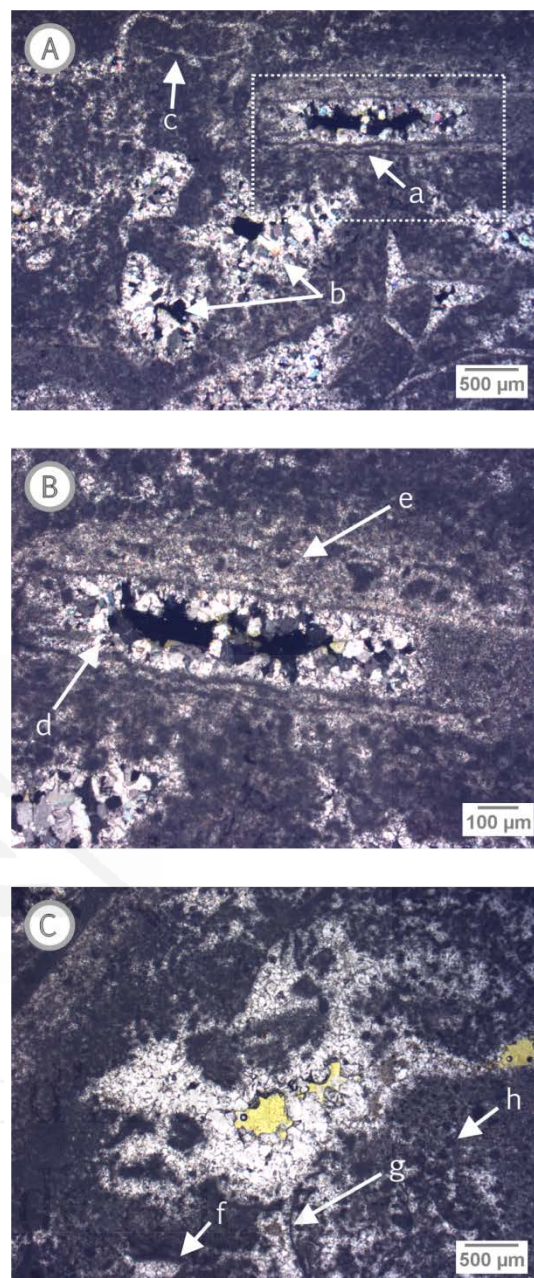


FIGURA 3.43.

Principales texturas reconocidas en la Piedra de Colmenar: (A) Biomicrita con tallo de carácea, pared de traza fósil (a) y porosidad móldica de yeso mesolenticular intersticial (b). Porosidad tipo channel, según (Bullock et al. [104]) (c). (B) Detalle de (A), destacando la sección longitudinal del tallo de carácea cementada por esparita (d) y textura circundante tipo grumoso-intraclástica-peloidal, GIP, según Armenteros [118] (e). (C) Hueco con sedimentación interna, también interpretable como porosidad móldica de una rosa de cristales lenticulares de yeso, coexistiendo con fragmentos de ostrácodos (f), de filamentos (g) y gravels (textura intraclástica) (h).

(A, B) MOP-nc; (C) MOP-np.

Destacan las secciones longitudinales de tallos de caráceas, cuyos diámetros se sitúan entre los 418.05 μm ; aproximadamente (Figura 3.43. A, B). Sus secciones transversales aparecen con mucho menos frecuencia, al igual que los oogonios de formas ligeramente elípticas.

El *cemento esparítico* se halla rellenando la porosidad de tipo intrapartícula y móldica. A diferencia de la micrita, de la microesparita y de la micro-pseudoesparita, los cristales no presentan impurezas. Son predominantemente subeuhedrales-euhedrales y de tamaños más o menos variables, que se mantienen en el orden decimicrométrico ($50.67 \pm 25.11 \mu\text{m}$).

Asociado a este cemento, se reconoce un cemento ferruginoso posterior, que tapiza parcial o completamente huecos de disolución desarrollados sobre el propio cemento esparítico (Figura 3.43. C).

Las asociaciones texturales descritas confirman los aspectos genéticos brevemente abordados en los apartados del Marco Geológico Regional y Local de las Calizas de Colmenar de Oreja. Además, la mayor parte de las características petrológicas estudiadas coinciden ampliamente con las expuestas por Freytet et al. ([119], p. 164, Figura 8) en su análisis secuencial de facies y microfacies de las calizas lacustres paleógenas y neógenas de la Cuenca de París, y, que asimismo, están en concordancia con estudios previos de otros autores recogidos en su trabajo.

A continuación se presenta una sinopsis de dicha interpretación, haciendo un paralelismo con las evidencias texturales de las calizas estudiadas que aparecen en las Figuras 3.42 y 3.43, la cual puede exponerse en cinco fases o etapas:

- (1) Depósito de diferentes facies calcáreas, que incluye denudación local de fragmentos de carbonato subyacentes, ligeramente endurecidos, y lodos micríticos con bioclastos (Figura 3.43. A).
- (2) Crecimiento de vegetación, que sobrevive algún tiempo después del periodo de exposición subaérea. Formación de porosidad móldica (Figura 3.43. A); formación de moldes de raíces, de otros componentes esqueléticos, génesis de porosidad de exposición (e.g. tipo «*channel*», «*crack*», disolución de posibles yesos, etc.).
- (3) Desarrollo, calcificación y microfisuración del fieltro biológico «*biofilm*», en la superficie irregular del suelo (encostramiento cianobacteriano), con relleno posterior de las microfisuras (Figura 3.43. A-c).
- (4) Cementación de restos de plantas que permanecen abiertos, tras su muerte (Figura 3.43. B).
- (5) Interrupción del crecimiento vegetal como consecuencia de la sedimentación relacionada a periodos de inundación del lago o debido a otros episodios de exposición subaérea, quedando evidenciados por algunos rasgos de edafización y de pseudomicrokarstificación (Figura 3.42. D, y 3.43. C; respectivamente).

Pese a que el estudio se ha realizado sobre muestras desvinculadas de una secuencia estratigráfica, se puede concluir: (1) que las facies analizadas aportan evidencias significativas para la definición de los subambientes de sedimentación, según se deduce del estudio petrográfico a meso- y microescala, y de su comparación con las conclusiones alcanzadas al respecto por Freytet y Verrecchia [103], (2) y que consecuentemente se puede inferir, a muy grandes rasgos, la evolución

paleoambiental, cuando se establece la posible relación entre las distintas facies definidas y se compara con la serie evolutiva expuesta por Bustillo [120] para las calizas del Páramo.

En general, podría tratarse de un medio de sedimentación somero permanente y/o central/interno (biomicritas), que evoluciona a uno somero, para acabar siendo palustre. Las calizas marmorizadas, en el sentido de Freytet [119], revelan la influencia de procesos fisicoquímicos relacionados con la movilización de hierro, y las calizas con cavidades de raíces, que indican la presencia de una cubierta vegetal bien establecida, reflejan el carácter edáfico de esta facies, situándolas en un contexto ambiental distinto al lacustre s.s. Por tanto, la génesis de las primeras podría relacionarse con una fase palustre de poco desarrollo, debido a periodos de exposición subaérea cortos, en contraste con las segundas, que evidencian intervalos de exposición más prolongados ([121]; p. 114, Figura 3).

Porosidad

La mayor diferencia entre ambas facies de la Piedra de Colmenar, a parte de la estructura a micro- y mesoescala, viene dada por la porosidad, tanto en términos texturales –también a escala micro- y mesoscópica– como en términos petrofísicos.

Desde el punto de vista textural, tal y como ya ha sido abordado en los apartados anteriores, las diferencias entre la PC y la PCL se centran en los tipos predominantes de porosidad, en la distribución espacial y en el grado de conexión de los poros.

Por otro lado, cabe destacar que al microscopio, además de la porosidad móldica e intrapartícula, los cementos esparíticos y las texturas de reemplazo de la micrita (micro-pseudo- y pseudoesparita), presentan porosidad de tipo intercrystalina, que por supuesto contribuyen al incremento de la porosidad efectiva (Figura 3.44).

Desde el punto de vista petrofísico, existen marcadas diferencias entre la PC y la PCL cuando se establece una comparación de la porosidad efectiva y de la distribución de tamaños de poros (Tabla 3.7). A grandes rasgos, la porosidad conectada de la PCL es diez veces mayor que la de la PC y las modas importantes en los tamaños de poros podrían catalogarse como opuestas (Figura 3.45). Esta propiedad física de la PC, en especial, además de su elevada resistencia a los agentes de deterioro, es la que le confiere un valor enorme como elemento de reparación de monumentos de Madrid, como también la posibilidad de ser nominada como Recurso de Patrimonio Mundial [11,111,117].

TABLA 3.7.

Resultados del radio medio, r , de la distribución de tamaños de poros, DTP, de la porosidad conectada, ϕ_c , y porosidad total, ϕ_T , de muestra total de la Piedra de Colmenar.

Muestra	r (μm)	DTP		ϕ_c (%)	ϕ_T (%)
		< 1 μm (%)	> 1 μm (%)		
PC	0.01	74.73	25.27	0.95	4.47
PCL	0.67	95.13	4.87	10.80	14.82

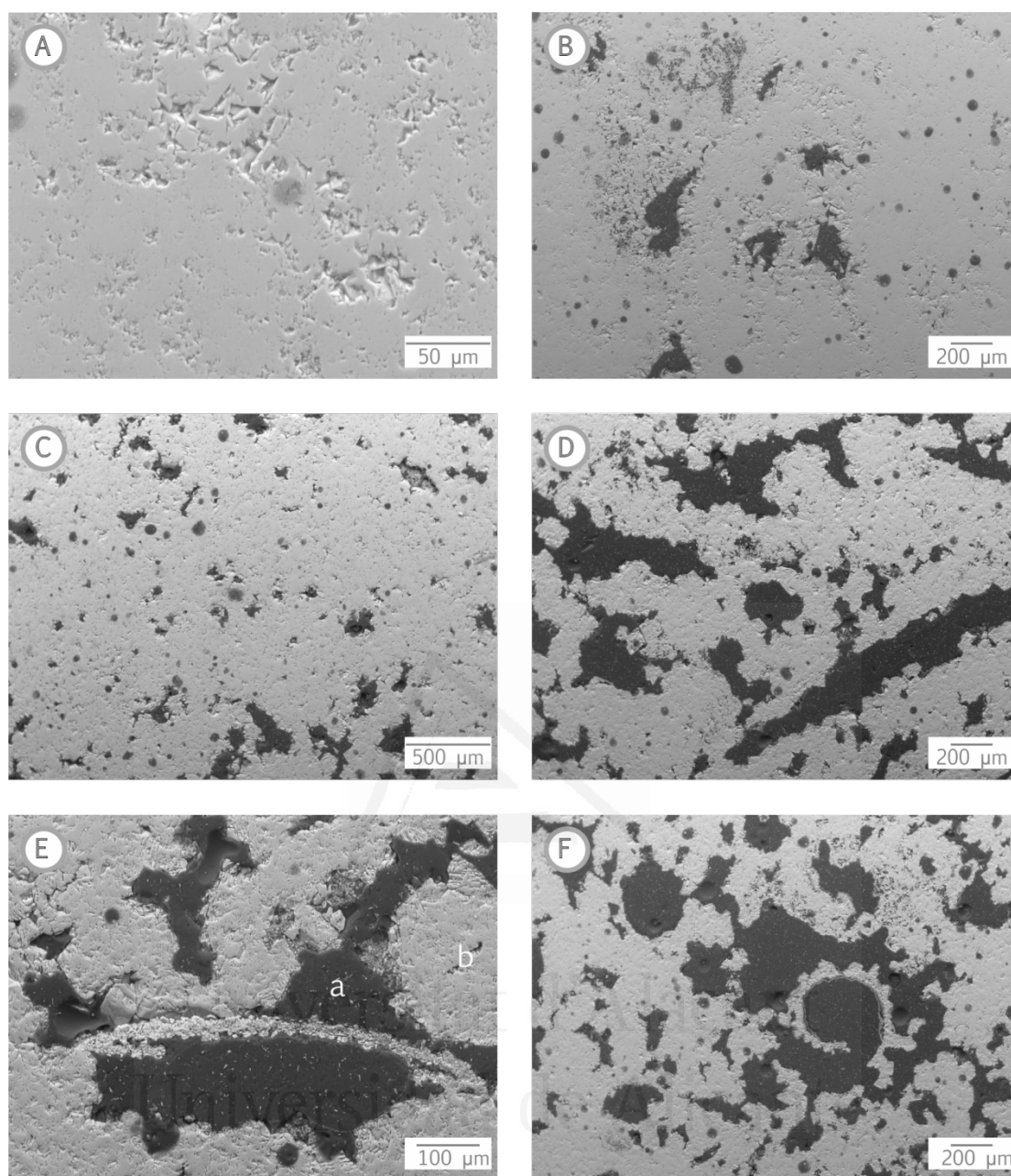


FIGURA 3.44.

Tipos de porosidad destacables en las facies de la Piedra de Colmenar. (A) Porosidad intercrystalina. (B-D) Porosidad de tipo «vug» (karstificación incipiente), que podría partir, en algunos casos, de una porosidad móldica previa. (E, F) Porosidad intrapartícula definida por (E) sección de una valva de ostrácodo reemplazada por micrita y (F) sección de helícido de estructura poco enrollada. En (E) también se reconoce localmente porosidad de tipo interpartícula (a), como también una sección circular de tallo relleno por esparita (b). (A-F) SEM-bse.

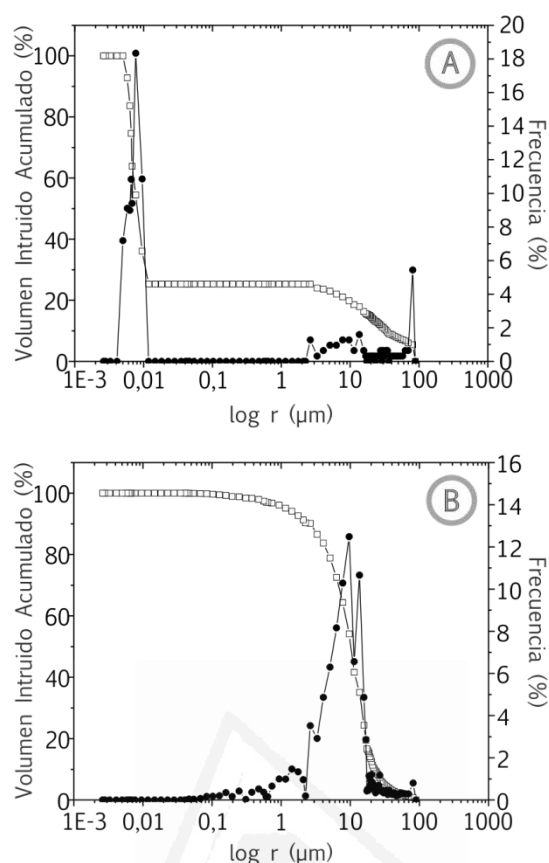


FIGURA 3.45.
Curvas de distribución de tamaños de poros de la Piedra de Colmenar obtenida mediante MIP: (A) Facies masiva. (B) Facies bandeada.

REFERENCIAS

- [1] Bruker AXS GmbH. TOPAS: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. West Germany: Karlsruhe; 2003.
- [2] Bergerhoff G, Brown ID. ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). En: Crystallographic Databases, F.H. Allen et al. (Hrsg.) Chester. Int Union Crystallogr 1987. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/> (accessed June 20, 2020).
- [3] Lindholm RC, Finkelman RB. Calcite staining: semiquantitative determination of ferrous iron. *J Sediment Petrol* 1972;42:239–45.
- [4] Dickson JAD. Carbonate identification and genesis as revealed by staining. *Sediment Petrol* 1966;36:491–505.
- [5] Ferreira T, Rasband W. ImageJ User Guide-IJ 1.46r 2012:187 p. doi:10.1038/nmeth.2019.
- [6] Dapena JE, García-del-Cura MA, Ordóñez S. Characteristics of tertiary limestones in the Madrid area for use as construction materials. 7th Congr. Int. Assoc. Eng. Geol., Lisboa: 1994, p. V, 3269–77.
- [7] Dapena JE, Ordóñez S, García-del-Cura MA. Estudio de las rocas calizas utilizadas durante los siglos XVIII y XIX en la construcción de los Palacios de Madrid. *Ing Civ* 1989:67–77.
- [8] Dapena JE, Ordóñez S, García-del-Cura MA. Study of the limestone rock used

- in the construction of palaces in Madrid during the 18th and 19th centuries. In: Marinos PG, Koukis GC, editors. *Eng. Geol. Anc. Work. Monum. Hist. sites*, Balkema, Rotterdam: 1988, p. 683–90.
- [9] Fort R, Alvarez de Buergo M, Perez-Monserrat EM, Gomez-Heras M, Varas-Muriel MJ, Freire DM. Evolution in the use of natural building stone in Madrid, Spain. *Q J Eng Geol Hydrogeol* 2013;46:421–9.
- [10] Fort R, Mingarro F, López de Azcona MC. Petrología de los materiales de construcción del Palacio Real de Madrid. *Geogaceta* 1996;20:1236–9.
- [11] García de Miguel JM, Castillo L, Puche Riart O, González Aguado MT. Study of the monumental stone from the Madrid district. 7th Int. Congr. Deterior. Conserv. Stone, Lisboa: 1992, p. 1, 47–56.
- [12] Hernández Pacheco E, Hernández Pacheco F. Visita a las canteras de caliza del páramo de Colmenar de Oreja. Aranjuez y el Territ. al sur Madrid. Excursión B, 3. XIV Congr. Geológico Int., Madrid: Instituto Geológico de España; 1926, p. 82–92.
- [13] Menduñía J, Fort R, García-del-Cura MA, Galan L, Pérez Soba C, Pérez-Montserrat EM, et al. Las piedras utilizadas en la construcción de los bienes de interés cultural de la Comunidad de Madrid anteriores al siglo XIX. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España; 2005.
- [14] Soria JM. Rocas volcanoclásticas submarinas de edad Burdigaliense inferior en el Sector del Mencil (Zona Subbética, Cordillera Bética Central). Contexto sedimentario y tectónico. *Estud Geológicos* 1994;50:169–78.
- [15] Vera JA. Geología de España. Madrid: Sociedad Geológica de España-Instituto Geológico y Minero de España; 2004.
- [16] Sanz de Galdeano C, Alfaro P. Tectonic significance of the present relief of the Betic Cordillera. *Geomorphology* 2004;63:175–90.
- [17] Vilas L, Martín-Chivelet J, Arias C, Chacón B. Geología del Altiplano de Jumilla-Yecla. In: Vilas L, Martín-Chivelet, Arias C, Chacón B, Rodríguez Estrella T, García-del-Cura MA, Rodríguez-García MA, editors. *Geología, Jumilla: SOMEHN*; 2005, p. 10–177.
- [18] Martínez-Martínez JM, Azañón JM. Mode of extensional tectonics in the southeastern Betics (SE Spain): Implications for the tectonic evolution of the peri-Alborán orogenic system. *Tectonics* 1997;16:205–25.
- [19] Martínez-Martínez JM, Soto JI, Balanyá JC. Orthogonal folding of extensional detachments: Structure and origin of the Sierra Nevada elongated dome (Betics, SE Spain). *Tectonics* 2002;21:3-1-3-20.
- [20] Azañón JM, Galindo-Zaldívar J, García-Dueñas V, Jabaloy A. Alpine tectonics II: Betic Cordillera and Balearic Islands. In: Gibbons W, Moreno T, editors. *Geol. Spain*, London: Geological Society; 2002, p. 401–16.
- [21] Martín-Algarra A, Soria-Mingorance J, Vera JA. Paleokarsts mesozoicos y terciarios en la Cordillera Bética. In: Durán JJ, López-Martínez J, editors. *El karst en España, Monogr.*, vol. 4, Sociedad Española de Geomorfología; 1989, p. 299–308.
- [22] Vera JA, Arias C, Castro JM, Chacón B, Company M, Crespo-Blanc A, et al. Zonas Externas Béticas. In: Vera JA, editor. *Geol. España*, Madrid: Sociedad Geológica de España-Instituto Geológico y Minero de España; 2004, p. 354–89.
- [23] Alonso Zarza AM, Calvo JP, García-del-Cura MA. Litoestratigrafía y evolución paleogeográfica del Mioceno del borde NE de la Cuenca de Madrid (Prov. Guadalajara). *Estud Geológicos* 1990;46:415–32.
- [24] Ordóñez S, Calvo JP, García-del-Cura MA, Alonso-Zarza AM, Hoyos M. Sedimentology of sodium sulphate and special clays from the Tertiary of the Madrid Basin (Spain). In: Anadón P, Cabrera L, Kelts K, editors. *Lacustrine facies Anal.*, International Association of Sedimentology, Special publication; 1991, p. 55–72.
- [25] Calvo JP, Alonso Zarza AM, García-del-Cura MA, Ordóñez S, Rodríguez Aranda

- JP, Sanz Montero ME. Sedimentary evolution of lake systems through the Miocene of the Madrid Basin: paleoclimatic and paleohydrological constraints. In: Friend PF, Dabrio CJ, editors. *Tert. basins Spain, Stratigr. Rec. crustal Kinemat.*, Cambridge: Cambridge University Press; 1996, p. 272–7.
- [26] Álvaro M, Capote R, Vegas R. Un modelo de evolución geotectónica para la Cadena Celtibérica. *Acta Geológica Hispánica* 1979;14:172–7.
- [27] Calvo JP, Ordóñez S, García-del-Cura MA, Hoyos M, Alonso-Zarza AM, Sanz E, et al. Sedimentología de los complejos lacustres miocenos de la Cuenca de Madrid. *Acta Geológica Hispánica* 1989;24:281–98.
- [28] Calvo JP, Alonso Zarza AM, García-del-Cura MA. Models of miocene marginal lacustrine sedimentation in response to varied depositional regimes and source areas in the Madrid Basin (Central Spain). *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 1989;70:199–214.
- [29] Sanz-Montero ME, García-del-Cura MA, Calvo JP, Cañaveras JC. Rasgos morfológicos y petrológicos del paleokarst de la Unidad Superior del Mioceno de la Cuenca de Madrid. *Estud Geológicos* 2003;59:67–81.
- [30] Cañaveras JC, Calvo JP, Hoyos M, Ordóñez S. Paleomorphologic features of an intra-Vallesian paleokarst, Tertiary Madrid Basin: significance of paleokarstic surfaces in continental basin analysis. In: Friend P, Dabrio CJ, editors. *Tert. basins Spain Stratigr. Rec. crustal Kinemat.*, vol. 6, Cambridge Univ. Press., World and Regional Geology; 1996, p. 278–84.
- [31] García-del-Cura MA. Las sales sódicas, calcosódicas y magnésicas de la Cuenca del Tajo. *Fund Juan March Ser Univ* 1977:39 p.
- [32] García-del-Cura MA, Ordóñez S, López-Aguayo F. Estudio petrológico de la “Unidad Salina” de la Cuenca del Tajo. *Estud Geológicos* 1979;35:325–39.
- [33] Alonso-Zarza AM, Calvo JP, García-del-Cura MA. Sedimentología y petrología de los abanicos aluviales y facies adyacentes en el Neógeno de Paracuellos del Jarama (Madrid). *Estud Geológicos* 1986;42:79–102.
- [34] Rodríguez-Aranda JP, Calvo JP, Sanz-Montero ME. Lower Miocene gypsum palaeokarst in the Madrid Basin (central Spain): dissolution diagenesis, morphological relics and karst end-products. *Sedimentology* 2002;49:1385–400.
- [35] Alonso-Zarza AM, Calvo JP, Silva PG, Torres T. Cuenca del Tajo. In: Vera JA, editor. *Geol. España, Madrid: Sociedad Geológica de España-Instituto Geológico y Minero de España*; 2004, p. 556–61.
- [36] Cañaveras JC, Hoyos M, Ordóñez S, Calvo JP. Fábricas diagenéticas asociadas al paleokarst del techo de la Unidad Intermedia del Mioceno de la Cuenca de Madrid. *Estud Geológicos* 1995;53:197–210.
- [37] Morrow DW. Descriptive field classification of sedimentary and diagenetic breccia fabrics in carbonate rocks. *Bull Can Pet Geol* 1982;30:227–9.
- [38] Friedman GM. Terminology of crystallization textures and fabrics in sedimentary rocks. *J Sediment Petrol* 1965;35:643–55.
- [39] Choquette PW, Pray LC. Geology nomenclature and classification of porosity sedimentary carbonates. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1970;54:207–50.
- [40] Moore CH. The nature and classification of carbonate porosity. In: *Carbonate reservoirs. Porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework. Dev Sedimentol* 2001;55:37–60.
- [41] Tucker ME, Wright VP. *Carbonate sedimentology*. Padstow, Cornwall: Blackwell Science; 2008.
- [42] Lucia FJ. Petrophysical parameters estimated from visual description of carbonate rocks: a field classification of carbonate pore space. *J Pet Technol* 1983;35:626–37.
- [43] Lucia FJ. Rock-fabric/petrophysical classification of carbonate pore space for reservoir characterization. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1995;79:1275–300.
- [44] Lucia FJ. *Carbonate reservoir characterization*. New York: Springer Science &

- Business Media; 1999.
- [45] Montoto M. Petrophysics at the rock matrix scale: hydraulic properties and petrographic interpretation. ENRESA, Publicaciones técnicas; 2003.
- [46] Shadmon A. “Estilolites”: ¿una herramienta de diagnóstico? *Litos* 2004;72:130–44.
- [47] UNE-EN 12407. Métodos de ensayo para piedra natural. Estudio petrográfico. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR); 2001.
- [48] Muñoz-Cervera MC. Génesis de mármoles comerciales “Marrón Emperador” y “Marrón Imperial” (Cretáceo Superior, Prebético Externo, Sector Jumilla-Yecla-Fuente De La Higuera). Universidad de Alicante, 2016.
- [49] Muñoz-Cervera MC. Petrología y geoquímica de las dolomías brechoides “Marrón Emperador” del Cretácico superior del sector Jumilla-Fuente de la Higuera. Universidad de Alicante, 2008.
- [50] García-del-Cura MA, Rodríguez MA. Recursos minerales de los términos Jumilla-Yecla. In: Vilas L, Martín-Chivelet, Arias C, Chacón B, Rodríguez Estrella T, García-del-Cura MA, Rodríguez-García MA, editors. *Geología, Jumilla*: SOMEHN; 2005, p. 10–177.
- [51] García-del-Cura MA, Rodríguez MA, Pina JA, Cañaveras JC, Baltuille JM, Ordóñez S. Los mármoles comerciales “Marrón Imperial” y “Marrón Emperador” (SE España): caracterización petrológica y criterios de exploración. *Boletín Geológico y Min España* 1999;110:67–76.
- [52] Ryan WBF, Carbotte SM, Coplan JO, O’Hara S, Melkonian A, Arko R, et al. Global Multi-Resolution Topography (GMRT) synthesis data set. *Geochemistry, Geophys Geosystems* 2009;10:Q03014.
- [53] Gállego Corduras IC, García de Doming A, López Olmedo F, Baena J, Elizaga Muñoz E. Mapa geológico de España. E 1: 50.000. Hoja nº 844 (Ontur). Mapa digital y memoria. Madrid: IGME; 1986.
- [54] Gállego Corduras IC, García de Doming A, López Olmedo F, Baena J, Elizaga Muñoz E. Mapa geológico de España. E 1: 50.000. Hoja nº 845 (Yecla). Mapa digital y memoria 1986:49 p.
- [55] Velando Muñoz F, Paquet J. Mapa geológico de España. E 1: 50.000. Hoja nº 911 (Cehegín). Mapa digital y memoria 1973:28 p.
- [56] Jerez Mir L, Jerez Mir F, García Monzón G. Mapa geológico de España. E 1: 50.000. Hoja nº 912 (Mula). Mapa digital y memoria 1973:30 p.
- [57] García-del-Cura MA, Ordóñez S. Potencial geológico de mármoles. In: López Jimeno C, editor. *Man. Rocas Ornamentales*, Madrid: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas; 1995, p. 81–101.
- [58] Kampschuur W, García Monzón G, Vissers R. Mapa geológico de España. E 1: 50.000. Hoja nº 1013 (Macacl). Mapa digital y memoria 1973:43 p.
- [59] Puga E, Díaz de Federico AD, Nieto JM. Tectonostratigraphic subdivision and petrological characterisation of the deepest complexes of the Betic zone: a review. *Geodin Acta* 2002;15:23–43.
- [60] Puga E, Díaz de Federico A, Nieto JM, Díaz Puga MA. Petrología, evolución geodinámica y georrecursos del Espacio Natural de Sierra Nevada. *Estud Geológicos* 2007;63:19–40.
- [61] Puga E, Díaz de Federico A, Rodríguez Martínez-Conde JA, Lozano JA, Díaz Puga MA. The patrimonial value of the Betic ophiolites: rocks from the jurassic ocean floor of the Tethys. *Semin SEM* 2013;10:112–29.
- [62] Nijhuis HJ. Plurifacial alpine metamorphism in the south-eastern Sierra de los Filabres south of Lubrín, SE Spain. *Universiteit van Amsterdam*, 1964.
- [63] Martín JM, Braga JC, Gómez-Pugnaire MT. *Geología de Sierra Nevada*. Univ Granada 2010. http://www.ugrestratig.es/contenidos/Documentos/conferencias/Geologia_de_Sierra_Nevada.ppt (accessed April 7, 2016).
- [64] Gomez-Pugnaire MT, Franz G. Metamorphic evolution of the palaeozoic series of

- the Betic Cordilleras (Nevado-Filabride complex, SE Spain) and its relationship with the alpine orogeny. *Geol Rundschau* 1988;77:619–40.
- [65] Fettes DJ, Desmons J, Árkai P. *Metamorphic rocks: a classification and glossary of terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks.* Cambridge: Cambridge University Press; 2007.
- [66] Swartzlow CR. Two dimensional dendrites and their origin. *Am Mineral* 1934;19:403–11.
- [67] Passchier CW, Trouw RAJ. *Microtectonics.* 2nd Editio. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2005.
- [68] Cueto N. Influence of rock fabric on hydric properties of brecciated dolostones. University of Alicante, Spain, 2006.
- [69] Jones B, Renaut RW. Calcareous spring deposits in continental settings. *Dev Sedimentol* 2010;61:177–224.
- [70] González-Martín, J.A. González Amuchastegui MJ. Las acumulaciones tobáceas en España. In: González-Martín, J.A., González Amuchastegui MJ, editor. *Las tobas en España*, Badajoz: Sociedad Española de Geomorfología; 2014, p. 3–18.
- [71] Capezzuoli E, Gandin A, Pedley M. Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: the state of the art. *Sedimentology* 2014;61:1–21.
- [72] Della Porta G. Carbonate build-ups in lacustrine, hydrothermal and fluvial settings: comparing depositional geometry, fabric types and geochemical signature. In: Bosence DWJ, Gibbons KA, Le Heron DP, Morgan WA, Pritchard T, Vining BA, editors. *Microb. carbonates Sp. time Implic. Glob. Explor. Prod.*, Geological Society of London, Special Publications, 418; 2015, p. 17–68.
- [73] Maresch W, Medenbach O, Dieter Trochim H. *Rocas. Guías de naturaleza Blume.* Barcelona: Naturart, S. A. BLUME; 1990.
- [74] Fregenal M, López Gómez J, Martín Chivelet J. *Diccionario de ciencias de la tierra.* 2da. Edici. Madrid: Editorial Complutense; 2004.
- [75] Pedley HM. Classification and environmental models of cool freshwater tufas. *Sediment Geol* 1990;68:143–54.
- [76] Pentecost A, Viles H. A review and reassessment of travertine classification. *Géographie Phys El Quat* 1994;48:305–14.
- [77] Pia J. Die rezenten Kalksteine. *Z Kristallogr Mineral Petrogr Abt B Ergänzungsband.* Leipzig: 1933.
- [78] Ford TD, Pedley HM. A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth-Science Rev* 1996;41:117–75.
- [79] Pentecost A. British travertines: a review. *Proc Geol Assoc* 1993;104:23–39.
- [80] Pentecost A. The quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor. *Quat Sci Rev* 1995;14:1005–28.
- [81] Gandin A, Capezzuoli E. Travertine: distinctive depositional fabrics of carbonates from thermal spring systems. *Sedimentology* 2014;61:264–90.
- [82] Pentecost A. *Travertine.* London: Springer; 2005.
- [83] Folk RL. Spectral subdivision of limestone types. In: Ham WE, editor. *Classif. Carbonate Rocks. A Symp. Am. Assoc. Pet. Geol. Mem.*, vol. 1, 1962, p. 62–84.
- [84] Dunham RJ. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham WE, editor. *Classif. Carbonate Rocks. A Symp. Am. Assoc. Pet. Geol. Mem.*, vol. 1, 1962, p. 108–21.
- [85] García-del-Cura MA, Ordóñez S. Petrología, texturas y mineralogía. In: González-Martín JA, González Amuchastegui MJ, editors. *Las tobas en España*, Badajoz: Sociedad Española de Geomorfología; 2014, p. 61–8.
- [86] García-del-Cura MA, Benavente D, Martínez-Martínez J, Cueto N. Sedimentary structures and physical properties of travertine and carbonate tufa building stone. *Constr Build Mater* 2012;28:456–67.
- [87] García-del-Cura MA, La Iglesia A, Benavente D, Bernabéu A, González Martín

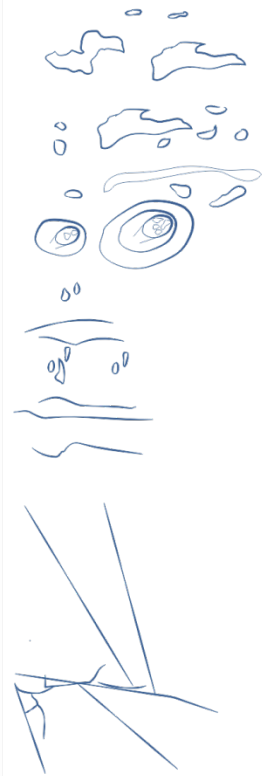
- JA. Mineralogía de los travertinos pleistocenos de Albox (Almería), importante recurso de materia prima de rocas ornamentales. *Macla* 2007;7:89.
- [88] García-del-Cura MA, Benavente D, Bernabéu A, González-Martín, J. A Martínez-Martínez J, Rodríguez MA, Sanz-Montero ME. Porosity features of travertines from SE Spain used as building stone in construction and architectural restoration. Preliminary report. EGU Gen. Assem., vol. 9, Viena: 2007, p. 15–20.
- [89] García-del-Cura MA, Benavente D, Martínez-Martínez J, Ordóñez S. Travertinos coloreados en la Cordillera Bética (SE de la Península Ibérica). Situación geológica y características petrofísicas. *Boletín Geológico y Min España* 2017;128:467–83.
- [90] Voermans FM, Simon OJ, Martin Garcia L, Gomez Prieto JA. Mapa geológico de España. E 1: 50.000. Hoja nº 996 (Huerca-Overa). Mapa digital y memoria 1978:60 p.
- [91] García-del-Cura MA, Benavente D, Martínez-Martínez J, Cueto N, Rodríguez García MA. Travertinos: del Imperio Romano al siglo XXI. Del Teatro Romano de Carthago Nova al aeropuerto de El Prat. *ROC Máquina ...* 2010;124:46–9.
- [92] Mort K, Woodcock NH. Quantifying fault breccia geometry: Dent Fault, NW England. *J Struct Geol* 2008;30:701–9.
- [93] Sánchez-Martos F, Alonso-Blanco JM, Calaforra Chordi JM. Encuadre geológico de la provincia de Almería. In: Pulido Bosch A, Pulido Leboeuf PA, Calaforra Chordi JM, editors. *Probl. la gestión del agua en Reg. semiáridas*, 2001, p. 15–28.
- [94] Voersman F, Baena J. Mapa geológico de España. E 1: 50.000. Hoja nº 1044 (Alhama de Almería). Mapa digital y memoria 1983:40 p.
- [95] Martínez-Díaz JJ. Neotectónica y tectónica activa del sector centro-occidental de la región de Murcia y sur de Almería (Cordillera Bética - España). Universidad Complutense de Madrid, 1998.
- [96] Sánchez-Martos F. Las aguas subterráneas en el Bajo Andarax (Almería). vol. 12. Universidad de Almería; 2001.
- [97] García Cambra E. La lucha por el agua en Alhama de Almería. *El Eco Alhama* 2007;I:1–41.
- [98] García-del-Cura MA, La Iglesia A, Ordóñez S, Sanz-Montero MA, Benavente D. Óxidos de hierro y manganeso en travertinos de Alhama de Almería. *Macla* 2008;9:107–8.
- [99] Carthew KD, Taylor MP, Drysdale RN. An environmental model of fluvial tufas in the monsoonal tropics, Barkly karst, northern Australia. *Geomorphology* 2006;73:78–100.
- [100] Flügel E. *Microfacies of carbonate rock analysis. Interpretation and application.* Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 2004.
- [101] Armenteros I. *Estratigrafía y Sedimentología del Neógeno del Sector Sureste de la Depresión del Duero.* Universidad de Salamanca, 1986.
- [102] González JJ. *Sedimentología de los depósitos tobáceos de la cuenca del río Henar (Provincia de Soria).* Universidad de Salamanca, 2006.
- [103] Freytet P, Verrecchia EP. Lacustrine and palustrine carbonate petrography: an overview. *J Paleolimnol* 2002;27:221–37.
- [104] Bullock P, Fedoroff N, Jongerius A. *Handbook for soil thin section description.* Wolverhampton, United Kingdom: Waine Research Publications; 1985.
- [105] Díaz-Martínez E, Rodríguez Aranda JP. *Itinerarios geológicos en la Comunidad de Madrid. Colección: guías geológicas; 1.* Madrid: Instituto Geológico y Minero de España; 2008.
- [106] La piedra en la Comunidad de Madrid. Fed Española La Piedra Nat n.d. http://www.fdp.es/inf_sector/docs/informes/i_ComunidadMadrid.pdf (accessed December 9, 2010).
- [107] Puche Riart O, Mazadiego LF. *Explotaciones históricas de calizas en la*

- Comunidad de Madrid: Colmenar de Oreja. IV Sesión Científica la Soc. Española para la Def. del Patrim. Geológico y Min., 1999, p. 91–104.
- [108] García Fernández J. Colmenar de Oreja: la industria de las tinajas y la explotación de canteras. *Estud Geográficos* 1948;IX:649–65.
- [109] Sanz E, Sesé C, Calvo JP. Primer hallazgo de micromamíferos de edad Turoliense en la Cuenca de Madrid. *Estud Geológicos* 1992;48:171–8.
- [110] Sanz-Montero ME, Wright VP, Calvo JP, Alonso-Zarza AM. Litificación de carbonatos lacustres miocenos. Cuenca de Madrid: ¿Implicaciones en el estudio de la diagénesis de carbonatos marinos calcíticos? *Geogaceta* 1993;13:115–8.
- [111] García-del-Cura MA, Ordóñez S, Dapena E, González Martín JA. Las canteras de calizas de los interfluvios de los ríos Jarama-Tajuña-Tajo en la Comunidad de Madrid: valoración de recursos. *Boletín Geológico y Min España* 1994;105:56–72.
- [112] de San José MA. Mapa geológico de España. E 1: 50.000. Hoja nº 606 (Chinchón). Mapa digital y Memoria 1997:30 p.
- [113] Martín Bourgón P, Campos Juliá C, de San José Lancha MA. Mapa Geológico de España. E. 1:50.000. Chinchón. Hoja Nº 606. 1era ed. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España; 1975.
- [114] Kindelán JA, Cantos Figuerola J. Memoria explicativa del Mapa Geológico de España de la Hoja Nº 606 Chinchón. Escala 1:50.000. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España; 1946.
- [115] IGME-SIGECO (Instituto Geológico y Minero de España-Sistema de Consulta y Difusión Web de Cartografía Geológica Continua) n.d. <http://cuarzo.igme.es/sigeco/Default.aspx> (accessed April 8, 2016).
- [116] Plaziat JC, Freytet P. Le pseudo-microkarst pédologique: un aspect particulier des paléo-pédogenèses développées sur les dépôts calcaires lacustres dans le Tertiaire du Languedoc. *Comptes Rendus l'Academie Des Sci Paris* 286 1978:1661–4.
- [117] Fort R, Varas-Muriel MJ, Alvarez M, Perez-Monserrat EM. Colmenar Limestone, Madrid, Spain: considerations for its nomination as a Global Heritage Stone Resource due to its long term durability. *Geol Soc London, Spec Publ* 2014;407:121–35.
- [118] Armenteros I. Estratigrafía y sedimentología del Neógeno del sector suroriental de la Depresión del Duero. Universidad de Salamanca, 1986.
- [119] Freytet P. Petrography and paleo-environment of continental carbonate deposits with particular reference to the Upper Cretaceous and Lower Eocene of Languedoc (southern France). *Sediment Geol* 1973;10:25–60.
- [120] Bustillo MA. Petrografía y medios sedimentarios de la caliza del páramo (Provincia de Madrid). *Boletín Geológico y Min* 1980;91:503–14.
- [121] Alonso-Zarza AM, Wright VP. Palustrine carbonates. *Dev. Sedimentol.*, vol. 61, 2010, p. 103–31.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



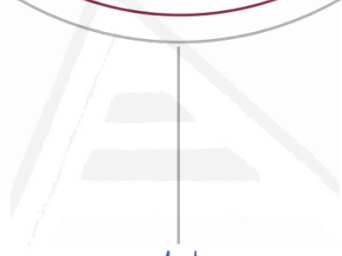


PARTE III

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

PUBLICACIONES





4A

Universitat d'Alacant

MARINE CARBONATE ROCKS

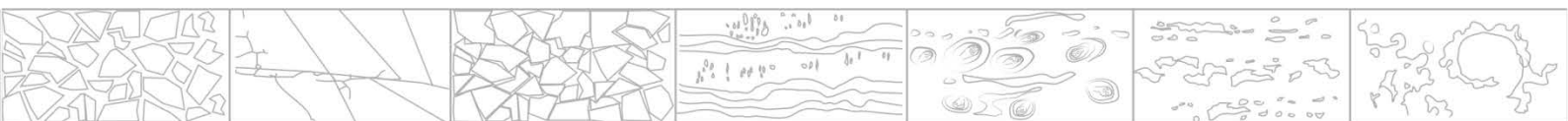




“In many cases one and the same thing is attracted by two strong forces, namely necessity and potency.
Water falls in rain; the earth absorbs it from the necessity for moisture; and the sun evaporates it, but by its power.”

-Leonardo Da Vinci

Universidad de Alicante



Chapter 4A1

MARINE CARBONATE ROCKS: ¹

Pore structure and fissure geometry effects

1. INTRODUCTION

The fluid transport properties of building stones are one of the most important factors determining their durability. Fluid transport may favour weathering processes such as freeze-thaw crystallisation pressure, hydration pressure, and salt precipitation [1]. Currently, in the construction and building material sector, research into transport properties is extensively focused on unsaturated flow models [2–5].

Construction materials are rarely saturated under normal circumstances and that unsaturated flow is the main mode of mass transfer in building materials both during construction and throughout their often long lifetimes [6]. However, subsurface rocks are in contact with fluids, hence the transport properties must be described from permeability perspective as well. This approach is relevant to construction and building material sector due to the increasing tendencies towards underground exploitation of commercial stone quarries [7–9].

Recent studies on underground carbonate rock exploitation have been carried out taking mechanical laboratory test, geophysical *in situ* characterization and numerical simulations into account [10–12]. On the other hand, with regards construction and building materials the primary research is focused on unsaturated models as mentioned before and also on mechanical laboratory tests. However, fluid permeability has not been adequately discussed in these research fields.

Fluid permeability is widely studied in the oil and hydrogeology fields and it is well known that permeability depends mainly on connected porosity. For homogeneous rocks it may be possible to establish a relationship between permeability and porosity. Nevertheless, it can be difficult to establish such a relationship for heterogeneous and anisotropic rocks containing pores and fissures

¹ This chapter is based on the article: N. Cueto, D. Benavente, M. A. García-del-Cura. Estimation of water permeability of building brecciated dolostones. Water and Cultural Heritage. Proceedings of 7th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Orleans, France. 119-129 (2007)

due to dual-porosity behaviour. This knowledge-gap has helped to address this essential issue for underground exploitation and building material durability and defines the aims of this investigation.

2. MATERIALS

Three types of brecciated dolostones from the Betic Cordillera (Spain) marketed as commercial marble were used in this study: Marrón Emperador (ME), Beige Serpiente (BS) and Amarillo Triana (AT). These varieties of stone have been chosen because of their potential as construction materials, as well as their complex nature defined by rock fabric features such as matrix-clast content, pore and fissure distribution.

2.1. Marrón Emperador

ME is a brecciated dolostone essentially formed by mineral dolomite (~70 %) and calcite (~30 %). This variety is a strongly fissured dolostone that consists mainly in angular dolomite clasts with 2 mm to 40 mm in size delimited by fissures (Figure 4A1.1 A). Dolomite which constitutes the clasts is micro- and mesocrystalline. The fissure systems do not present preferential orientations and strong dissolution processes have been observed in them. They are frequently filled with calcite, (~90 %, according to Martínez-Martínez et al. [13]) and dolomite mineral cement, and minority mineral components such as iron and vanadium can be observed.

2.2. Beige Serpiente

BS is a brecciated dolostone formed by over 95 % mineral dolomite and is composed of randomly immature clasts embedded in a finer grained matrix of calcite and to a lesser extent, dolomite crystals (Figure 4A1.1 B). The clasts correspond to finely crystalline and inequigranular dolostones. Sometimes, hypidiotopic mosaic texture is occasionally observed. The porosity is high within the matrix because of dissolution processes suffered principally by calcite contented. BS clasts are not defined by fissures as in ME, and the fissure density index of BS is lower than ME.

2.3. Amarillo Triana

Two varieties of AT commercial marble exist. These are named Amarillo Triana Oscuro (ATO) and Amarillo Triana Claro (ATC), due to their dark and light yellow colours, respectively (Figure 4A1.1 C-D). Both are composed of around 98 % mineral dolomite. ATO is an inequigranular mesocrystalline dolostone, fundamentally xenotopic, although hypidiotopic texture zones can be found. Brecciation appears defined by calcite veins (meso- and macrocrystalline) and dendrite oxides. Furthermore, this variety is intensively fissured on a micro- and mesoscopic scale. Fissures are open or mineralized and do not show preferential orientation. On the other hand, whilst ATC is also a mesocrystalline dolostone, it presents metamorphic features with granoblastic and occasionally porphyroblastic textures. The fissure density is lower than ATO and at least two fissure families can be recognized.

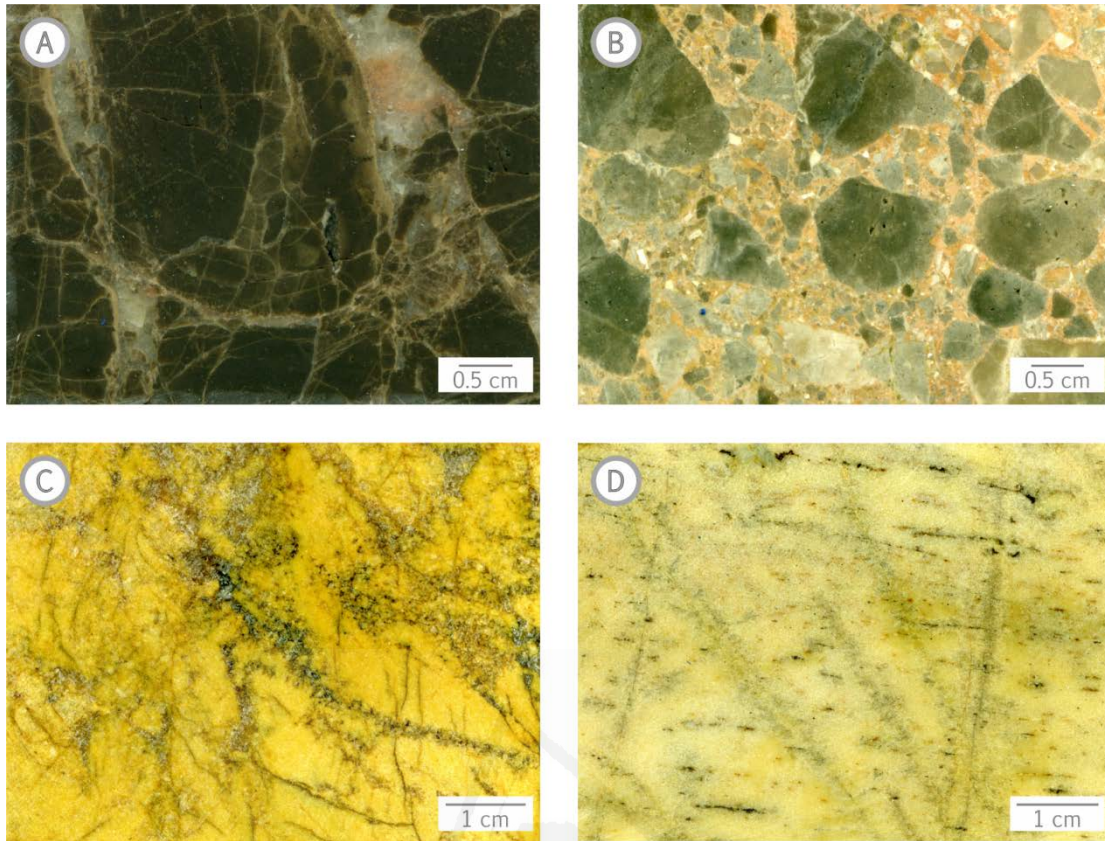


FIGURE 4A1.1.

Scanned image of the commercial marbles studied: (A) Marrón Emperador, (B) Beige Serpiente, (C) Amarillo Triana (dark variety) and (D) Amarillo Triana (light variety).

3. METHODS

The experimental procedure consisted of three stages: (1) pore structure, (2) fissure geometry and (3) hydric properties characterization. The samples used for all experimental procedures were cored from prismatic samples (7 x 7 x 21 cm), from their three orthogonal directions. The water permeability and capillary imbibition test, total and effective or open porosity and fissure density were performed using the same thirty (30) cylindrical rock samples (3 cm in diameter and 6 cm in height). Pore size distribution was carried out on plug cylindrical rock samples (1.5 x 1.5 cm) and width was quantified on polished surface images obtained from prismatic samples (3 x 2 x 0.5 cm).

(1) The pore structure was described in terms of porosity, including total, ϕ_T , and effective porosity, ϕ_{vs} , and pore size distribution quantified by the mean porous size, r . ϕ_T is defined as the ratio of the volume of the pore space/ bulk volume of the material and can be expressed as ratios of densities [1]. Solid density, ρ_s , was obtained through Helium pycnometer tests using an AccuPyc 1330 device and bulk density, ρ_b , was calculated by direct measurements of sample dimensions. ϕ_{vs} was performed according vacuum saturation porosity test. On the other hand, r , and a connected porosity, ϕ_{Hg} , were determined with the Autopore IV 9500 Micromeritics mercury porosimetry. This equipment allows for the quantifying of pore radii which range from 0.003 to 200 μm .

(2) Fissure geometry, including fissure width and density was calculated with the aid of stereology and image analysis tools. Fissure density, F_D , defined as the total surface areas of fissures (mm^2) per unit volume of rock (mm^3), was described by the relationship $F_D = P_L$, where P_L is the number of fissures intersecting certain scanlines per unit scanline length. F_D was obtained from Nicholson's methodology [2]. Fissure width, F_w , was quantified by backscattered scanning electron microscopy (BSEM) photomicrograph obtained on polished surface samples and counted using the UTHSCSA Image® [3] tool program.

(3) Hydrical properties were analysed by means of the capillary imbibition test [4] and water permeability test performed using the steady-stay flow methods. Prior to the permeability test, the samples were dried at a temperature of 70 °C for 48 hours until constant mass was achieved. This sample was then saturated according to the vacuum saturation test. Finally, it was placed in a triaxial cell. Thus, water permeability was estimated using Darcy's Law (Eq. 4A1.1), when the steady-stay flow was achieved, in other words, when both the water inflow and outflow were equal:

$$k = \frac{\eta QL}{A\Delta P} \quad (\text{Eq. 4A1.1})$$

where k is the coefficient of water permeability, η is the liquid viscosity (in this case is the water viscosity), Q is flow rate of water, L is the length of the sample, A is the cross-sectional area of the sample perpendicular to the direction of flow and ΔP is the pressure gradient.

Additionally, an anisotropy index, I_A , was used to quantify the horizontal and vertical permeability variation as follows [5]:

$$I_A = \frac{k_H}{k_V} \quad (\text{Eq. 4A1.2})$$

where k_H is horizontal permeability and k_V is orthogonal permeability to k_H , named vertical permeability.

Finally, multivariate analysis statistical tools were used to determine the relationship between all variables found in the experimental procedures. The interdependence statistical methods utilized are principal components (PCA) analysis and cluster analysis (CA), and these were carried out with aid of the code SPSS® v.13.0. In addition, scatterings diagrams and Pearson's correlations coefficients were performed in order to identify existing patterns (normal or log-normal), and quantify linear association between two variables.

PCA is a mathematical method for assessing variable groupings within multivariate data. The method takes p variables $X_1, X_2, X_3, \dots, X_p$ and finds indices $Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_p$ that are uncorrelated and explains a certain proportion of the total variability in the data. These uncorrelated indices are in effect 'dimensions' within the data that explain the data in fewer variables than the original number [6]. Because of the difficulties in finding the best interpretation for principal components, PCA was performed using Varimax orthogonal rotation.

On the other hand, CA is an exploratory data analysis tool which aims at sorting different objects into groups in a way that the degree of association between two objects is maximal if they belong to the same group and minimal otherwise. Given the above, cluster analysis can be used to discover structures in data without

providing an interpretation. In other words, cluster analysis simply discovers structures within data without explaining why they exist [7]. In this investigation, the horizontal hierarchical tree plot was built utilizing Euclidean distance measure and nearest neighbour linkage rule with the sole purpose of obtaining the best resolution for defining variables groups.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Pore radii and fissure geometry

The current investigation involving brecciated dolostones has revealed two main porous families clearly defined by mercury intrusion porosimetry (MIP). From this research it has been possible to recognize that the biggest connected pore spaces occupied by mercury correspond to open fissure systems. Here, pore radii range from 1 μm to 200 μm . Analogously, the smallest pore spaces with pore size between 0.01 μm and 1 μm , have been identified as belonging to intercrystalline pores representing matrix/cement porous space (Figure 4A1.2 A). In general terms, all of these dolostones are fissured at all scales: meso-scale (Figure 4A1.1) and micro-scale (Figure 4A1.2 B). Frequently it is possible to observe the relationship between matrix/cement pores and fissures at micro-scale as well (Figure 4A1.2 C). Pore size distribution, mean pore size, r , and connected porosity, ϕ_{Hg} , are shown in Table 4A1.1.

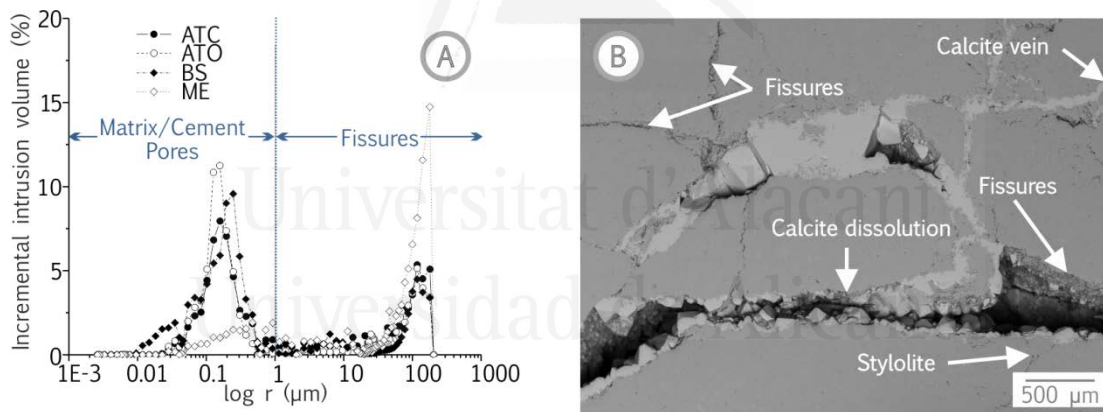


FIGURE 4A1.2.

(A) Pore radius distribution curves provided by MIP showing two main porous families: matrix pores (0.01-1 μm) and fissure systems (1-200 μm) of the commercial marbles studied. (B) Backscattered scanning electron microscopy image of the commercial marble Marrón Emperador showing the spatial distribution of different fissure systems. (C) Secondary electron microscopy presenting open fissure running through dolostone cement.

Table 4A1.1 shows that the highest r values correspond with ATC, ME and ATO, respectively, while the smallest correspond with BS. These values explain the relationship between matrix pores and fissures. ATC, ME and ATO are dominated by fissure and BS by matrix pore porosity type. Connected porosity obtained by MIP, ϕ_{Hg} , of BS is relatively higher than that of the other breccias.

TABLE 4A1.1.

Pore size distribution, mean pore size, r , and connected porosity, ϕ_{Hg} , obtained by MIP and effective, ϕ_{vs} , and total, ϕ_T , porosity mean values of the three brecciated dolostones studied: Marrón Emperador, ME, Beige Serpiente, BS, Amarillo Triana (dark variety), ATO, and Amarillo Triana (light variety), ATC.

Pore size interval (μm)	ME	BS	ATO	ATC
< 1 (%)	18.77	72.11	42.68	11.07
> 1 (%)	81.23	27.89	57.32	88.93
r (μm)	68.25 \pm 8.33	0.22 \pm 0.04	26.36 \pm 36.88	80.39 \pm 25.11
ϕ_{Hg} (%)	3.65 \pm 2.11	4.83 \pm 1.00	3.34 \pm 1.11	4.55 \pm 2.70
ϕ_{vs} (%)	3.08 \pm 1.92	5.03 \pm 0.62	3.24 \pm 0.77	1.59 \pm 0.85
ϕ_T (%)	4.43 \pm 1.69	5.69 \pm 0.97	4.09 \pm 1.15	2.11 \pm 0.72

As is to be expected, difficulties were encountered in distinguishing which kind of pores would fit appropriately in each pore family, due to the fact that the matrix/cement pores and fissures could be present anywhere. Nonetheless, this hypothesis was verified from fissure geometry data, namely fissure width, F_W , obtained by digital image analysis from images obtained by BSEM on polished surfaces. The minimum F_W value found was 1.36 μm , as long as the maximum value quantified was 415 μm , more than can quantify MIP. F_W values are summarized in Table 4A1.2.

TABLE 4A1.2.

Fissure geometry values: fissure density, F_D , and fissure width, F_W , of the three brecciated dolostones studied: Marrón Emperador, ME, Beige Serpiente, BS, Amarillo Triana (dark variety), ATO, and Amarillo Triana (light variety), ATC.

Brecciated dolostone variety	F_W (μm)			F_D (mm^2/mm^3)		
	X	Y	Z	X	Y	Z
ME	141.09	2.94	--	2.45	1.81	--
	415.00	3.74	15.00	0.035	2.43	0.088
BS	40.58	33.04	19.76	0.18	0.49	0.16
	37.02	--	75.25	1.16	0.49	0.14
ATO	--	103.98	1.36	2.52	1.90	1.94
	--	--	9.70	1.19	1.61	2.41
ATC	26.80	22.15	22.28	0.22	0.72	2.12
	--	--	16.22	--	0.90	1.15

Thus, MIP and image analysis combination allow real interpretation for bi-modal pore size distribution curves to be carried out. Other authors have arrived at the same. Actually, Mosquera, et al. [8] found that the pore distributions obtained by MIP correspond well with microscopy observations. Comparing the MIP and microscopy observations, they could interpret bi-modal pore radius distribution in

granitic rocks with macrofissures corresponding to the first linear segment in the mercury intrusion curve and microfissures to the second one. Montoto and Mateos [9] noted that some of the most useful petrographic information of hydraulic significance is the variation range of the apertures of the water path ways. Also, they indicated that one of the most used instrumental procedures to evaluate the aforementioned range of pore apertures is MIP and it is frequently complemented by quantitative petrographic microscopy techniques, such as stereology and digital image analysis.

4.2. Correlation between water permeability and other petrophysical properties: multivariate analysis

Table 4A1.3 summarizes permeability values, k , measured in all three orthogonal directions. The results show that k measured in dolostones is generally below 1 millidarcy (mD). Similar values were found in carbonate reservoir rocks [10]. For ATO, ATC and ME k is significantly higher than in the BS dolostone. Fissure density, F_D , has demonstrated similar tendencies, where the highest values correspond to ME and ATO and the lowest belongs to BS (Table 4A1.2).

TABLE 4A1.3.

Hydrical properties: permeability, k , and capillary absorption coefficient, C , of the three brecciated dolostones studied: Marrón Emperador, ME, Beige Serpiente, BS, Amarillo Triana (dark variety), ATO, and Amarillo Triana (light variety), ATC.

Brecciated dolostone variety	k (mD)			C (g/(m ² ·s ^{0.5}))		
	X	Y	Z	X	Y	Z
ME	0.052	0.016	--	4.46	2.67	--
	0.035	0.082	0.088	6.52	1.54	4.07
BS	0.019	0.018	0.017	6.84	2.68	3.61
	0.006	0.025	0.009	3.49	5.71	4.23
ATO	0.17	0.30	0.22	11.03	9.34	7.62
	0.27	0.11	0.30	7.92	6.61	11.10
ATC	0.05	0.08	0.11	4.42	4.75	5.29
	--	0.016	0.008	--	2.18	1.85

These parameters have been analysed utilizing scattering diagrams and Pearson's correlation coefficients. Figure 4A1.3 A shows that $\log k$ correlates with F_D . Good agreement was found between both parameters ($R^2 = 0.68$), but these results are not sufficiently high compared with numeric simulations performed by other authors in fractured rocks, where it was possible to obtain Pearson coefficient values around 0.99 (see Zhang and Sanderson [11]). This could be explained by that fact in this kind of simulation all fissures considered have open and uniform width throughout the fissure length. However, brecciated dolostones studied in this investigation display significant dissimilar widths (Table 4A1.2 and Figure 4A1.2 B), allowing local variations in permeability [9]. Moreover, it is well known that water transport in saturated rocks is favoured when there exists a direct relationship between F_W and F_D , but in these kinds of dolostones such assertion does not apply. For example, ME variety possess highest F_D and F_W values, notwithstanding this dolostone does not register the highest k value, compared with other rocks studied, due to it being affected by strong dissolution processes which subsequently cemented, partial or totally, such fissures.

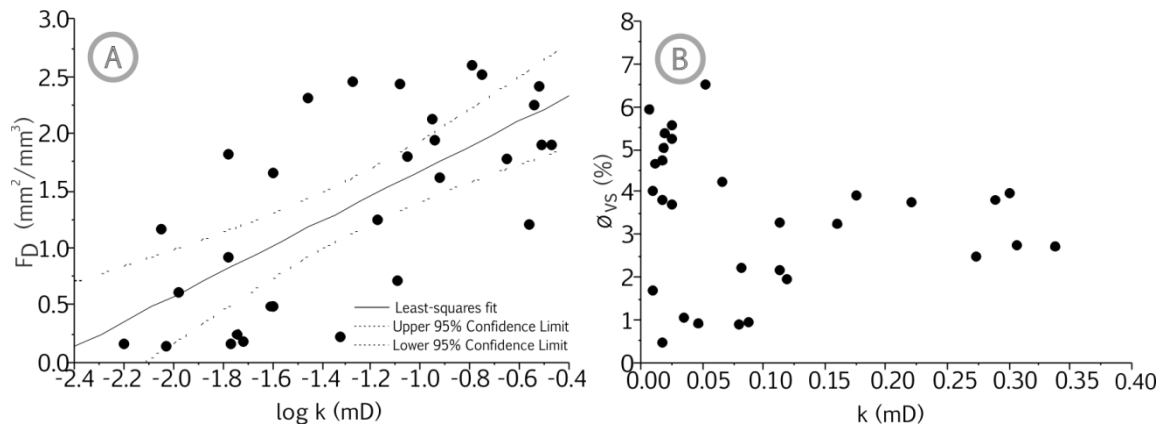


FIGURE 4A1.3.

Relationship between (A) permeability logarithm, $\log k$, and fissure density, F_D , and (B) permeability, k , and effective porosity, ϕ_{vs} , obtained by means of vacuum water saturation test.

Strong anisotropy in water permeability has also been measured in all three orthogonal directions, except in the BS variety which shows practically the same values in all directions representing matrix-clast content permeability (Table 4A1.3). The high standard deviation observed in k values is a consequence of the fissure systems spatial distribution and/or preferred orientation. Anisotropic index, I_A , proves that the most anisotropic behaviour is observed in ME, ATO and ATC because its values range from 4.21 to 0.14, whereas I_A for BS is around 1, denoting isotropic permeability behaviour. Thus, the low F_D value in BS rocks does not contribute to their permeability because it may result in non well-interconnected fissures. Water permeability transport in dual porosity systems of carbonate rocks dominated by fissures has been documented by several authors [12–14]. In other kinds of rocks such as fractured gneiss with a double porosity medium and high fissure density also its fluid flow is also controlled by the fissures [15].

On the other hand, the relationship between k and effective porosity, ϕ_{vs} , was also analysed using scattering diagrams and Pearson's correlation coefficients. Figure 4A1.3 B shows the independent behaviour between both these parameters. Lucia (1983) illustrated this fact by comparing a plot of permeability versus porosity, considering width and spacing fissure in the model. Its results revealed that permeability in touching-vug pore systems (e.g. solution enlarged fractures) has little relationship to porosity. Typical porosity-permeability cross plots from touching vugs have low porosity (less than 6 %) and display unorganized scatter.

In this study, principal component analysis of variables corroborates that k is independent of both porosity and F_W and also its dependence on F_D . In this manner, Table 4A1.4 summarizes the most representative relationship between petrophysical properties. Three principal components (PC) were extracted which accounted for 93.59 % of the total variance. PC1 accounts for 47.56 % of the total variation and is associated with hydric properties: k and C . PC2 accounts for 25.86 % of the total variation and links real and bulk density, which define the total porosity equation, and finally, PC3 accounts for 20.15 % of the total variation and relates fissure density and logarithm permeability.

TABLE 4A1.4.

Principal component analysis considering permeability, k , flow rate of water, Q , capillary absorption coefficient, C , fissure density, F_D , solid density, ρ_s , bulk density, ρ_b , and permeability logarithm, $\log k$, of the brecciated dolostones studied.

	Component		
	1	2	3
k	0.895	0.216	0.331
Q	0.909	0.19	0.286
C	0.936	-0.003	0.039
F_D	0.325	-0.037	0.913
ρ_s	0.35	0.867	-0.255
ρ_b	-0.008	0.959	0.212
$\log k$	0.772	0.236	0.524

Finally, in spite of the anisotropic and heterogeneity characteristics observed in each dolostone variety studied, cluster analysis of cases has proven to be an effective tool allowing us to predict the association of variables with an element of confidence before generating 'real' models.

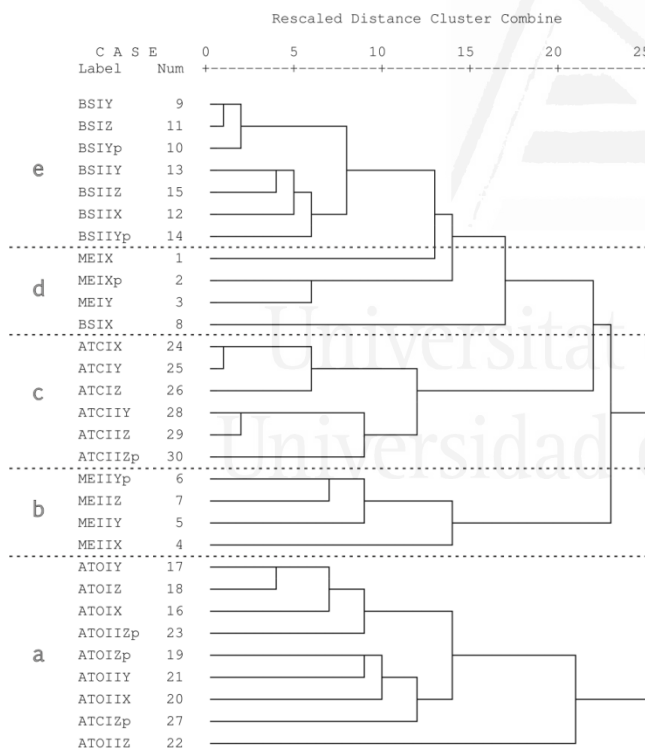


FIGURE 4A1.4.

Horizontal hierarchical tree plot of the samples considering its petrophysical properties. Marrón Emperador, ME, Beige Serpiente, BS, Amarillo Triana (dark variety), ATO, and Amarillo Triana (light variety), ATC.

Two principal groups and five subgroups have been identified in the horizontal hierarchical tree (dendrogram), and there is a strong similarity between them (Figure 4A1.4). Groups **a**, **c** and **e** (ATO, ATC and BS, respectively) have the closest inner cohesion relation, whereas group **b** which correspond to ME also shows strong correlation between its samples, but taking into account each variety analysed. ATO, ATC and BS clusters are controlled by hydric properties and fissure geometry parameters. ME cluster is controlled for these petrophysical parameters as well, but alterations in open fissures related to the dissolution and cementation processes allow the generation of an individual group.

5. CONCLUSIONS

Recognition of pore structure and fissure geometries within the brecciated dolostones is essential for developing conceptual models of water transport and should be included in durability assessment for construction and buildings materials.

The combination of mercury intrusion porosimetry and digital image analysis has allowed real interpretation for bi-modal pore size distribution curves to be carried out and has proved to be a useful tool for identifying dual-porosity systems. This study has shown that the biggest connected pore spaces correspond to open fissure systems and the smallest ones with matrix/cement porous space. ATC, ME and ATO are dominated by fissure and BS by matrix pore porosity type.

Principal component analysis shows that whilst there is a positive correlation between permeability logarithm and fissure density, there is no correlation with porosity. On the one hand, this correlation gives details of a high level of control of fissure geometries over permeability pathways. On the other, it shows that fissure attributes such as dissimilar width, dissolution and cementation processes diminish the coefficient of water permeability in naturally fractured carbonates.

Finally, cluster analysis proves to be a useful aid in corroborating 'real' models. The dendrogram reveals that ATO, ATC and BS clusters are controlled by hydrical properties and fissure geometry parameters, whereas ME cluster is controlled since its alterations in open fissures relate to dissolution and cementation.

This investigation has also demonstrated that anisotropic behaviour of water transport depends strongly on fissure orientation and has an essential influence on the quality and durability of the studied brecciated dolostones. Thus, brecciated dolostones with a preferential fissure orientation present the highest anisotropy, whereas BS, which is characterized by matrix porosity type, presents an isotropic fluid transport.

REFERENCES

- [1] Hall C, Hoff WD. Water transport in brick, stone and concrete. London: Spon Press; 2002.
- [2] Nicholson DT. Pore properties as indicators of breakdown mechanisms in experimentally weathered limestones. *Earth Surf Process Landforms* 2001;26:819–38.
- [3] Anonymous. UTHSCA image tool user's guide. Texas: University of Texas Health Science Center; 2000.
- [4] UNE-EN 12525. Natural stone test methods. Determination of water absorption coefficient by capillarity. *Eur Comm Stand* 1999:13 P.
- [5] Tiab D, Donaldson EC. *Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*. Second edi. Elsevier; 2004.
- [6] Sircombe KN. Tracing provenance through the isotope ages of littoral and sedimentary detrital zircon, eastern Australia. *Sediment Geol* 1999;124:47–67.
- [7] Hill T, Lewicki P. *Statistics: methods and applications*. Tulsa, OK Statsoft 2006.
- [8] Mosquera M, Rivas T, Prieto B, Silva B. Capillary rise in granitic rocks: interpretation of kinetics on the basis of pore structure. *J Colloid Interface Sci* 2000;222:41–5.
- [9] Montoto M, Mateos F. Characterization of water pathways in low permeable rocks at the rock matrix scale: methodological review. *J Iber Geol* 2006;32:197–

- 213.
- [10] Dürrast H, Siegesmund S. Correlation between rock fabrics and physical properties of carbonate reservoir rocks. *Int J Earth Sci* 1999;88:392–408.
 - [11] Zhang X, Sanderson D. Evaluation of the 2-D permeability tensor for fractured rock masses. *Int J Rock Mech Min Sci Geomech Abstr* 1995;33:17–37.
 - [12] Liu J, Bodvarsson G, Wu Y. Analysis of flow behavior in fractured lithophysal reservoirs. *J Contam Hydrol* 2003;62–63:189–211.
 - [13] Farber L, Tardos G, Michaels J. Use of X-ray tomography to study the porosity and morphology of granules. *Powder Technol* 2003;132:57–63.
 - [14] Tipping R, Runkel A. Evidence for hydraulic heterogeneity and anisotropy in the mostly carbonate Prairie du Chien Group, southeastern Minnesota, USA. *Sediment Geol* 2006;184:305–30.
 - [15] Pili É, Perrier F, Richon P. Dual porosity mechanism for transient groundwater and gas anomalies induced by external forcing. *Earth Planet Sci Lett* 2004;227:473–80.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Chapter 4A2

MARINE CARBONATE ROCKS: ¹

Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects

1. INTRODUCTION

The movement of fluid through porous systems in rocks has been the object of study in several fields of research such as ground water engineering, petroleum engineering, engineering geology, soil physics and building materials, from which numerous practical applications have been derived: contaminant transport, storage of nuclear waste, hydrocarbon recovery, stone durability, etc.

The transport of water in building stones and monuments is one of the most important factors determining their durability, as it favours weathering processes including acid dissolution in calcitic materials, growth of biological species, internal stress due to water freeze-thaw, crystallisation of soluble salts and the swelling-contraction cycles in clay, etc. [1-5].

Water, either alone or in combination with other environmental aspects, increases damage and diminishes the mechanical properties of stones. Therefore, knowledge of transport properties is of great importance in order to assess decay mechanisms.

The transport properties of rocks are related to their porous systems. Consequently, many attempts have been made to develop an imbibition kinetics model from microstructure measurements [6,7] and from geometric formulations [8-11].

All of these studies have been carried out assuming homogeneous and isotropic media where pore structure is represented by parallel capillary tubes. The capillary absorption coefficient is closely related to pore structure through pore radius and porosity [6,12,13]. Thus, the pure and extended parallel capillary tube model does not apply to dual-porosity carbonates, because fissure geometry is excluded.

¹ This chapter is based on the article: Cueto, N., Benavente, D., Martínez-Martínez, J., García-del-Cura, M. A. 2009. Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects on water transport in fractured dolostones. *Engineering Geology*, 107, 1-15.

The relation of fissure geometry (including width, length, density, orientation and typology) to permeability has been investigated in depth; however, quantification of fissure size is extremely problematic, because the possibility of truncation or overestimation of real fissure size may lead to errors. Zhang and Sanderson [14] were able to reduce such problems by calculating a geometric anisotropy factor on the basis of certain fissure geometric parameters such as fissure density and orientation, without considering fissure length directly. However, the consideration of fissure density in a fluid flow equation describing permeability is largely absent in the literature.

The use of microstructure to predict transport properties in heterogeneous and anisotropic rocks is still being explored. This kind of study is very difficult due to the large number of variables to be considered. For this reason, it is common to find studies in the literature relating a few petrological parameters to one transport property. Interpretations of dual-porosity rocks which consider a combination of petrological parameters (pore geometry, mineralogy and rock fabric) are not common; it seems, however, a very attractive approach.

In the light of these considerations, the aim of the present paper was to study the combined influence of petrological parameters on water transport properties in dual-porosity dolostone samples. Special emphasis was placed on the effects of fissure geometry, namely fissure density, on both non-saturated media (capillary rise) and saturated media (permeability) in order to calculate the capillary absorption coefficient and the permeability coefficient of heterogeneous and anisotropic rocks appropriately. For this purpose, all of the petrophysical properties were compared and linked to transport properties using multivariate statistical analysis. Water transport was characterised by means of capillary imbibition and water permeability using the steady-state method. The pore structure of the matrix/cement and clasts is described in terms of porosity, pore size distribution and absorption coefficient, whilst its ratio was quantified by colour image analysis. Fissure geometry description was assessed not only by fissure density, but also by fissure width and a geometric anisotropy factor. The mineralogy composition was studied through scanning electron microscope using energy dispersive x-ray microanalysis.

2. MATERIALS

Three types of brecciated dolostones from the Betic Cordillera (Spain) were chosen for this study due to their complex nature, defined by their dual-porosity characteristics, which would enable us to highlight the importance of pore geometry in unsaturated (capillarity) and saturated media (permeability). These stones are marketed as marble and they are commonly known in the commercial sector as Marrón Emperador (ME), Beige Serpiente (BS) and Amarillo Triana (AT).

ME quarries are situated over Upper Cretaceous dolomitic bodies, in the External Prebetic Zone, and are located in a morfoestructural alignment in a NNE-SSO direction along the Sierra del Príncipe and Sierra del Cuchillo mountain ranges, in the provinces of Alicante and Murcia (SE of Spain) [15]. BS quarries are over Jurassic period Dogger's dolostones, in the External Sub-betic Zone, according to Vera [16]. Finally, AT quarries are located in the Internal Betic Zone and the lithological series are from the Palaeozoic and Permotriassic periods [17]. Their geographical location is the northeast part of Sierra de los Filabres, Almería province (SE of Spain).

ME is a strongly fissured dolostone that consists mainly of angular dolomite clasts sized from 2 mm to 40 mm and delimited by fissures. The dolomite constituting the clasts is micro- and mesocrystalline. The fissure systems do not present preferential orientations and strong dissolution processes have been observed. Fissure width is variable, ranging from 1 μm to 4 mm. Frequently, they are filled with calcite and dolomite mineral cement, and minority mineral components such as iron and manganese can be distinguished. In general, the ME variety corresponds to crackle- and mosaic- packbreccia, and rubble floatbreccia according to Morrow's [18] fabric classification.

BS is composed of immature clasts randomly embedded into a finer grained matrix of calcite and dolomite crystals. The clasts correspond to finely crystalline and inequigranular dolostones. Sometimes, a hypidiotopic mosaic texture is observed. Matrix porosity is very high due to dissolution processes suffered principally by calcite content. BS clasts are not defined by fissures, as is the case for ME, and so the fissure density index for BS is lower than for ME. The BS variety fabric corresponds to rubble floatbreccia (according to Morrow [18]).

Two varieties of commercial AT marble have been marketed in the last decade as ATO and ATC, due to their dark and light yellow colours, respectively. ATO is an inequigranular mesocrystalline dolostone, fundamentally xenotopic, although hypidiotopic texture zones can be found. Brecciation appears defined by calcite veins (meso- and macrocrystalline) and dendrite oxides. Furthermore, this variety is intensively fissured at micro- and mesoscopic scale. Fissures are open or mineralized and do not show preferential orientation. ATC is also a mesocrystalline dolomite marble, presenting metamorphic features with granoblastic and occasionally porphyroblastic textures. Fissure density is lower than for ATO and at least two fissure families can be identified.

3. METHODS

3.1. Sample reference details

Before carrying out any experiment, it is of great importance to detail previous sample references, due to the directional dependence on petrophysical properties, such as permeability, capillary absorption and fissure density. As they are non-orientated samples, relative reference axes were taken to determine the directional petrophysical properties.

Three cylindrical samples (3 cm in diameter and 6 cm in height) were extracted from rectangular prismatic rock samples (7 x 7 x 21 cm), the geometry of which enabled the three orthogonal reference systems to be defined. Two cylindrical set-samples (six cylindrical samples), denoted as X, Y and Z depending on their orientation, were studied for each variety of brecciated dolostone.

The permeability and capillary imbibition test, total and effective or open porosity, fissure density and estimation of the absorption coefficient were all performed using the same six cylindrical samples per each variety. Pore size distribution was determined using two cylindrical plug rock samples, 1.5 cm in diameter and 1.5 cm in length, for each brecciated dolostones (Table 4A2.1), whereas two irregular samples ($\sim 1 \text{ cm}^3$) were used for characterising matrix/cement and clast types of BS and ME. Fissure width was quantified on polished surface images obtained by backscattered scanning electron microscopy (SEM-bse) on six small

prismatic samples (2 x 1 x 0.5 cm) for each dolostone variety. Finally, the mineralogy composition was also determined, using energy dispersive x-ray microanalysis.

TABLE 4A2.1.

Mean radius, r , connected porosity, ϕ_{Hg} , and pore size interval obtained by mercury intrusion porosimetry of general samples of Marrón Emperador, ME, Beige Serpiente, BS, Amarillo Triana (dark variety), ATO, and Amarillo Triana (light variety) dolostones.

Parameters	ME I	ME II	BS I	BS II	ATO I	ATO II	ATC I	ATC II	
r (μm)	74.14	62.36	0.25	0.20	52.44	0.29	62.63	98.14	
ϕ_{Hg} (%)	2.16	5.14	4.12	5.53	2.55	4.13	2.65	6.46	
Pore size interval	< 0.01	--	--	0.10	--	--	--	--	
	0.01-0.1	2.12	2.04	19.60	21.71	2.68	2.71	9.36	
	0.1-1	14.87	18.52	48.08	54.73	18.46	61.51	12.78	
	< 1 μm (%)	16.98	20.56	67.78	76.45	21.14	64.22	22.14	
	1 a 10	7.17	11.09	4.65	0.61	8.49	4.79	4.34	9.59
	10-100	34.83	35.45	12.22	11.72	33.97	14.87	35.94	38.36
	> 100	41.02	32.90	15.34	11.22	36.40	16.13	37.58	52.05
> 1 μm (%)	83.02	79.44	32.22	23.55	78.86	35.78	77.86	100.00	

3.2. Pore structure characterization

Effective porosity, ϕ_{vs} , is defined as the ratio of the volume of connected voids to total stone volume. It was performed applying vacuum saturation porosity test on the same cylindrical samples (3 cm in diameter and 6 cm in height) used in the characterisation of transport properties (Table 4A2.2). Dried samples were weighed and placed in a vacuum chamber at 20 ± 7 mbar pressure controlled by a vacuum manometer. Three cycles of 24 hours each were carried out. During the first cycle, trapped air was eliminated from the porous systems. In the second, distilled water was slowly introduced until samples were completely covered. In the last cycle, atmospheric pressure was re-established in order to avoid porous system dilatation.

Total porosity, ϕ_T , is defined as the ratio of the volume of pore space to bulk material volume and was calculated using the following equation:

$$\phi_T = \frac{\rho_s - \rho_b}{\rho_b} \quad (\text{Eq. 4A2.1})$$

where ρ_s is solid density, defined as the relation between dried weight and solid volume, excluding the volume of voids and obtained through Helium pycnometer using an AccuPyc 1330 device. Bulk density, ρ_b , is defined as the relation between dried weight and bulk volume including total porosity (connected and non-connected), and was calculated by direct measurement of dimensions. The total porosity characterisation was carried out on the same twenty four cylindrical samples as those used in the transport properties characterisation (Table 4A2.2).

Water absorption coefficient, C_{abs} , is defined as the ratio of absorbed water (difference between the weight of the saturated and the dried sample) and weight of the dried sample, and this coefficient was obtained following the EN-13755 standard [19]. This parameter was also carried out on the same twenty four cylindrical samples as those used in the transport properties characterisation (Table 4A2.2).

TABLE 4A2.2.

Solid, ρ_s , and bulk, ρ_b , density, total, ϕ_T , and effective, ϕ_{vs} , porosity, capillary connected porosity, ϕ_c , absorption coefficient, C_{abs} , pore radius fractions involved in the capillary process, r_f , volumetric fissure density, F_{DV} , fissure width, F_W , geometric anisotropy factor, A_f , capillary absorption coefficient, C and permeability coefficient, k , values of Marrón Emperador, ME, Beige Serpiente, BS, Amarillo Triana (dark variety), ATO, and Amarillo Triana (light variety), ATC, dolostones.

Sample	Axis	ρ_s (g/cm ³)	ρ_b (g/cm ³)	ϕ_T (%)	ϕ_{vs} (%)	ϕ_c (%)	C_{abs} (%)	r_f (%)	F_{DV} (mm ² /mm ³)	F_W (μ m)	A_f	C (g/(m ² ·s ^{0.5}))	k (mD)
ME I	X	2.80	2.61	6.91	6.50	2.34	1.73	36	2.46	141.09	1.45	4.46	0.053
	X//	2.82	2.70	4.19	3.71	0.62	1.04	17	1.65	2.94	1.45	0.83	0.025
	Z	2.80	2.66	5.13	3.81	1.62	1.41	42	1.82	--	1.90	2.67	0.017
ME II	X	2.81	2.64	6.02	1.94	1.82	1.04	94	2.32	415	1.10	6.53	0.015
	Y	2.81	2.74	2.43	2.24	1.21	0.67	54	2.44	3.74	2.08	1.54	0.083
	Z	2.77	2.67	3.74	1.66	1.55	0.96	93	1.80	15	0.94	4.07	0.088
BS I	X	2.83	2.61	7.85	5.38	4.76	2.40	89	0.19	40.58	2.02	6.85	0.019
	Y	2.83	2.67	5.78	5.04	2.64	1.44	53	0.25	33.04	1.05	3.82	0.025
	Z	2.83	2.67	5.49	4.74	3.23	1.84	68	0.17	19.76	0.91	3.61	0.017
BS II	X	2.83	2.67	6.30	5.91	2.81	1.69	48	0.17	37.02	2.55	3.50	0.006
	Y	2.82	2.69	5.57	4.64	2.43	1.67	52	0.62	--	1.34	3.69	0.011
	Z	2.83	2.67	5.47	4.01	3.52	1.87	88	0.14	72.25	1.26	4.24	0.009
ATO I	X	2.86	2.68	6.01	3.92	3.63	1.91	93	2.52	--	1.42	11.03	0.176
	Y	2.87	2.74	4.37	3.56	3.21	1.69	90	1.90	103.98	2.96	9.34	0.307
	Z	2.86	2.77	3.44	3.27	2.44	1.10	74	1.94	1.36	0.57	7.62	0.221
ATO II	X	2.86	2.70	5.48	2.76	2.69	1.55	97	1.20	--	1.77	7.93	0.274
	Y	2.86	2.78	2.68	2.34	2.23	1.29	95	1.61	--	2.64	6.62	0.118
	Z	2.85	2.75	3.90	3.81	2.87	1.24	75	2.25	9.70	0.68	15.18	0.289
ATC I	X	2.87	2.78	2.95	1.62	1.56	0.96	97	0.23	26.80	1.96	4.43	0.047
	Y	2.87	2.81	2.15	1.68	1.65	1.01	98	0.72	22.15	2.34	4.75	0.080
	Z	2.86	2.77	2.33	2.17	1.56	0.88	72	2.13	22.28	0.60	9.20	0.112
ATC II	Y	2.87	2.82	1.56	1.23	1.17	0.79	96	0.91	--	1.89	2.19	0.017
	Z	2.86	2.83	1.76	1.67	0.91	0.54	55	1.16	--	1.19	1.85	0.009
	Z//	2.87	2.82	4.73	4.22	1.02	0.73	24	1.24	16.22	1.19	1.56	0.066

Pore size distribution, quantified by mean pore size, r , and connected porosity, ϕ_{Hg} , was determined using the Micromeritics Autopore IV 9500 Mercury Intrusion Porosimeter (MIP), which enabled matrix/cement and clast microstructure to be defined. Using this equipment, it was possible to quantify porous radii, which ranged from 0.003 to 200 μm . MIP allowed both the two general samples of each dolostone variety to be carried out, that is, those that include all the fabric elements in the rocks (clasts, crystals, matrix/cement, pores and fissures) and, two samples of each different clast typology and matrix/cement of BS and ME (Table 4A2.1 and 4A2.3, respectively).

Volumetric Fissure density, F_{DV} , is defined as the total surface area of fissures (mm^2) per unit volume of rock (mm^3) and was obtained following Nicholson [20] on the same twenty four cylindrical samples used for characterising transport properties. This parameter can be described by the relationship $F_{DV} = 2P_L$, where P_L is the number of fissures intersecting certain scanlines per unit of scanline length [21].

Surface fissure density, F_{DS} , was also determined. F_{DS} was defined as the total length of fissures (mm) per circular surface area of the cylindrical rock (mm^2). This parameter can also be obtained using Underwood's equation when considering two dimensional measurements ($F_{DS} = P_L$). This parameter was determined on the twelve cylindrical samples of AT variety used for transport property characterisation.

Fissure width, F_w , is defined as the distance between fissure walls, and is measured orthogonal to the fissure plane [22] on polished surface images obtained by SEM-bse. This parameter was determined on six uncovered prismatic samples (2 x 1 x 0.5 cm) for each dolostone variety extracted from the same cubic prismatic samples (7 x 7 x 21 cm) used for the cored cylindrical set samples. SEM-bse images were taken with a Hitachi S-3000N variable pressure SEM, working at low vacuum. A considerable quantity of microphotographs (nine) was taken of each dolostone sample. Three microphotographs, each at a different magnification (200X, 400X and 700X) were selected from each surface in an attempt to obtain the most accurate quantification for F_w . For each fissure encountered, three measurements were carried out using the UTHSCA Image Tool v.2.0 graphics program [23]. This procedure provides accurate information on the aperture of fissures with dissimilar width. Finally, the total F_w was expressed as the average of all the measures calculated per sample.

Geometric anisotropy factor, A_f , is obtained from stereological methods and enables two-dimensional information to be obtained from images of random features. If randomly oriented test lines are drawn on images characterized by straight lines, and the number of points per unit line length (P_L) are counted, the value will vary as, $P_L = 1/d \sin(\gamma)$ where d is the mean line spacing in a direction perpendicular to their orientation and γ is the angle between each fissure and the scanline [24]. Thus, the preferred orientation and anisotropy of petrophysical properties linked to fissure density, F_D , ($F_D = P_L$) and to fissure orientation gathered in two orthogonal directions was defined through A_f as follows [14]:

$$A_f = \lim_{(d_x \rightarrow \infty, d_y \rightarrow \infty)} \frac{\frac{1}{d_x} \sum_{i=1}^{n_x} \sin \gamma_i}{\frac{1}{d_y} \sum_{j=1}^{n_y} \sin \gamma_j} \quad (\text{Eq. 4A2.2})$$

where d_x and d_y are the mean line spacing corresponding to the X and Y axes, respectively, and n_x and n_y are the fissure numbers which intersect the X and Y scanline, respectively.

The A_f was determined from the scanned images of the prismatic samples (7 x 7 x 21 cm) before extracting the cylindrical samples. This parameter was estimated for each of the six surfaces. As the surfaces were numbered systematically in order to maintain the three-dimensional reference system, the A_f results for surfaces 1-3, 2-4 and 5-6 were averaged in order to express these results per direction: X , Y and Z , respectively. This corresponded to the three orthogonal directions of the cylindrical set-samples, which permitted a comparison of A_f with experimental permeability values.

3.3. Petrographic quantification

The petrographic features of the samples used in this study were quantified by means of colour image analysis. This quantification was determined on the six cylindrical samples of BS and ME variety used for transport property characterisations. The procedure, designed in order to obtain good rock fabric quantification, involved several steps: image acquisition, pre-processing, segmentation and image analysis measurements following Martínez-Martínez et al. [25]. Practically the whole process was carried out using the software AnalySIS® Soft Imaging System GMBH graphics program [26].

Pre-processing of the image permitted the application of filters in order to remove or reduce noise. *Image segmentation* was carried out via the manual threshold method and consisted in identifying and defining the various rock fabric components of the materials. As a result of this step, an image was obtained in which: 1) clasts and fine-grained matrix were completely differentiated (in the case of the BS variety); or 2) clasts, calcite cement and dolomite cement were individually represented (in the case of the ME variety). Finally, in the *image analysis measurement* step, the image obtained from the previous steps showed the different rock fabric components, encoded with different colours. This enabled us to measure the content of each element in the studied image (either in number of encoded pixels, or in percentage).

3.4. Transport properties

The *capillary absorption coefficient*, C , was determined in accordance with the EN-1925 standard [27]. Results were plotted as absorbed water per area of the cylindrical sample against the square root of elapsed time. This representation had two parts: the first defined water absorption and the second part defined saturation state. The slope of the curve during water absorption is the water absorption coefficient, C . From this, connected porosity, ϕ_c , could be calculated as follows:

$$\phi_c = \frac{w_s - w_d}{V_b - \rho_w} 100 \quad (\text{Eq. 4A2.3})$$

where W_s is the mass absorbed by the end of the capillarity experiment, W_d is the dried sample weight, V_b is the bulk volume and ρ_w is the water density.

Finally, the imbibible pore volume fraction, r_f , was defined as the ratio of connected porosity, ϕ_c , in the saturation phase of the capillary absorption process to total effective porosity, ϕ_{vs} , expressed as a percentage. This value is a good reference for quantifying the effective pore network involved in capillary rise.

Permeability, k , was defined as the rock's ability to conduct fluids [28]. Samples were prepared according to the vacuum saturation methodology described in the *effective porosity* section. Permeability tests were carried out in a triaxial device with an automatic pressure system using the steady-state method. Pressure and volume changes were regulated by a pressure/volume controller, with an accuracy of 0.1 % for pressure measurements and 0.5 % over 100 cm³ for volume changes. Pressure was adjustable from 1 to 35 kg/cm² and the volumetric capacity was 250 cm³. Volume changes and confining and differential pressures were defined and controlled using the Mecasoft code®.

Additionally, an anisotropy index, I_A , defined as the ratio of the horizontal and vertical permeability coefficient, was used to quantify directional permeability variation [28].

In order to establish relationships between capillarity, permeability and all of the petrophysical properties, the water transport characterisations were performed on the same twenty four cylindrical samples used for estimating most of the pore structure and petrographic quantification parameters.

3.5. Multivariate analysis

Multivariate analysis statistical tools were used to determine the interrelationship between all variables found in the experimental procedures. Multiple linear regression (LR) provides information on the relationship between several independent or predictor variables and a dependent or criterion variable [29]. Principal Components Analysis (PCA) is a mathematical method for assessing variable groupings within multivariate data. The method takes p variables $X_1, X_2, X_3, \dots, X_p$ and finds indices $Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_p$ that are uncorrelated, and explains a certain proportion of the total variability in the data. These uncorrelated indices are in effect 'dimensions' within the data that explain the data in fewer variables than the original number [30]. The PCA and LR were carried out using the code SPSS v.15.0 (from SPSS Inc.). In addition, scatter diagrams and Pearson's correlation coefficients were performed in order to identify existing patterns (normal or log-normal), and quantify the linear association between two variables.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Pore structure

The current investigation involving brecciated dolostones revealed two main porous families clearly defined by MIP. This research established that the largest connected pore spaces occupied by mercury correspond to open fissure systems. Here, mean pore radii, r , ranged from 1 μm to 200 μm . Analogously, nearly all the smallest pore spaces, with a pore size of between 0.01 μm and 1 μm , were identified as belonging to intercrystalline pores representing porous matrix/cement (Figure 4A2.1 A, B). The highest values of r corresponded to ATC, ME and ATO, respectively, whilst the lowest values corresponded to BS. These values explained the relationship between matrix

pores and fissures, as ATC, ME and ATO were dominated by fissures and BS by matrix porosity type. The average connected porosity of BS, obtained by MIP, ϕ_{Hg} , was relatively higher than that of the other breccias (Table 4A2.1).

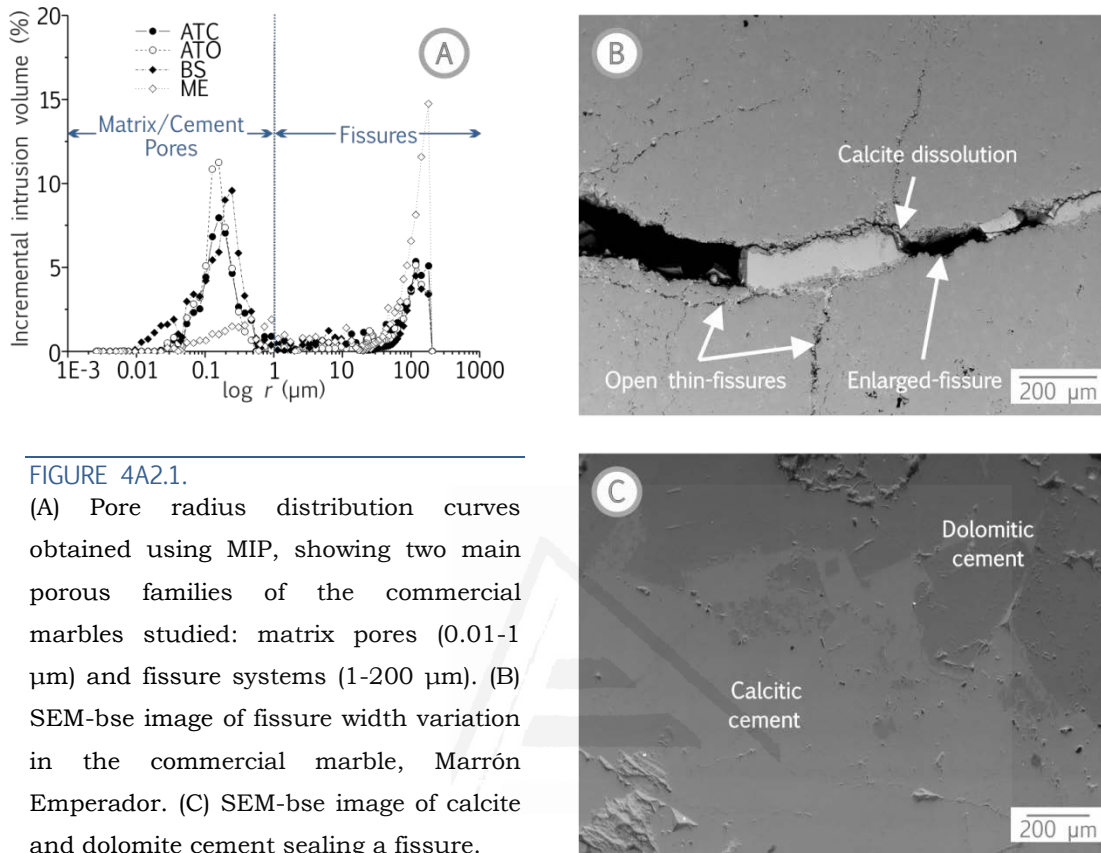


FIGURE 4A2.1.

(A) Pore radius distribution curves obtained using MIP, showing two main porous families of the commercial marbles studied: matrix pores (0.01-1 μm) and fissure systems (1-200 μm). (B) SEM-bse image of fissure width variation in the commercial marble, Marrón Emperador. (C) SEM-bse image of calcite and dolomite cement sealing a fissure.

Fissure width, F_w , obtained by digital image analysis of images acquired by SEM-bse on polished surfaces was determined in order to complete pore radii quantification. The minimum F_w value found was 1.36 μm, whilst the maximum value was 415 μm (Table 4A2.2). The latter is outside the range of measurements of MIP. These results allowed us to conclude that both techniques complemented each other. Therefore, a combination of MIP and image analysis enabled a real interpretation of bi-modal pore size distribution curves to be carried out. Other authors have also arrived at the same conclusion [13,31].

Fissures play a fundamental role in transport properties, as they can increase pore volume both by increasing porosity and by connecting isolated matrix porosity [28,32]. Hence, fissure geometry description (typology, fissure width, fissure density and distribution) is essential for assessing capillary processes, permeability and their anisotropic behaviour. It is for this reason that we carried out in-depth studies of fissures, and considered fissures separately from pore structure (including porosity and pore size distribution).

Figure 4A2.2 illustrates the three types of fissures, although all of them are denominated fracture porosity according to Choquette and Pray [33]. Thin-fissure (type I) refers to open linear fissures with narrow widths. Sometimes they are partially or totally sealed by iron or manganese oxides, depending on the variety

assessed. The widths of sealed or vein fissures (type II) are greater, and are generally filled by calcite and/or dolomite crystals. Fissures cemented by secondary minerals (including type I and type II) can be re-opened as a result of intensive tectonic processes giving rise to new, open thin fissures (Figure 4A2.2 A). Enlarged-fissures (type III) arise as a product of dissolution in both thin- and sealed-fissures (see Lucia [34] and Playà et al. [35]). These have variable widths, are irregular in shape and their walls are frequently rough. Finally, masses of sparitic material can be distinguished as a product of fissure confluence at the same point (Figure 4A2.2 G-H). Sometimes they are affected by strong dissolution processes, giving rise to the generation of cavities.

From SEM-bse images, we concluded that type I and type II fissures form the fissure network in the ATO and ATC facies, and the lowest values of F_W were recorded for these two varieties (Table 4A2.2). With regard to ME, all types of fissures were observed, with type III fissures being the most frequent, and the highest F_W values were registered here. ME-II and ME-I set-samples had mean values equal to 144.58 μm and 72.02 μm , respectively. Type II and III fissures were observed in the BS variety. F_W values were slightly higher than for AT facies. In general terms, all varieties chosen for this research exhibited F_{DV} values below 3 mm^2/mm^3 . All dolostones presented high mean values for F_{DV} , except the BS variety, where the fissure systems were almost negligible.

Fissure typology strongly influences storage capacity and fluid transmission in rocks, and is linked to fissure width and density. These two parameters are critical, as they control fissure porosity and transport properties [28]. Thus, in terms of fluid flow, all fissures observed in the dolostones studied here contributed to water movement in rocks through both permeability and capillary processes. However, type III fissures frequently reached effective radii of over 1000 μm , and in this case, the water column weight exerted more influence than capillary forces and the rate of water rise consequently dropped.

Finally, some correlations between porosity parameters were also found (Table 4A2.2). Thus, ϕ_{vs} and ϕ_T were correlated, as the relation defines the saturation coefficient [36], which is very similar to the C_{abs} coefficient [37]. Additionally, ϕ_T , which includes open and closed porosity, was related to bulk density.

4.2. Capillarity

The results for the capillary absorption coefficient, C , revealed that in dual-porosity stones C depends not only on the pore structure, as is the case with relatively isotropic and homogeneous rocks, but also on the combination of their petrological parameters (pore geometry, mineralogy and rock fabric). Figure 4A2.3 A and 4A2.3 B show that C had a low correlation with effective porosity, ϕ_{vs} , and a moderate correlation with volumetric fissure density, F_{DV} , respectively.

Although ϕ_{vs} has a strong influence on capillary rise, its low correlation with C can be explained by the fact that both parameters were affected by different pore size ranges. ϕ_{vs} includes the total effective porosity, which comprises the entire connected pore network, whilst capillary rise is developed in pores which range from 0.1 to 1000 μm .

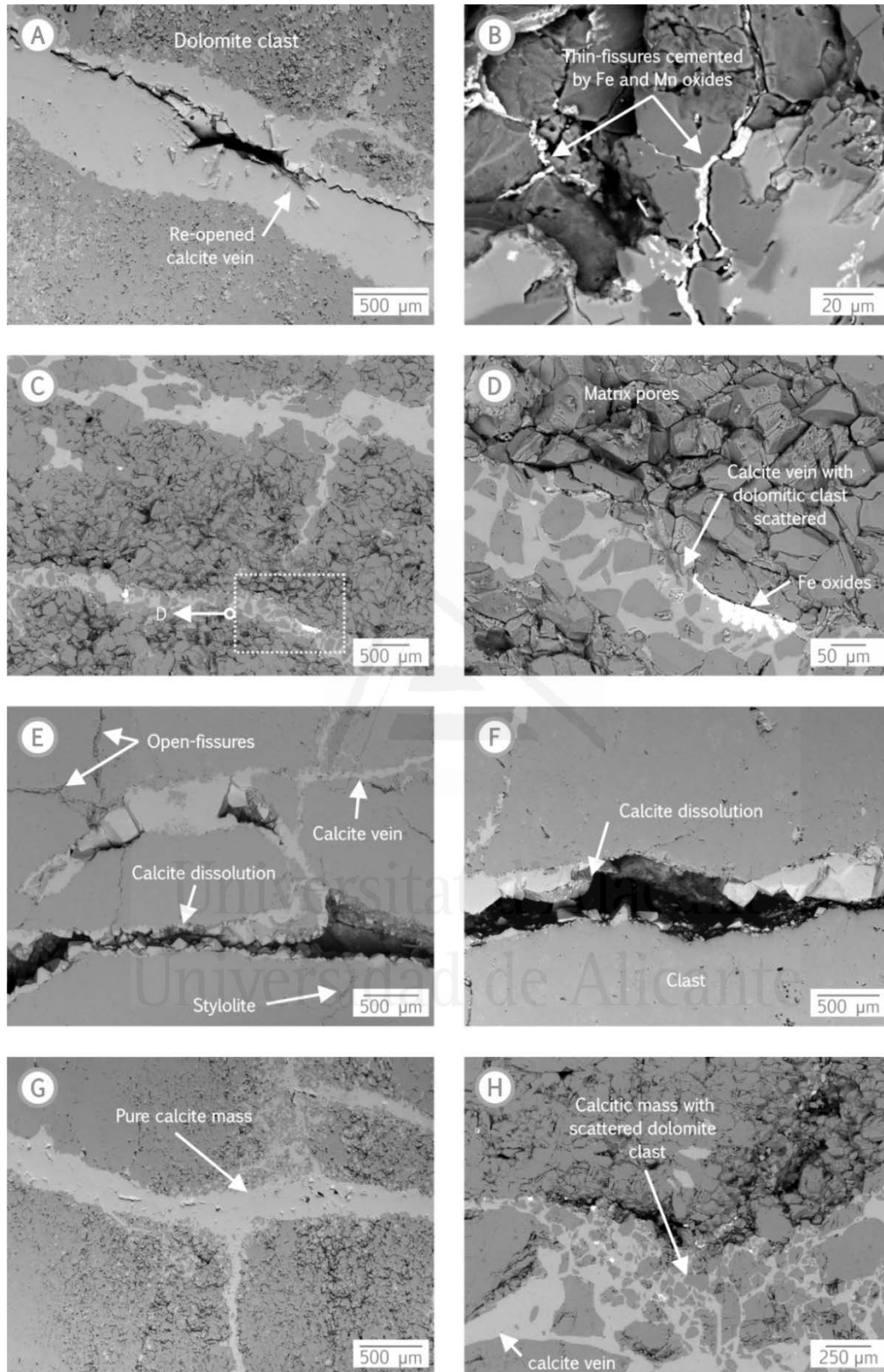


FIGURE 4A2.2.

SEM-bse images of the fissure classification proposed: (A, B) thin-fissures, (C, D) sealed-fissures, (D) zoom of (C), (E, F) enlarged-fissures and (G, H) confluence of fissures forming sparitic masses.

Recently, Ioannou et al. [38] and Ioannou et al. [39] have published results of abnormality in capillary absorption of bimodal pore size distribution in artificial and natural materials (i.e. autoclaved aerated concrete and vuggy limestones, respectively).

They modelled transport properties by means of a Sharp Front analysis considering the overall total capillary absorption as the sum of two individual processes: capillary absorption into fine pores and capillary absorption into coarse pores. The role of fissure geometry in capillary rise has not been widely considered in the literature in rocks with bimodal pore size distribution formed by fissures and fine pore matrix. Another recent publication, which presents a theoretical approach in petroleum science, demonstrated that F_{DV} significantly affects capillary imbibition in dual-porosity rocks [40]. In the present work, we experimentally assessed the influence of both fissure typologies and F_{DV} on C .

ATO and ATC were mainly defined by thin-fissures (type I) with smooth walls and narrow widths. Their matrix and fissure pores are well-connected, allowing the movement of fluid flow to cross and almost completely fill the pore network. This can be explained by the fact that the majority of these samples presented an imbibable pore volume fraction, r_f , of over 90 % (Table 4A2.2). The effectiveness of the pore network was the result of matrix pores being interconnected by fissure pores, which acted as channels.

However, ME-I was mainly defined by enlarged-fissures (type III) with rough walls and greater widths; as a consequence, both r_f and C were lower (Table 4A2.2). Experimentally, it has been confirmed that the upper limit with regard to pore size for capillary motion was conditioned by the mass of the water column. Applying Jurin's equation for a wetting liquid, the result of ~1.5 mm for a capillary height for pore radius equal to 1000 μm was obtained, indicating that, in this case, fluid movement by capillarity would be negligible and the most important mechanism would be gravitational [12,41].

Lower r_f and C values for BS-I (axes Y and Z) and BS-II (axes X and Y) were interpreted as being the consequence of the narrowness of pore size (Table 4A2.2). Rocks with narrow pores produced a low water absorption coefficient value [6,8,42].

Our results indicated that dual-porosity materials with high fissure density and high r_f values show increased C , which may lead to reduced durability. A porous material which absorbs a large amount of water is more susceptible to decay because this facilitates several decay mechanisms [37]. Thus, high C values lead to lower levels of stone durability. In addition, thin pores are more prone to weathering deterioration processes such as salt and ice crystallization. A salt weathering study in rocks similar to ATO and ATC facies revealed a high degree of deterioration. Fissures lead to detachment and fragmentation, whilst grain loss (disintegration) is produced in the matrix [3].

The results also showed that the rate of absorption of water by capillarity depended strongly on the number of fissures present in the area of the sample's inflow surface, S . This was particularly important for AT facies, which presented a high density of both type I and type II re-opened fissures. These are smooth fissures with active capillary flow. The surface fissure density, F_{DS} , derived from S , was quantified in order to establish a closer relationship with C . Figure 4A2.4, of ATO and ATC dolostones, shows more clearly the direct relationship between these two variables. In general terms, ATO and ATC dolostones showed the highest average

values for C ($9.92 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$ and $4.18 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$, respectively), when compared with BS and ME (Figure 4A2.5).

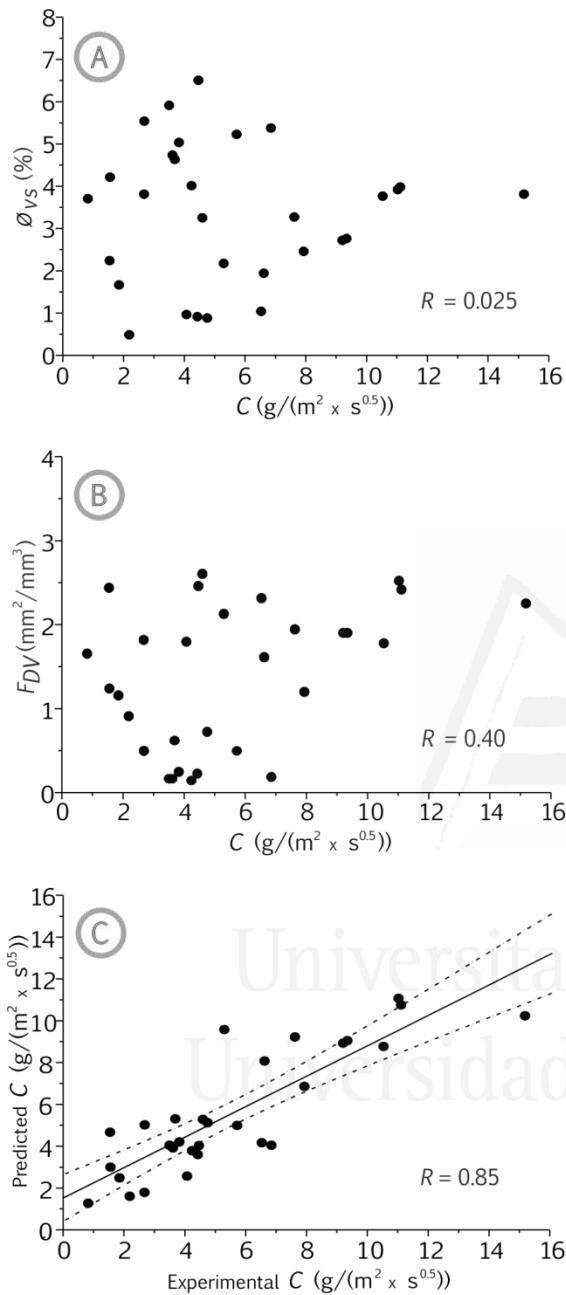


FIGURE 4A2.3.

Relationship between the capillary absorption coefficient, C , and: (A) effective porosity, ϕ_{vs} , (B) volumetric fissure density, F_{DV} . (C) Experimental versus predicted values of the capillary absorption coefficient, C , obtained by multiple regression analysis, considering mean pore radius, r , connected porosity, ϕ_{vs} , and volumetric fissure density, F_{DV} , as independent variables (Eq. 4A2.5).

In general, the AT set-samples studied showed that when F_{DS} was high, C became higher. This is illustrated, for example, in the X and Z directions of ATC-I, which presented different values for F_{DS} although they had a similar capillary connected porosity value (Table 4A2.2). On the contrary, the C values for the X and Y directions in ATC-I were alike, since they presented similar values for F_{DS} and ϕ_C , illustrating the dual-porosity behaviour of the studied dolostones.

Figure 4A2.4 also shows that a high F_{DS} variation in the three-orthogonal direction is equivalent to a high scatter spatial distribution of C and, therefore, a high anisotropy. As a consequence, we can affirm that fluid flow processes have a spatial distribution which is closely dependent on fracturing [43,44].

In contrast with AT facies, ME and BS presented a complex porous system, associated not only with the nature of fissures, but also with clast and matrix/cement porosity. The results for ME, presented in Figure 4A2.5 A, show clearly that C values were very dissimilar when compared to the three-dimensional measurement, demonstrating a high degree of anisotropy. Anisotropic capillary rise can be explained by the spatial distribution of clasts and fine-grained matrix/cement content, the influence of which is directly correlated to connected porosity, ϕ_{Hg} as well as to clast size. There was a notable difference between clasts and cement; clast content was related to a low connected porosity (1.84 %), and consequently, to a low coefficient C . On the contrary, cement had a high connected porosity (5.42 %), and therefore, a higher coefficient C (Table 4A2.3).

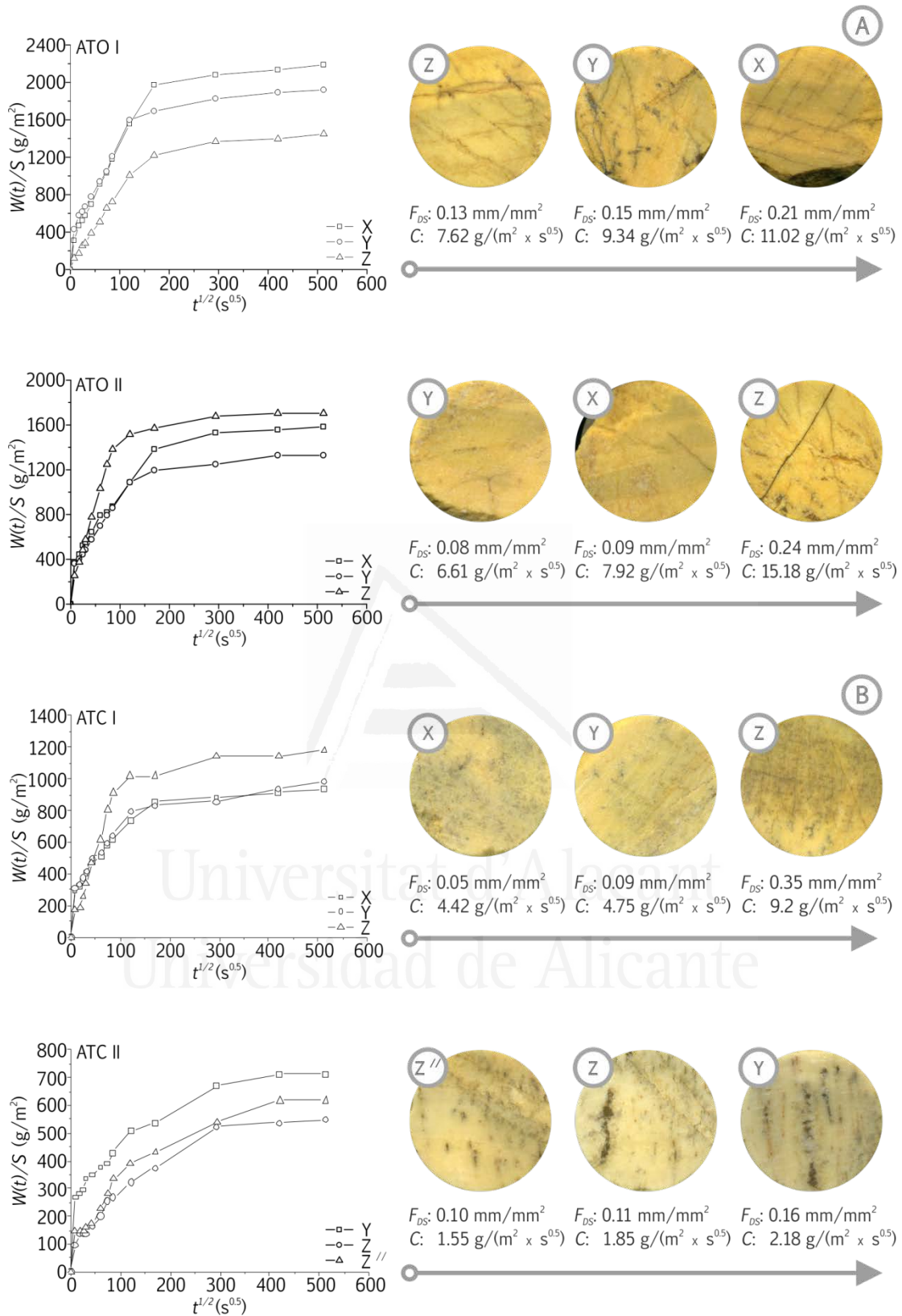


FIGURE 4A2.4.

Experimental weight of absorbed water per unit area, $W(t)/S$ versus square root of time, $t^{1/2}$ (left) and relationship between the capillary absorption coefficient, C , and surface fissure density, F_{DS} , of: A) Amarillo Triana (dark variety) (right) and B) Amarillo Triana (light variety), obtained from their three orthogonal directions.

As a result, the relationship between clast- and fine-grained cement controlled fluid absorption.

These results, then, allowed us to state that dual-porosity rock capillary imbibition was also strongly influenced by textural and rock fabric characteristics. Crackle breccias frequently record a low coefficient C . They are formed by large clasts, implying both low cement content and low interclast fissure density (Figure 4A2.5 A, ME-I, X// direction).

Floatbreccias have a higher coefficient C , due to the presence of small clasts, associated with both higher cement content and higher interclast fissure density (Figure 4A2.5 A, ME-II, X direction). The capillary transfer of floatbreccia dolostones was strongly influenced by the highest fractional cement type (Figure 4A2.5 A, ME-I, X direction; ME-II, Z direction).

TABLE 4A2.3.

Mean radius, r , connected porosity, ϕ_{Hg} , and pore size interval obtained by mercury intrusion porosimetry of clast and cement/matrix of Marrón Emperador (ME) and Beige Serpiente (BS) dolostones.

Parameters	Marrón Emperador		Beige Serpiente					
	Cement	Clast	Matrix		Clast			
			BS I	BS II	White	Grey light	Grey dark	
r (μm)	0.84	62.36	0.35	0.27	50.21	117.58	21.95	
ϕ_{Hg} (%)	5.42	1.84	6.61	6.39	4.99	2.17	3.26	
Pore size interval	< 0.01	--	--	--	--	--	--	
	0.01-0.1	1.44	--	12.27	13.81	2.14	--	
	0.1-1	56.06	1.33	48.78	61.16	26.59	--	
	< 1 μm (%)	57.50	1.33	61.05	74.98	28.74	--	
	1 a 10	20.84	21.66	8.39	4.01	10.19	13.24	6.38
	10-100	13.77	37.70	11.59	8.02	20.61	30.15	36.92
	> 100	7.89	39.31	18.97	12.98	40.46	56.62	18.46
	> 1 μm (%)	42.50	98.67	38.95	25.02	71.26	100.00	61.76

In ME-II samples, Y direction differed from the previous analysis, because the dolomite cement content was high and the clast content was low. However, C was the lowest absorption coefficient recorded (Figure 4A2.5 A, ME-II). These results can be explained by the fact that the fissures in ME-II Y had undergone dissolution processes, thus creating enlarged-fissure porosity. As mentioned above, when pores are wide the capillary forces have less capacity to lift the water column volume, and thus, fluid flow by capillarity can be considered almost negligible and water motion is driven by gravitational forces. Therefore, enlarged-fissure porosity type leads to low imbibition kinetics.

Analogously to ME, the anisotropic behaviour of BS was related to both rock fabric and connected porosity. Contrary to ME, an independent relationship was found to exist between matrix content and C . BS matrix had a smaller porous radius and higher connected porosity than ME cement (Table 4A2.3), thus favouring capillary rise. However, petrographic quantification data presented in Figure 4A2.5 B indicated that there was no relationship between matrix content and C .

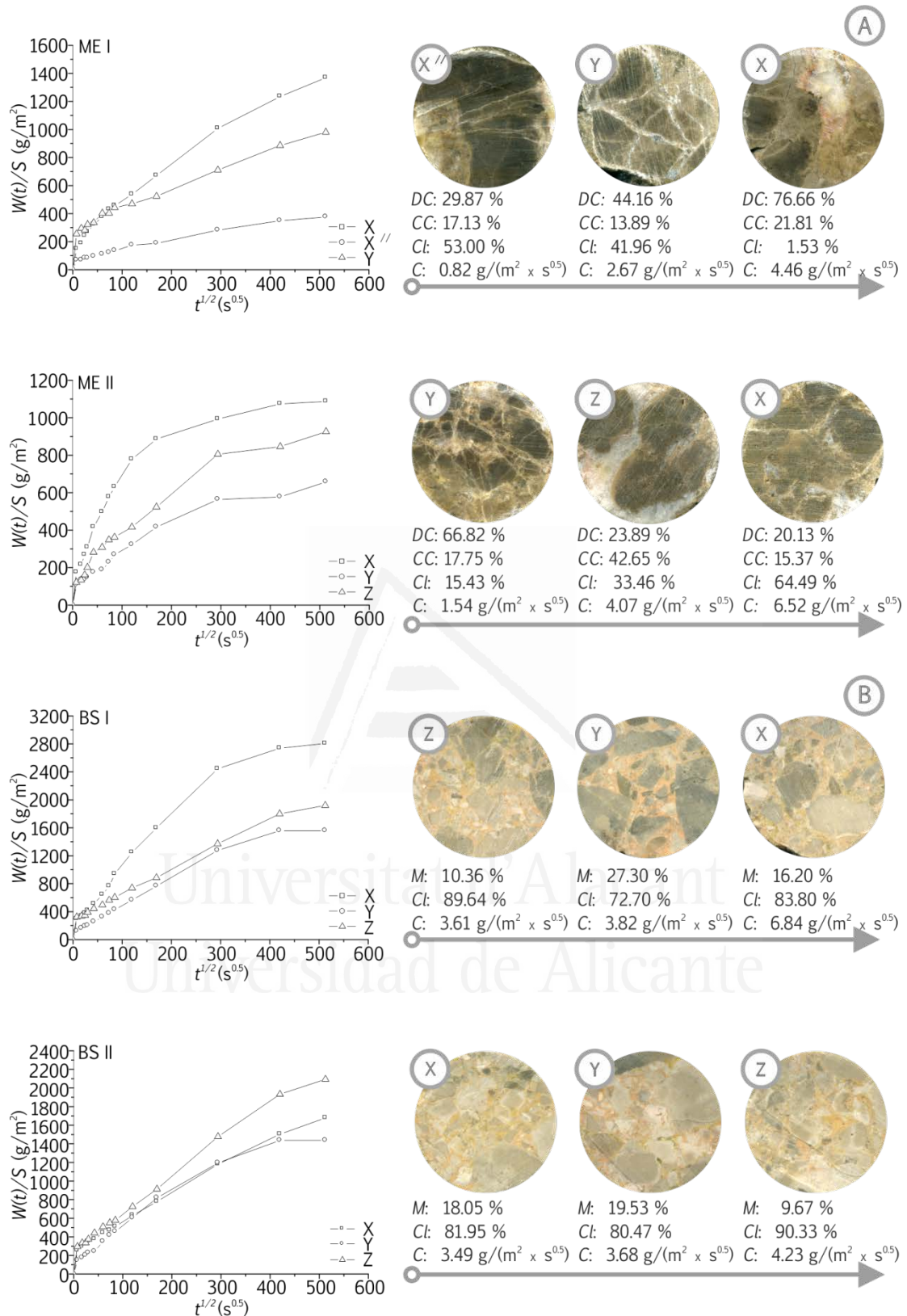


FIGURE 4A2.5.

Experimental weight of absorbed water per unit area, $W(t)/S$ versus square root of time, $t^{1/2}$ (left) and relationship between the capillary absorption coefficient, C , and petrographic quantification parameters (DC : dolomite cement. CC : calcite cement. Cl : clast content. M : matrix) of: A) Marrón Emperador and B) Beige Serpiente, obtained from their three orthogonal directions.

This was explained by the fact that C is influenced not only by matrix and clast radius, but also by the ratio of clast typologies distributed per unit area, due to their different mean radii and connected porosities (Table 4A2.3). Effect of fissure typologies, rock fabric and the textural characteristics of dolostones on water content by capillarity could have great practical significance for assessing the decay processes acting on materials. In particular, the salt weathering study carried out by Benavente et al. [3] on rocks similar to BS and ME demonstrated that a crackle breccia such as ME is highly resistant to salt weathering. There is a slight, variable detachment and fragmentation due to the linking and coalescence of thin-fissures.

Enlarged-fissures act as sinks, consuming the high supersaturations caused by the growth of large crystals, thus avoiding the build-up of large stresses which could otherwise damage these building rocks. BS, however, was significantly less resistant to salt crystallization, with the matrix forming the focus of major granular disintegration due to its high porosity, low pore radius and reduced strength.

Using energy dispersive X-ray microanalysis, we also found that interclast fissures were cemented by calcite and dolomite minerals. Results obtained from petrographic quantification revealed that there was a direct relationship between dolomite cement, DC , and C , and an inverse relationship between calcite cement, CC , and C . On the one hand, ME-I results given in Figure 4A2.5 A clearly show that the greater the DC , the greater the coefficient C . On the other hand, X and Z directions of ME-II in Figure 4A2.5 A highlight the inverse relationship between CC and C . Therefore, we can state that a high CC content facilitates a reduction in the absorption coefficient (see Z direction).

Figure 4A2.1 C shows that the pore matrices and fissures of calcite and dolomite cements were very similar. Hence, differences between porosities are not the cause of abnormally low capillary rise rates. This assertion leads us to conclude that this low capillary rise behaviour may be due to the partial wetting of calcite mineral. Carbonates with high calcite content have a degree of natural resistance to capillary water absorption due to the presence of organic contaminant surface layers.

These contaminants lead to higher contact angles and consequently, to anomalously low water absorption. The layer of organic matter also reduces the time taken to reach surface saturation in absorption at constant flux (driving rain). In this case, organic matter may protect the stone by favouring partial water wettability [45,46].

Further investigation into the effect of contact angles on dual-porosity rock is required in order to explore the possibility of reducing the latter's water wettability through the use of organic adlayers as a conservation treatment. In this way, decay processes in building materials and ancient monuments could be reduced or even prevented, especially salt weathering [1,45] and the formation of surface crusts caused by acid rainwater [2].

In conclusion, the transport of water through dual-porosity stone by capillarity depends not only on the physical properties of the stone, such as porosity, mean radius and fissure geometry, but is also controlled by the mineralogy of the matrix-cement, clast size and spatial distribution of all the textural elements within the rock.

A stepwise multiple regression model was developed in order to examine the direct relationship between capillary transport and the sum of petrological parameters. This tentative model was designed in order to assess C in relation to the

most common and important petrological parameters of the dual-porosity rocks studied, in preference to using the predictive model provided by the Washburn [47] Equation 4A2.4, which does not include fissure geometry characteristics:

$$h = \sqrt{\frac{r\gamma \cos \theta}{2\eta}} t \quad (\text{Eq. 4A2.4})$$

where h is the height of the capillary tube, γ is water surface tension, θ is contact angle of water-solid, η is fluid viscosity, and r is pore radius.

The stepwise multiple regression analysis showed that mean radius and fissure density had a predominant statistical weight in the prediction of C , with a minor contribution by porosity. Thus, C ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$), was taken as a dependent variable, whilst the mean pore radius, r (μm), connected porosity, ϕ_{vs} (%) and volumetric fissure density F_{DV} (mm^2/mm^3), were considered independent variables. This regression procedure gave a high multiple correlation coefficient ($R = 0.853$) (Figure 4A2.3 C):

$$C = 3.072F_{DV} + 0.101\phi_{vs} - 0.096r + 2.953 \quad (\text{Eq. 4A2.5})$$

There is a predominant statistical weight of r (-0.832) and F_{DV} (0.771) in the prediction of capillary transport, with a minor contribution by ϕ_{vs} (0.049). Equation 4A2.5 confirmed that fissure density had a strong influence on capillary transport and highlighted the importance of including both fissure geometry and pore structure parameters in an estimation of capillary rise in dual-porosity rocks.

Thus, the above results allowed us to conclude that an imbibition kinetics model of fissured carbonate must be analysed taking into consideration the fact that porous media are formed by the combination of different geometrical pore shapes, with cylindrical and rectangular prisms representing the matrix and fissure pores, respectively. In terms of further research, this opens the possibility for developing a theoretical geometrical model for dual-porosity rocks based on a modification of Washburn's law, in order to improve the model for estimating C .

4.3. Permeability

In naturally fissured carbonate, where structural heterogeneities and textural changes are common, the practice of using statistical permeability-porosity relations to characterise flow units is not recommended. There are other parameters which influence flow movement, such as secondary porosity (fissures and vugs), matrix porosity, fissure density index, fissure dimensions (shape, width and height), tortuosity, porosity, specific surface area, etc. [28].

The above explains the moderate correlation between permeability, k , with effective porosity, ϕ_{vs} , and volumetric fissure density, F_{DV} , as observed in the scatter diagrams (Figure 4A2.6 A and 4A2.6 B, respectively). In fissured carbonate, typical k and ϕ_{vs} cross plots displayed unorganised scatter due to the presence of fissures, solution enlarged fissures, etc. [48]. According to these results, we can conclude that ϕ_{vs} weakly reflects its influence on k [49]. Therefore, pore structure and fissure geometry interaction is the key to interpreting permeability transport, as is shown below.

Analogous to non-saturated dual-porosity media, the consideration of fissure density in a fluid flow equation describing permeability has not been widely considered in the literature. There are many theoretical geometrical models, based mainly on fissure and matrix pore shape (see Zhang and Sanderson [14]). In these models, the permeability of a fissure network is defined by fissure length and fissure orientation. However, the quantification is problematic because in natural fissure systems three or more fissures may intersect, and it is thus hard to identify the size of such fissures [50]. Therefore, the possibility of truncation or overestimation of real fissure size may lead to errors.

A simplistic approach to determine permeability of dual-porosity fissured stones is to calculate the geometric mean of the two systems using the simplest micro-structural parameters, such as matrix mean radius, r_m , matrix porosity, ϕ_m , fissure porosity, ϕ_f , and fissure width, F_w [28]:

$$k = \sqrt{\left(\frac{\phi_m r_m^2}{8}\right) \left(\frac{\phi_f F_w^2}{12}\right)} \quad (\text{Eq. 4A2.6})$$

However, results obtained from this kind of model do not always fit properly when they are compared with the results of complex heterogeneous naturally fissured carbonates. Poor agreement between the permeability measured experimentally and the permeability calculated from Equation 4A2.6 proves that this model is not suitable for predicting the permeability coefficient because the latter provides values which are several orders of magnitude higher (e.g. Figure 4A2.6 C). This discrepancy could be due to the absence of a particular fissure parameter concerning fissure size.

Using a numerical model of fissured rock masses approach, Zhang and Sanderson [14] found that fissure density had a strong influence on overall permeability. The permeability of fissured rock masses may increase superlinearly with an increase in fissure density [51]. There are few studies on fissure density in saturated media, and these studies are concerned almost entirely with fissure permeability. For example, Zhang and Sanderson's model considered flow to be constrained within the fissures and the matrix to be impermeable. Moreover, they assumed that fissures are open, uniform and smooth.

In the present research we experimentally assessed dual-porosity permeability, introducing the fissure density index and the geometric anisotropy factor in order to improve fissure size quantification. On the one hand, fissure density contains implicit information about both fissure length and fissure interconnection; longer fissures have a higher probability of intersecting a scanline, resulting in an increase in the connected fissure network. On the other hand, the geometric anisotropy factor includes fissure orientation measures [14,52]. Besides considering fissure density, we also evaluated matrix porosity in order to highlight its influence on the permeability of the complex dolostones studied.

Figure 4A2.6 B shows the moderate correlation ($R = 0.68$) between $\log k$ and F_{DV} . This low correlation value is due to the fact that natural fissures in brecciated dolostones display significantly dissimilar widths, large variations in roughness and partial cementation, depending on their typology [49]. These characteristics give rise to local variations in permeability. Furthermore, the results obtained from AT samples, presented in Tables 4A2.1 and 4A2.2, confirmed a matrix pore structure effect linked to the F_{DV} on permeability. Thus, on the one hand, rocks with high matrix effective porosity (intercrystalline porosity), high F_{DV} and low r had high k

values (ATO-II, 0.25 mD on average). On the other hand, a decrease in matrix porosity and the F_{DV} and an increase in r led to lower k values (ATC-I, 0.14 mD on average). These results corroborated the dual-porosity character of dolostones and highlighted the influence of fissure density on permeability.

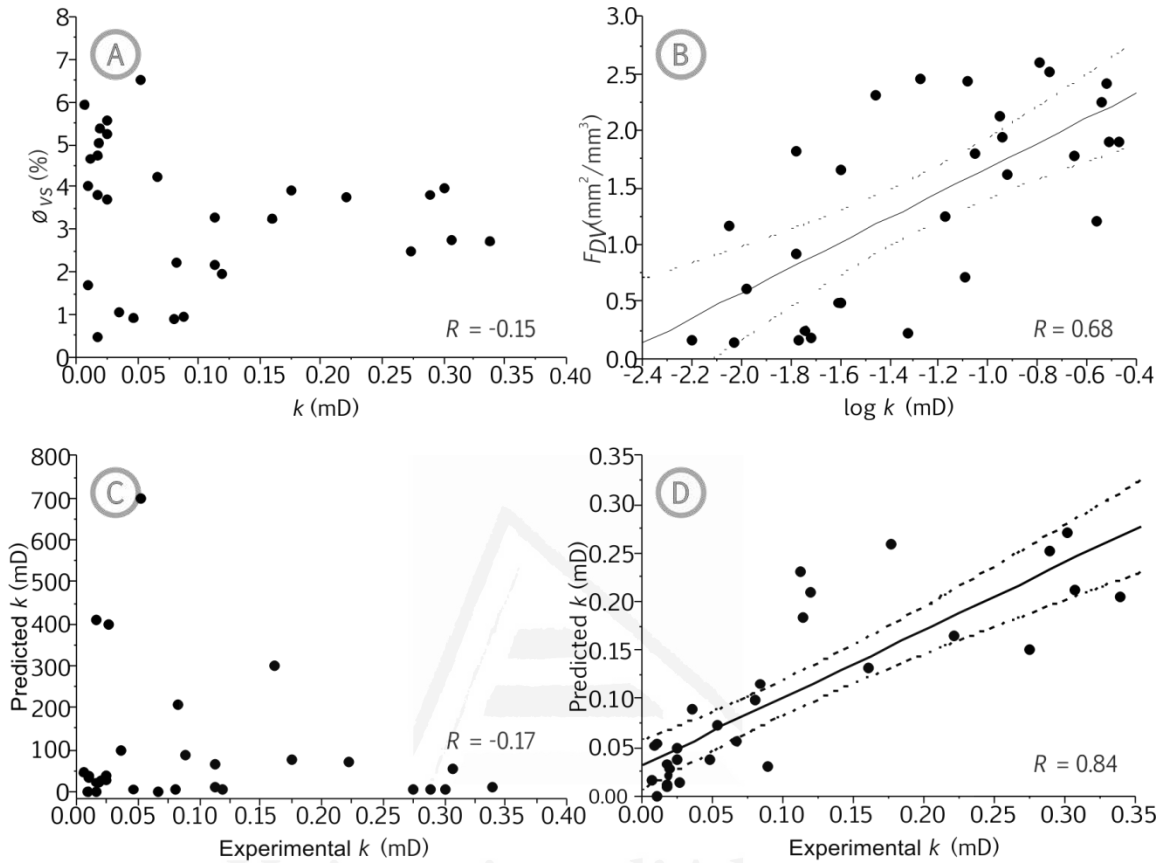


FIGURE 4A2.6.

(A) Relationship between permeability, k , and effective porosity, ϕ_{vs} . (B) Relationship between permeability logarithm, $\log k$, and volumetric fissure density, F_{DV} . (C) Experimental versus predicted values of permeability, k , obtained by dual-porosity equation considering simplest micro-structural parameters such as matrix mean radius, r_m , matrix porosity, ϕ_m , fissure porosity, ϕ_f , and fissure width, F_w (Eq. 4A2.6). (D) Experimental vs. predicted values of permeability, k , obtained by multiple regression analysis, considering mean pore radius, r , connected porosity, ϕ_{vs} , volumetric fissure density F_{DV} , fissure width, F_w , and geometric anisotropy factor, A_f as independent variables (Eq. 4A2.7)

Permeability shows strong anisotropic behaviour. I_A results demonstrated that the most anisotropic varieties were ME, ATO and ATC, as their values ranged from 4.21 to 0.14, whereas I_A for BS was around 1, denoting isotropic permeability behaviour (Table 4A2.4). This means that F_{DV} does not contribute to BS permeability because fissures are not well-interconnected, and therefore, results for permeability represent matrix permeability. It seems that when F_{DV} is found to be below $1 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ and porosity is predominantly intercrystalline, F_{DV} may be disregarded. Permeability can be considered homogeneous in all directions, suggesting this F_{DV} value is a critical fissure density.

In anisotropic fissured rocks, k is also strongly influenced by the length and orientation of fissures. This was confirmed by the fact that it was possible to predict

directional k as a function of the geometric anisotropy factor, A_f . If A_f and experimental data on directional k are compared, they coincide satisfactorily (Table 4A2.2).

TABLE 4A2.4.

Anisotropic index of permeability, I_A , of Marrón Emperador, ME, Beige Serpiente, BS, Amarillo Triana (dark variety), ATO, and Amarillo Triana (light variety), ATC.

Samples		X/Y	X/Y''	X''/Y	X/Z	X/Z''	Z/Y	Z/Y''
ME	I	3.16	--	1.52	--	--	--	--
	II	0.43	0.22	--	0.40	--	1.07	0.55
BS	I	1.07	0.77	--	1.14	--	0.94	0.68
	II	0.59	0.25	--	0.67	--	0.89	0.37
ATO	I	0.57	--	--	0.79	1.55	0.72	0.37
	II	2.32	--	--	0.95	0.91	2.44	2.54
ATC	I	0.58	--	--	0.42	0.14	1.40	4.21
	II	--	--	--	--	--	0.53	3.98

A_f was obtained from rectangular prismatic rock samples before three orthogonal samples were extracted in order to determine preferred fissure orientation and thus predict the most permeable and deformable rock zones. Based on these assumptions, A_f could be used to identify an indirect durability estimator in construction materials, as it provides an indication of proper use in buildings. This geometric factor can be used to predict directions corresponding to external or macroscopic surfaces, which may be related to internal structures [24,52]. Therefore, A_f may contribute towards the establishment of manufacturing procedures aimed at selecting favourable cutting directions for exploitation (considering both the physical characteristics and the durability of products obtained). This approach can also be applied to other kinds of rock for engineering applications, such as fractured gneiss, for example, which is implicated in contaminant hydrology studies, where fluid flow is also controlled by fissures (see Pili et al. [53]).

Due to the fact that theoretical geometrical models do not include parameters such as fissure density and the geometric anisotropy factor, a stepwise multiple regression model was developed in order to examine the direct relationship between permeability, fissure geometry and matrix pore structure. This tentative model showed that both fissure density and mean radius had a predominant statistical weight in the prediction of permeability, with a minor contribution by porosity.

Therefore, k (mD), was taken as a dependent variable, while the mean pore radius, r (μm), connected porosity, ϕ_{vs} (%), volumetric fissure density F_{DV} (mm^2/mm^3), fissure width, F_W (μm) and geometric anisotropy factor, A_f (dimensionless) were considered as independent variables. This regression procedure gave a high multiple correlation coefficient ($R = 0.838$) (Figure 4A2.6 D).

$$k = 0.003 + 0.111F_{DV} - 0.001\phi_{vs} - 0.002r - 0.0005F_W + 0.013A_f \quad (\text{Eq. 4A2.7})$$

There was a predominant statistical weight of F_{DV} (0.899) and r (-0.552) in the prediction of permeability, with a minor contribution by F_W (-0.212), A_f (0.083) and ϕ_{vs} (-0.020). Comparing the theoretical and the multiple regression model equations

(Figure 4A2.6 C and 4A2.6 D; respectively), it is obvious that the latter improves the permeability estimation considerably. This highlights the importance of incorporating the most important fissure geometry parameters into permeability estimation procedures.

4.4. Permeability Vs. Capillarity

The most important practical significance of this study regards the direct relationship found between both permeability and capillary imbibition to fissure geometry and pore structure. The capillary absorption coefficient is related to the square root of the permeability, $C\alpha\sqrt{k}$, for homogeneous and porous materials. The average matrix permeability was considered as parallel capillary tubes [54,55]. The relationship noted between C and k is also confirmed by the Sharp Front model equation [12]. In the present investigation, Figure 4A2.7 A shows the moderate correlation between k and C obtained from experimental results on dolostones ($R = 0.77$). This could be due to the fact that fissure geometry is essential for defining the transport properties of complex dual-porosity rocks, as has been stated in the preceding paragraphs.

A stepwise multiple regression analysis was also carried out to assess the relationship of k to C , F_{DV} and ϕ_{vs} , these being the most suitable parameters for assigning the proper petrophysical meaning to dual-porosity rocks. This regression procedure showed that both C and F_{DV} had a predominant statistical weight in the prediction of permeability, with a minor contribution by porosity. Therefore, the regression model was designed taking permeability, k (mD), as a dependent variable, whilst C ($\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{0.5})$), F_{DV} (mm^2/mm^3) and ϕ_{vs} (%), were considered independent variables (Figure 4A2.7 B):

$$\sqrt{k} = 0.069 + 0.030C + 0.064F_{DV} - 0.015\phi_{vs} \quad (\text{Eq. 4A2.8})$$

This tentative simple linear model gave a high multiple correlation coefficient ($R = 0.90$) and presented the best adjustment when compared with the results given in Figure 4A2.7 A. The predominant statistical weights were found in C (0.645) and F_{DV} (0.341), whilst the least significant was ϕ_{vs} (0.049). This fact underlines the influence of fissure density on transport properties.

Permeability measurements require more sophisticated procedures than the capillary imbibition test. Additionally, in crystalline rocks, mass flow rate in a steady-state regime is too low and, thus, the time required for measurements too long [7]. Our results demonstrated that the permeability coefficient for these kinds of dual-porosity materials could easily be estimated from the capillary imbibition test, the vacuum saturation porosity test and fissure density quantification. Nevertheless, further research into a wider range of rock types is needed in order to be able to fully apply the linear equation when estimating rock permeability.

Moreover, similar considerations could be applied in the assessment of other artificial heterogeneous materials used in building and civil engineering structures, such as cement or concrete. Saturated and non-saturated evaluation is of particular interest for analytical processes which affect durability (leaching, chemical attack, mineralogical instability and steel reinforcement corrosion) because these are all caused by water transfer [12].

4.5. Principal components analysis

Finally, principal components analysis was also carried out in order to establish the relationship between dolostone varieties in terms of their petrological and petrophysical properties. Two Principal Components (PC) were extracted, which accounted for 94.15 % of total variance. Figure 4A2.8, which was produced using

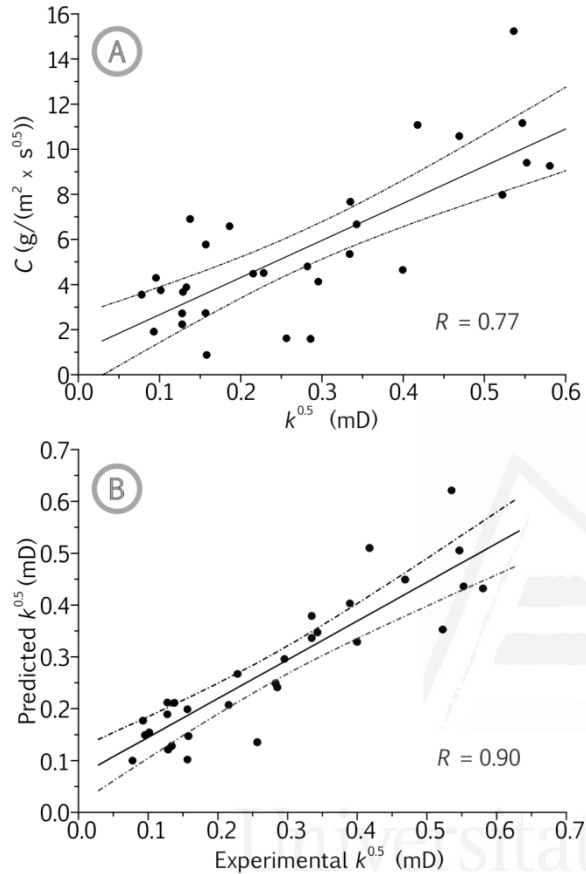


FIGURE 4A2.7.

(A) Relationship between square root of permeability, $k^{0.5}$, and the capillary absorption coefficient, C . (B) Experimental versus predicted values of square root of the permeability, $k^{0.5}$, obtained by multiple regression analysis, considering capillary absorption coefficient, C , volumetric fissure density F_{DV} and connected porosity, ϕ_{vs} , as independent variables (Eq. 4A2.8).

behaviour in the other ones (Figure 4A2.4 B, ATC-I X and Y, and ATC-II Z// and Z; respectively). This explains the notable ATC difference observed when compared with the other varieties.

Finally, the results obtained in the present study demonstrated the correct identification and use of more directly related petrological variables for modelling transport properties. Moreover, the analysis of these results using multivariate analysis is considerably more demanding when compared to the conventional approaches.

Varimax as a factor rotation method, shows that each lithological group could be clearly differentiated according to their pore structure, fissure geometry and consequently, their transport properties. All dolostones varieties were grouped in PC1 and accounted for 79.13 % of the total variation, except ATC which was grouped in PC2 and accounted for 15.01 % of the remaining total variation.

ATC presented metamorphic features, evidenced in preferred crystal orientation of dolomite and silicates (feldspar and muscovite). These directional fabric elements frequently lead to weakness planes. Natural fissures sometimes run parallel to these planes, facilitating the formation of fissure families (in ATC at least two fissure families can be seen).

These fabric anisotropies are particularly important in the ATC deterioration pattern, because physical processes take place along this preferred anisotropic surface-weakness [3].

For example, in capillary rise, fissure families heighten the effect of anisotropic behaviour in one direction (Figure 4A2.4 B, ATC-I Z and ATC-II Y) and that of isotropic

These new results and approaches could also be used for modelling transport phenomena in heterogeneous and anisotropic materials with complex microstructure and mineralogy such as vuggy limestones with coarse pores and finer matrix pores [39]; volcanic and pyroclastic rocks, which are composed of hard volcanic fragments (clasts) and a softer, fine matrix [56,57]; mudstones and sandstones with lithic clasts and nodules [20,58]; ignimbrites [59,60]; and certain conglomerates.

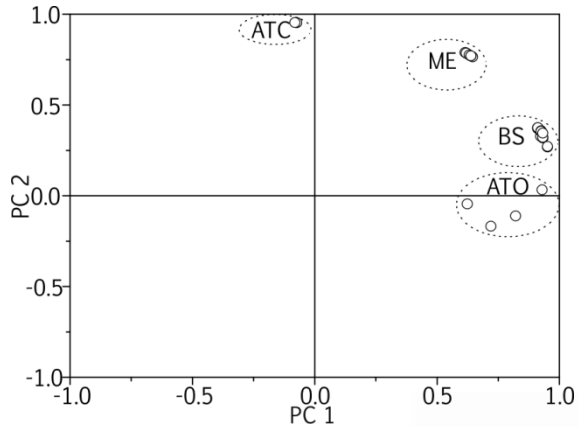


FIGURE 4A2.8.

Two principal components (PC) of Marrón Emperador (ME), Beige Serpiente (BS), Amarillo Triana Oscuro (ATO) and Amarillo Triana Claro (ATC) obtained using Varimax as a factor rotation method.

Real transport property models of artificial materials may also be attained from the approach proposed, such as cement or concrete, where the effect of the paste-aggregate ratio on deterioration may be highly important [61] and aerated or poorly compacted concretes, which are comprised of coarse aeration pores and fine matrix pores [38]. Furthermore, our transport models may be useful for providing answers to the problems associated with estimating the constant dissolution rate from field data [62].

5. CONCLUSIONS

New results and approaches on the determination of transport properties in fractured dolostones demonstrated that their prediction is not guaranteed by the estimation of the micro-structural variables considered in the literature, because they omit or underestimate fissure size quantification. We proved that a real interpretation of transport properties is obtained through first carrying out an in-depth quantification of petrological parameters, and then combined. On the one hand, our results have proved that a meaningful porous network model in non-saturated media must be comprised of a combination of different geometrical capillary tubes representing the matrix (cylindrical) and the fissure (rectangular prism). On the other hand, the fissure density index and geometric anisotropy factor are both needed in order to improve permeability estimation. Our discussion suggest that this last parameter could be used both as an indirect durability estimator in construction materials, because it provides an indication of proper use in buildings, and to establish manufacturing procedures for the selection of favourable cutting directions in exploitation. Furthermore, we found a threshold for fissure density (critical fissure density equal to 1 mm^{-1}); below this threshold, the contribution of fissure to permeability was negligible, and the isotropic permeability results referred to the rock matrix.

The capillary absorption and permeability equations proposed here have clearly demonstrated that fissure density and mean radius had a predominant statistical weight in the prediction of transport properties, with a minor porosity contribution. This fact reveals that fissure density strongly influences water transport properties and highlights the importance of including not only pore structure, but also fissure

density, when predicting the transport properties of dual-porosity rocks. The first principal component, obtained from a principal component analysis, confirms these results, whilst the second associates ATC samples. It was interpreted as being the result of the presence of directional fabric elements (preferred crystal orientation of dolomite and silicates) linked to the formation of fissure families, which control their transport properties.

Thus, experimental data confirms that transport properties were increased in dual-porosity rocks with high porosity and high fissure density, and depended closely on fissure typology, textural characteristics and mineralogy. Firstly, results showed that enlarged-fissures poorly contribute to capillary rise due to the retarding effect of gravitational forces, but were vital in controlling permeability. Secondly, crackle breccia with small clasts, high dolomite cement content and high interclast fissure density had a high *C* coefficient. Thirdly, calcite cement reduced the *C* coefficient, due to possible pore surface contamination, which led to a high contact angle effect. Differences in the spatial distribution of such petrological elements are equivalent to high transport property anisotropies.

Finally, a tentative practical and simple linear model relating permeability to meaningfully and easily estimated petrological parameters was also found. Permeability could be calculated from the capillary imbibition test, vacuum saturation porosity test and fissure density quantification. Despite the accuracy of the results obtained from the equation proposed, further research into a wider range of rock types is needed in order to be able to fully apply the linear equation when estimating rock permeability.

Results obtained in this study demonstrated the correct identification and use of more directly related petrological variables for modelling transport properties. Moreover, the analysis of these results using multivariate analysis is considerably more demanding compared to the conventional approaches. These new results and approach could be considerably useful for modelling real transport phenomena in dual-porosity rocks and artificial materials with complex microstructure and mineralogy.

REFERENCES

- [1] Houck J, Scherer GW. Controlling stress from salt crystallization. In: Kourkoulis SK, editor. *Fract. Fail. Nat. Build. stones. Appl. Restor. Anc. Monum.*, Greece: Springer; 2006, p. 299–312.
- [2] Moropoulou A, Labropoulos K, Konstanti A, Roumpopoulos K, Bakolas A, Michailidis P. Susceptibility of building stones to environmental loads: evaluation, performance, repair strategies. In: Kourkoulis SK, editor. *Fract. Fail. Nat. Build. stones Appl. Restor. Anc. Monum.*, Greece: Springer; 2006, p. 291–7.
- [3] Benavente D, Martínez-Martínez J, Cueto N, García-del-Cura MA. Salt weathering in dual-porosity building dolostones. *Eng Geol* 2007;94:215–26.
- [4] Benavente D, Cultrone G, Gómez-Heras M. The combined influence of mineralogical, hygric and thermal properties on the durability of porous building stones. *Eur J Mineral* 2008;20:673–85.
- [5] Cámara B, De Los Ríos A, García-del-Cura MA, Galván V, Ascaso C. Biorreceptivity of dolostones to fungal colonization. *Mater Constr* 2008;58:289–90.
- [6] Benavente D, Lock P, García-del-Cura MA, Ordóñez S. Predicting the capillary imbibition of porous rocks from microstructure. *Transp Porous Media*

- 2002;49:59–76.
- [7] David C, Darot M, Jeannette D. Pore structures and transport properties of sandstone. *Transp Porous Media* 1993;11:161–77.
 - [8] Hammecker C, Mertz JD, Fischer C, Jeannette D. A geometrical model for numerical simulation of capillary imbibition in sedimentary rocks. *Transp Porous Media* 1993;12:125–41.
 - [9] Hammecker C, Jeannette D. Modelling the capillary imbibition kinetics in sedimentary rocks: role of petrographical features. *Transp Porous Media* 1994;17:285–303.
 - [10] Hampton JHD, Thomas MDA. Modelling relationships between permeability and cement paste pore microstructures. *Cem Concr* 1993;23:1317–30.
 - [11] Leventis A, Verganelakis DA, Halse MR, Webber JB, Strange JH. Capillary imbibition and pore characterisation in cement pastes. *Transp Porous Media* 2000;39:143–57.
 - [12] Hall C, Hoff WD. *Water transport in brick, stone and concrete*. London: Spon Press; 2002.
 - [13] Mosquera M, Rivas T, Prieto B, Silva B. Capillary rise in granitic rocks: interpretation of kinetics on the basis of pore structure. *J Colloid Interface Sci* 2000;222:41–5.
 - [14] Zhang X, Sanderson D. Anisotropic features of geometry and permeability in fractured rock masses. *Eng Geol* 1995;40:65–75.
 - [15] García-del-Cura MA, Rodríguez MA, Pina JA, Cañaveras JC, Baltuille JM, Ordóñez S. Los mármoles comerciales “Marrón Imperial” y “Marrón Emperador” (S.E. España). Caracterización petrológica y criterios de exploración. *Boletín Geológico y Min* 1999;110:67–76.
 - [16] Vera J. *Geología de España*. Madrid: Sociedad Geológica de España, Instituto Geológico y Minero de España; 2004.
 - [17] García-del-Cura MA, Ordóñez S. Potencial geológico de mármoles. In: López Jimeno C, editor. *Man. Rocas Ornamentales*, Madrid: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas; 1995, p. 81–101.
 - [18] Morrow D. Descriptive field classification of sedimentary and diagenetic breccia fabrics in carbonate rocks. *Bull Can Pet Geol* 1982;30:227–9.
 - [19] UNE-EN 13755. Natural stone test methods. Determination of water absorption at atmospheric pressure. *Eur Comm Stand* 2002:10 P.
 - [20] Nicholson DT. Pore properties as indicators of breakdown mechanisms in experimentally weathered limestones. *Earth Surf Process Landforms* 2001;26:819–38.
 - [21] Underwood E. *Quantitative stereology*. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co; 1970.
 - [22] Mannucci J. *Ingeniería de yacimientos fracturados*. Maracaibo: Instituto de Investigaciones Petroleras. Fundación Laboratorio de Servios Técnicos Petroleros; 1992.
 - [23] Anonymous. *UTHSCA image tool user’s guide*. Texas: University of Texas Health Science Center; 2000.
 - [24] Russ JC. *Practical stereology*. New York: Plenum Publishing Corporation; 1986.
 - [25] Martínez-Martínez J, Benavente D, García-del-Cura MA. Petrographic quantification of brecciated rocks by image analysis. Application to the interpretation of elastic wave velocities. *Eng Geol* 2007;90:41–54.
 - [26] Anonymous. *AnalySIS user’s guide*. Soft imaging system GMBH. Germany: 1999.
 - [27] UNE-EN 1925. Natural stone test methods. Determination of water absorption coefficient by capillarity. *Eur Comm Stand* 1999:13 P.
 - [28] Tiab D, Donaldson EC. *Petrophysics. Theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*. 2nd Editio. Oxford: Elsevier; 2004.

- [29] Hill T, Lewicki P. *Statistics: methods and applications*. Tulsa, OK: Statsoft; 2006.
- [30] Sircombe KN. Tracing provenance through the isotope ages of littoral and sedimentary detrital zircon, eastern Australia. *Sediment Geol* 1999;124:47–67.
- [31] Montoto M, Mateos F. Characterization of water pathways in low permeable rocks at the rock matrix scale: methodological review. *J Iber Geol* 2006;32:197–213.
- [32] Stearns DW, Friedman M. Reservoirs in fractured rock. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1972;16:82–100.
- [33] Choquette PW, Pray LC. Geology nomenclature and classification of porosity sedimentary carbonates. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1970;54:207–50.
- [34] Lucia FJ. Rock-fabric/petrophysical classification of carbonate pore space for reservoir characterization. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1995;79:1275–300.
- [35] Playà E, Travé A, Esteban M, Lønøy A. Late porosity development in Jurassic dolomites (Garraf Mountains, Catalan Coastal Range, NE Spain): a permeability barrier origin. *Geogaceta* 2007;41:175–8.
- [36] Hirschwald J. *Die prüfung der natürlichen bausteine auf ihre wetterfeständigkeit*. Berlin: Ernst & Sohn; 1908.
- [37] Benavente D, García-del-Cura M, García-Guinea J, Sánchez-Moral S, Ordóñez S. Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone. *J Cryst Growth* 2004;260:532–44.
- [38] Ioannou I, Hamilton A, Hall C. Capillary absorption of water and n-decane by Autoclaved Aerated Concrete. *Cem Concr Res* 2008;38:766–71.
- [39] Ioannou I, Andreou A, Tsikouras B, Hatzipanagiotou K. Application of the Sharp Front Model to capillary absorption in a vuggy limestone. *Eng Geol* 2009;105:20–3.
- [40] Qasem FH, Nashawi IS, Gharbi R, Mir MI. Recovery performance of partially fractured reservoirs by capillary imbibition. *J Pet Sci Eng* 2008;60:39–50.
- [41] Benavente D. *Modelización y estimación de la durabilidad de materiales pétreos porosos frente a la cristalización de sales*. University of Alicante. Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes, 2003.
- [42] Dullien FAL, El-Sayed MS, Batra VK. Rate of capillary rise in porous media with nonuniform pores. *J Colloid Interface Sci* 1977;60:497–506.
- [43] Cueto N, Benavente D, García-del-Cura MA. Influence of anisotropy on rock hydrical properties. Analysis of brecciated dolostones from Betic Cordillera (Spain). *Geogaceta* 2006;40:315–8.
- [44] Richard J, Coulon M, Gaviglio P. Mass transfer controlled by fracturing in micritic carbonate rocks. *Tectonophysics* 2002;350:17–33.
- [45] Ioannou I, Hoff W, Hall C. On the role of organic adlayers in the anomalous water sorptivity of Lépine limestone. *J Colloid Interface Sci* 2004;279:228–34.
- [46] Taylor SC, Hall C, Hoff WD, Wilson MA. Partial wetting in capillary liquid absorption by limestones. *J Colloid Interface Sci* 2000;224:351–7.
- [47] Washburn E. The dynamics of capillary flow. *Phys Rev* 1921;17:273–83.
- [48] Lucia FJ. Petrophysical parameters estimated from visual descriptions of carbonate rocks: a field classification of carbonate pore space. *J Pet Technol* 1983;35:626–37.
- [49] Cueto N, Benavente D, García-del-Cura MA. Estimation of water permeability of building brecciated dolostones. *Proc. 7th Int. Symp. Conserv. Monum. Mediterr. Basin. Water Cult. heritage.*, France: 2007, p. 119–29.
- [50] Zhang X, Harkness RM, Last NC. Evaluation of connectivity characteristics of naturally jointed rock masses. *Eng Geol* 1992;33:11–30.
- [51] Shimo M, Long J. A numerical study of transport parameters in fracture networks. In: Evans DD, Nicholson TJ, editors. *Flow Transp. through unsaturated rock*. Geophys. Monogr. 42, American Geophysical Union; 1987, p. 121–31.

- [52] Zhang X, Sanderson DJ. Fractal structure and deformation of fractured rock masses. In: Kruhl JH, editor. *Fractals Dyn. Syst. Geosci.*, Belin: Springer; 1994, p. 37–52.
- [53] Pili É, Perrier F, Richon P. Dual porosity mechanism for transient groundwater and gas anomalies induced by external forcing. *Earth Planet Sci Lett* 2004;227:473–80.
- [54] Zimmerman RW, Bodvarsson GS. A simple approximate solution for horizontal infiltration in a Brooks-Corey medium. *Transp Porous Media* 1991;6:195–205.
- [55] Benavente D, Cueto N, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, Cañaveras JC. The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environ Geol* 2007;52:197–206.
- [56] Al-Harathi AA, Al-Amri RM, Shehata WM. The porosity and engineering properties of vesicular basalt in Saudi Arabia. *Eng Geol* 1999;54:313–20.
- [57] Saotome A, Yoshinaka R, Osada M, Sugiyama H. Constituent material properties and clast-size distribution of volcanic breccia. *Eng Geol* 2002;64:1–17.
- [58] Nicholson DT, Nicholson FH. Physical deterioration of sedimentary rocks subjected to experimental freeze-thaw weathering. *Earth Surf. Process. Landforms*, vol. 25, 2000, p. 1295–307.
- [59] Moon V. Microstructural controls on the geomechanical behaviour of ignimbrite. *Eng Geol* 1993;35:19–31.
- [60] Topal T, Sözmen B. Deterioration mechanisms of tuffs in Midas monument. *Eng Geol* 2003;68:201–23.
- [61] Valenza JJ, Scherer GW. Mechanism for salt scaling. *J Am Ceram Soc* 2006;89:1161–79.
- [62] Ayora C, Taberner C, Saaltink MW, Carrera J. The genesis of dedolomites: a discussion based on reactive transport modeling. *J Hydrol* 1998;209:346–65.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



4B

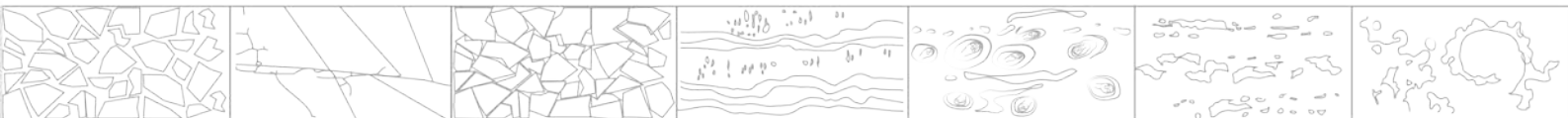
FRESH WATER CARBONATE ROCKS
AND REFERENCE MATERIALS





“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more, so we may fear less.”

-Marie Curie



Chapter 4B1

FRESH WATER CARBONATE ROCKS: (AND REFERENCE MATERIALS) ¹

Pore structure effect:

porosity, pore size distribution, pore type and connectivity

1. INTRODUCTION

Water transport in porous rocks has been widely studied in several fields of research and technological applications, such as engineering geology, soil physics, building materials, ground water, geothermal reservoir engineering, secondary and enhanced oil recovery (EOR), and unconventional hydrocarbon resource assessment for further production, among others. Water transport can be carried out in different ways depending on the water saturation of the rocks. We can distinguish between saturated water flow, which is described by the permeability, and unsaturated water flow, which can be defined through the capillary flow.

Permeability measures a material's ability to transmit fluids into a saturated material under a pressure gradient. It can be referred to in different ways depending upon the field. Thus, depending on the fluid composition, a distinction must be established among intrinsic or absolute permeability (laminar flow of a single nonreactive fluid), effective permeability (flow of one fluid in the presence of another fluid, when the fluids are immiscible), and relative permeability (ratio of effective and absolute permeability) [1].

Intrinsic permeability depends only on the pore structure of the material and has units with dimensions of area (m^2 , in SI units). In the oil industry, the Darcy (D) or, more commonly, the millidarcy (mD) are typical units. Hydraulic conductivity is usually referred to as permeability or the coefficient of permeability, and it is related to intrinsic permeability (pore structure) and to the properties of the fluid. Hydraulic conductivity has units with dimensions of length per time or speed and is widely used in hydrogeology. Between the two properties, the following conversion can be

¹ This chapter is based on the article: Benavente, D., Pla, C., Cueto, N., Galvañ, S., Martínez-Martínez, J., García-del-Cura, M. A., S. Ordóñez. 2015. Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure. *Engineering Geology*, 195, 301-311.

used (the correct equation implements density and viscosity of water and gravity): $1D \sim 10^{-12} \text{ m}^2 \sim 10^{-5} \text{ m/s}$ (for pure water at $20 \text{ }^\circ\text{C}$). In this chapter, we study the water intrinsic permeability, k , which for convenience will be called water permeability, using mD as the measurement units.

Capillary flow is the most common water transport mechanism in soils and rocks when they are in contact with the atmosphere. The spontaneous capillary imbibition is characterised through the water absorption coefficient by capillarity, C , which is referred to as the variation of water weight per unit of the square root of time and sample area, and sample sorptivity, S , which describes the height variation of water in the rock sample. The units of C are $\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1/2}$, whereas S presents the units $\text{LT}^{-1/2}$. Capillarity absorption of a liquid depends on the pore microstructure (pore radius and porosity) and on the intrinsic properties of the liquid: density, viscosity, wettability and surface tension.

As we previously mentioned, permeability is a fundamental property to be quantified, and it can be directly obtained in the field or in the laboratory. However, permeability measurements may entail some important problems that include obtaining core samples, the experimental time demanded and costly equipment requirements. For that reason, several models and empirical equations have been developed in order to estimate permeability from pore structure parameters of rocks, including connected porosity, pore size, specific surface area or tortuosity.

Probably the simplest model for single-phase permeability was proposed by Kozeny [2] and later modified by Carman [3]. The Carman-Kozeny model, one of the most widely accepted derivations of permeability and its relationship to permeable medium properties, was developed by comparing Darcy's law with the Hagen-Poiseuille's law for steady laminar flow of an incompressible fluid through a bundle of circular capillary tubes [4]. Moreover, Katz and Thompson's model [5] used percolation theory to develop a relationship between permeability and the critical pore diameter of sedimentary rocks.

Some models predict permeability from other petrophysical properties, such as electrical resistivity [6], ultrasonic wave velocities [7], electromagnetic wave velocities (dielectric constants) [8] or critical and irreducible water saturation [9,10]. In many situations, these practical and interesting relations between permeability and petrophysical properties are an indirect estimation rather than a fluid transport parameter. In this case, permeability estimations will be more realistic in terms of fluid-rock interactions.

Various experimental and limited studies have shown that the capillary absorption coefficient is related to the square root of the permeability [11–16]. The theoretical relationships between both transport parameters have been characterised through Hagen-Poiseuille's equation, which can be written as:

$$q = \frac{dv}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{Eq. 4B1.1})$$

where q is the volumetric flow rate, v is the volumetric uptake, t is the time, r is the tube radius, η is the viscosity of the fluid ($1.003 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ for water at $20 \text{ }^\circ\text{C}$), ΔP is the pressure drop, and L is the length of the tube.

Principal advantages for predicting permeability from capillarity are provided through consideration of both scientific and technical meaning. Permeability measurements require more sophisticated procedures than the capillary imbibition

test, such that the estimation of water permeability from capillary imbibition also presents a practical interest. Until now, however, the majority of the few permeability and capillarity relationships have been developed for homogeneous and porous materials. Consequently, further research into a wider range of rock types is needed in order to corroborate this relationship.

The aim of this chapter is to estimate water permeability from capillary imbibition and pore structure for a wide range of sedimentary rock types with different petrographic characteristics. For this purpose, first, a statistical analysis is carried out in order to empirically establish correlations between these parameters. The results are discussed in the context of the influence of pore connectivity and wettability. Second, a generalized model capable of predicting permeability in sedimentary rocks of distinct lithofacies is proposed based on the statistical analysis. The generalized model is compared against other models, and their applications are discussed in terms of the type of rock porosity. Finally, some practical aspects of this study are highlighted in order to use the capillary imbibition test to estimate permeability.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Materials

In this study, 15 samples of porous stones have been chosen for their different petrophysical and petrographic characteristics (Figure 4B1.1). These stones are used as building materials or are found in the Spanish-built heritage. The tested stones correspond to four groups of sedimentary rocks with different pore types: biocalcarenes (C), sandstones (S), limestones (L) and travertines and carbonate tufas (T).

2.1.1. Biocalcarenes

The studied biocalcarenes are carbonate sandstones with calcite cement, variable amounts of terrigenous components and fossils (mainly foraminifera) and intergranular porosity.

C1, C2, C3 and C4 are well-sorted biocalcarenes that contain foraminifera and quartz, feldspar, mica and dolomite grains [17–19].

C5 shows bioclasts larger than the rest of the studied biocalcarenes, and it is constituted by bryozoans, red algae, molluscs and echinoderms. Other detrital components are quartz, dolostones and feldspars [17].

C6 is composed of foraminifera, quartz, feldspars and mica grains [17].

2.1.2. Sandstone

S7 is a well-sorted sandstone, mainly composed of monocrystalline quartz grains. This variety of rock presents intergranular porosity [17].

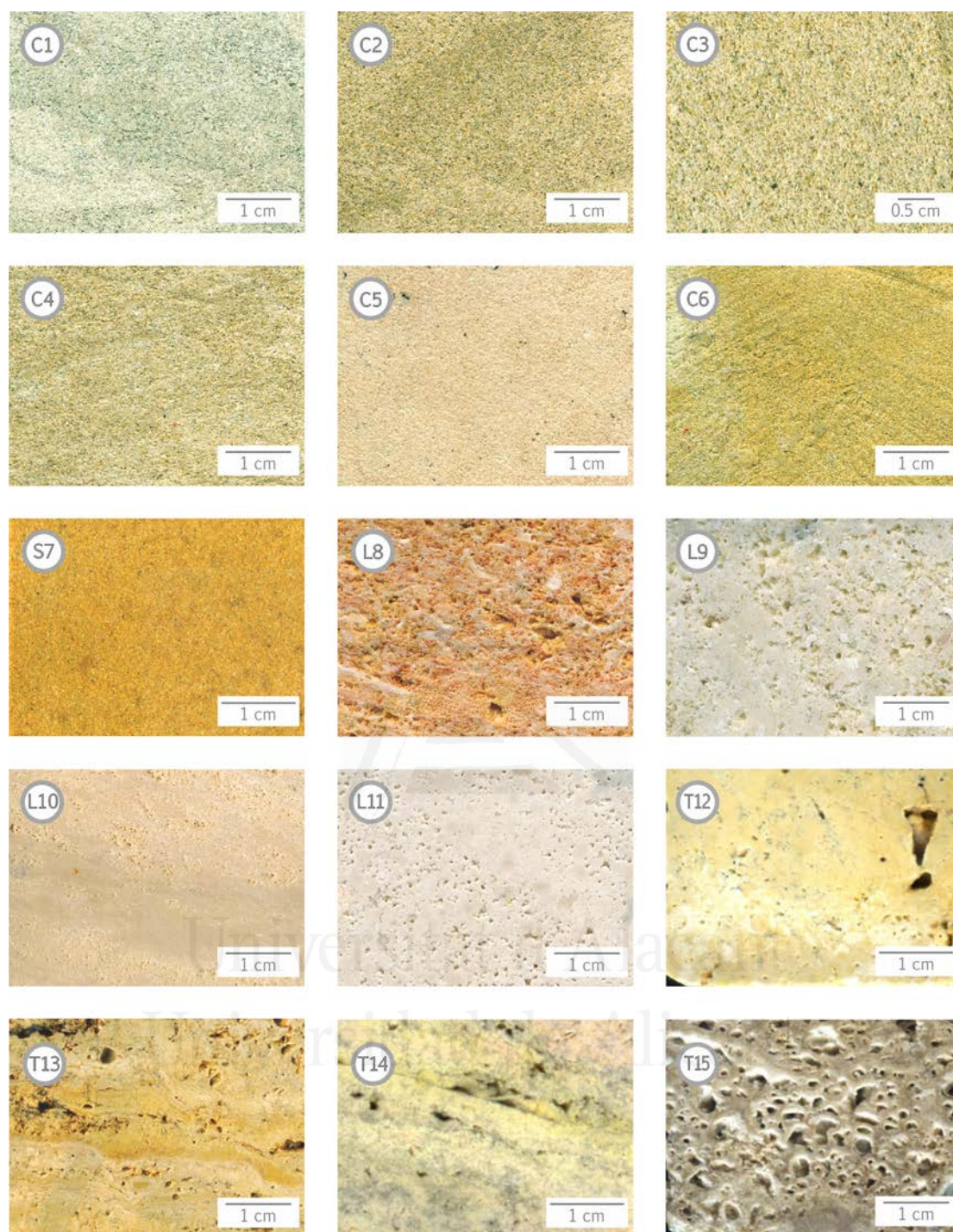


FIGURE 4B1.1.

Details of the studied rocks (hand-specimen): C, biocalcarenes; S, sandstones; L, limestones; and T, travertines and tufas.

2.1.3. Limestones

The analysed limestones show a wide range of sizes and types of allochems and they mainly have interparticle porosity.

L8 and L9 are detrital limestones (biocalcirrudites) composed of large allochem grains (mainly bivalves, bryozoans and red algae) [17].

L10 is a biomicrite composed of oriented fragments of fossils (mainly ostracods and molluscs), which, consequently, provide a structural anisotropy to the rock.

L11 is an oolitic limestone (oosparite) where oolites are densely packed and poorly sorted [20].

2.1.4. Travertines and tufas

The studied travertines and tufas present different structural (mesofeatures) and textural (microfeatures) characteristics. In this investigation, such meso- and micro-features are described in accordance with García-del-Cura et al. [21] classification.

Thus, T12 presents banded and massive structures with low porosity values (mainly intercrystalline porosity) and some unconnected bugs perpendicular to the banded structure.

T13 shows a porous banded structure with fenestral and vug macroporosity, which provides a structural anisotropy. T13 also has intergranular (related to small pisoids) and intercrystalline porosity.

T14 presents banded and massive structures with low porosity values (mainly intercrystalline porosity). It shows some separated fenestral and vug macroporosity, so these macropores are interconnected only through intercrystalline porosity.

T15 can be classified as homogeneous tufa. It is a very porous limestone with predominant microcrystalline calcite formed over rushes and reeds (accretional microcrystalline fringe cement). T15 shows intercrystalline porosity linked to microcrystalline fringe cements. Macroporosity is also abundant and is formed by plant casts, which have a diameter larger than 0.5 cm.

Lucia's petrophysical classification of porosity in carbonate rocks is applied to the studied sedimentary rocks. This classification was modified after Choquette and Pray's [22] classification to include pore connectivity. Lucia showed that pore space located between grains (intergranular porosity) and between crystals (intercrystalline porosity) is petrophysically similar, and it is called interparticle porosity. Pore space significantly larger than grains or crystals is vuggy porosity, that is, pore space that is not interparticle. Vuggy porosity is divided into two classes based on the manner in which the vugs are connected. Separated vugs are interconnected only through interparticle porosity. Touching vugs form an interconnected pore system of significant extension (see details in Lucia [23]).

Thus, biocalcarenites, limestones and sandstones present interparticle (intergranular and intercrystalline) porosity, whereas travertines and tufas have both interparticle and vuggy porosity (see examples of Lucia's classification applied to rocks similar to those studied in this chapter in Benavente, [24]; García-del-Cura et al., [21]; and Galvañ et al., [25]). In particular, T13 presents touching-vug porosity, whereas T14 shows separated touching-vug porosity, and T15 displays very large pores and touching-vug porosity.

2.2. Methods

2.2.1. Sample preparation

Two to three cylindrical samples, 3 cm in diameter and 6 cm in height, were cored from each sedimentary rock. Water transport property testing (permeability and capillary imbibition test) and some porous media measurements (bulk density, grain density and connected porosity) were performed on the same core samples. Table 4B1.1 shows the mean values and the standard deviations of rock properties obtained considering three measurements of each sample.

One core-plug sample, 1.5 cm in diameter and 1.5 cm in length, per each sedimentary rock studied was employed for obtaining pore microstructure data, derived from mercury injection tests. We select core-plug samples without vuggy pores because they cannot be measured using mercury porosimetry. Microstructure characterisation therefore describes interparticle porosity. Vuggy porosity is only presented in cylindrical samples and is estimated by the comparison of open and total porosity.

TABLE 4B1.1.

Mean values and standard deviations for the open, ϕ_o , and total, ϕ_T , porosities, water absorption coefficient by capillarity, C and water permeability, k_{exp} , of the studied rocks.

Sample	ϕ_o (%)	ϕ_T (%)	C (kg/(m ² ·h ^{0.5}))	k_{exp} (mD)
C1	16.29 ± 0.06	16.24 ± 0.09	0.86 ± 0.02	4.30·10 ⁻³ ± 0.29·10 ⁻³
C2	20.61 ± 0.08	20.05 ± 0.09	1.25 ± 0.02	0.23 ± 0.02
C3	22.03 ± 0.08	22.26 ± 0.09	2.48 ± 0.02	6.27 ± 0.31
C4	16.70 ± 0.07	16.80 ± 0.09	1.12 ± 0.02	1.06·10 ⁻² ± 0.54·10 ⁻²
C5	23.52 ± 0.09	23.66 ± 0.09	3.20 ± 0.02	10.61 ± 0.98
C6	26.72 ± 0.09	27.09 ± 0.09	2.10 ± 0.02	0.84 ± 0.28
S7	13.11 ± 0.06	14.62 ± 0.05	1.68 ± 0.02	2.02 ± 0.51
L8	20.35 ± 0.10	21.84 ± 0.06	6.47 ± 0.03	293 ± 9
L9	19.01 ± 0.10	20.19 ± 0.06	10.94 ± 0.03	1251 ± 27
L10	12.00 ± 0.09	12.35 ± 0.06	1.65 ± 0.02	1.09 ± 0.21
L11	8.62 ± 0.08	8.95 ± 0.06	0.69 ± 0.01	5.10·10 ⁻² ± 0.76·10 ⁻²
T12	7.04 ± 0.12	7.20 ± 0.08	0.44 ± 0.01	1.00·10 ⁻² ± 0.50·10 ⁻²
T13	12.54 ± 0.09	12.04 ± 0.08	0.47 ± 0.01	1.00·10 ⁻² ± 0.65·10 ⁻²
T14	8.46 ± 0.08	18.31 ± 0.08	0.40 ± 0.01	9.00·10 ⁻² ± 0.61·10 ⁻²
T15	28.04 ± 0.16	45.95 ± 0.08	3.39 ± 0.02	990.95 ± 10.71

2.2.2. Porous space characterisation

Total porosity, ϕ_T , defined as the ratio of the volume of pore space to the bulk material volume, was calculated using the relationship between bulk and grain densities. Bulk density was determined through direct measurement of dried weights and dimensions of samples. Grain or real density of a material is defined as the ratio of its mass to its solid volume and was obtained using an AccuPyc 1330 Helium

pycnometer. The cylindrical chamber is 46 mm in diameter and 63 mm in height size.

The connected porosity is defined as the ratio of the volume of connected voids to the total rock volume. In this study, for convenience, connected porosity of cylindrical samples and core-plug samples are, respectively, termed as open porosity and effective porosity.

Open porosity, ϕ_o , was obtained using the vacuum water saturation test [26]. Dried samples were weighed and placed in a vacuum chamber at 20 ± 7 mbar pressure controlled by a vacuum manometer. First, any trapped air was eliminated from the porous systems. Second, distilled water was slowly introduced until the samples were completely covered. Third, atmospheric pressure was re-established in order to avoid porous system dilatation. Then, the saturated and immersed weight of each sample was recorded.

Pore structure was described via the mercury intrusion porosimetry (MIP) technique. An Autopore IV 9500 Micromeritics mercury porosimeter was used, and a surface tension and contact angle of mercury of 480 mN/m and 130° , respectively, were chosen. The pore radius interval ranges from 0.003 to 200 μm , and, consequently, MIP cannot characterise large vug pores. Effective porosity, ϕ_{Hg} , arithmetic mean, r_M , and the critical, r_C , and threshold, r_T , throat-pore radius were obtained (Table 4B1.2), and the pore size distribution of each rock was plotted (Figure 4B1.2).

TABLE 4B1.2.

Effective porosity, ϕ_{Hg} ; mean r_M , critical, r_C , and threshold, r_T , pore radii; and volume fraction of pores larger than the critical, $S(r_C)$, and threshold, $S(r_T)$, pore radii of the studied rocks. *Values are assumed, as they are not within the range of measurement.

Sample	ϕ_{Hg} (%)	r_M (μm)	$S(r_T)$	r_T (μm)	$S(r_C)$	r_C (μm)
C1	14.31	0.08	0.05	0.14	0.69	0.08
C2	15.65	0.33	0.08	0.81	0.23	0.66
C3	18.83	1.48	0.06	4.52	0.33	2.26
C4	14.18	0.15	0.06	0.42	0.44	0.22
C5	21.79	0.46	0.12	1.26	0.23	0.81
C6	26.02	0.35	0.08	1.04	0.17	0.66
S7	13.48	2.43	0.15	4.52	0.39	3.02
L8	17.79	28.69	0.09	202.61*	0.67	55.62
L9	16.32	34.18	0.06	202.94*	0.58	51.44
L10	10.80	9.21	0.06	17.79	0.67	13.57
L11	6.36	0.09	0.12	0.18	0.41	0.09
T12	3.51	0.06	0.28	0.30	0.43	0.01
T13	7.31	0.15	0.25	0.61	0.75	0.31
T14	9.00	0.29	0.05	2.20	0.18	0.93
T15	12.34	16.62	0.08	200.00*	0.28	51.44

A typical cumulative curve for a unimodal pore size distribution is nearly S-shaped. This curve reflects the volume percentage of mercury intruded as a function of the applied pressure. After a gradual increase under rising pressure, a stage of

rapid rise is interpreted as the moment when the intruded mercury fills the first connected cluster spanning the sample. The inflection point of the rapidly rising portion of the curve can be seen as the percolation threshold [5,27–29]. The threshold radius is defined as the radius where mercury begins to enter and percolate the pore system in appreciable quantity.

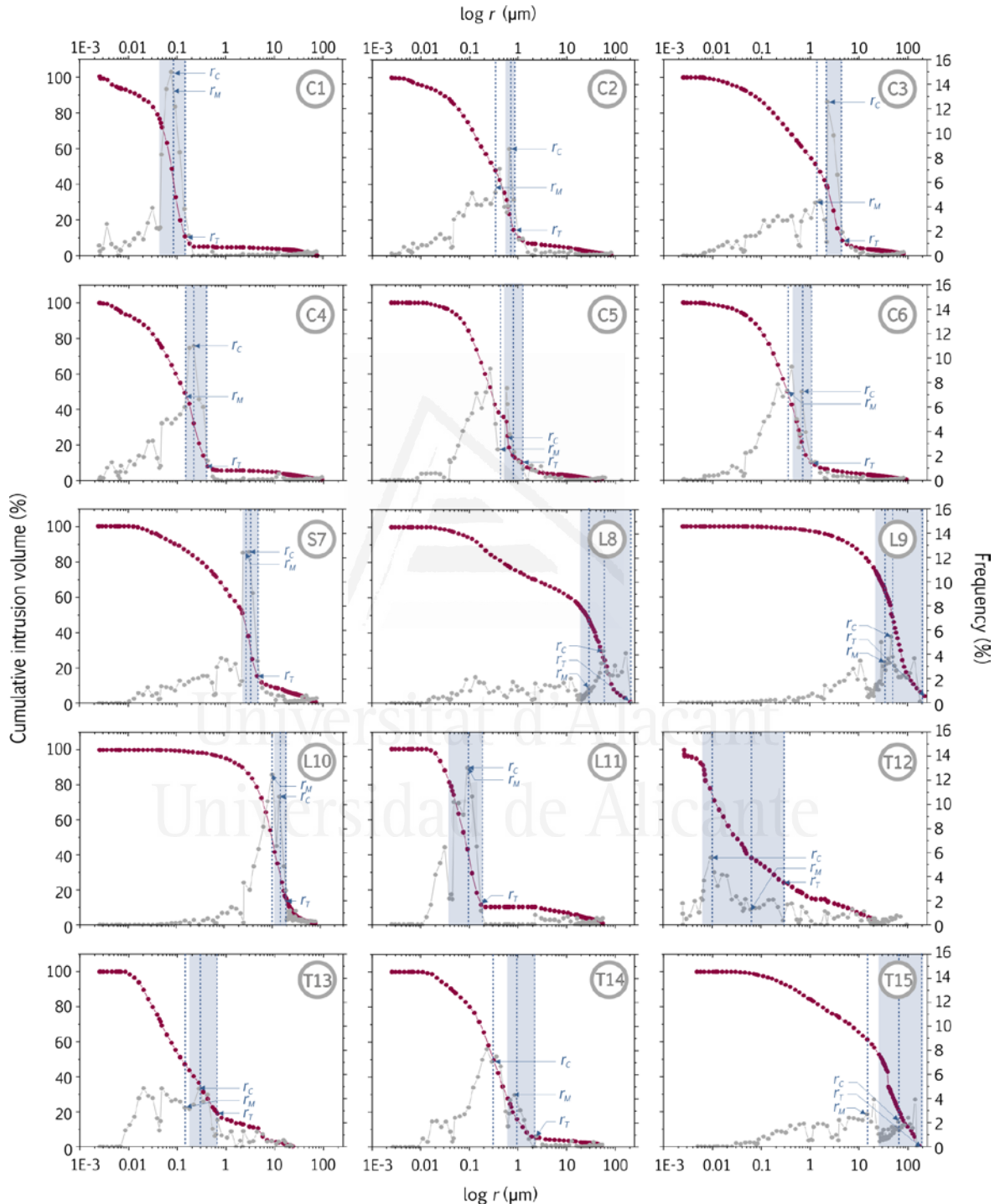


FIGURE 4B1.2.

Accumulative mercury intrusion (wine color) and pore size distribution (grey) curves of porous rocks. Throat-pore radius: mean, r_m ; critical, r_c , and threshold, r_t . The blue area corresponds to the pore family of the larger pore size.

The critical, maximum or peak radius is obtained from the maximum of the pore distribution curve. The fractional volume of the pore family with pores larger than r_c is termed $S(r_c)$, whereas $S(r_T)$ is the fractional volume of the pores larger than r_T .

2.2.3. Water flow characterisation

Water absorption by capillarity was carried out using a continuous data-recording device due to the high absorption rates of samples. The non-continuous standard method does not permit an accurate calculation of the water absorption coefficient by capillarity, C , for $C > 10 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$ ($C > \sim 150 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$) [12]. The results were plotted as the absorbed water per area of the sample throughout imbibition versus the square root of time. Through this type of representation, the capillary imbibition kinetic curve shows two parts or zones. The first zone defines capillary absorption, and the second zone defines the saturation part, where a connected porosity can be estimated regardless of whether the sample is completely water saturated. The slope of the curve during capillary absorption is the water absorption coefficient by capillarity.

Permeability was measured for water-saturated samples. Thus, after open porosity characterisation, vacuum saturated samples were then tested. Permeability tests were carried out in a triaxial device with an automatic pressure system using the steady-state method (see details in Benavente et al., [12] and Galvañ et al., [25]). The confining, inflow and outflow pressures in the triaxial method were, respectively, 13 bar, 7 bar and 3 bar. Water permeability (intrinsic permeability) was determined according to Darcy's equation (as we will describe in Equation 4B1.7 when steady-state was reached (water flow rate at the inflow equals the water outflow rate)).

In the L10 and T13 samples, permeability and capillary imbibition measurements were carried out in the perpendicular direction to the bedding, whereas, in T14, measurements were performed in the direction parallel to the bedding. These rocks present a heterogeneous pore structure, so a piston-like imbibition process is not described.

2.2.4. Statistical analysis

The statistical analysis of the results, including descriptive statistics, dispersion plots and the stepwise multiple regressions, were carried out using R code [30].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 4B1.1 shows the mean value of the open and total porosities, water absorption coefficient by capillarity and experimental water permeability, and Table 4B1.2 displays the pore structure parameters obtained from mercury porosimetry. The studied porous rocks have a wide range of petrophysical and petrographic characteristics, which are conditioned by rock structure, pore size and pore connectivity of vuggy porosity. In general, porous rocks with larger pores and high porosity values present the highest transport coefficient values.

Hölting's classification [31] for water permeability classifies stones into four groups: very low, with a k value under 1 mD ($\sim 10^{-15}$ m² or 10^{-8} m/s); low, with $1 < k < 100$ mD; permeable, with $100 < k < 10000$ mD; and high, with values of k higher than 10000 mD. A similar grouping can be found in permeability classifications in the hydrocarbon industry (e.g., Lianbo and Yang, [32]). The permeability values of the studied rocks range from 10^{-4} to 10^4 mD ($\sim 10^{-19}$ - 10^{-11} m²). Therefore, eight varieties of the studied building stones (C1, C2, C4, C6, L11, T12, T13, and T14) are classified as very low-permeability rocks, other four (C3, C5, L10, and S7) are low permeability, and three (L8, L9, T15) are permeable.

Most of the studied rocks have pore sizes within the measurement interval of the mercury intrusion porosimetry (0.003 to 200 μm). However, L8, L9 and T15 present a volume fraction for large pores ($r > 200$ μm) that this technique cannot measure. This means that the threshold radius is assumed, as it is not within the range of measurement. This fact can be observed in Figure 4B1.2 because mercury is quickly intruded for low mercury pressure values, as well as in the difference between effective porosity (measured using MIP) and total porosity (Table 4B1.1), as pores below 0.001 are scarce in the studied rocks.

These rocks also present problems for defining the threshold radius and the fractional volume of pores larger than the threshold radius. Table 4B1.2 shows the mean, critical and threshold pore radii, where the critical radius presents larger values than the threshold radius.

3.1. Empirical relationships between pore structure, capillary imbibition and water permeability

The classical permeability-porosity relationships are shown in Figure 4B1.3. This type of relationship is widely used in order to estimate permeability from porosity and to understand the influence of vuggy and interparticle porosities [23]. Thus, the permeability of rocks is only related to its porosity when they have similar types of pores and similar pore size. For instance, C3, C5 and S7 present an excellent permeability-porosity relationship and have similar pore sizes and interparticle porosities.

Figure 4B1.3 displays Hölting's classification and the permeability-porosity relationships, which define three tentative permeability groups as a function of the mean pore-throat size, r_M . The boundaries of each permeability field are based on the relationship between water transport coefficient values and the pore size distribution for rocks with open porosity values higher than 10 % (or 0.10 expressed as a fraction): (1) upper field: nonvuggy pores visible at first glance with a mean pore-throat radius higher than 1 mm, (2) medium field: a mean pore-throat radius between 1 mm and 0.5 μm , and finally, (3) lower field: a mean pore-throat radius lower than 0.5 μm .

Thus, porous rocks with large interparticle pores (pore-throat size higher than 1 mm) and high values of open porosity present high water permeability values. The studied travertine and tufa samples present either separated or touching vugs. Thus, on the one hand, T14 presents separated vugs that contribute to porosity but not to water permeability, such that the sample has a higher porosity value related to its measured permeability value. This fact can be observed in the difference between the open and total porosities measured in the same sample (Table 4B1.1). Large pores of several millimetres in diameter cannot retain water in the saturated-rock weight,

and, consequently, they are not quantified in the open porosity calculation. On the other hand, T15 has both separated and touching vugs and therefore has a water permeability value higher than those relative to travertines.

Figure 4B1.3 also includes two zones, in which the transport properties change with porosity. Pore connectivity is related to porosity value, ϕ . With decreasing porosity, pore chambers and throats evolve differently, and the throats shrink considerably and are eventually destroyed. As a consequence, below 10 % connected porosity, pore connectivity dramatically decreases as a result of the closure and elimination of the throats; meanwhile, in rocks where $\phi > 10$ %, the reduction of the transport coefficients with porosity is due, almost entirely, to the gradual reduction of the throat dimensions [12,33–35]. Therefore, for porosity values higher than 10 %, permeability is related mainly to pore size as described for the proposed permeability fields ($r_M > 1$ mm; between $1 \text{ mm} > r_M > 0.5 \mu\text{m}$; $r_M < 0.5 \mu\text{m}$). However, for $\phi < 10$ %, permeability behaviour is influenced by porosity value rather than pore size. Otherwise, T14, L11 and T12 present a mean pore-throat radius of, respectively, 0.29, 0.09 and 0.06 μm (Table 4B1.2), and, consequently, they should be placed in the permeability field of $r_M < 0.5 \mu\text{m}$ rather than $0.5 \mu\text{m} < r_M < 1\text{mm}$.

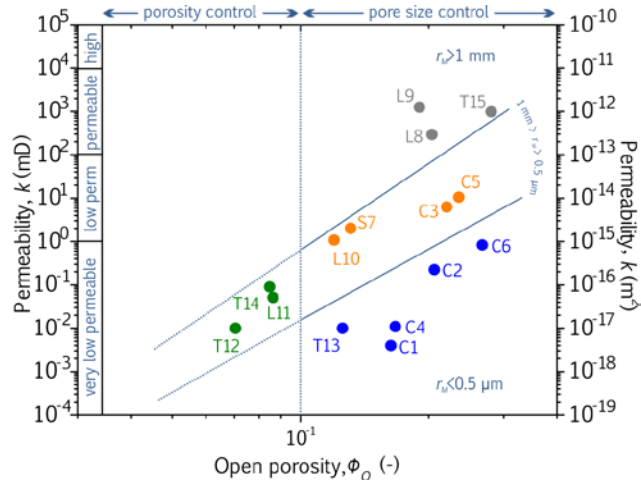


FIGURE 4B1.3.

Permeability-positivity relationships of the studied porous building rocks. Permeability divisions correspond to Hölting's classification. Permeability groups: nonvuggy pores visible at first glance and a mean pore-throat radius, r_M , higher than 1 mm; mean pore-throat radius between 1 mm and 0.5 μm ; and mean pore-throat radius lower than 0.5 μm .

Figure 4B1.4 A shows a good relation between water permeability and the water absorption coefficient by capillarity for the majority of the studied rocks. However, the T14 and T15 samples are not well fitted to this relation due to their pore structure. T15 is a tufa and presents well-connected large pores ($r > 1$ mm), while T14 shows vuggy porosity in the parallel direction of water flow. Both types of pores contribute to increases in the saturated water transport (permeability) but not to the unsaturated flow (capillarity) because capillary forces produced in the interface air-water-pore surface are not sufficient to overcome gravitational forces. As we discuss below, this is supported by Jurin's Law for a wetting liquid, whereby the capillary height for a pore radius of 1 mm is ~ 1.5 mm, indicating that fluid movement by capillarity would be negligible and that the most important mechanism would be gravitational. Capillary imbibition occurs in pore sizes measuring up to 0.1 μm , although the pore size range between 1 μm and 1 mm promotes high water absorption rates [24]. Large pores provide high water absorption rates for rocks with $\phi > 10$ % (well-established pore connectivity). This fact sometimes conflicts with conventional thinking in the literature, where the involvement of large pores in capillarity is considered negligible.

The estimation of water permeability from the pore structure and water absorption coefficient by capillarity is carried out by means of a stepwise multiple

regression analysis. Thus, permeability is expressed as a generalized function of several fundamental properties. Variables are logarithmically transformed in order to include more terms and to finally achieve an exponential equation for water permeability. T14 and T15 are not included in the multiple correlations due to the presence of vuggy porosity. Thus, water permeability, k (mD), is taken as a dependent variable, while open, ϕ_o (%), effective, ϕ_{Hg} (%), and total, ϕ_T (%), porosities, the mean pore radius, r_M (μm) and the water absorption coefficient by capillarity, C ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$), are considered as independent variables. In the studied rocks, the mean, threshold and critical pore radii present a similar tendency. This means that the Pearson correlation coefficients of the multiple regressions will be alike, although the regression coefficients will be different. We decided to use mean pore radius because it is easy to calculate, it is provided in most of the MIP reports and its calculation does not require the interpretation of the researcher. Table 4B1.3 and Figure 4B1.4 B display the logarithmic and exponential expressions for multilinear regressions.

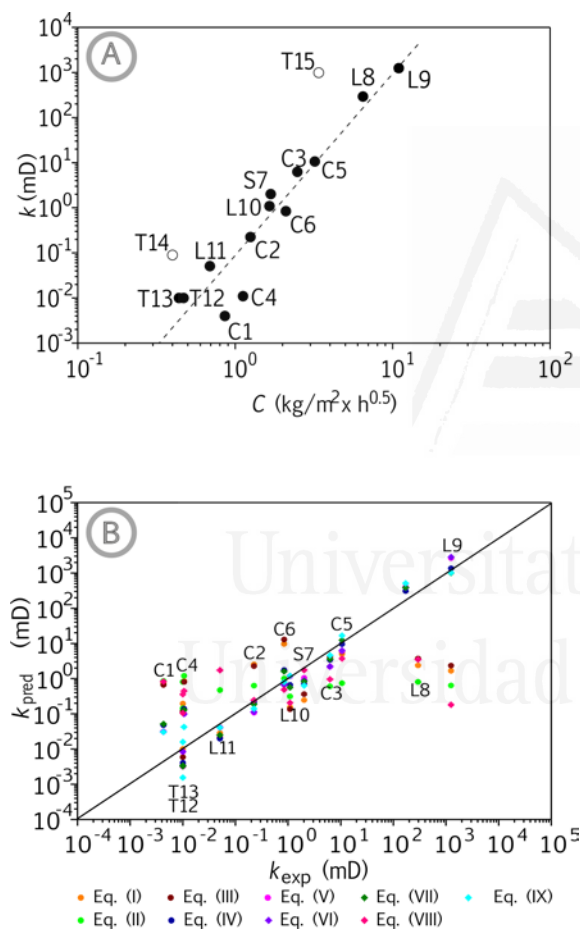


FIGURE 4B1.4. (A) Experimental water permeability, k , vs. water absorption coefficient by capillarity, C , in log-log scale. T14 and T15 are not included in the multiple correlations due to the presence of vuggy porosity. (B) Comparison of experimental, k_{exp} , and predicted, k_{pred} , water permeability using the linear and multilinear equations in log-log scale. The solid line is the one-to-one correspondence line.

Equations (i)-(iii) represent the classical permeability-porosity relations to characterise flow units in the petroleum industry in terms of open, effective and total porosities. Permeability expressions for each type of porosity value are alike because the porosity values and trends are similar. Some deviations in permeability predictions are found using effective porosity, mainly in rocks with larger pores that MIP cannot measure. This statistical relation is recommended for different samples of similar rocks through a reservoir but not for different types of rocks as we have performed here.

Equation (iv) and Figure 4B1.4 B display an interesting relationship between both of the transport coefficients for most of the studied rocks. Equation (iv) can be expressed in other common units, such as k (mD) = $10^{1.056} \cdot C$ ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$)^{4.032} or k (m^2) = $10^{20.982} \cdot C$ ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$)^{4.032}.

Equations (v) and (vi) include, respectively, open and total porosities to Equation (iv), and the fitting is slightly increased. In both expressions, the statistical weight of porosity is lower than the capillary coefficient. Equations (iv)-(vi) are recommended from a practical point of view because C , ϕ_o and ϕ_T are easy, cheap, Hg-free and can be obtained quickly in the laboratory. Moreover, if the mineralogical composition of the rock is

known, the grain density is easily calculated from the mineral density, and, therefore, the total porosity can be calculated without the measurement of the grain density. These procedures are highly recommended for rocks constituted mainly by one mineral (in this situation, the grain density of the rock is equal to the mineral density).

Equations (vii) and (viii) contain pore structure parameters obtained from the mercury porosimetry technique (MIP). Equation (vii) includes the water absorption coefficient by capillarity and mean pore radius to permeability expression, although fitting is not considerably improved compared to Equations (iv)-(vi). C presents more statistical weight in Equation (vii) than the mean pore radius.

TABLE 4B1.3.

Logarithmic and exponential expressions linking permeability, k (mD), open, ϕ_O (%), effective, ϕ_{Hg} (%), and total, ϕ_T (%), porosities, mean pore radius, r_M (μm) and capillary absorption coefficient, C ($\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h}^{0.5})$). R is the Pearson correlation coefficient.

Eq.	Logarithmic expression	Exponential expression	R
i	$\log k = -6.373 + 5.157 \cdot \log \phi_O$	$k = 10^{-6.373} \cdot \phi_O^{5.157}$	0.5109
ii	$\log k = -1.421 + 1.063 \cdot \log \phi_{Hg}$	$k = 0.04 \cdot \phi_{Hg}^{1.063}$	0.1392
iii	$\log k = -7.208 + 5.808 \cdot \log \phi_T$	$k = 10^{-7.208} \cdot \phi_T^{5.808}$	0.5714
iv	$\log k = -1.054 + 4.03 \cdot \log C$	$k = 0.09 \cdot C^{4.032}$	0.9527
v	$\log k = 1.265 + 4.587 \cdot \log C - 2.037 \cdot \log \phi_O$	$k = 18.41 \cdot C^{4.587} \cdot \phi_O^{-2.037}$	0.9646
vi	$\log k = 1.450 + 4.675 \cdot \log C - 2.189 \cdot \log \phi_T$	$k = 28.19 \cdot C^{4.675} \cdot \phi_T^{-2.189}$	0.9645
vii	$\log k = -1.044 + 3.9779 \cdot \log C + 0.084 \cdot \log r_M$	$k = 0.09 \cdot C^{3.978} \cdot r_M^{0.084}$	0.9536
viii	$\log k = -0.534 + 0.491 \cdot \log r_M + 0.288 \cdot \log \phi_{Hg}$	$k = 0.29 \cdot r_M^{0.491} \cdot \phi_{Hg}^{0.288}$	0.2853
ix	$\log k = 0.645 + 4.160 \cdot \log C + 0.200 \cdot \log r_M - 1.506 \cdot \log \phi_{Hg}$	$k = 4.42 \cdot C^{4.160} \cdot r_M^{0.200} \cdot \phi_{Hg}^{-1.506}$	0.9700

Equation (viii) presents a poor fit and, therefore, is not recommended for estimating water permeability. In the literature, MIP is successfully used to estimate rock permeability via capillary pressure curves, although it is less used in empirical equations (examples can be found in Schön [1]).

Finally, the best correlation is found in Equation (ix), although it is only marginally better than those of Equations (iv)-(vi), which do not require MIP. Equation (ix) incorporates terms for water flow (capillary coefficient) and pore structure (mean throat-pore radius and connected porosity). The capillary coefficient has more statistical weight in Equation (ix) than the pore structure variables.

3.2. Proposed equation: relationship between capillarity and permeability in rocks with cylindrical pores

Previous empirical expressions have shown a strong relationship between water permeability and the water absorption coefficient by capillarity and pore structure parameters, including pore radius and porosity. The interpretation of both transport parameters has been carried out via Hagen-Poiseuille's equation. The capillary flow is frequently interpreted by using Washburn's (or Lucas-Washburn's) equation [36], which consists of applying the Hagen-Poiseuille's Equation 4B1.1 to the movement of the liquid meniscus in the porous solid. If the gravitational term is negligible, the

capillary pressure, Δp , can be written for a straight tube with radius r by the Laplace equation as:

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{Eq. 4B1.2})$$

where γ is the interfacial tension and θ is the contact angle. Equation 4B1.2 can be used for porous media if we assume that, locally, a pore can be represented by a tube. Jurin's equation considers that the maximum height, h , that water can rise to is reached when the capillary pressure (Eq. 4B1.2) is equal to the hydrostatic pressure ($\Delta p = \rho g h$, where ρ is the water density and g is the gravitational acceleration). In this situation, the maximum height is equal to $2\gamma \cos \theta / \rho g r$.

The rise in the vertical direction, y , is described by Washburn's equation as:

$$y(t) = \sqrt{\frac{r\gamma \cos \theta}{2\eta} t} \quad (\text{Eq. 4B1.3})$$

Because the water absorption coefficient by capillarity, C , is obtained from the incremented weight of the water in the rock, Equation 4B1.3 has to be transformed via different steps. First, the rise of one capillary, y , is converted to volumetric uptake in the capillary tube, $dv = \pi r^2 dy$; second, the mass of absorbed water in one pore is calculated from the volumetric uptake by multiplying for water density; and, finally, the weight of one pore is transformed to the weight of the sample via the porosity and normalised by the cross-sectional area of the sample. These transformations consider that the rock is comprised of n parallel capillary tubes, and, therefore, porosity can be written as follows:

$$\phi = \frac{n \pi r^2 L}{S L} = \frac{n \pi r^2}{S} \quad (\text{Eq. 4B1.4})$$

where S is the macroscopic cross-sectional area of the sample and L is the length of the tube, which is the same as that of the sample. The expression of the weight of absorbed water, $W(t)$, per area can be written as follows:

$$\frac{W(t)}{S} = \theta \rho \sqrt{\frac{r\gamma \cos \theta}{2\eta} t} = C \sqrt{t} \quad (\text{Eq. 4B1.5})$$

where the water absorption coefficient by capillarity, C , is:

$$C = \phi \rho \sqrt{\frac{r\gamma \cos \theta}{2\eta}} \quad (\text{Eq. 4B1.6})$$

Detailed derivations of the equations of the water absorption coefficient by capillarity were published in Mosquera et al. [37]; Benavente et al. [12,38]; and Cai et al. [39]. This equation requests a piston-like imbibition process, where the water-air interface is flat. However, this is not always the case in rocks with heterogeneous pore systems [40].

Alternately, Darcy's law empirically describes the fluid flow of a porous rock of cross-sectional area S and length L as follows:

$$q = \frac{k S \Delta p}{\eta L} \quad (\text{Eq. 4B1.7})$$

where k is the permeability. If the capillary tubes are all of the same radius and length, the flow rate q through these bundles of n -tubes can be expressed with Hagen-Poiseuille's Equation 4B1.1. Equating Equations 4B1.1 and 4B1.7 and inserting Equation 4B1.4 into Equation 4B1.1, Carman-Kozeny's equation is therefore achieved, which expresses permeability as a function of pore size, r , and porosity, ϕ , as follows [41,42]:

$$k = \frac{\phi r^2}{8} \quad (\text{Eq. 4B1.8})$$

This expression of Carman-Kozeny's equation considers that tortuosity is equal to one and the hydraulic radius equals half the tube radius.

Several authors [11,12,16,38,43] have found that the water absorption coefficient by capillarity (or sorptivity) is proportional to the square root of permeability because Equations 4B1.6 and 4B1.8 are derived from Hagen-Poiseuille's equation for a porous rock constituted by n capillary tubes. Thus, this association can be straightforwardly described by squaring Equation 4B1.6 and inserting Equation 4B1.8, i.e.:

$$C^2 = \phi^2 \rho^2 \frac{r \gamma \cos \theta}{2 \eta} = \left(\frac{\phi r r}{2 \cdot 4} \right) \frac{4 \phi \rho^2 \gamma \cos \theta}{\eta} = k \frac{4 \phi \rho^2 \gamma \cos \theta}{\eta r} \quad (\text{Eq. 4B1.9})$$

Therefore, we propose a simple equation for predicting permeability as follows:

$$k = C^2 \frac{\eta r}{4 \phi \rho^2 \gamma \cos \theta} \quad (\text{Eq. 4B1.10})$$

Equation 4B1.10 includes information of water fluid rate (water absorption coefficient by capillarity, C), water properties (density, ρ , and viscosity, η), wetting (interfacial tension, γ and contact angle, θ) and pore structure (pore radius, r and porosity, ϕ).

3.3. Goodness of the proposed equation and comparison with various existing models

In Figure 4B1.5 A, the results obtained with the proposed equation are compared to experimental values, and the influence of the type of pore radius (Table 4B1.2) and the wetting are also evaluated. The calculations were carried out using contact angles of 0, 45 and 80°, as we discuss below. Three situations are considered:

(i) k_M : all pores contribute in the same manner to water transport. Therefore, the calculation of Equation 4B1.10 considers the mean pore radius of the entire rock and the effective porosity.

(ii) k_C : water transport is mainly produced through the pore family of larger size. This assumption is based on the fact that larger pores contribute mostly to both water permeability and the water absorption coefficient by capillarity. In rocks with polymodal pore families and well-connected pores, water transfer is easily produced through larger pores rather than small ones. The capillary coefficient quantifies the

rate of the weight of absorbed water per unit area; larger pores contribute more to flow rate and weight of absorbed water because they have a greater volume. Equation 4B1.10 is then calculated using the peak radius, r_C , and the volume fraction of the pore family of larger size (i.e., $\phi_{Hg} S(r_C)$).

(iii) k_T : water flow requires reaching the threshold pore radius to percolate through the rock. Equation 4B1.10 is calculated using the threshold pore radius and the volume of pores larger than the threshold pore radius, (i.e., $\phi_{Hg} S(r_T)$).

Results show that the best predictions are found for high values of the contact angle and when using the threshold pore radius (k_T). k_M and k_C overestimate experimental permeability, which reflects the importance of the threshold pore radius in the water percolation through the rock.

Numerous studies of sorptivity, however, have called attention to the existence of capillary imbibition anomalies, that is, capillary absorption of water presents a strong deviation of paramount importance from the standard $t^{1/2}$ law. Taylor et al. [44] noted that the sorptivity value of some limestones was almost 50 % lower than the expected for a simple completed wetting capillary scaling.

This incomplete wetting was discussed in relation to the natural contamination of the pore surface, which strongly modifies the natural hydrophilic character of calcite by reducing the affinity of its surface for water, inducing a hydrophobic state. They compared sorptivity data obtained from the capillary imbibition of water and a wide range of organic liquids (hydrocarbons and alcohols) carried out at different temperatures in limestones. The results were expressed in terms of the wetting index, β , which indicates a completed wetting condition when $\beta = 1$ and a partial wetting condition when β fluctuates between 0 and 1 ($0 \leq \beta \leq 1$). The later aspect means that there is a finite contact angle controlling the capillary imbibition. Their results confirmed the anomalously low water sorptivity and revealed the existence of water partial wetting. They concluded that the contact angle varies considerably from stone to stone because β lies in the range of 0.11 to 0.72. Sandstones are naturally strongly water-wet in comparison to carbonate rocks. Thus, rocks with a variable ratio of carbonate-terrigenous minerals (e.g., biocalcarenes) would present a partial wetting. These conclusions can explain why the best outcome of the proposed equation is found for an incomplete wetting state.

Several equations have been developed to correlate pore structure parameters to permeability, such as Carman-Kozeny's (Eq. 4B1.8) and Katz-Thompson's [5] equations. The Katz-Thompson model uses percolation theory to develop a relationship between air permeability and the threshold pore diameter of sedimentary rocks. Based on the percolation theory, the Katz-Thompson treatment focuses on the steeply rising range of the intrusion curve to identify the first inflection point relating this to the corresponding pressure. Thus, this relationship estimates permeability using data obtained from mercury porosimetry and direct or indirect conductivity measurements [45].

Recently, Nishiyama and Yokoyama [29] applied water-expulsion porosimeter to predict permeability in sedimentary rocks. They obtained interesting results because this technique yields information of transport pores directly serving as flow paths rather than open porosity. The formation factor can be calculated from the optimum and threshold pore radii, the effective porosity and the fractional volume of pores larger than the optimum pore radius [46] as follows:

$$k = \frac{1}{56.5} r_T \cdot r_{max}^e \cdot \phi \cdot S(r_{max}^e) \quad (\text{Eq. 4B1.11})$$

where r_{max}^e and r_T are the optimum and threshold pore radii, ϕ is the effective porosity and $S(r_{max}^e)$ is the fractional volume of pores larger than r_{max}^e . The optimum radius is the pore size at which hydraulic conductance is maximum and can be calculated from the procedure described on Katz and Thompson [46] or by assuming to be equal to $0.34r_T$. As we defined previously, the critical or maximum radius is obtained from the maximum of the pore distribution curve. Table 4B1.2 shows a r_C/r_T ratio of 0.25-0.75 for the most of studied rocks, which is in concordance with 0.34 value. Similar values are also found in Nishiyama and Yokoyama [29]. Therefore, we express the Katz-Thompson's equation considering $r_{max}^e = 0.34 \cdot r_T$ and $S(r_{max}^e) \approx S(r_C)$.

In Figure 4B1.5 B, (Eq. 4B1.8), Katz-Thompson's equation (Eq. 4B1.11) and the proposed equation (Eq. 4B1.10) are compared to values obtained from experimental results in order to evaluate the applicability of these equations to the studied sedimentary rocks. The Pearson correlation coefficient between the experimental, k_{exp} , and predicted, k_{pred} , water permeability using the proposed equation, Katz-Thompson's equation and Carman-Kozeny's equation is, respectively, 0.9524, 0.9126 and 0.9184. The results show that the proposed equation obtains the best permeability predictions for the water permeability range of approximately 0.01 mD to 1 D. Katz-Thompson's equation presents better predictions than Carman-Kozeny's equation. In general, both Katz-Thompson's and Carman-Kozeny's equations overestimate the permeability values for the entire permeability, although, in the latter equation, the overestimation is more accentuated (the predicted values

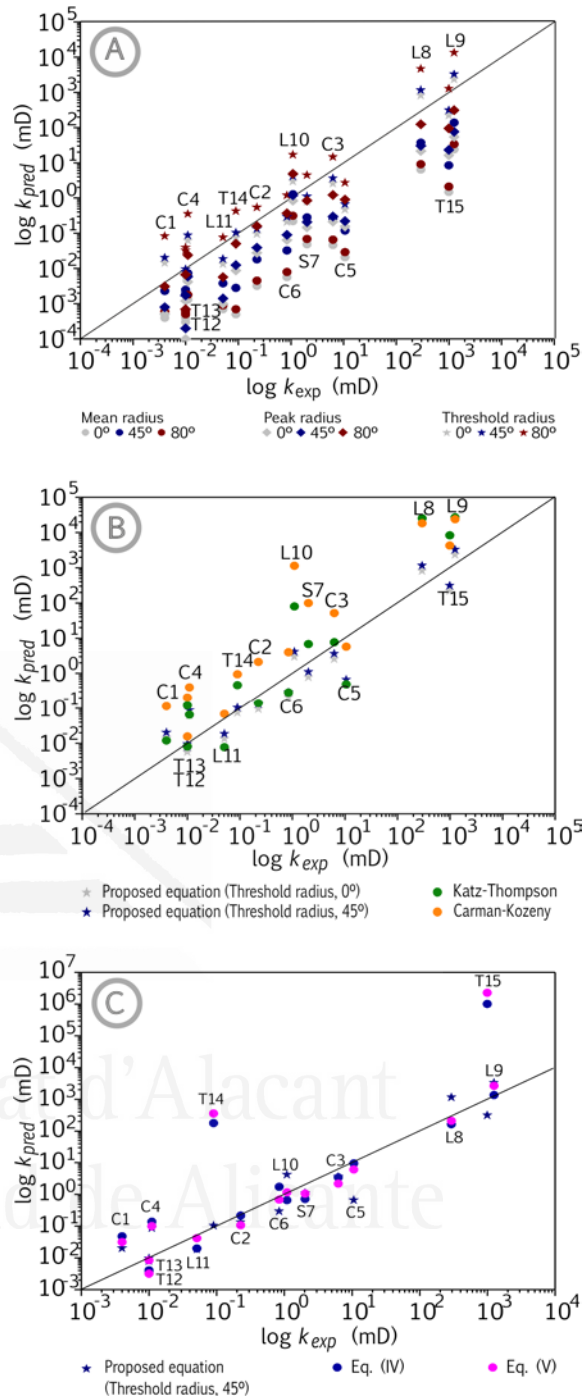


FIGURE 4B1.5.

(A) Comparison of experimental, k_{exp} , and predicted, k_{pred} , water permeability using the proposed model in log-log scale. Calculations consider contact angles of 0, 45 and 80° and mean, r_M , critical, r_C , and threshold, r_T throat-pore radii. (B) Comparison of experimental, k_{exp} , and predicted, k_{pred} , water permeability using the Carman-Kozeny, Katz-Thompson and proposed equations in log-log scale. (C) Comparison of experimental, k_{exp} , and predicted, k_{pred} , water permeability using the proposed equation and the empirical Equations (v)-(vi) in log-log scale. The solid line is the one-to-one correspondence line.

are above the one-to-one correspondence line in Figure 4B1.5 B).

Figure 4B1.5 C relates the empirical Equations (iv)-(vi) and the proposed Equation 4B1.10. Equations (iv)-(vi) include porosities and the water absorption coefficient by capillarity. They present a good fit for permeability and porosity measurements that do not require MIP. However, predictions for T14 and T15 samples are not well due to the presence of vuggy porosity. This was the main reason to exclude them from the multiple correlations in the statistical analysis carried out in Section 3.1. The proposed Equation 4B1.10 is a physics-based approach that includes detailed information about the water absorption coefficient, water properties, wetting and pore structure. Equation 4B1.10 supports the Equations (iv)-(vi) and explains the good correlations found using porosities and the water absorption coefficient by capillarity in the prediction of water permeability. Moreover, Equation 4B1.10 yields good predictions for the T14 and T15 samples, such that the proposed model can be recognised as a generalized model for permeability.

As we mentioned previously, L8, L9, and T15 present a volume fraction of pores for $r > 200 \mu\text{m}$ that MIP cannot quantify. Therefore, pore structure parameters obtained using MIP become incomplete, and, consequently, permeability estimation throughout the proposed equation (Eq. 4B1.10), Katz-Thompson's equation (Eq. 4B1.11) and Carman-Kozeny's equation (Eq. 4B1.8) should be considered with some reservations. Other limitations also can be found in Equation 4B1.10 for rocks with heterogeneous pore systems, where the imbibition process is not piston-like.

We believe that the proposed equation estimates more realistic water permeability values because it considers parameters involved in the water transport inside of porous rocks. As we discussed previously, both water permeability and capillary imbibition are very sensitive to pore structure, such that any variation in pore structure properties (e.g. by chemical dissolution of rock, clay swelling, etc.) will be reflected in water transport parameters. Water-rock interaction is therefore influenced and hindered by liquid wetting. Although wettability has typically been studied in the petroleum industry [1,42], it is less common for construction and building materials. The results show that this parameter should be considered for future research. Conclusions derived from the present study could be extrapolated to other research fields, such as hydrology, soil engineering, unconventional hydrocarbon resources or stone conservation, where water and other fluids move through porous materials.

4. CONCLUSIONS

In this chapter, water permeability is estimated from capillary imbibition and pore structure for 15 sedimentary rock types. The permeability values range from 10^{-4} to 10^4 mD ($\sim 10^{-19}$ to 10^{-11} m² or $\sim 10^{-12}$ to 10^{-4} m/s). The classical permeability-porosity relationship shows two zones in which the transport properties change with porosity. Below 10 % porosity, pore connectivity decreases as a result of the closure and elimination of the throats, and permeability is controlled by porosity values. For porosity values higher than 10 %, permeability is related mainly to pore size and describes three permeability-porosity regions in terms of the mean pore-throat radius: $1 \text{ mm} < r_M$; between $0.5 \mu\text{m} < r_M < 1 \text{ mm}$; $r_M < 0.5 \mu\text{m}$.

The statistical analysis shows a strong relation between water permeability and the pore structure and water absorption coefficient by capillarity. Variables are logarithmically transformed in order to include more terms and to ultimately achieve an exponential equation for water permeability. Nine linear and multiple expressions

are fitted, with water permeability expressed as a generalized function of several fundamental properties. The best correlation incorporates terms for water flow (capillary coefficient) and pore structure (mean throat-pore radius and effective porosity). A poor fit is found when using only MIP parameters, such that we do not recommend this expression for estimating water permeability. Empirical equations are finally obtained using open porosity and the water absorption coefficient by capillarity. They present acceptable goodness of fit and are easy, cheap, Hg-free and quickly obtained in the laboratory. Practical aspects are highlighted because water permeability measurement requires more sophisticated procedures than the capillary imbibition test.

We propose a generalized model for permeability that comprises information regarding the water fluid rate (water absorption coefficient by capillarity), water properties (density and viscosity), wetting (interfacial tension and contact angle) and pore structure (pore radius and porosity). Its application is examined in terms of the type of pores that contribute to water transport. The results indicate that the threshold pore radius, in which water percolates through the rock, achieves the best description of the pore system. The analysis of wetting reveals incomplete water wetting in the studied rocks. This questions the widespread use of the complete wetting (the contact angle $\theta = 0^\circ$) in sorptivity and capillary imbibition studies.

The proposed equation is compared against Carman-Kozeny's and Katz-Thompson's equations. The results show that the proposed equation yields the best permeability predictions for the water permeability range of approximately 0.01 mD to 1 D. It considers the parameters involved in the water transport inside porous rocks, such that permeability estimations are realistic in terms of water-rock interactions. However, further research into a wider range of rock types is needed in order to fully apply the proposed equation, particularly where partial wetting is expected, such as in, calcite rocks, sandstones bound by dolomitic cement, dolostones and even lime-based composite materials.

REFERENCES

- [1] Schön JH. Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics. Handbook of geophysical exploration. Second. Oxford: Elsevier; 2011.
- [2] Kozeny J. Über kapillare leitung des wassers im boden. Akad Der Wissenschaften Wien 1927;136:271–306.
- [3] Carman PC. Fluid flow through a granular bed. Trans Inst Chem Eng 1937;15:150–67.
- [4] Panda MN, Lake LW. Estimation of single-phase permeability from parameters of particle-size distribution. Am Assoc Pet Geol Bull 1994;78:1028–39.
- [5] Katz AJ, Thompson AH. Quantitative prediction of permeability in porous rock. Phys Rev B 1986;34:8179–81.
- [6] Archie G. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. Pet Technol AIME 1942;146:54–62.
- [7] Alam MM, Fabricius IL, Prasad M. Permeability prediction in chalks. Am Assoc Pet Geol Bull 2011;95:1991–2014.
- [8] Hubbard SS, Rubin Y. Hydrogeological parameter estimation using geophysical data: a review of selected techniques. J Contam Hydrol 2000;45:3–34.
- [9] Leverett MC. Capillary behavior in porous solids. Pet Technol AIME 1940;142:152–69.
- [10] Brooks RJ, Corey AT. Hydraulic properties of porous media. Colorado: 1964.
- [11] Scherer GW. Stress from crystallisation of salt. Cem Concr Res 2004;34:1613–

- 24.
- [12] Benavente D, Cueto N, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, Cañaveras JC. Influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environ Geol* 2007;52:197–206.
 - [13] Cueto N, Benavente D, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA. Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects on water transport in fractured dolostones. *Eng Geol* 2009;107:1–15.
 - [14] Casteleyn L, Robion P, Collin PY, Menéndez B, David C, Desaubliaux G, et al. Interrelations of the petrophysical, sedimentological and microstructural properties of the Oolithe Blanche Formation (Bathonian, saline aquifer of the Paris Basin). *Sediment Geol* 2010;230:123–38.
 - [15] Hall C, Hoff WD. Water transport in brick, stone and concrete. Second Edi. London: Spon Press; 2011.
 - [16] Espinosa-Marza I RM, Scherer GW. Impact of in-pore salt crystallization on transport properties. *Environ Earth Sci* 2013;69:2657–69.
 - [17] Benavente D. Modelización y estimación de la durabilidad de materiales pétreos porosos frente a la cristalización de sales [In Spanish]. University of Alicante, 2003.
 - [18] Benavente D, García-del-Cura MA, Fort R, Ordóñez S. Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength. *Eng Geol* 2004;74:113–27.
 - [19] Benavente D, Cultrone G, Gómez-Heras M. The combined influence of mineralogical, hygric and thermal properties on the durability of porous building stones. *Eur J Mineral* 2008;20:673–85.
 - [20] Martínez-Martínez J, Benavente D, Gómez-Heras M, Marco-Castaño L, García-del-Cura MA. Non-linear decay of building stones during freeze-thaw weathering processes. *Constr Build Mater* 2013;2:443–54.
 - [21] García-del-Cura MA, Benavente D, Martínez-Martínez J, Cueto N. Sedimentary structures and physical properties of travertine and carbonate tufa building stone. *Constr Build Mater* 2012;28:456–67.
 - [22] Choquette PW, Pray LC. Geology nomenclature and classification of porosity sedimentary carbonates. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1970;54:207–50.
 - [23] Lucia FJ. Carbonate reservoir characterization: an integrated approach. New York: Springer; 2007.
 - [24] Benavente D. Why pore size is important in the deterioration of porous stones used in the built heritage. *Macla* 2011;15:41–2.
 - [25] Galvañ S, Plá C, Cueto N, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, Benavente D. A comparison of experimental methods for measuring water permeability of porous building rocks. *Mater Construcción* 2014;64:e028.
 - [26] UNE-EN 1936. Natural stone test method. Determination of real density and apparent density, and of total and open porosity. *Eur Comm Stand* 2007:13 p.
 - [27] El-Dieb AS, Hooton RD. Evaluation of the Katz-Thompson model for estimating the water permeability of cement-based materials from mercury intrusion porosimetry data. *Cem Concr Res* 1994;24:443–55.
 - [28] Nokken MR, Hooton RD. Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete. *Mater Struct* 2008;41:1–16.
 - [29] Nishiyama N, Yokoyama T. Estimation of permeability of sedimentary rocks by applying water-expulsion porosimetry to Katz and Thompson model. *Eng Geol* 2014;177:75–82.
 - [30] Core Team R. R: a language and environment for statistical computing 2013.
 - [31] Hölting B. Hydrogeology. An introduction to general and applied hydrogeology. Stuttgart: Enke; 1989.
 - [32] Lianbo Z, Xiang-Yang L. Fractures in sandstone reservoirs with ultra-low permeability: a case study of the Upper Triassic Yanchang Formation in the Ordos Basin, China. *Am Assoc Pet Geol Bull* 2009;93:461–477.

- [33] Wong PZ, Koplik J, Tomanic JP. Conductivity and permeability of rocks. *Phys Rev B* 1984;30:6606–14.
- [34] Bourbie T, Zinszner B. Hydraulic and acoustic properties as a function of porosity in Fontainebleau sandstone. *J Geophys Res* 1985;90:11524–32.
- [35] Doyen PM. Permeability, conductivity and pore geometry of sandstone. *J Geophys Res* 1988;93:7729–40.
- [36] Washburn EW. The dynamics of capillary flow. *Phys Rev Lett* 1921;17:273–83.
- [37] Mosquera MJ, Rivas T, Prieto B, Silva B. Capillary rise in granitic rocks: interpretation of kinetics on the basis of pore structure. *J Colloid Interface Sci* 2000;222:41–5.
- [38] Benavente D, Lock P, García-del-Cura MA, Ordóñez S. Predicting the capillary imbibition of porous rocks from microstructure. *Transp Porous Media* 2002;49:59–76.
- [39] Cai J, Perfect E, Cheng CL, Hu X. Generalized modeling of spontaneous imbibition based on Hagen–Poiseuille Flow in tortuous capillaries with variably shaped apertures. *Langmuir* 2014;30:5142–51.
- [40] David C, Menéndez B, Mengus JM. X-ray imaging of water motion during capillary imbibition: geometry and kinetics of water front in intact and damaged porous rocks. *J Geophys Res* 2011;116, B0320.
- [41] Bear J. *Dynamics of fluids in porous media*. New York: Elsevier; 1988.
- [42] Dullien FAL. *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*. San Diego: Academic Press; 1992.
- [43] Zimmerman RW, Bodvarsson GS. A simple approximate solution for horizontal infiltration in a Brooks-Corey medium. *Transp Porous Media* 1991;6:195–205.
- [44] Taylor SC, Hall C, Hoff WD, Wilson M. Partial wetting in capillary liquid absorption by limestones. *J Colloid Interface Sci* 2000;224:351–7.
- [45] Christensen BJ, Mason TO, Jennings HM. Comparison of measured and calculated permeabilities for hardened cement pastes. *Cem Concr Res* 1996;26:1325–34.
- [46] Katz AJ, Thompson AH. Prediction of rock electrical conductivity from mercury injection measurements. *J Geophys Res* 1987;92:599–607.

Chapter 4B2

FRESH WATER CARBONATE ROCKS (AND REFERENCE MATERIALS) ¹

Wettability effect

1. INTRODUCTION

This chapter is a response of the C. Hall and A. Hamilton discussion [1], which was an excellent opportunity to present additional comments and results and to clarify certain aspects of our previous work that may not have been clear enough.

C. Hall and A. Hamilton discussion theoretically supported the permeability, porosity and capillary imbibition relations and elegantly demonstrated some of the empirical equations obtained in such article. They also proposed using low surface-tension liquids to avoid wettability effects on permeability estimations.

Thus, we here highlight that our scaling relations assume that rocks present a homogenous porous medium and the saturation state of the wetted zone in capillary imbibition test is the same as the saturation state in the saturated permeability test. As Hall and Hamilton's discussion points out this is not generally true since the mean liquid content of the wetted zone in imbibition is below saturation as a result of air-trapping.

2. THEORETICAL CONSIDERATIONS

Hall and Hamilton's Discussion summarises the relationship between sorptivity, which depends on the microstructure and on the physical properties of the liquid phase, and permeability in porous materials [1]. Intrinsic sorptivity, S_* , which is independent of the liquid properties, is related to sorptivity, S , as:

¹ This chapter is based on the article: Benavente, D., Pla, C., Cueto, N., Galvañ, S., Martínez-Martínez, J., García-del-Cura, M. A., S. Ordóñez. 2016. Response to ENGEO7253 Discussion of: "Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure" by D. Benavente et al., Engineering Geology (2015) [doi: 10.1016/j.enggeo.2015.06.003]. Engineering Geology, 204, 123-125.

$$S = S_* \left(\frac{\beta \gamma_L}{\eta_L} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 4B2.1})$$

where γ_L is the liquid-air surface tension, η_L is the viscosity of the liquid and β is the wetting index. Hall and Hamilton's discussion also describes a detailed scaling relation between intrinsic sorptivity, porosity, ϕ , and permeability, k , as follows:

$$k \sim S_*^4 \phi^{-3} \quad (\text{Eq. 4B2.2})$$

The wetting index is derived from the Young-Laplace's equation (or sometimes referred as Young's or Laplace's equation). For partially wetting liquids, the average radius of curvature, R , of the liquid surface is increased by a factor $1/\beta$, when β fluctuated between 0 and 1 ($0 \leq \beta \leq 1$) (e.g. Taylor et al., [2]; Hall and Hoff [3]). According to Young-Laplace's equation, the capillary pressure, Δp , can be expressed as:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_L}{R} \quad (\text{Eq. 4B2.3})$$

Equation 4B2.3 can be easily written for capillary tubes as follows:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{r} \quad (\text{Eq. 4B2.4})$$

where γ_L is the liquid-air surface tension, θ is the contact angle and r the tube radius. In this particular case, we can conclude that $\beta \sim \cos \theta$. Similar conclusions can be also found in Ioannou et al. [4] where β is interpreted as the ratio between solid-air, γ_{SA} , solid-liquid interfacial, γ_{SL} , and liquid-air surface tensions $(\gamma_{SA} - \gamma_{SL})/\gamma_L$ (which matches with the definition of $\cos \theta$).

In a real pore, the definition of the curvature radius is a hard task and includes characteristics of both pore shape and liquid-solid wetting. As Hall and Hamilton's Discussion points out, wetting index varies considerably from rock to rock, and no doubt depends as much on the sample history as on the mineralogy. It depends on the liquid-solid surface interaction that includes contamination and chemical composition of mineral surface as well as pore shape.

In order to avoid the wettability effects, Hall and Hamilton's Discussion suggests using intrinsic sorptivity, that includes the wetting index, rather than sorptivity or the capillary coefficient, C , of water. Capillary coefficient and sorptivity are related by the liquid density at a given temperature, ρ as $S = C/\rho$.

Benavente et al. [5] derived a simple equation for predicting permeability as follows:

$$k = C^2 \frac{\eta_L r}{4\phi \rho^2 \gamma_L \cos \theta} \quad (\text{Eq. 4B2.5})$$

Equation 4B2.5 includes information on water motion kinetics (capillary coefficient or water absorption coefficient by capillarity, C), water properties (density, ρ , and viscosity, η_L), wetting (interfacial tension, γ_L and contact angle, θ) and pore structure (pore radius, r and porosity, ϕ). This equation considers that the rock is comprised of n parallel capillary tubes and the net pressure driving force is calculated from the capillary pressures according to Young-Laplace's.

Equation 4B2.5 can be expressed in terms of intrinsic sorptivity, considering $C = \rho S$, $\beta = \cos \theta$ and inserting Equation 4B2.1 into Equation 4B2.5, i.e.:

$$k = \frac{S_*^2 r}{4\phi} \quad (\text{Eq. 4B2.6})$$

3. MATERIALS AND METHODS: ESTIMATION OF ROCK WETTABILITY

The characterisation of rock wettability was not originally considered in our article, since it was beyond the scope of this study. However, the present discussion opens an important opportunity to provide an advance of the understanding of wettability and its relation to unsaturated and saturated media through the preliminary analysis of such investigation.

Hall and Hamilton's Discussion suggests the estimation of permeability k from S_* via Equation 4B2.2 and then to eliminate the effect of the partial wetting. They propose using a low surface-tension liquid (n-decane) to reach the complete wetting of rocks. However, our experience in this field highlights that an accurate characterisation requests the use of several organic liquids at different temperatures (an accurate, although unfortunately hard and time consuming experimental procedure). Apart from the determination of intrinsic sorptivity, this method shows the unquestionable existence of the natural partial wetting and allows estimating the wetting index.

In light of the about consideration, here we present the complete wettability characterisation that we previously performed of four representative rocks studied in Benavente et al. [5]: C3, T12, T13 and T14. They are constituted by different mineralogical and texture characteristics. C3 contains calcite (70 %), quartz (25 %) and dolomite (5 %) grains [6]; calcite is the main mineral in T12 and T13; and T14 is mainly constituted by calcite, although its banded structure defines some non-touching pores and iron minerals are located on the pore surface.

Experimental procedure for investigating partial wetting was conducted as Taylor et al. [2], using the same samples employed in Benavente et al. [5]. Thus, capillary absorption properties of these rocks were determined using water, alcohols and hydrocarbons in a range of different temperatures. Water experiments were performed at 15, 20, 25 and 35 °C; ethanol at 20 and 25 °C; and methanol and n-dodecane at 25 °C. For each rock and for all liquids at different temperatures, capillary coefficient is obtained and the sorptivity is calculated as $S = C/\rho$.

4. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSIONS

In Figure 4B2.1, sorptivities are plotted versus $(\gamma_L/\eta_L)^{1/2}$ and two groups can be distinguished, which lie on separate straight lines: on the one side, the group defined by the sorptivities measured with the pure organic liquids and on the other those measured with water. Both straight lines have different slopes. For water, the slopes are lower than for the organic liquids, which indicates the partial wetting of water. The complete wetting is assumed in low surface tension organic liquids and, therefore, with a wetting index $\beta = 1$. Intrinsic sorptivities are obtained from the

slope of the straight line obtained with the measures performed with the organic liquids. Wetting index is calculated according to Equation 4B2.1 and using the measures developed with water (see details in Taylor et al., [2]; Hall and Hoff [3]; Ioannou et al. [4]).

Table 4B2.1 shows the water capillary absorption coefficient at 25°C, intrinsic sorptivity and wetting index for the studied rocks. Open porosity and water permeability were performed according to Benavente et al. [5] experimental procedures.

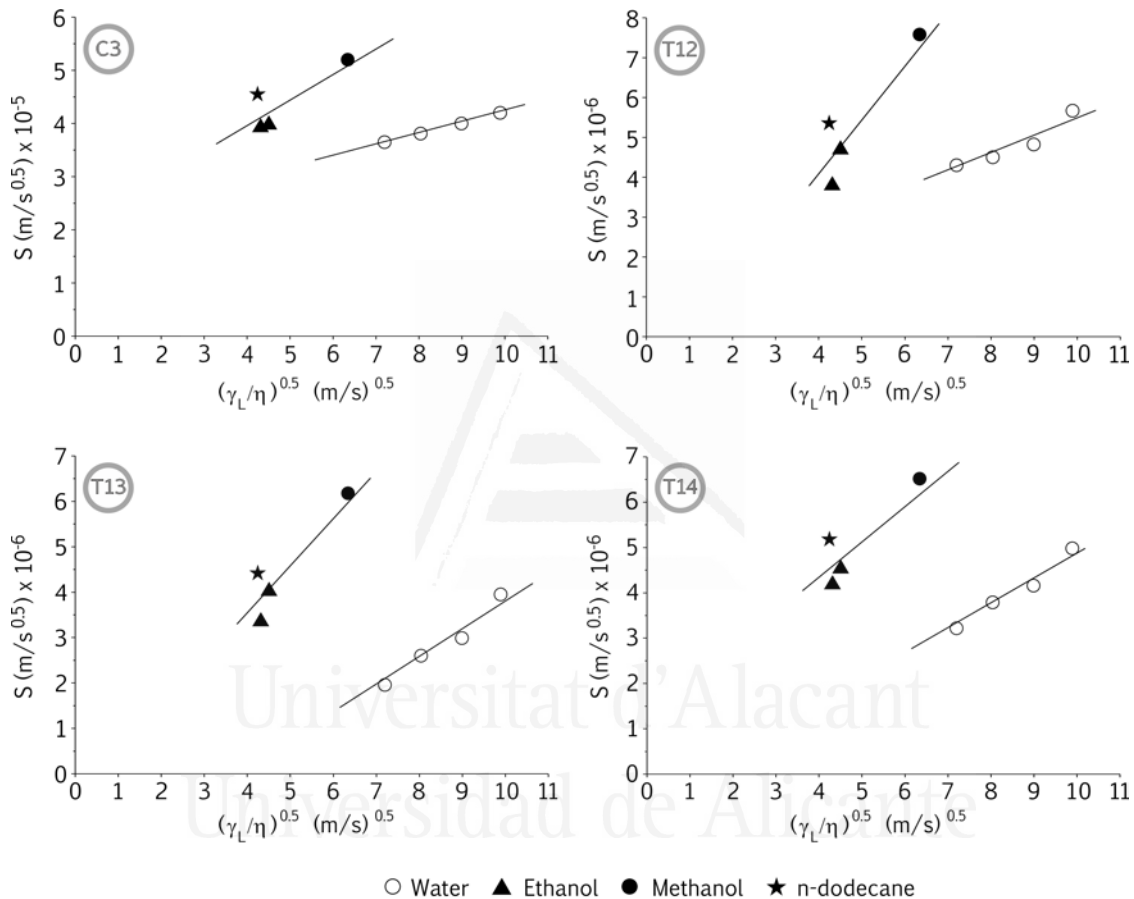


FIGURE 4B2.1.

Sorptivity, S , versus $(\gamma_L/\eta)^{1/2}$ graphs for water (15, 20, 25 and 35 °C), ethanol (20 and 25 °C), methanol (25 °C) and n-dodecane (25 °C) absorption into studied rocks.

The intrinsic sorptivity and wetting index values are in concordance with other rocks with similar mineralogical composition [3,4]. The studied rocks present a partial wetting and β is influenced by the calcite content and likely by its pore surface contamination. Taylor et al., [2] noted that the natural contamination strongly modifies the natural hydrophilic character of calcite by reducing the affinity of its surface for water, inducing a hydrophobic state. Thus, the T12 and T13 exhibit the lowest wetting indexes and they are constituted mainly by calcite. C3 has ~25 % of quartz grains and T14 displays banded structures, where iron oxides and oxyhydroxides cover calcite crystals on the surface of some pores [5,7].

TABLE 4B2.1.

Capillary coefficient, C , open porosity, ϕ , water permeability, k , intrinsic sorptivity, S_* , and wetting index, β , for the studied rocks at 25 °C.

Sample	C (g/(m ² ·s ^{0.5}))	ϕ (%)	k (m ²)	S_* (m ^{0.5})	β
C3	39.83	22.03	6.270	$4.99 \cdot 10^{-6}$	0.38
T12	4.81	6.19	0.910	$1.46 \cdot 10^{-6}$	0.14
T13	2.94	7.09	0.007	$1.11 \cdot 10^{-6}$	0.20
T14	4.15	12.54	0.093	$9.16 \cdot 10^{-7}$	0.33

In the previous section, we concluded that Equations 4B2.2 and 4B2.6 avoided the wettability effects in the water permeability estimation. On the one side, Equation 4B2.2 is plotted in Figure 4B2.2 and highlights the correlation between k and $S_*^4 \phi^{-3}$. This highly supports the scaling correlations proposed in the Hall and Hamilton's discussion. On the other, the agreement between experimental and predicted permeability is also promising when using Equation 4B2.6. Considering the threshold pore radius, the volume of pores larger than the threshold pore radius and the effective porosity of Table 4B2.2 in Benavente et al. [5], the predicted permeability values obtained with Equation 4B2.6 for C3, T12, T13 and T14 are respectively 2.49, 0.16, 0.01 and 0.10 mD. Equations 4B2.2 and 4B2.6 assume implicitly that a homogeneous porous media and the state of saturation of the wetted zone in capillary imbibition is the same as that achieved in a saturated permeability test.

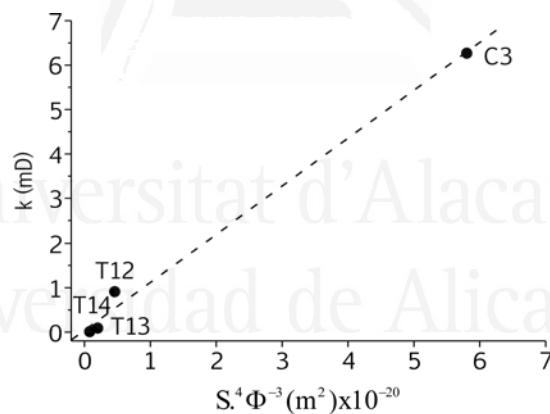


FIGURE 4B2.2.

Water permeability versus $S_*^4 \phi^{-3}$ graph for the four studied rocks.

5. OUTLOOK

Results show that further research into this important topic is needed, particularly by increasing the number and range of rock types and paying special attention into the nature of the minerals at the fluid-solid interface, surface roughness and pore shape, which all can have a strong influence on the wettability.

REFERENCES

- [1] Hall C, Hamilton A. Discussion of “Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure” by D. Benavente et al., *Engineering Geology* (2015) [doi: 10.1016/j.enggeo.2015.06.003]. *Eng Geol* 2016;204:121–2.
- [2] Taylor SC, Hall C, Hoff WD, Wilson M. Partial wetting in capillary liquid absorption by limestones. *J Colloid Interface Sci* 2000;224:351–7.
- [3] Hall C, Hoff WD. *Water transport in brick, stone and concrete*. 2nd Edi. London: Taylor & Francis; 2012.
- [4] Ioannou I, Hoff W, Hall C. On the role of organic adlayers in the anomalous water sorptivity of Lépine limestone. *J Colloid Interface Sci* 2004;279:228–34.
- [5] Benavente D, Pla C, Cueto N, Galvañ S, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, et al. Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure. *Eng Geol* 2015;195:301–11.
- [6] Benavente D. *Modelización y estimación de la durabilidad de materiales pétreos porosos frente a la cristalización de sales*. University of Alicante, 2003.
- [7] García-del-Cura MA, La Iglesia A, Ordóñez S, Sanz-Montero MA, Benavente D. Óxidos de hierro y manganeso en travertinos de Alhama de Almería. *Macla* 2008;9:107–8.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



4C

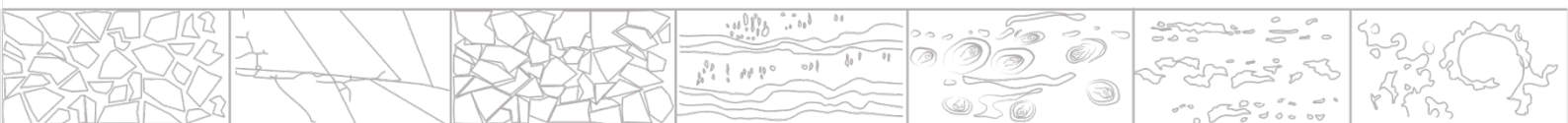
COMPLEMENTARY STUDY: FINDINGS APPLIED
IN OTHERS TYPES OF COMPLEX ROCKS





“Discovery consists of seeing what everynbody has seen,
and thinking what nobody has thought.”

-Albert von Szent-Györgyi Nagrápolt



Chapter 4C

COMPLEMENTARY STUDY: ¹ FINDINGS APPLIED IN OTHERS TYPES OF COMPLEX ROCKS Fluid transport properties behaviour in volcanic rocks

1. INTRODUCTION

Lapilli tuff has been widely used in ancient and modern times both in monuments and more recent buildings around the Madeira Island Region. It is mostly used for roof and ceiling constructions and façade claddings. Lately, this traditional stone became even more demanded for repairing civil constructions, since water transported into its porous system has caused several pathologies.

Water transport is the dominant extrinsic factor responsible for triggering salt and ice crystallisation, swelling, chemical weathering, and biocolonisation, among others [1]. The effectiveness of many of these deterioration mechanisms are directly linked to capillary solution transport, pore throat size interval and climatic conditions (i.e. temperature and relative humidity). Moreover, the crystallisation of salts is one of the most aggressive deterioration mechanism in built heritage.

Silva et al. [2] found that Lapilli tuff from Madeira Island, together with breccia tuff and pyroclastic breccia, are the lithologies that show the most severe degradation in the form of mass loss, mainly caused by salt crystallisation, due to exposure to sea salt aerosols. They recognised several pathologies that could be related to the crystallisation pressure, such as fracturation, fissuration, disintegration and powdering. This leads to continuous restoration works and, hence, stone replacement.

However, restoration interventions are becoming more and more difficult, due to the fact that some quarries have been depleted and the stocks of the original quarries are getting increasingly scarce.

¹ This chapter is based on the article: Cueto, N., Vieira de Sousa, J. F., Fernandes, C., Benavente, D., Urbani, F., Meza, R., Fernandes, É., García-del-Cura, M. A. 2018. Water transport in lapilli tuff from Madeira Island, Portugal: implications on degradation mechanisms and durability. 16CNG - 16º Congresso Nacional de Geotecnia. Açores, Portugal, 12 p. ISBN: 978-989-96043-2-2.

This is the case of the Cabo Girão (the highest sea cliff in Europe) quarry, which provided most of the lapilli tuff employed as ornamental stone in one of the most emblematic architectural heritage buildings of Madeira Island, the «Sé» Cathedral of Funchal, built in 1514. The Cathedral has undergone several restoration works; the last one was finished in 2017 [3]. Nevertheless, in 2008, in another intervention, building restorers were faced with difficulties due to replacement stone shortage [4].

In addition, the exploitation of lapilli tuff was forbidden by the local government 30 years ago. It permitted to collect dimension volcanic natural stone, i.e. fallen blocks from riverbanks, but that is not enough to meet the demand.

The facts pointed out above have led to the use of replacement stones that are available in the market, possibly extracted from other volcanostratigraphic units different than those of the original or historical quarries. Consequently, in many restored architectural heritage buildings in Madeira Island, noticeable differences can be found between the original and the replacement stone. The contrast in their textural, structural, mineralogical composition and chromatic patterns produces a negative aesthetical effect.

The present research aims to assess the major degradation mechanisms of lapilli tuff from Madeira Island, intimately linked to water transport in saturated and unsaturated conditions. Urban fieldwork was carried out in order to identify the most dominant pathology. Then, samples were collected from the same quarries that provided the material for the most important civil constructions in Funchal city, and thoroughly characterised by means of petrographical, petrophysical and durability studies. Relation among variables was established through advanced statistical analysis. In the discussion and conclusions, an attempt is made to define relevant criteria for stone protection.

2. MATERIALS

2.1. General geographical location and geological context

Madeira Island is located in the northeast of the Atlantic Ocean, between latitudes 32°38'N and 32°52'N, and 700 km west of Africa (Figure 4C.1 A). In the Madeira Archipelago, consisting of the Madeira, Porto Santo, Desertas and Selvagens islands, Madeira Island has the largest area and population (Figure 4C.1 B). It is generally accepted that Madeira was formed as the result of a hotspot volcanic activity related to the slow-moving Nubian-African plate. Hotspot track signs extend northeast to Porto Santo Island and the seamounts of Seine, Unicorn, Ampere and Coral, and Ormonde (Ramalho et al. [5] and references therein).

Brum da Silveira et al. [6] describe the emerged part of Madeira Island as a large volcanic edifice (Late Miocene-Holocene), which rises from the seafloor of approximately -4000 m isobath, to 1861 m above the current sea level (Pico Ruivo). These authors recognised three major volcanic complexes, identified from base to top as follows: Lower Volcanic Complex (CVI) (> 5.57 Ma), Middle Volcanic Complex (CVM) (5.57-1.8 Ma) and Upper Volcanic Complex (CVS) (1.8-0.007 Ma) (Figure 4C.1 C). Samples collected in the present study belong to the CVM, which is formed by three volcanostratigraphic units, specifically, from base to top: Encumeada unit (CVM 1), Penha d'Águia unit (CVM2) and Curral das Freiras (CVM3) unit. In general

terms, the CVM represents the principal mass of the subaerial volcanic edifice and comprises successions of basaltic lava flows and tephra layers, with interbedded epiclastic deposits, accumulated during the main subaerial shield-building stage of island evolution [5].

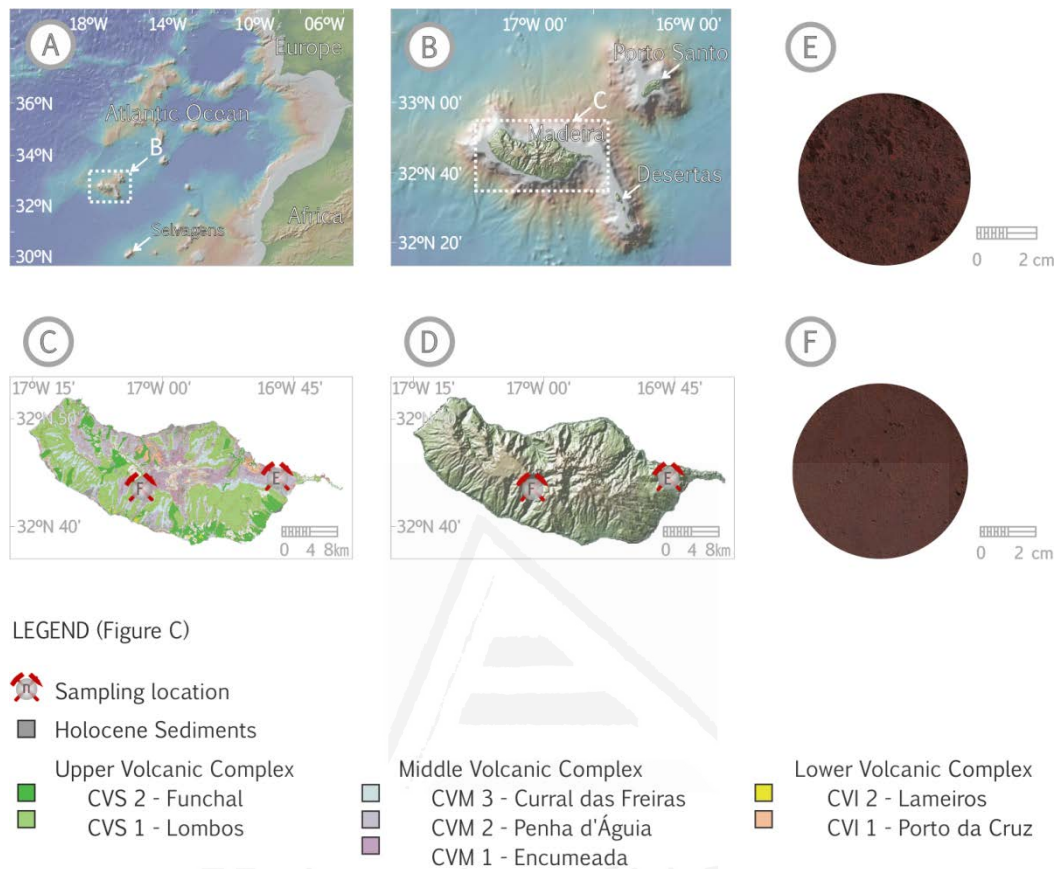


FIGURE 4C.1.

(A, B) Geographical location and (C) simplified geological map of Madeira Island (modified from Brum da Silva et al., [6]). (D) Location of sites where the highly porous facies (E) and the porous facies (F) of lapilli tuff were collected. Maps A, B and D were built after Ryan et al. [7], using <http://www.marine-geo.org/tools/GMRTMapTool/>

2.2. Lapilli tuff

Two representative lapilli tuff facies were selected for this research: a highly porous facies, HPF, (Figure 4C.1 E) and a porous facies, PF (Figure 4C.1 F). The HPF forms part of the CVM2, and it was extracted close to the original quarry in Caniçal, Machico. Samples of the PF, which belongs to the CVM1, were collected from Amexeira, Ribeira Brava. At mesoscale, the most distinctive textural features of the HPF are related to the presence of heterometric clasts of basalt in the homogeneous matrix and a great quantity of large pores (~25 % of vesicle or vacuole pore type). On the contrary, the clasts of the PF are present in lower proportion, they are smaller and isometric. The vesicle pore type porosity is around 5 %. A detailed description of petrography and mineralogical composition is presented in Section 4.2.

3. METHODS

3.1. Sampling and sample preparation

Both facies were sampled according to the local government regulation, i.e. fallen blocks from riverbanks. Eighteen cylindrical specimens, with height equal to diameter ($h/d = 1$), were drilled from each block of the HPF and the PF lapilli tuff (~5.8 cm and ~6.4 cm, respectively). The HPF was cored from the same dimension stone used for the majority of civil constructions observed during the urban fieldwork, for observation of deterioration patterns. One small cubic sample (1 cm³) was obtained from each facies in order to characterise the pore space by means of Mercury Intrusion Porosimetry (MIP). Two slabs of each facies were also taken from the same blocks to prepare thin sections and small prismatic samples (2 x 1 x 0.5 cm) for microscopic studies by scanning electron and polarised optical microscopy, respectively. Finally, at the end of the petrophysical characterisation, six cylindrical specimens of each lapilli tuff facies were used to study their mechanical properties via uniaxial compression test. Remaining of the rock samples were powdered for mineralogical composition analysis and for the determination of real density with a water pycnometer.

3.2. Urban fieldwork and durability test selection

Urban fieldwork was systematically conducted in Funchal city, considering different exposure conditions, namely: semi-outdoor and outdoor conditions. Around 40 architectural heritage and modern buildings were visited, especially in the historical centre of Funchal. General and detailed macrophotographs were taken and exhaustively analysed to assess the frequency and deterioration levels of the observed pathologies.

As salt crystallisation was the most frequent damage mechanism identified in the course of the fieldwork, we selected six cylindrical samples, with the aim of estimating rock durability through the standardised salt crystallisation test [8]. At the beginning of the test and after every five cycles, a macroscopic image was obtained by means of a high resolution scanner, in order to detect possible changes and the salt impregnation state of different rock components. The images were taken after the samples cooled down and before the next cycle started.

3.3. Petrographic and mineralogical characterisation

One thin section of each lapilli tuff facies was studied under transmitted light microscope. Petrographic analysis was performed using a Leitz polarizing microscope. The microscopic analysis was completed with observations taken under a Hitachi S 3000 N electron microscope, which works at variable pressure. Samples were coated with a thin gold film produced with an SCD 04 BALZERS high vacuum evaporator and they were studied at high pressure conditions in secondary electron mode.

The mineralogical composition of each lapilli tuff type was examined by X-ray diffraction, XRD, using an XDR D8 BRUKER device with CuK α radiation and a LynxEye detector. The scanning step was set to 0.01° between 5° and 100° in 2 θ . For

identification of mineral phases the PDF-2 ICDD data base was used. Semi-quantitative mineralogical composition was obtained by TOPAS® 4.1 software [9].

3.4. Pore space characterisation

Effective, ϕ_{vs} , and total, ϕ_T , porosities, and bulk, ρ_b , and real, ρ_R , densities, were determined following the NP EN 1936:2008 standard [10]. As it was pointed out in Section 3.1, ρ_R was obtained from six powdered specimens, prepared from the rests of the material left after the uniaxial compression test. Therefore, we only have ρ_R and ϕ_T results of these six specimens per facies.

Water absorption at atmospheric pressure, Ab , was determined in accordance with the NP EN 13755:2008 standard [11].

Finally, mean pore radius and pore size distribution were determined using a PoreMaster 60 GT (Quantachrome Instruments) mercury porosimeter. As the pore size interval detected by MIP ranges from 0.002 to 200 μm , we focused the analysis on the matrix. Clasts of vesicular basalts have a great number of connected macropores that cannot be quantified by this technique.

3.5. Characterisation of transport properties

Capillary absorption coefficient, C , was determined using the so-called direct gravimetric method [12], according to the NP-EN 1925:2000 standard [13]. Mass was recorded by a Mettler Toledo PB303-5 weighing scale, with 0.001g precision, at the regular time intervals specified in the standard for materials with high effective porosity. Results were plotted as absorbed mass per area of the cylindrical specimen against the square root of elapsed time. C was calculated from the first part of the obtained graph, when the capillary absorption is linear in $t^{1/2}$. In the cases where the spontaneous imbibition process presents a strong deviation from $t^{1/2}$ kinetics, C was determined on the basis of Sharp Front, SF , model in accordance with Hall and Hoff [12] and Ioannou et al. [14,15]. With the aid of this model, capillary absorption can be quantified in large pores, Cl , and in fine pores, Cf . The second part of the curve defines the saturation state and, then, capillary connected porosity, ϕ_{cc} , is estimated. The breakpoint registered after this stage marks the final time taken into account for recording the water absorption process under Infrared Thermography (IRT) camera.

Permeability, k , or hydraulic conductivity, was characterised and calculated using the Falling Head Method [16]. Specimens saturated under vacuum to estimate effective porosity, were immediately placed into a falling head permeameter (single graduated cylinder) built specifically for this research (such as in Galvañ et al. [17]), considering the dimension of the cylindrical specimens of each facies.

3.6. Mechanical characterisation

Uniaxial compressive strength, σ_c , test was conducted according to the NP EN 1926:2008 standard [18]. Vieira de Sousa et al. [19] measured other mechanical properties, namely static elastic modulus (E_b), point load strength index ($Is(50)$) and

esclerometric index (*IE*), on samples extracted from the blocks used in the present study.

3.7. Multivariate statistical analysis

The statistical analyses of the obtained results were performed by means of R code (R foundation). For principal component analysis, PCA, continuous variables were first transformed (applying the centre and scale tools) and hence standardised. By this the influence of the symmetry and magnitude of variables on the resulting principal components becomes evident. PCA was carried out without the application of rotation methods.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Major pathologies identified during urban fieldwork

Figure 4C.2 provides an overview of the major degradation patterns observed in Funchal city; most of them are related to water transport. Figure 4C.2 A, on the one hand, illustrates several pathologies linked to outdoor conditions observed in a single wall. Specifically, in Figure 4C.2 A-a1 a general view shows the garden placed above the wall, which is continuously supplying water. As a consequence, plant growth (biological colonisation) takes place in the pore space of lapilli tuff (Figure 4C.2 A-a2). Light-coloured crusts of salt changing the surface and granular disintegration into powder of the matrix are also observed in Figure 4C.2 A-a2. Additionally, detachment of lapilli tuff is possibly caused by the salt precipitation in the form of subfluorescence, leading to the loss of great part of the stone surface (Figure 4C.2 A-a3). Clearing out of clasts due to selective weathering is also observed in Figure 4C.2 A-a3.

Figure 4C.2B, on the other hand, shows alterations encountered in semi-outdoor conditions. As shown in Figure 4C.2 B-b1, the garden placed on the top of the building is the source of the significant damage of the building façade immediately underneath. In the interior of the building, degradation patterns possibly linked to salt precipitation can be recognised as a result of inadequate water drainage (Figure 4C.2 B-b2, 4C.2B-b3). Specifically, a light-colored crust formed by efflorescence can be observed on the surface. From Figure 4C.2 B-b4 we can see the advanced state of stone damage affecting, principally, the matrix. The intense disintegration of the matrix leaves behind clasts protruding from the surface.

Finally, in Figure 4C.2 C, decay patterns of the Cathedral of Funchal are presented before the last reparation in 2017. Despite the cleaning intervention aiming at removing salt crust from the façade, salt weathering effects are noticed in the form of granular disintegration, scaling, crumbling and detachment inducing great extent of mass loss. In an exhaustive research regarding pathologies displayed on the Cathedral, Silva et al. [2] identified other pathology typologies as well, such as fracturation, fissuration, exfoliation, blistering and crusting/darkening.

Degradation is related to air pollution, and also to marine sprays, mainly due to the location of the Cathedral close to the coastline (~230 m). Furthermore, historical photographs prove that jardinières used to be in front of the façade acted as water

reservoirs, generating first local permeability and then contributing to capillary rise in the façade (Figure 4C.2 C-c1).



FIGURE 4C.2.

(A) Outdoor conditions showing (a1) different damage or alteration types, such as (a2) biological colonisation and (a3) detachment. (B) Semi-outdoor conditions presenting (b1) the water supply that generates signs of salt precipitation: (b2, b3) salts forming efflorescence; (b4) matrix disintegration. (C) Outdoor conditions of the Cathedral of Funchal before the last reparation in 2017, evincing the advanced decay due to mass loss

4.2. Petrographical description and mineralogical composition

Both of the studied stone types can be classified as lapillistone or lithic tuff in accordance with Gillespie and Styles [20], considering the size and the nature of fragments. Apart from the percentage of vesicles pore type, both tuffs present the same petrographical and mineralogical features under polarised light microscope (Figure 4C.3). The HPF has vesicles pore type of approximately 25 %, meanwhile the PF has 5 %. In general terms, without taking into account vacuoles, the rock is composed of 20-30 % of fine matrix, and 70-80 % of lithic fragments. The matrix is possibly of volcanic glass origin, which has been transformed into a reddish isotropic mass with microlithic texture. The presence of finely disseminated hematite could be responsible for the dark colouring of the matrix. It contains acicular plagioclase (approx., 0.01 mm in length).

Although rock fragments have been strongly altered, based on their nature, we classified them as basalt. They consist of four components (Figure 4C.3 A-D): (1) the plagioclase crystals of approx. 0.05 mm in length, which were not possible to identify

more precisely due to their small size. They are involved in an (2) isotropic cryptocrystalline matrix, interpreted as altered glass. This glass, together with the small plagioclase crystals, confers the rock a microlithic texture. (3) The empty circular vesicles, which have a diameter of approx. 0.25 mm; and, (4) the olivine pseudomorphs, which were created by the alteration of original olivine crystals into dark oxides and probably into chlorite.

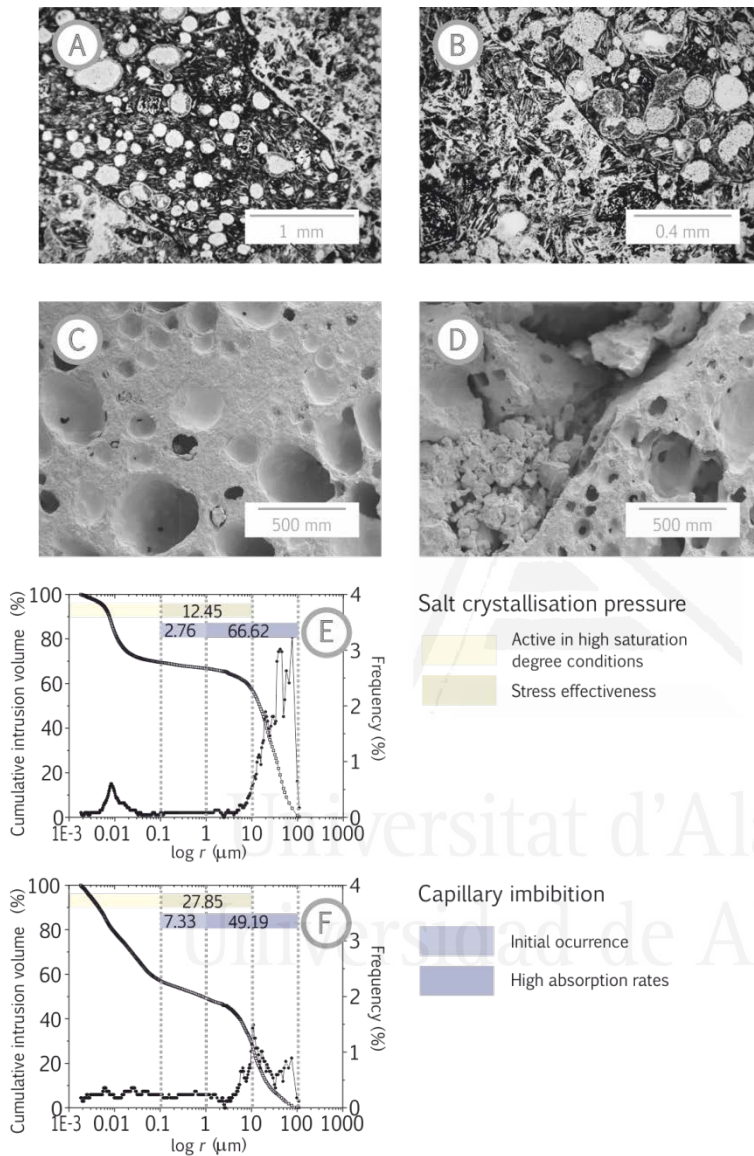


FIGURE 4C.3.

Textures and pore size distribution, PSD, of the studied lapilli tuff. Photomicrographs (uncrossed polars) of: (A) vesicular basalt fragment with pilotaxitic (former trachytic) and vesicular textures. Pseudomorphs of olivine possibly altered to chlorite are noticed; and, (B) vesicular-amygdaloidal basalt fragments with hyalophytic texture. In both photomicrographs, vitreous lithic fragments can be seen in the matrix, cemented by a colourless mineral (possibly analcime, calcite and/or zeolite). (C, D) SEM microphotographs of vesicle pore type in secondary electron mode. PSD curves of (E) HPF and (F) PF. Numbers inside the cut-offs represent the percentage of the pore size interval.

TABLE 4C.1.

Results of mineralogical analysis obtained by XRD analysis

Mineral content (%)	High porous facies	Porous facies
Original Plagioclase (mostly bytownite)	56	55
Altered Plagioclase (Albite)	5	5
Diopside	15	15
Augite	14	16
Hematite	9	9
Calcite	Minor	

Mineralogical composition results obtained by XRD are in agreement with the microscopic observations. In general terms, plagioclases, pyroxenes, oxides and a lower amount of carbonate minerals (traces) were identified. Minerals are present in similar proportions in both facies. Qualitative and semi-quantitative mineralogical results are reported in Table 4C.1.

4.3. Porous system and petrophysical properties

Figure 4C.3 E, F illustrates the pore size distribution, PSD, curves obtained by MIP, whilst Table 4C.2 shows the results obtained from the pore structure and the petrophysical characterisation for all cylindrical specimens.

TABLE 4C.2.

Poros system and petrophysical property values of lapilli tuff facies. Pore space characterization: mean pore size radius, r , solid, ρ_b , and bulk densities, ρ_R , total, ϕ_T , and effective porosities, ϕ_{vs} , absorption coefficient, Ab , capillary connected porosity, ϕ_{CC} , and effective porosity fraction involved in the capillary process, ϕ_f . Water transport properties: total capillary absorption coefficient, C_T , which contains information regarding absorption into fine and large pores, and permeability, k . Mechanical properties: uniaxial compressive strength, σ_C . Durability: dry weight loss due to salt crystallisation, DWL . n : number of samples characterised. BDC : number of the breakdown cycle due to salt crystallisation.

Parameter	High porous facies				Porous facies			
	mean	min.	max.	n	mean	min.	max.	n
r (μm)	0.025			1	0.016			1
ρ_b (kg/m^3)	1518	1449	1603	18	1891	1828	1962	18
ρ_R (kg/m^3)	2977	2967	2989	6	2964	2906	3016	10
ϕ_T (%)	49.02	46.00	51.34	6	36.21	33.79	38.34	6
ϕ_{vs} (%)	27.66	26.25	29.46	18	22.63	21.14	23.96	18
Ab (%)	19.23	18.02	20.73	18	12.48	11.20	13.68	18
ϕ_{CC} (%)	25.92	24.91	27.48	18	23.97	22.54	25.55	18
ϕ_f (%)	93.73	91.74	96.53	18	105.93	104.35	107.14	18
C_T ($g/(m^2 \cdot s^{0.5})$)	555.98	303.72	847.26	18	55.87	35.99	81.31	18
k (m/s)	$1.14 \cdot 10^{-5}$	$3.02 \cdot 10^{-6}$	$2.38 \cdot 10^{-5}$	18	$5.08 \cdot 10^{-8}$	$1.73 \cdot 10^{-8}$	$1.19 \cdot 10^{-7}$	18
σ_C (MPa)	14	12	16	6	24	22	26	6
DWL (%)	13.92	6.62	30.35	6	BDC (7)	BDC (6)	BDC (8)	6

The distribution curve patterns of the two lapillistone facies reveal their highly heterogeneous character, as well as their bimodal pore size distribution considering the interval fractions with the most intensive salt precipitation and capillary rise. Thus, HPF has the highest values for the 1-100 μm pore size interval (66 %) and a lower amount of capillaries in the range of 0.1 to 10 μm (12.45 %). PF also exhibits high content of capillaries active in the up-take frame of high absorption rates, but an even higher percentage of capillaries in the pore size interval range where the salt crystallisation process may be intensely active. In addition, HPF also shows the highest values of r , ϕ_{vs} and ϕ_{CC} . These results are consistent with the outcome of Ab , C (Figure 4C.4) and k measurements and the durability test (Figure 4C.5).

Figure 4C.4, on the one hand, reveals that the high absorption rates of the HPF are reached in a few minutes. The absorption rates for the PF are lower and the complete saturation state is reached later by a factor of 3.

Figure 4C.4 also shows that C curves present a moderated deviation from the linear $t^{1/2}$ law behaviour. This deviation is more evident when the proportion of large and fine pores is similar. According to the MIP results, this dual porosity is rather typical for the PF due to the significant presence of fine capillary pores ($< 10 \mu\text{m}$). On the contrary, capillary pores of HPF tend to be $> 10 \mu\text{m}$, meaning that almost all capillary pores of HPF can be classified as large pores. In Figure 4C.4, we can see the difference in the velocity with which small capillaries belonging to matrix and large capillaries present in basalt fragments are filled.

The deviation from the linear $t^{1/2}$ law behaviour of C can be attributed to the inhomogeneity of specimens (as the bimodal character of lapillistones is) and to the effects of gravity on capillary rise absorption that cannot be neglected [12]. We could not estimate C following the standard procedure; neither the linear regression nor the Euler approximation method could be applied. The first one is inadequate and the second one underestimates C values [21]. Therefore, we applied the SF model, which is suitable for the quantification and description of C in materials with bimodal pore size distribution [14,15,22]. As expected, the SF model confirmed that the total capillary absorption, CT , in lapilli tuff is the sum of two processes of water uptake: one into large pores (anomalous absorption; Cl ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$) = HPF: ~ 657.10 and PF: ~ 61.12) and one into fine pores (normal absorption; Cf ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$) = HPF: ~ 190.16 and PF: ~ 1.64). Figure 4C.4 also demonstrates how the capillary rise of water expels trapped air in the first five minutes of the experiment (white zones on the top of the specimens), and in 15 min the capillary rise equilibrium is almost reached. After 30 min, when saturation is finally complete, large pores cannot hold water through capillary forces, since the weight of the water column becomes dominant. At this point, the fluid movement by capillarity is negligible, being gravitational forces the most important mechanism for fluid transport [1,12]. This phenomenon explains why in some of the recorded curves a desorption process was detected after reaching the saturation state.

Figure 4C.5 compares the degradation of HPF with the dramatic breakdown of PF after a few cycles of salt immersion. This is rather a consequence of the porosity, pore radius and the percentage of the pore size interval where salt crystallisation is dominant, than of the mechanical properties of the rocks. Table 4C.2 shows that uniaxial compressive strength of PF is actually higher. Nevertheless, it suffered a severe decay and almost $> 95 \%$ of weight loss.

The results of this study harmonise with previous studies carried out on dual-porosity stones. Benavente et al. [23] noted that in rocks with large pores, these act as sinks to consume the high supersaturations caused by growth of large crystals. Therefore, they do not cause sufficient stress to damage these building rocks. In consequence, the vacuoles and the large capillaries of matrix in HPF do not contribute to salt weathering.

On the contrary, PF has much less vacuoles and the percentage of capillaries in the range of salt crystallisation stress effectiveness is twice as high as that of the HPF. The stress potential effectiveness is increased if we include in that percentage the entry pore throat fraction below $0.1 \mu\text{m}$.

Benavente [1] explained that a considerable degree of saturation is required to penetrate into this pore fraction and that this condition is attained during standard salt crystallization tests. PF contains 31.78% of pore throats between $0.01 \mu\text{m}$ and $0.1 \mu\text{m}$.

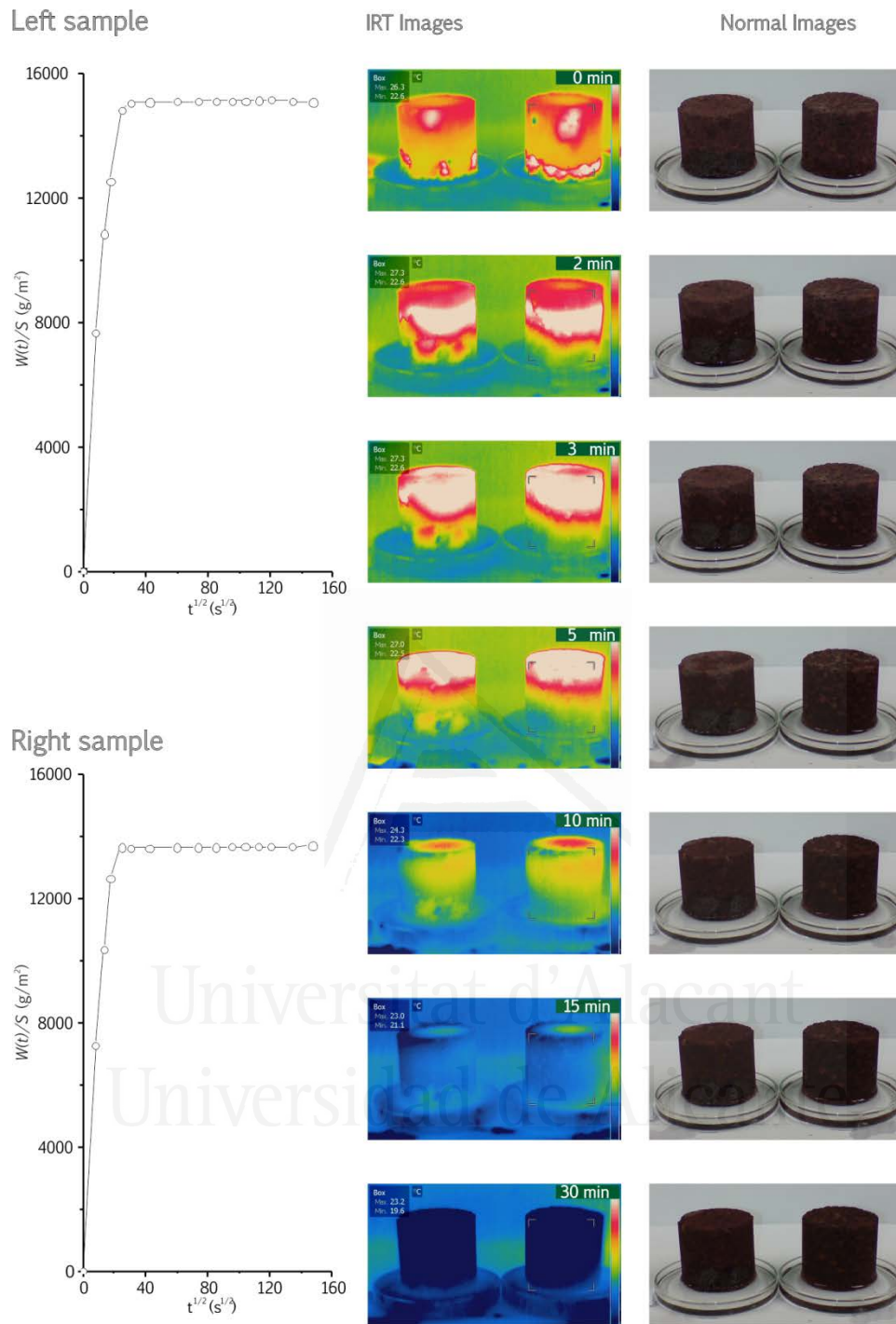


FIGURE 4.4.
 Spontaneous imbibition experiment under Infrared Thermography (IRT)

Adding this quantity to the percentage of pore fraction between 0.1 μm and 10 μm , reveals that 60 % of pores participated in the salt crystallisation process. These results may explain the strong decay of the PF.

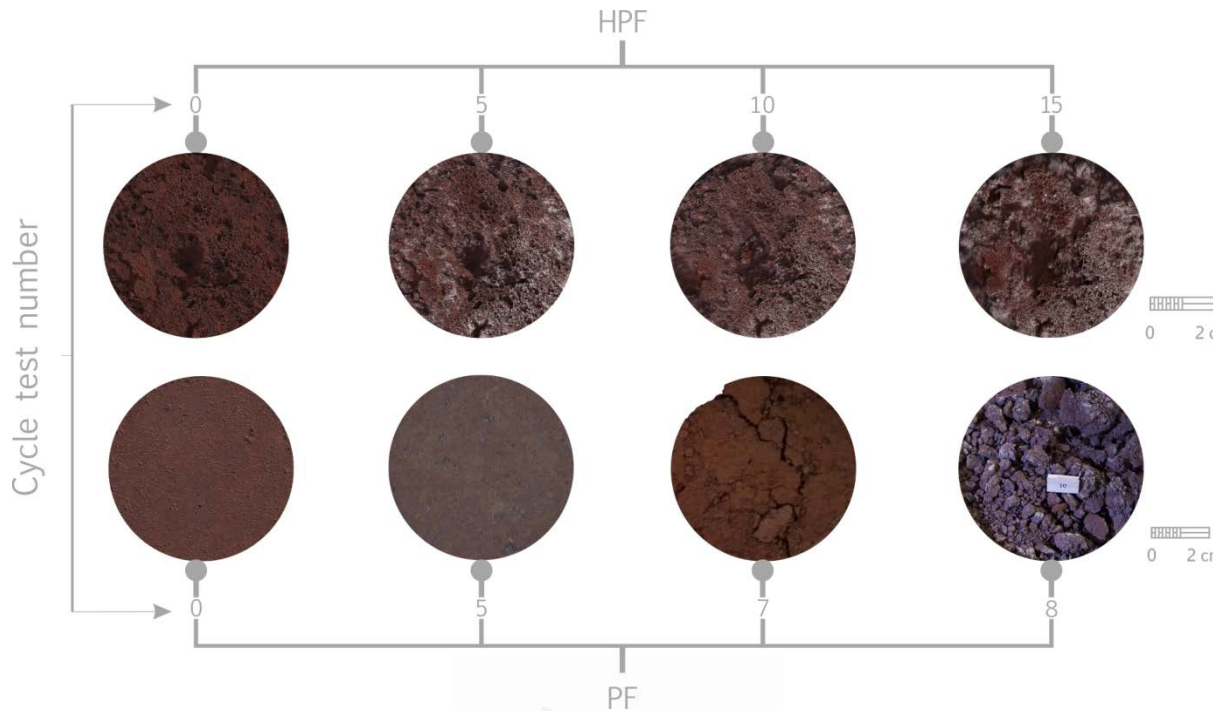


FIGURE 4C.5.

Disintegration and breakdown images of the stones before and after the salt crystallisation test. Granular disintegration related to matrix close to large pores is the principal weathering form observed in HPF, meanwhile PF shows fissures connected to clast edges, crumbling and granular disintegration

4.4. Interrelation among porous system, petrophysical properties and durability

Finally, in Figure 4C.6 A we present a PCA in order to establish the variable dependence. Results show that the dimensionality problem can be reduced to an R^2 space, as PC1 and PC2 explain 92.05 % of the total variance. The biplot graph makes it possible to evaluate the relationship among colinear variables and to attribute a petrophysical meaning to them by means of direct and/or inverse correlations. Thus, in general, from the biplot we can observe a direct relationship between water transport parameters and among the parameters that define the porous system. The bulk density is inversely correlated to pore space variables. Finally, an inverse correlation can be observed between the *DWL* and water transport parameters.

The positive correlation between the square root of the permeability (m/s) and capillary absorption coefficient ($g/(m^2 \cdot s^{0.5})$) can be explained by the Carmen-Kozeny and Laplace's equations, considering that the rock consists of parallel capillary tubes [24]. The multiple regression analysis revealed a linear relationship between these two variables (Figure 4C.6 B), which can be described as follow:

$$\sqrt{k} = 6 \cdot 10^{-6} \cdot C, R = 0.991 \quad (\text{Eq. 4C.1})$$

This is an important outcome, since permeability measurements are difficult to obtain. It requires more experimental procedures than the capillary imbibition test. Similar approximation has been found by other authors employing homogeneous and heterogeneous rocks (Benavente et al., [25] and Cueto et al., [26], respectively).

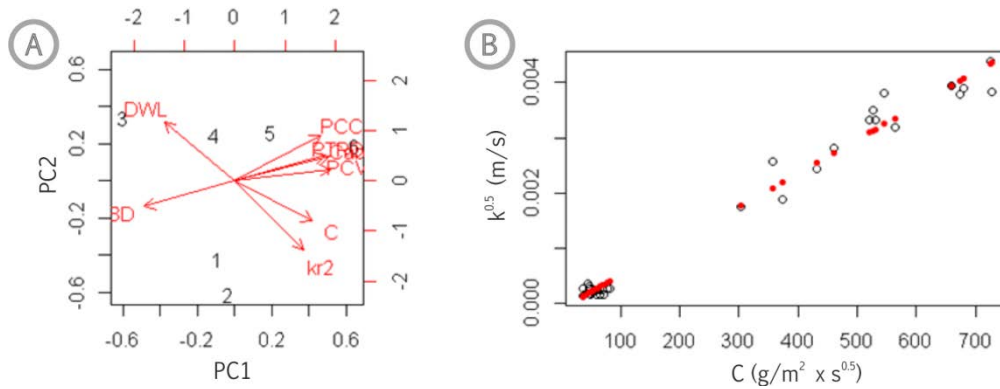


FIGURE 4C.6.

(A) Principal component analysis considering pore space and petrophysical variables obtained from the six samples employed to estimate rock durability through the salt crystallisation standard: bulk density, *BD*, capillary connected porosity, *PCC*, effective porosity, *PCVS*, total porosity, *PTRDHe*, absorption coefficient, *Ab*, capillary absorption coefficient, *C*, permeability, *k*, and dry weight loss due to salt crystallisation, *DWL*. (B) Relationship between $k^{0.5}$ and *C*. Fitting model is shown in red

This is the first time that this simple linear model gives a high correlation coefficient in highly heterogeneous and anisotropic rocks. It might be due to the mineralogical composition of lapilli tuff, which does not produce abnormal absorption of water by capillarity. Benavente et al. [27], Hall and Hoff [12], Cueto et al. [26] and Ioannou et al. [14] carried out research in water transport in sedimentary rocks and concluded that carbonate minerals are associated to partial wetting. Wettability can affect the estimation of capillary absorption coefficient, and, consequently, it also affects permeability modelling [22].

Finally, the PCA clearly demonstrates the negative influence of water transport on the durability of lapillistone under the effects of salt weathering. Salt crystallisation does not damage the stone in itself. It requires the presence of water, which combined with temperature and relative humidity, controls the complex deterioration process linked to salt precipitation [1].

5. CONCLUSIONS

This study has examined relationship among pore structure, physical properties and durability of lapilli tuff in Madeira Island. The following conclusions and recommendations can be drawn:

- (1) The most significant parameters affecting durability of lapillistones are the porosity, mean pore radius and the distribution of the rock components. Lapilli tuff with high effective porosity, intermediate mean pore radius and high content of interconnected vacuoles in the fine matrix are the most resistant to salt crystallisation pressures. This is the case of the highly porous facies of lapilli tuff collected from Caniçal. On the contrary, lapilli tuff with high effective porosity, but with smaller mean pore radius and a reduced quantity of macropores are strongly susceptible to breakdown due to salt crystallisation. These findings diminish the importance of mechanical properties in the accelerated decay of this kind of ornamental stones.

- (2) The intensified decay of lapilli tuff in both outdoor and semi-outdoor conditions is mostly a consequence of inadequate use. Serious deterioration problems were observed during urban fieldwork related to the presence of gardens placed above and/or behind structures tiled with this kind of materials. Other bad practices are related to the utilisation of these stones in buildings close to the coastline and to the possible employment of incompatible cements for joining slabs. For new constructions and replacement stone selection at sites close to the coastline, the highly porous type lapilli tuff is recommended. Objects or small constructions capable of acting as a water reservoir should not be placed in contact with the stone. In addition, the possible soluble salt content of cements should be studied and their use avoided in future constructions and restoration works.
- (3) We found a powerful simple linear regression of capillary absorption coefficient related to the square root of permeability. This is the first time that this kind of model gives a high correlation coefficient ($R = 0.991$) in highly heterogeneous and anisotropic rocks.

REFERENCES

- [1] Benavente D. Why pore size is important in the deterioration of porous stones used in the built heritage. *Macla* 2011;15:41–2.
- [2] Silva J, Rocha A, Gomes J, Gomes C. Methodologies adopted in the survey of the distinct pathologies displayed by the multitype volcanic natural stone applied on the Cathedral of Funchal, Madeira island. *Geophys Res Abstr* 2007;9:06901.
- [3] Agência-Lusa. Torre sineira da Sé do Funchal volta a ser alvo de obras de manutenção. *Dnoticias Pt* 2017. <http://www.dnoticias.pt/madeira/torre-sineira-da-se-do-funchal-volta-a-ser-alvo-de-obras-de-manutencao-BY753542> (accessed January 9, 2018).
- [4] GF. Falta de cantaria pode dificultar obras na Sé Catedral. *Dnoticias Pt* 2008. <http://www.dnoticias.pt/hemeroteca/170249-falta-de-cantaria-pode-dificultar-obras-na-se-catedral-PMDN170249> (accessed January 9, 2018).
- [5] Ramalho RS, da Silveira A, Fonseca PE, Madeira J, Cosca M, Cachão M, et al. The emergence of volcanic oceanic islands on a slow-moving plate: The example of Madeira Island, NE Atlantic. *Geochemistry, Geophys Geosystems* 2015;16:522–37.
- [6] Brum da Silveira A, Madeira J, Ramalho R, Fonseca PE, Prada S. Carta geológica (folhas A e B) e notícia explicativa da carta geológica da Madeira à escala 1:50000 2010.
- [7] Ryan WBF, Carbotte SM, Coplan JO, O'Hara S, Melkonian A, Arko R, et al. Global Multi-Resolution Topography (GMRT) synthesis data set. *Geochemistry, Geophys Geosystems* 2009;10:Q03014.
- [8] NP-EN-12370. Natural stone test methods. Determination of resistance to salt crystallization. *Eur Comm Stand* 2001:10 p.
- [9] Coelho AA. TOPAS-Academic 2007.
- [10] NP-EN-1936. Natural stone test method. Determination of real density and apparent density, and of total and open porosity. *Eur Comm Stand* 2008:13 p.
- [11] NP-EN-13755. Natural stone test methods. Determination of water absorption at atmospheric pressure. *Eur Comm Standardization* 2008:10 p.
- [12] Hall C, Hoff WD. Water transport in brick, stone and concrete. 2nd Edi. London: Taylor & Francis; 2012.

- [13] NP-EN-1925. Natural stone test methods. Determination of water absorption coefficient by capillarity. Eur Comm Stand 2000:13 p.
- [14] Ioannou I, Andreou A, Tsikouras B, Hatzipanagiotou K. Application of the Sharp Front Model to capillary absorption in a vuggy limestone. Eng Geol 2009;105:20–3.
- [15] Ioannou I, Hall C, Hamilton A. Application of the Sharp Front model to capillary absorption in concrete materials with bimodal pore size distribution. CONMOD'08 - Int. RILEM Symp. Concr. Model., Delft: 2008, p. 521–5.
- [16] ASTM-D5856-95. Standard test method for measurement of hydraulic conductivity of porous material using a rigid-wall, compaction-mold permeameter. West Conshohocken, PA, 1995: 2002.
- [17] Galvañ S, Plá C, Cueto N, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, Benavente D. A comparison of experimental methods for measuring water permeability of porous building rocks. Mater Construcción 2014;64:e028.
- [18] NP-EN-1926. Natural stone test methods. Determination of compressive strength. Eur Comm Stand 2008:21 p.
- [19] Vieira de Sousa JF, Cueto Mendoza N, Pereira PNA, Perneta JPS. Mechanical and physical properties of volcanic rocks from Madeira Island, Portugal. 16CNG - 16º Congr. Nac. Geotec., Açores: 2018.
- [20] Gillespie MR, Styles MT. BGS rock classification scheme. Volume 1. Classification of igneous rocks, British Geological Survey Research Report. 2nd Edi. Nottingham: British Geological Survey; 1999.
- [21] Cueto N, Hall C, Benavente D, Arrieta MP, García-del-Cura MA. Anomalous spontaneous imbibition in carbonate rocks. Causes and effects in durability and permeability prediction. Manuscr Prep n.d.
- [22] Hall C, Hamilton A. Discussion of “Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure” by D. Benavente et al., Engineering Geology (2015) [doi: 10.1016/j.enggeo.2015.06.003]. Eng Geol 2016;204:121–2.
- [23] Benavente D, Martínez-Martínez J, Cueto N, García-del-Cura MA. Salt weathering in dual-porosity building dolostones. Eng Geol 2007;94:215–26.
- [24] Zimmerman RW, Bodvarsson GS. A simple approximate solution for horizontal infiltration in a Brooks-Corey medium. Transp Porous Media 1991;6:195–205.
- [25] Benavente D, Pla C, Cueto N, Galvañ S, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, et al. Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure. Eng Geol 2015;195:301–11.
- [26] Cueto N, Benavente D, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA. Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects on water transport in fractured dolostones. Eng Geol 2009;107:1–15.
- [27] Benavente D, Pla C, Cueto N, Galvañ S, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, et al. Response to ENGEO7253 Discussion of: “Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure” by D. Benavente et al., Engineering Geology (2015) [doi: 10.1016/j.enggeo.2015.06.003]. Eng Geol 2016;204:123–5.



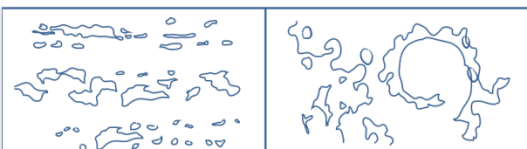
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante





PARTE IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN GLOBALES





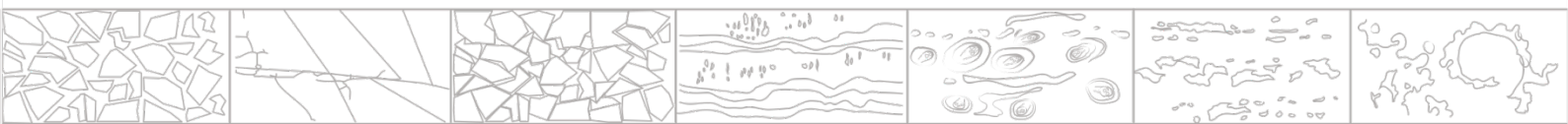
RESULTADOS Y DISCUSIÓN
GLOBALES





“Descubrimos que mil resultados no eran necesariamente tan útiles
como diez buenos resultados.”

-Sergey Brin



Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN GLOBALES

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo general de este estudio consistió en desarrollar modelos de flujo monofásico en rocas carbonáticas de agua dulce y marinas, con el propósito de describir procesos de transporte de fluidos, tanto en medios no saturados (capilaridad) como saturados (permeabilidad), a partir de un enfoque teórico y experimental. Para ello, primero se cuantificaron en profundidad los factores intrínsecos de las rocas y posteriormente se determinó su control sinérgico sobre el comportamiento del flujo de fluidos.

Con base en la conceptualización del sistema poroso, como también en la selección y parametrización de las variables petrológicas y petrofísicas más significativas, se han introducido nuevas ecuaciones de regresión lineal múltiple y soluciones semi-analíticas para estimar la permeabilidad.

La atención se centra en modelos de predicción de la permeabilidad a partir de la imbibición capilar, la estructura del poro y la mojabilidad, asumiendo que el frente capilar en el ensayo de imbibición espontánea alcanza un estado de saturación completa como el presentado en la permeabilidad absoluta.

A fin de verificar los modelos de permeabilidad e identificar los principales factores de control en rocas carbonáticas marinas (dolomías brechoides) y de agua dulce (travertinos), también se estudiaron algunas rocas sedimentarias adicionales (biocalcarenita, biocalcirrudita, oosparita y arenisca) y dos rocas volcánicas (tobas de lapilli).

En conjunto, estas rocas además de presentar una petrogénesis y composición mineralógica diferenciada, también exhiben una amplia gama de características petrográficas que proporcionan distintos grados de conectividad, porosidades, distribuciones de tamaño de poro, coeficientes de absorción de agua por capilaridad y de permeabilidades al agua.

2. ESTRUCTURA DEL SISTEMA POROSO

2.1. Rocas carbonáticas marinas

Los resultados de la investigación relacionada con las dolomías brechoides revelaron dos familias principales de poros, las cuales fueron claramente definidas mediante MIP. El mayor espacio poroso conectado, ocupado por el mercurio, corresponde a sistemas de fisuras abiertas. El radio medio de poros, r , osciló entre 1 μm y 200 μm . Análogamente, casi todos los poros pequeños interconectados, con un tamaño de poro entre 0.01 μm y 1 μm , se identificaron como pertenecientes a la porosidad de tipo intercrystalina, que representan la matriz/cemento. Los valores más altos de r corresponden al ATC (98.14 μm), ME (74.14 μm) y ATO (52.44 μm), mientras que los valores más bajos corresponden al BS (0.20 μm). Estos valores explican la relación entre los poros de la matriz y las fisuras, ya que el ATC, ME y ATO están dominados por fisuras, mientras que el espacio poroso del BS está conformado por la porosidad de la matriz. La porosidad media conectada del BS, obtenida por medio de MIP, ϕ_{Hg} , fue relativamente mayor que la de las otras dolomías brechoides (5.53 %).

La cuantificación de r se completó determinando la apertura de las fisuras, F_w , a partir del análisis digital de imágenes, ADI, adquiridas bajo SEM-bse sobre superficies pulidas. El valor mínimo de F_w encontrado fue de 1.36 μm , mientras que el valor máximo fue de 415 μm . Este último está fuera del rango de medidas del MIP, por lo que estos resultados permiten concluir que ambas técnicas se complementan entre sí. La combinación del MIP y del ADI ofreció una interpretación genuina de las curvas de distribución de tamaño de poros bimodales. Otros autores también llegaron a esta misma conclusión [1,2].

Las fisuras juegan un papel fundamental en las propiedades de transporte, ya que pueden incrementar el volumen de los poros, al aumentar la porosidad y al conectar la porosidad aislada de la matriz [3,4]. Por lo tanto, la descripción de la geometría de las fisuras (tipología, apertura, densidad y distribución) es esencial para evaluar los procesos cinemáticos capilares, la permeabilidad y su comportamiento anisotrópico. En general, en las dolomías brechoides estudiadas se reconocieron tres tipos de fisuras muy bien diferenciadas entre sí, denominadas porosidad de tipo fractura según Choquette y Pray [5]:

Las fisuras delgadas (tipo I) se refieren a las fisuras lineales abiertas con aperturas estrechas, selladas parcial o totalmente por óxidos de hierro o manganeso, según la variedad petrológica evaluada. Las fisuras rellenas de cristales o vénulas (tipo II) poseen aperturas más amplias que las anteriores y, generalmente, se encuentran cementadas por cristales de calcita y/o dolomita. Las fisuras cementadas por minerales secundarios (incluidos los tipos I y II) pueden volver a abrirse como resultado de procesos tectónicos intensivos, que dan lugar a nuevas fisuras delgadas y abiertas. Las fisuras de apertura amplia con cristales en sus paredes (tipo III) surgen como producto de la disolución de las fisuras descritas anteriormente (véase Lucía [6] y Playà et al. [7]). Éstas tienen aperturas variables, poseen forma irregular y, por lo general, sus paredes presentan una elevada rugosidad. Adicionalmente, comienzan muy abiertas y progresivamente disminuyen su grosor hasta producirse su cierre. Finalmente, es posible distinguir masas de material esparítico que, a pesar de no tratarse de un tipo de fisura, resulta conveniente señalarlas debido a que se originan como producto de la confluencia de las fisuras en un mismo punto. Éstas ocasionalmente se ven afectadas por fuertes procesos de disolución, favoreciendo la generación de cavidades.

A partir de las imágenes de SEM-bse se concluye que las fisuras de tipo I y tipo II, las cuales registraron los valores más bajos de F_W , forman la red de fisuras en las facies ATO y ATC (Valores mínimos: 1.36 μm y 16.22 μm ; respectivamente). En cuanto al ME se refiere, se observaron todos los tipos de fisuras, siendo las de tipo III las más frecuentes. En esta variedad petrológica se recogieron los valores más altos de F_W (Valor máximo: 415 μm). En el BS se observaron fisuras de tipo II y III. Los valores de la F_W fueron ligeramente superiores a los de las facies AT. En términos generales, todas las variedades elegidas para esta investigación mostraron valores de densidad de fisura, F_{DV} , inferiores a 3 mm^2/mm^3 . Todas las dolomías presentaron valores medios elevados de este parámetro, excepto la variedad petrológica BS, en la que la presencia de sistemas de fisuras fue casi despreciable (Valor mínimo: 0.14 μm).

La tipología de las fisuras influye mucho en la capacidad de transmisión de fluidos en las rocas y está relacionada con la apertura y la densidad de fisura. Estos dos parámetros son críticos, ya que controlan la porosidad asociada a los sistemas de fisuras y las propiedades de transporte [3]. De ahí que, en términos de flujo de fluidos, es factible afirmar que todas las fisuras observadas en las dolomías estudiadas contribuyeron al movimiento del agua en el interior de la roca, tanto en condiciones no saturadas como saturadas. Sin embargo, las fisuras de tipo III alcanzaron radios efectivos de más de 1000 μm de manera habitual y, en este caso, el peso de la columna de agua ejerce más influencia que las fuerzas capilares en el proceso de imbibición espontánea. En consecuencia, la velocidad de la tasa de absorción del agua disminuye, como se explicará en la Sección 2.1.1.

2.2. Rocas carbonáticas de agua dulce (y materiales de referencia)

La clasificación petrofísica de la porosidad de rocas carbonáticas de Lucia [8] se aplica a las rocas sedimentarias estudiadas. Esta clasificación, que es una modificación de la propuesta por Choquette y Pray [5], surge con el objeto de incluir la conectividad de los poros. En tal sentido, las biocalcarenitas, calizas y areniscas presentan porosidad de tipo interpartícula (intergranular e intercrystalina), mientras que los travertinos y la toba homogénea poseen tanto porosidad interpartícula como porosidad de tipo «vug». En concreto, en los travertinos se reconoció porosidad de tipo «vug» conectados y «vug» aislados, mientras que en las tobas se identificaron poros más grandes y porosidad de tipo «vug» conectados.

La mayoría de las rocas estudiadas tienen tamaños de poros dentro del intervalo de medición de MIP (0.003 a 200 μm). Sin embargo, las biocalcarruditas y la toba presentan una fracción de volumen de poros grandes ($r > 200 \mu\text{m}$), que no pueden ser medidos mediante esta técnica. Esto significa que se asume el radio de poro umbral, r_T , ya que no está dentro del rango de medición.

No obstante, estas rocas también presentan problemas en la definición del radio umbral y la fracción de volumen de poros más grandes que el radio umbral. Los resultados de MIP de los poros tipo «throat» o cuello de botella proporcionaron evidencia de que el radio crítico, r_C , presenta valores mayores que r_T .

3. EFECTO DE LOS PARÁMETROS PETROLÓGICOS SOBRE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE FLUIDOS: DETERMINACIÓN DE LOS FACTORES DE CONTROL

3.1. Rocas carbonáticas marinas

3.1.1. Capilaridad

Los resultados del coeficiente de absorción capilar, C , y de la permeabilidad, k , revelaron que en rocas con porosidad de tipo dual, tanto C como k dependen, además de la estructura del poro –como ocurre en las rocas relativamente isótropas y homogéneas–, también de la combinación de sus parámetros petrológicos (geometría de los poros, mineralogía y fábrica de la roca).

El estudio de la relación lineal simple del mecanismo de absorción capilar puso de relieve que C posee una baja correlación con la porosidad efectiva o abierta, ϕ_{vs} , ($R = 0.025$) y una correlación moderada con la densidad de fisura volumétrica, F_{DV} , ($R = 0.40$).

Aunque está ampliamente aceptado que ϕ_{vs} tiene una fuerte influencia en el aumento de la tasa de absorción capilar, su baja correlación con C puede explicarse debido a que ambos parámetros están influenciados por diferentes rangos de tamaño de poros. ϕ_{vs} incluye la porosidad efectiva total, que comprende la totalidad de la red de poros conectados, mientras que el ascenso capilar se desarrolla en el rango de poros comprendidos entre 0.1 y 1000 μm [9,10].

En rocas con distribución de tamaño de poros bimodal, atribuible a la presencia de la red interconectada de fisuras y de poros de la matriz, el papel de los parámetros que describen la geometría de las fisuras en el ascenso capilar ha sido escasamente abordado en la literatura. Este tópico ha sido estudiado por otros autores en materiales con distribución de tamaño de poros bimodal, cuya geometría de poros consiste en tubos capilares de distinto diámetro (i.e. hormigón curado y calizas con porosidad de tipo «vug» [11,12]). Sus resultados demostraron una absorción capilar anormal, razón por la cual modelaron las propiedades de transporte aplicando el análisis «*Sharp Front*», el cual permite considerar la absorción capilar total como la suma de dos procesos individuales: un proceso de absorción capilar en los poros pequeños y otro proceso de absorción capilar en los poros más grandes. En el presente trabajo, se evaluó experimentalmente la influencia de la tipología de las fisuras y de F_{DV} sobre C , con miras a comprender mejor el comportamiento conexo entre estos parámetros, como se expone a continuación:

Las facies del ATO y del ATC fueron definidas, principalmente, por fisuras lineales abiertas (tipo I) con paredes lisas y aperturas estrechas. Los poros de la matriz y las fisuras se hallan bien conectados, posibilitando que el movimiento del flujo de fluidos avance y llene casi por completo el sistema poroso. El argumento que sustenta esta aseveración yace en el hecho de que la mayoría de las muestras de esta variedad petrológica presentaron una fracción de volumen de poro imbibible, r_f , de más del 90 %. La eficacia de la red de poros en el proceso de absorción es el resultado de la interconexión de los poros de la matriz con las fisuras, las cuales actuaron como canales.

Sin embargo, en muestras del ME, definidas principalmente por fisuras de apertura amplia (tipo III), con paredes rugosas debido a la presencia de cristales, se registraron rf y C menores (Valores mínimos: 17 % y 0.83 g/(m²·s^{0.5}); respectivamente). Se ha confirmado experimentalmente que el límite superior con respecto al tamaño de poros para el desarrollo del movimiento capilar está condicionado por la masa de la columna de agua. Aplicando la ecuación de Jurin para un líquido que moja, se obtuvo el resultado de ~1.5 mm para una altura capilar en un radio de poro igual a 1000 μm, lo que indica que, en este caso, el movimiento del fluido por capilaridad es despreciable y el mecanismo más importante es el gravitacional [13,14].

En el BS, por su parte, algunas muestras también aportaron valores bajos de rf y C (Valores mínimos: 48 % y 3.50 g/(m²·s^{0.5}), respectivamente). En este caso, este comportamiento ha sido interpretado con base en la estrechez del tamaño de los poros de la matriz. Por lo general, las rocas con poros estrechos reflejan valores bajos de C [15–17].

Los resultados también expresaron que la tasa de absorción de agua por capilaridad depende en gran medida del número de fisuras presentes en la superficie de la muestra que se halla en contacto directo con la entrada de agua. Esto fue particularmente importante para las facies del AT, que presentaban una alta densidad de fisuras reabiertas, tanto de tipo I como de tipo II. Éstas son fisuras lisas con flujo capilar activo. Por tanto, la densidad de fisura por unidad de superficie, F_{DS} , fue cuantificada para establecer claramente su relación próxima con C .

En términos generales, las dolomías ATO y ATC registraron los valores medios más altos de C , al compararlos con el BS y el ME y, al mismo tiempo, se demostró que cuanto mayor es la densidad de fisura, mayor es C . De manera más concreta, esto puede ilustrarse notoriamente al comparar las muestras ATC-I X y ATC-I Z que, aun cuando ambas presentaron valores muy similares de porosidad capilar conectada, ϕ_c (%) (También denotada como ϕ_{cc} : ~1.56), estas muestras exhibieron valores bastante disímiles de C (g/(m²·s^{0.5})) (4.43 y 9.20, respectivamente), debido, principalmente, al efecto de F_{DS} (mm/mm²) que potencia al mecanismo de absorción (0.05 y 0.35, respectivamente). Contrariamente, los valores de C de las muestras ATC-I X y ATC-I Y son similares (4.43 y 4.75, respectivamente), como también lo son los valores de F_{DS} (0.05 y 0.09, respectivamente) y de ϕ_c (1.56 y 1.65, respectivamente). Este hecho también evidencia el comportamiento del movimiento de fluidos en medios no saturados en dolomías con porosidad de tipo dual.

El análisis comparativo anterior también da a conocer que una alta variación de F_{DS} en las tres direcciones ortogonales de medición, equivale a una distribución espacial de alta dispersión de C y, por lo tanto, a una alta anisotropía. En consecuencia, es plausible afirmar que los procesos de flujo de fluidos tienen una distribución espacial que depende estrechamente de los sistemas de fisuras [18,19].

En contraste con las facies AT, las facies ME y BS presentaron un sistema poroso más complejo, asociado no sólo a la naturaleza de las fisuras, sino también a la porosidad de los clastos y de la matriz/cemento.

Los resultados del ME, teniendo en cuenta su medición en las tres direcciones ortogonales, evidencian claramente que los valores de C (g/(m²·s^{0.5})) son muy dispares. Varían entre 0.82 hasta 6.52, lo que se traduce en un alto grado de anisotropía. Dicha anisotropía puede explicarse como consecuencia de la

distribución espacial de los clastos y del contenido de matriz/cemento, cuya influencia está directamente correlacionada con la porosidad conectada, ϕ_{Hg} , así como con el tamaño del clasto. Se identificó una diferencia notable entre los clastos y el cemento. El contenido de clastos está relacionado con una baja porosidad conectada (1.84 %) y, por ende, con un C bajo. Por el contrario, el cemento presentó una alta porosidad conectada (5.42 %) y, por consiguiente, un C mayor. Como resultado, la relación entre el clasto y el contenido de cemento controló el proceso de absorción.

Estos resultados permiten afirmar que la imbibición capilar en rocas con porosidad de tipo dual también se encuentra fuertemente influenciada por las características texturales y la fábrica de la roca. Las brechas clasto-soportadas de tipo «*crackle*» presentaron un C bajo de manera frecuente. Están formadas por clastos grandes, lo que implica tanto un bajo contenido de cemento como una baja densidad de fisura entre los clastos. Las brechas matriz-soportadas, especialmente de tipo caótica, tienen un C mayor, debido a la presencia de clastos pequeños, asociados tanto a un mayor contenido de cemento como a una mayor densidad de fisura entre los clastos. La capilaridad en este último tipo de brechas está fuertemente influenciada por la composición química de la matriz/cemento que se encuentre en mayor proporción.

En muestras puntuales de ME, los resultados difirieron del análisis anterior, motivado principalmente por el alto contenido de cemento de dolomita y el bajo contenido de clastos y, además, C registró la cifra más baja (1.54 g/(m²·s^{0.5})). Estos resultados pueden explicarse por el hecho de que las fisuras sufrieron procesos de disolución en estos casos, creando, por consiguiente, una mayor porosidad definida por dichas fisuras. Como se ha mencionado anteriormente, cuando los poros son grandes, las fuerzas capilares tienen menos capacidad para succionar el volumen de agua y, en consecuencia, el flujo de fluidos por capilaridad puede considerarse casi despreciable, lo que da paso a que el movimiento del agua esté controlado por las fuerzas gravitacionales. Por lo tanto, las fisuras de apertura amplia (tipo III) inducen una cinética de imbibición capilar baja.

Análogamente al ME, el comportamiento anisotrópico del BS se ha relacionado con la fábrica de la roca y con la porosidad conectada, y, a diferencia del ME, se halló una relación independiente entre el contenido de la matriz y C . La matriz del BS posee un radio medio de poro más pequeño (0.27 μ m - 0.35 μ m) y una mayor porosidad conectada (6.39 % - 6.61 %) que el cemento del ME (0.84 μ m y 5.42 %, respectivamente), lo que favorece el ascenso capilar. Es posible explicar este hecho dado que C , además de estar influenciado por la relación clasto/matriz, también está condicionado por la relación de las tipologías de clastos, distribuidos por unidad de superficie, y sus diferentes radios medios de poro (21.95 μ m - 117.58 μ m) y porosidades conectadas (3.26 % - 4.99 %).

Adicionalmente, utilizando el microanálisis de rayos X por energía dispersiva, también se encontró que las fisuras interclastos se hallan cementadas por calcita y dolomita. Los resultados obtenidos de la cuantificación petrográfica pusieron de manifiesto la existencia de una relación directa entre el cemento dolomítico, DC (%), y C (g/(m²·s^{0.5})), y una relación inversa entre el cemento calcítico, CC (%), y C . Por un lado, los resultados de un conjunto de muestras del ME revelaron claramente que cuanto mayor es DC (76.66, 44.16, 29.87 %), mayor es C (4.46, 2.67, 0.82 g/(m²·s^{0.5})), respectivamente. Por otro lado, en otro conjunto de muestras del ME destaca la relación inversa entre CC (42.65, 15.37 %) y C (4.07, 6.52 g/(m²·s^{0.5})),

respectivamente. Por todo ello, es admisible afirmar que un alto contenido de *CC* induce a una reducción del coeficiente de absorción capilar.

Del estudio bajo SEM-bse se desprende que los poros de la matriz y las fisuras de los cementos de calcita y dolomita son muy similares. Por lo tanto, las diferencias entre las porosidades no son la causa de las tasas de ascenso capilar anormalmente bajas. Esta afirmación permite concluir que este comportamiento puede deberse a la mojabilidad parcial de la calcita. Las fases minerales de carbonato, en especial la calcita, tienen un grado de resistencia natural a la absorción capilar del agua, debido a la presencia de capas superficiales de contaminantes orgánicos, los cuales inducen a ángulos de contacto mayores que los esperados y, en consecuencia, a una absorción de agua anormalmente baja (Ver Hall y Hoff [13] y referencias citadas allí).

3.1.2. Permeabilidad

En rocas carbonáticas naturalmente fracturadas, en las que la heterogeneidad estructural y los cambios texturales son comunes, resulta desaconsejable la práctica de utilizar relaciones estadísticas basadas únicamente entre permeabilidad-porosidad para caracterizar las unidades de flujo. Existen otros parámetros que influyen en el movimiento del fluido, como la porosidad secundaria (fisuras y «*vugs*»), la porosidad de la matriz, el índice de densidad de fisura, las dimensiones de las fisuras (forma, apertura y extensión), la tortuosidad, la porosidad, la superficie específica, etc. [3].

Lo anterior explica la correlación baja a moderada encontrada entre k con ϕ_{vs} y con F_{DV} ($R = -0.15$ y 0.68 , respectivamente), al efectuar el análisis de regresión lineal simple. La alta dispersión observada entre k y ϕ_{vs} es típica de las rocas carbonáticas fisuradas, debido a la presencia de fisuras abiertas, fisuras con apertura amplia asociada a procesos de disolución, etc., [20]. De acuerdo con estos resultados, es factible concluir que ϕ_{vs} refleja de manera débil su influencia sobre k [21]. Por su parte, la correlación moderada detectada entre $\log k$ y F_{DV} se debe a que las fisuras naturales de las dolomías brechoides presentan aperturas significativamente disímiles, grandes variaciones en su rugosidad y cementación parcial, según su tipología [21]. Estas características dan lugar a variaciones locales de la permeabilidad.

Adicionalmente, los resultados obtenidos de las muestras de AT confirmaron un efecto de la microestructura de la matriz sobre la permeabilidad, que se vincula al F_{DV} . En este sentido, para empezar, las rocas con alta porosidad efectiva asociada a la matriz (porosidad intercrystalina), alto F_{DV} y bajo r , registraron valores altos de k (e.g. en promedio en algunos conjuntos de muestras extraídas de un mismo bloque: 0.25 mD). Para continuar, la disminución de la porosidad de la matriz y de F_{DV} , y el aumento de r , dieron como resultado valores de k más bajos (en promedio en otro conjunto de muestras: 0.14 mD). Estos resultados corroboran el carácter de las dolomías con porosidad de tipo dual y aportan pruebas concluyentes relacionadas con la influencia de la densidad de fisura sobre la permeabilidad.

Por otra parte, la permeabilidad refleja un fuerte comportamiento anisotrópico. Los resultados del índice anisotrópico de la permeabilidad, I_A (adimensional), demostraron que las variedades más anisótropas fueron el ME, ATO y ATC, ya que sus valores oscilaron entre 4.21 y 0.14, mientras que el I_A para el BS estuvo alrededor de 1, lo que denota un comportamiento isotrópico de la permeabilidad. Esto significa que F_{DV} no contribuye a la permeabilidad del BS, dado que las fisuras

no están bien interconectadas entre sí y, por ende, los resultados de la permeabilidad representan la permeabilidad –valga la redundancia– de la matriz. Parece que cuando F_{DV} se encuentra por debajo de $1 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ y la porosidad es predominantemente intercrystalina, F_{DV} se puede despreciar. La permeabilidad puede considerarse homogénea en todas las direcciones, lo que sugiere que este valor de F_{DV} es una densidad de fisura crítica.

En rocas fisuradas anisótropas, k también está fuertemente influenciada por la longitud y la orientación de las fisuras. Esto ha sido confirmado gracias a la posibilidad de predecir la permeabilidad direccional en función del factor geométrico anisotrópico, A_f . Si se comparan los datos de A_f y los datos experimentales sobre la permeabilidad direccional, coinciden satisfactoriamente.

3.2. Rocas carbonáticas de agua dulce (y materiales de referencia)

3.2.1. Capilaridad

Cuando se realiza un análisis de ajuste lineal simple entre C y k de rocas carbonáticas de agua dulce y las otras rocas sedimentarias estudiadas, se evidencia una buena relación entre ambos coeficientes para la mayoría de las rocas tratadas. Sin embargo, una muestra de travertino (T14) y la toba homogénea (T15) no se ajustan bien a esta relación, debido a su estructura de poros. Concretamente, la toba presenta poros grandes bien conectados ($r > 1 \text{ mm}$), mientras que el travertino referido presenta una porosidad de tipo «vug» en la dirección paralela del flujo de agua. Ambos tipos de poros contribuyen a aumentar el transporte de agua en medios saturados (permeabilidad), pero no en el flujo de medios no saturados (capilaridad), dado que las fuerzas capilares producidas en la interfaz aire-agua-superficie del poro no son suficientes para superar a la fuerza gravitacional.

Como se ha comentado en apartados anteriores, este comportamiento se apoya en la Ley de Jurin para un líquido que moja, en el que la altura capilar para un radio de poro de 1 mm es de 1.5 mm ; lo que indica que el movimiento del líquido por capilaridad es insignificante y que el mecanismo más importante viene a ser el gravitacional. La imbibición capilar ocurre en tamaños de poros que miden hasta $0.1 \text{ }\mu\text{m}$, aunque el rango de tamaño de los poros entre $1 \text{ }\mu\text{m}$ y 1 mm promueve altas tasas de absorción de agua [22]. Los poros grandes proporcionan altas tasas de absorción de agua para las rocas con $\phi > 10 \%$ (conectividad de poros bien establecida). En ocasiones este hecho entra en conflicto con el pensamiento convencional reflejado en la literatura, en el que la implicación de los poros grandes en la capilaridad se considera despreciable.

3.2.2. Permeabilidad

En general, las rocas porosas con poros más grandes y altos valores de porosidad presentan las cifras más elevadas de los coeficientes de transporte de fluidos. La relación clásica permeabilidad-porosidad para este tipo de rocas reveló que su permeabilidad sólo está relacionada con su porosidad cuando tienen tipos y tamaños de poros similares. Por ejemplo, las biocalcarenitas con bioclastos grandes y la arenisca presentan una excelente relación permeabilidad-porosidad, pues poseen tamaños de poros y porosidades interpartículas similares.

La clasificación de Hölting [23] para la permeabilidad al agua clasifica estas rocas sedimentarias en cuatro grupos: de muy baja permeabilidad, con un valor de k inferior a 1 mD ($\sim 10^{-15} \text{ m}^2$ ó 10^{-8} m/s); de baja permeabilidad, con $1 < k < 100 \text{ mD}$; permeable, con $100 < k < 10000 \text{ mD}$; y de alta permeabilidad, con valores de k superiores a 10000 mD. Una agrupación similar puede ser encontrada en las clasificaciones de permeabilidad de la industria de los hidrocarburos (e.g. Lianbo y Yang [24]). Los valores de permeabilidad de las rocas estudiadas oscilan entre 10^{-4} y 10^4 mD ($\sim 10^{-19}$ - 10^{-11} m^2). Consecuentemente, ocho de las muestras estudiadas se clasifican como rocas de muy baja permeabilidad (4 biocalcarenitas, 1 ooesparita y 3 travertinos), otras cuatro son de baja permeabilidad (2 biocalcarenitas con bioclastos más grandes que el resto de las biocalcarenitas estudiadas, 1 biomicrita, 1 arenisca), y tres son permeables (2 biocalcirruditas y 1 toba homogénea).

Combinando el criterio de la clasificación de Hölting [23] con la relación permeabilidad-porosidad, también se definieron tres grupos de permeabilidad tentativos en función del radio medio del poro, r_M (denotado como r en otras secciones). Los límites de cada campo de permeabilidad se basan en la relación entre los valores de k y la distribución del tamaño de poros, en el caso de rocas con valores de porosidad abierta superiores al 10 % (ó 0.10 expresado como fracción): (1) grupo superior: «*non-vuggy*» poros visibles a primera vista, con un r_M superior a 1 mm; (2) grupo intermedio: con un r_M entre 1 mm y 0.5 μm ; y, finalmente, (3) grupo inferior: con un r_M inferior a 0.5 μm .

De este modo, las rocas porosas con grandes poros interpartículas (con un r_M superior a 1 mm) y altos valores de porosidad abierta, presentan elevadas cifras de permeabilidad al agua. Como se comentó en el apartado anterior, las muestras de travertino (T14) y toba (T15) estudiadas presentan «*vugs*» separados o conectados. Así pues, por un lado, el T14 presenta «*vugs*» separados que contribuyen a la porosidad, pero no a la permeabilidad del agua, de manera que la muestra tiene un valor de porosidad mayor en relación con su valor de permeabilidad medido. Este hecho puede observarse en la diferencia entre las porosidades abiertas (%) y totales (%) medidas en la misma muestra (T14: ~ 8.46 , ~ 18.31 . T15: ~ 28.04 , ~ 45.95 ; respectivamente). Los poros grandes, de varios milímetros de diámetro, no pueden retener el peso de la columna de agua en la roca saturada y, por consiguiente, no se cuantifican en el cálculo de la porosidad abierta. Por otra parte, la T15 tiene tanto «*vugs*» separados como conectados, por lo tanto, posee un valor de permeabilidad al agua más alto que los relativos a los travertinos.

En el estudio combinado del criterio de la clasificación de Hölting [23] con la relación permeabilidad-porosidad, también se incluyen dos zonas, en las que las propiedades de transporte cambian con la porosidad. La conectividad de los poros está relacionada con el valor de la porosidad, ϕ (también denotada como ϕ_{vs}). Con la disminución de la porosidad, los poros tipo «*chambers*» y los tipo «*throats*» evolucionan de manera diferente. Las gargantas de poros se encogen sustancialmente y, finalmente, se destruyen.

Como consecuencia, por debajo del 10 % de porosidad conectada, la conectividad de los poros disminuye drásticamente, como resultado del cierre y eliminación de las gargantas de poro; mientras que en las rocas donde $\phi > 10 \%$, la reducción de los coeficientes de transporte con la porosidad se debe, casi en su totalidad, a la reducción gradual de las dimensiones de las gargantas de poro [1,25–27]. A tal efecto, para valores de porosidad superiores al 10 %, la permeabilidad se relaciona principalmente con el tamaño de los poros, tal como se describe para los campos de permeabilidad propuestos ($r_M > 1 \text{ mm}$; entre $1 \text{ mm} > r_M > 0.5 \mu\text{m}$; $r_M < 0.5 \mu\text{m}$). Sin embargo, para $\phi < 10 \%$, el comportamiento de la permeabilidad está

influenciado por el valor de la porosidad, más que por el tamaño de los poros. Por el contrario, T14, la ooesparita y un travertino (T12) con porosidad intercrystalina principalmente, presentan un r_M (μm) de, respectivamente, 0.29, 0.09 y 0.06, y, en consecuencia, deben situarse en el campo de permeabilidad de $r_M < 0.5 \mu\text{m}$; en lugar de $0.5 \mu\text{m} < r_M < 1\text{mm}$.

4. RELACIONES EMPÍRICAS PROPUESTAS ENTRE LA ESTRUCTURA DEL SISTEMA POROSO, LA IMBIBICIÓN CAPILAR Y LA PERMEABILIDAD AL AGUA: ANÁLISIS MULTIVARIANTE

4.1. Rocas carbonáticas marinas

En primer lugar, se desarrolló un modelo de regresión múltiple para examinar la relación directa entre la capilaridad y la suma de los parámetros petrológicos. Este modelo tentativo se diseñó para evaluar C en relación con los parámetros petrológicos más comunes e importantes en rocas carbonáticas con porosidad de tipo dual, en contraposición a la utilización del modelo predictivo de Washburn [26] (Ec. 1.4), la cual no incluye las características geométricas de la fisura.

Por tanto, C ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$) se tomó como una variable dependiente, mientras que el radio medio de poros, r (μm), la porosidad conectada, ϕ_{vs} (%), y la densidad de fisura volumétrica, F_{DV} (mm^2/mm^3), se consideraron variables independientes:

$$C = 3.072F_{DV} + 0.101\phi_{vs} - 0.096r + 2.953 \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Este procedimiento de regresión proporcionó un alto coeficiente de correlación múltiple ($R = 0.853$), teniendo en cuenta el alto grado de heterogeneidad y la alta anisotropía de las rocas estudiadas en esta investigación. Esta expresión presenta un peso estadístico predominante de r (-0.832) y F_{DV} (0.771) en la predicción de C , con una contribución menor de ϕ_{vs} (0.049). La Ecuación 5.1 confirmó que la densidad de fisura posee una gran influencia en el transporte de fluidos mediante el proceso de absorción capilar y destacó la importancia de incluir tanto la geometría de las fisuras como los parámetros de la estructura del sistema poroso, en la estimación del coeficiente de absorción capilar en rocas carbonáticas con porosidad de tipo dual.

Los resultados anteriores, además, permiten concluir que un modelo cinemático de absorción en rocas carbonáticas fisuradas debe ser analizado teniendo en cuenta que estos medios porosos están constituidos por la combinación de las diferentes formas geométricas de los poros, i.e. poros cilíndricos y poros con forma de prismas rectangulares que representan, respectivamente, la matriz y las fisuras.

Seguido del desarrollo del modelo anterior, se procedió a examinar la relación existente entre k y los parámetros petrológicos. Tal y como se demostró en la sección anterior, la interacción de la estructura del poro y la geometría de las fisuras son la clave para estimar las propiedades de transporte de fluidos, aunque, análogamente al estudio en medios no saturados con porosidad de tipo dual, no ha sido ampliamente debatida en la literatura la inclusión de la densidad de fisura en una ecuación de flujo de fluidos que describa la permeabilidad.

Existen muchos modelos de carácter teórico, basados principalmente en algunas particularidades de la fisura y en la forma de los poros que constituyen la

matriz (Zhang y Sanderson [28]). En estos modelos, la permeabilidad de una red de fisuras se define por la longitud de la fisura y la orientación de la misma. Sin embargo, la cuantificación es problemática, porque en los sistemas de fisuras naturales pueden cruzarse tres o más fisuras y, por lo tanto, es difícil identificar su tamaño [29]. Por consiguiente, la posibilidad de truncamiento o sobreestimación del verdadero tamaño de la fisura puede inducir a errores.

Un enfoque simple para determinar la permeabilidad de dolomías fisuradas con porosidad de tipo dual consiste en calcular la media geométrica de los dos sistemas de poros, utilizando los parámetros microestructurales más sencillos de cada uno, como el radio medio de poros de la matriz, r_m , la porosidad de la matriz, ϕ_m , la porosidad de la fisura, ϕ_f , y la apertura de la fisura, F_w [3]:

$$k = \sqrt{\left(\frac{\phi_m r_m^2}{8}\right)\left(\frac{\phi_f F_w^2}{12}\right)} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

La escasa concordancia entre la permeabilidad medida experimentalmente y la permeabilidad calculada a partir de la Ecuación 5.2 ($R = -0.17$), demuestra que este modelo no es adecuado para predecir el coeficiente de permeabilidad, porque aporta cifras de varios órdenes de magnitud más altas que las reales. Esta discrepancia podría deberse a la ausencia de algún parámetro vinculado con las fisuras en dicha ecuación, relacionado con su tamaño.

Utilizando un modelo numérico focalizado en masas de roca fisurada, Zhang y Sanderson [28] encontraron que la densidad de fisura posee una fuerte influencia en la permeabilidad global. La permeabilidad en este tipo de rocas puede incrementar de manera superlineal con el aumento de la densidad de fisura [30]. Existen pocos estudios sobre la densidad de fisura en medios saturados, los cuales se ocupan, casi exclusivamente, de la permeabilidad de las fisuras. Por ejemplo, el modelo de Zhang y Sanderson op. cit. plantea que el flujo de fluidos está restringido dentro de las fisuras y que la matriz es impermeable. Además, en el mismo modelo se asume que las fisuras son abiertas, uniformes y lisas.

En la presente investigación se evaluó experimentalmente la permeabilidad en rocas con porosidad de tipo dual, introduciendo el índice de densidad de fisura y el factor geométrico anisotrópico, a fin de mejorar la cuantificación del tamaño de la fisura. Por una parte, la densidad de fisura contiene información implícita sobre la longitud de las fisuras y la interconexión de las mismas. Las fisuras más largas tienen una mayor probabilidad de intersectar una línea de la cuadrícula utilizada para su cuantificación, lo que da lugar a un aumento de la red de fisuras conectadas. Por otro lado, el factor geométrico anisotrópico incluye medidas de orientación de las fisuras [28,31]. Además de tomar en cuenta la densidad de fisura, también fue examinada la porosidad de la matriz, para destacar su influencia en la permeabilidad de las dolomías complejas estudiadas. Con este fin, se desarrolló un modelo de regresión múltiple para evaluar la relación directa entre la permeabilidad, la geometría de las fisuras y la estructura de poros de la matriz.

Por ese motivo, k (mD) se tomó como variable dependiente, mientras que el radio medio de poros, r (μm), la porosidad conectada, ϕ_{vs} (%), la densidad de fisura volumétrica F_{DV} (mm^2/mm^3), la apertura de la fisura, F_w (μm) y el factor geométrico anisotrópico, A_f (adimensional), se incorporaron como variables independientes:

$$k = 0.003 + 0.111F_{DV} - 0.001\phi_{vs} - 0.002r - 0.0005F_W + 0.013A_f \quad (\text{Ec. 5.3})$$

Este modelo tentativo proporcionó un alto coeficiente de correlación múltiple ($R = 0.838$). Hubo un peso estadístico predominante de F_{DV} (0.899) y r (-0.552) en la predicción de la permeabilidad, con una contribución menor de F_W (-0.212), A_f (0.083) y ϕ_{vs} (-0.020). Las expresiones logarítmica y exponencial de esta ecuación se compilan en la Tabla 5.1 (Ec. i-A).

Si se comparan las ecuaciones del modelo teórico (Ec. 5.2) y del modelo de regresión múltiple (Ec. 5.3) con los resultados experimentales, es evidente que el modelo de regresión mejora notablemente la estimación de la permeabilidad. Esto pone de relieve la importancia de incorporar los parámetros más importantes de la geometría de las fisuras en los procedimientos de estimación de la permeabilidad.

Con el objetivo de evaluar C y k en relación con los parámetros petrológicos más significativos que definen el movimiento de fluidos en rocas carbonáticas con porosidad de tipo dual, en esta investigación se ha analizado la interrelación directa encontrada entre la permeabilidad y la imbibición capilar, con la geometría de las fisuras y la estructura de los poros, dada su gran importancia práctica en términos petrofísicos. El coeficiente de absorción capilar está relacionado con la raíz cuadrada de la permeabilidad, $C\alpha\sqrt{k}$, en materiales homogéneos y porosos, con porosidad de la matriz idealizada como tubos capilares paralelos [25,32]. La relación observada entre C y k también se confirma a partir del modelo «*Sharp Front*» [13].

En la presente investigación se demuestra que la correlación entre C y k , obtenida de los resultados experimentales en dolomías brechoides, es de carácter moderada ($R = 0.77$). Esto podría deberse al hecho de que la geometría de las fisuras es esencial para definir las propiedades de transporte de las rocas complejas con porosidad de tipo dual, como se ha señalado en los párrafos anteriores, por lo que una correlación elevada podría sustentarse en la inclusión de los parámetros que definen las fisuras. En este sentido, también se llevó a cabo un análisis de regresión múltiple para evaluar la relación de k con C , F_{DV} y ϕ_{vs} , siendo estos los parámetros más adecuados para asignar un significado petrofísico apropiado a rocas con porosidad de tipo dual. Por esta razón, el modelo de regresión se diseñó tomando la permeabilidad, k (mD), como una variable dependiente, mientras que C ($\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{0.5})$), F_{DV} (mm^2/mm^3) y ϕ_{vs} (%), se trataron como variables independientes:

$$\sqrt{k} = 0.069 + 0.030C + 0.064F_{DV} - 0.015\phi_{vs} \quad (\text{Ec. 5.4})$$

En la Tabla 5.1 se presentan las expresiones logarítmica y exponencial de esta ecuación (Ec. ii-A). La Ecuación 5.4 presenta un sencillo modelo lineal tentativo que provee un alto coeficiente de correlación múltiple ($R = 0.90$) y que aporta el mejor ajuste hallado hasta el momento, cuando se establece la comparación con los resultados experimentales. Los pesos estadísticos predominantes se detectaron en C (0.645) y F_{DV} (0.341), mientras que el menos significativo fue ϕ_{vs} (0.049). Este hecho subraya la influencia de la densidad de fisura en las propiedades de transporte.

TABLA 5.1.

Expresiones logarítmicas y exponenciales que vinculan la permeabilidad, k (mD), la densidad de fisura, F_{DV} (mm^{-1}), la apertura de fisura, A (μm), el factor geométrico anisotrópico de fisura, A_f (adimensional), la porosidad abierta, ϕ_O (%), efectiva, ϕ_{Hg} (%), y total, ϕ_T (%), el radio medio de poro, r_M (μm) y el coeficiente de absorción capilar, C ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$). R es el coeficiente de correlación de Pearson.

	Ec.	Expresión logarítmica	Expresión exponencial	R
Rocas carbonáticas marinas	i-A	$\log k = -0.843 + 1.152 \cdot \log F_{DV} - 0.224 \cdot \log \phi_O - 0.255 \cdot \log r - 0.152 \cdot \log F_W + 0.036 \cdot \log A_f$	$k = 0.14 \cdot F_{DV}^{1.152} \cdot \phi_O^{-0.224} \cdot r^{-0.255} \cdot F_W^{-0.152} \cdot A_f^{0.036}$	0.840
	ii-A	$\log \sqrt{k} = -0.924 + 0.472 \cdot \log C + 0.362 \cdot \log F_{DV} - 0.043 \cdot \log \phi_O$	$k^{0.5} = 0.12 \cdot C^{0.472} \cdot F_{DV}^{0.362} \cdot \phi_O^{-0.043}$	0.847
Rocas carbonáticas de agua dulce (y materiales de referencia)	i-B	$\log k = -6.373 + 5.157 \cdot \log \phi_O$	$k = 10^{-6.373} \cdot \phi_O^{5.157}$	0.511
	ii-B	$\log k = -1.421 + 1.063 \cdot \log \phi_{Hg}$	$k = 0.04 \cdot \phi_{Hg}^{1.063}$	0.139
	iii-B	$\log k = -7.208 + 5.808 \cdot \log \phi_T$	$k = 10^{-7.208} \cdot \phi_T^{5.808}$	0.571
	iv-B	$\log k = -1.054 + 4.03 \cdot \log C$	$k = 0.09 \cdot C^{4.032}$	0.953
	v-B	$\log k = 1.265 + 4.587 \cdot \log C - 2.037 \cdot \log \phi_O$	$k = 18.41 \cdot C^{4.587} \cdot \phi_O^{-2.037}$	0.965
	vi-B	$\log k = 1.450 + 4.675 \cdot \log C - 2.189 \cdot \log \phi_T$	$k = 28.19 \cdot C^{4.675} \cdot \phi_T^{-2.189}$	0.965
	vii-B	$\log k = -1.044 + 3.9779 \cdot \log C + 0.084 \cdot \log r_M$	$k = 0.09 \cdot C^{3.978} \cdot r_M^{0.084}$	0.954
	viii-B	$\log k = -0.534 + 0.491 \cdot \log r_M + 0.288 \cdot \log \phi_{Hg}$	$k = 0.29 \cdot r_M^{0.491} \cdot \phi_{Hg}^{0.288}$	0.285
	ix-B	$\log k = 0.645 + 4.160 \cdot \log C + 0.200 \cdot \log r_M - 1.506 \cdot \log \phi_{Hg}$	$k = 4.42 \cdot C^{4.160} \cdot r_M^{0.200} \cdot \phi_{Hg}^{-1.506}$	0.970
Rocas volcánicas	i-C	$\log \sqrt{k} = -5.701 + 1.170 \cdot \log C$	$k^{0.5} = 10^{-5.701} \cdot C^{1.170}$	0.977

Las mediciones de permeabilidad requieren procedimientos más sofisticados que la prueba de imbibición capilar. Además, en rocas cristalinas, la tasa de flujo en un régimen de estado estacionario es demasiado baja y, como consecuencia, el tiempo requerido para realizar las mediciones es demasiado largo [33].

En general, estos resultados demostraron que el coeficiente de permeabilidad en rocas carbonáticas complejas puede estimarse fácilmente a partir de la prueba de imbibición capilar, el ensayo de porosidad bajo saturación a vacío y la cuantificación de la densidad de fisura.

Por último, también se llevó a cabo un análisis de componentes principales a fin de establecer la relación entre las variedades de dolomías, en cuanto a sus propiedades petrológicas y petrofísicas se refiere. Se extrajeron dos componentes principales, que representaron el 94.15 % de la variación total, usando Varimax como método de rotación de factores, lo que permitió demostrar que cada grupo litológico se diferencia claramente de acuerdo a la estructura de poros, a la geometría de las fisuras y, en consecuencia, a sus propiedades de transporte. Todas las variedades de dolomías se agruparon en el componente 1 y representaron el 79.13 % de la variación total, excepto el ATC, que se agrupó en el componente 2 y representó el 15.01 % de la variación total restante.

Esto quizás se podría explicar si se recuerda que el ATC, a diferencia del resto de dolomías, posee rasgos metamórficos, por lo que lógicamente estas rocas están influenciadas por esta particularidad, distinguiéndose de las demás dolomías brechoides. En concreto, el ATC presenta rasgos metamórficos evidenciados en la orientación preferente de los cristales de dolomita y silicatos (feldespato y moscovita). Estos elementos direccionales de la fábrica generan planos de debilidad. Las fisuras naturales a veces corren paralelas a estos planos, facilitando la formación de familias de fisuras (en el ATC se pueden ver al menos dos familias de fisuras). Por ejemplo, tomando en cuenta uno de los conjuntos de muestras ortogonales, al contrastar las cifras de C ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$) (X : 4.42, Y : 4.75, Z : 9.2) con los valores registrado de F_{DS} (mm/mm^2) (0.05, 0.09, 0.35; respectivamente), se observa que las familias de fisuras incrementan el efecto del comportamiento anisotrópico en una dirección y el comportamiento isotrópico en las otras dos direcciones. Esto explica la apreciable diferencia de ATC observada cuando se compara con las otras variedades.

4.2. Rocas carbonáticas de agua dulce (y materiales de referencia)

Al igual que en las rocas carbonáticas de origen marino, en esta sección la estimación de la permeabilidad a partir de la estructura de poros y del coeficiente de absorción capilar se realiza mediante un análisis de regresión múltiple. De ahí que la permeabilidad se exprese como una función generalizada de varias propiedades fundamentales. Las muestras travertínica y tobácea, T14 y T15, respectivamente, no se incluyen en las correlaciones múltiples, debido a la presencia de porosidad de tipo «vug» en ellas.

La permeabilidad al agua, k (mD), se aborda como variable dependiente, mientras que la porosidad abierta, ϕ_o (%) (también designada como ϕ_{vs} y ϕ en otros apartados), efectiva obtenida por medio de MIP ϕ_{Hg} (%), y total, ϕ_T (%), el radio medio de poro, r_M (μm), y el coeficiente de absorción capilar C ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$), son considerados como variables independientes. En las rocas estudiadas, los radios de poros medios, umbrales y críticos presentan una tendencia similar. Esto significa

que los coeficientes de correlación de Pearson de las regresiones múltiples serán iguales, aunque los coeficientes de regresión serán diferentes. Se decidió utilizar el radio medio de poro, porque es fácil de calcular, se proporciona en la mayoría de los informes de MIP y su cálculo no requiere la interpretación del investigador. La Tabla 5.1 reúne las expresiones logarítmicas y exponenciales de las regresiones lineales múltiples.

Las Ecuaciones i-B-iii-B representan las relaciones clásicas de permeabilidad-porosidad para caracterizar las unidades de flujo en la industria petrolera, en términos de porosidades abiertas, efectivas y totales. Las expresiones de permeabilidad de cada tipo de porosidad son similares, porque los valores de porosidad y las tendencias son similares. Se hallan algunas desviaciones en las predicciones de permeabilidad al usar la porosidad efectiva, ϕ_{Hg} , principalmente en rocas con poros más grandes, que no pueden ser medidos mediante MIP. Esta relación estadística se recomienda para muestras de rocas similares, pertenecientes a un mismo yacimiento, pero no para rocas de distinta génesis.

La Ecuación iv-B describe una interesante relación entre ambos coeficientes de transporte para la mayoría de las rocas estudiadas. Esta ecuación puede ser expresada en otras unidades de uso común, tales como k (mD) = $10^{1.056} \cdot C$ ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 0.5)$)^{4.032} ó k (m²) = $10^{20.982} \cdot C$ ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot 0.5)$)^{4.032}.

Las ecuaciones v-B y vi-B incluyen, respectivamente, porosidades abiertas y totales en la Ecuación iv-B, y el ajuste incrementa ligeramente. En ambas expresiones, el peso estadístico de la porosidad es inferior al del coeficiente de absorción capilar. Las ecuaciones iv-B-vi-B se recomiendan desde un punto de vista práctico, porque C , ϕ_O y ϕ_T se obtienen a partir de técnicas experimentales económicas, rápidas y libres de Hg. Además, si se conoce la composición mineralógica de la roca, la densidad del grano (también denominada densidad real o densidad del sólido) se calcula fácilmente a partir de la densidad del mineral y, por lo tanto, la porosidad total puede estimarse sin la medición de la densidad real. Estas ecuaciones son muy recomendables para rocas monominerales (en esta situación, la densidad de los granos de la roca es igual a la densidad del mineral).

Las ecuaciones vii-B y viii-B contienen parámetros de la estructura de poros, obtenidos mediante MIP. La Ecuación vii-B incluye a C y r a la expresión de la permeabilidad, aunque el ajuste no mejora sustantivamente en comparación con las ecuaciones iv-B-vi-B. C presenta más peso estadístico en la Ecuación vii-B que r .

La Ecuación viii-B presenta un ajuste deficiente, de ahí que no se recomienda para estimar la permeabilidad al agua. En la literatura, MIP se utiliza con éxito para estimar la permeabilidad de las rocas mediante curvas de presión capilar, aunque se utiliza menos en ecuaciones empíricas (se pueden encontrar ejemplos en Schön [34]).

Finalmente, la mejor correlación se encuentra en la Ecuación ix-B, aunque es sólo marginalmente mejor que las de las ecuaciones iv-B-vi-B, las cuales no requieren datos de MIP. La Ecuación ix-B incorpora términos para el flujo de agua (coeficiente de absorción capilar) y la estructura de poros (radio medio de poro y porosidad conectada). El coeficiente de absorción capilar tiene más peso estadístico en la Ecuación ix-B que las variables de la estructura de poros.

5. SOLUCIONES SEMI-ANALÍTICAS PROPUESTAS EN ROCAS CON POROS CILÍNDRICOS

5.1. Relación entre la capilaridad y la permeabilidad

Las expresiones empíricas anteriores han demostrado una fuerte relación entre la permeabilidad al agua, el coeficiente de absorción de agua por capilaridad y los parámetros de la estructura de poros, incluidos el radio medio de poros y la porosidad. La interpretación de ambos parámetros de transporte se ha llevado a cabo mediante la ecuación de Hagen-Poiseuille [3], que puede ser escrita como:

$$q = \frac{dv}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{Ec. 5.5})$$

donde q es la tasa de flujo volumétrico, v es la captación volumétrica, t es el tiempo, r es el radio del tubo capilar, η es la viscosidad del fluido ($1.003 \cdot 10^{-3}$ Pa·s para el agua a 20 °C), ΔP es el diferencial de presión y L es la longitud del tubo.

El flujo capilar se interpreta frecuentemente utilizando la ecuación de Washburn (o Lucas-Washburn) [26], que consiste en aplicar la ecuación de Hagen-Poiseuille (Ec. 5.5) al movimiento del menisco líquido en el sólido poroso, tal y como fue detalladamente expuesto en la Sección 2.2 del Capítulo 1. En resumen, el coeficiente de absorción de agua por capilaridad, C , puede ser escrito como:

$$C = \phi \rho \sqrt{\frac{r \gamma \cos \theta}{2\eta}} \quad (\text{Ec. 5.6})$$

donde ρ es la densidad del agua, γ es la tensión interfacial, θ es el ángulo de contacto y ϕ es la porosidad, cuya expresión es la siguiente:

$$\phi = \frac{n \pi r^2}{S} \quad (\text{Ec. 5.7})$$

donde n se refiere a los tubos capilares paralelos por los cuales está compuesta la roca y S es el área transversal de la muestra.

Derivaciones detalladas de las ecuaciones del coeficiente de absorción de agua por capilaridad fueron publicadas en Mosquera et al. [1], Benavente et al. [15,25] y Cai et al. [35]. La Ecuación 5.6 requiere un proceso de imbibición tipo pistón, donde la interfaz agua-aire es plana. Sin embargo, esto no siempre es así en rocas con sistemas porosos heterogéneos [36].

Alternativamente, la ley de Darcy describe empíricamente el flujo de fluidos de una roca porosa de sección transversal S y longitud L de la siguiente manera:

$$q = \frac{k S \Delta p}{\eta L} \quad (\text{Ec. 5.8})$$

donde k es la permeabilidad.

Si los tubos capilares tienen todos el mismo radio y longitud, el flujo q a través de estos haces de tubos n puede expresarse con la ecuación de Hagen-Poiseuille (Ec. 5.5). Entonces, al equiparar las Ecuaciones 5.5 y 5.8 e insertar la Ecuación 5.7 en la Ecuación 5.5, se logra llegar a la ecuación de Carman-Kozeny, la cual expresa la permeabilidad en función del tamaño de los poros, r , y la porosidad, ϕ , de la siguiente manera [37,38]:

$$k = \frac{\phi r^2}{8} \quad (\text{Ec. 5.9})$$

La expresión de Carman-Kozeny considera que la tortuosidad es igual a uno y que el radio hidráulico es igual a la mitad del radio del tubo.

Numerosos autores han demostrado que el coeficiente de absorción de agua por capilaridad (o sortividad) es proporcional a la raíz cuadrada de la permeabilidad [25,39–41], debido a que las Ecuaciones 5.6 y 5.9 se derivan de la ecuación de Hagen-Poiseuille, para una roca porosa constituida por n tubos capilares. De este modo, esta asociación puede describirse expresamente mediante la elevación al cuadrado de la Ecuación 5.6 y la inserción de la Ecuación 5.9, es decir:

$$C^2 = \phi^2 \rho^2 \frac{r \gamma \cos \theta}{2 \eta} = \left(\frac{\phi r r}{2 \cdot 4} \right) \frac{4 \phi \rho^2 \gamma \cos \theta}{r \eta} = k \frac{4 \phi \rho^2 \gamma \cos \theta}{\eta r} \quad (\text{Ec. 5.10})$$

Por lo tanto, se propone una ecuación simple para predecir la permeabilidad de la siguiente manera:

$$k = C^2 \frac{\eta r}{4 \phi \rho^2 \gamma \cos \theta} \quad (\text{Ec. 5.11})$$

La Ecuación 5.11 incluye información de la tasa de fluido (coeficiente de absorción de agua por capilaridad, C), de las propiedades físicas del agua (densidad, ρ , y viscosidad, η), de la mojabilidad (tensión superficial, γ , y ángulo de contacto, θ) y de la estructura del poro (radio de poro, r , y porosidad, ϕ).

Los resultados obtenidos a partir de la ecuación propuesta (Ec. 5.11) se comparan con los valores experimentales, y también se evalúa la influencia del tipo de radio de poros y la mojabilidad. Los cálculos se realizaron utilizando ángulos de contacto de 0° , 45° y 80° planteando tres situaciones, como se explica a continuación:

(i) k_M : todos los poros contribuyen de la misma manera al transporte de agua. De modo que el cálculo de la Ecuación 5.11 incorpora el radio medio de poros de toda la roca y la porosidad efectiva.

(ii) k_C : el transporte de agua se produce principalmente a través de la familia de poros de mayor tamaño. Esta suposición se basa en el hecho de que los poros más grandes contribuyen en gran medida tanto a la permeabilidad del agua como al coeficiente de absorción de agua por capilaridad. En rocas con familias de poros polimodales y poros bien conectados, la transferencia de agua se produce fácilmente a través de los poros más grandes, en lugar de los pequeños. El coeficiente de absorción capilar cuantifica la tasa del peso del agua absorbida por unidad de superficie; los poros más grandes contribuyen más a la tasa de flujo y al peso del agua absorbida, porque tienen un mayor volumen. La Ecuación 5.11 se calcula, entonces, utilizando el radio, r_C , y la fracción de volumen de poros de la familia de mayor tamaño (i.e. $\phi_{Hg} \cdot S(r_C)$).

(iii) k_T : el flujo de agua requiere que se alcance el radio de poro umbral, r_T , para filtrarse a través de la roca. Por tanto, la Ecuación 5.11 se calcula utilizando el radio de poro umbral y el volumen de los poros mayores que el radio de poro umbral, (i.e., $\phi_{Hg} \cdot S(r_T)$).

Los resultados hacen constar que las mejores predicciones se encuentran para valores altos del ángulo de contacto y cuando se utiliza el radio de poro umbral, k_T . k_M y k_C sobreestiman la permeabilidad experimental, lo que refleja la importancia del radio de poro umbral en la percolación del agua a través de la roca.

Sin embargo, numerosos estudios sobre la sortividad han llamado la atención sobre la existencia de anomalías en la imbibición capilar, es decir, la absorción capilar de agua presenta una fuerte desviación de suma importancia con respecto a la ley $t^{1/2}$ estándar (ver detalles en Hall y Hoff [13], Ioannou et al. [42] y Taylor et al. [43]).

Taylor et al. [43] observaron que el valor de la sortividad de algunas calizas era casi un 50 % más bajo que el esperado en una simple imbibición espontánea con mojabilidad completa. Esta mojabilidad incompleta se discutió en relación con la contaminación natural de la superficie de los poros, que modifica fuertemente el carácter hidrófilo natural de la calcita, al reducir la afinidad de su superficie con el agua, induciendo un estado hidrófobo. Compararon los datos de sortividad obtenidos de la imbibición capilar del agua y de una amplia gama de líquidos orgánicos (hidrocarburos y alcoholes) empleando diferentes temperaturas. Los resultados se expresaron en términos del índice de mojabilidad, β , que indica una condición de mojabilidad completa cuando $\beta = 1$ y una condición de mojabilidad parcial cuando β fluctúa entre 0 y 1 ($0 \leq \beta \leq 1$). Este último aspecto significa que existe un ángulo de contacto finito que controla la imbibición capilar. Sus resultados confirmaron la sortividad baja del agua, de carácter anómalo, y revelaron la existencia de una mojabilidad parcial del agua. Concluyeron que el ángulo de contacto varía significativamente de una roca a otra, porque β se encuentra en el rango de 0.11 a 0.72.

Las areniscas tienen una mojabilidad mayor que las rocas carbonáticas. Por consiguiente, las rocas con una proporción variable de minerales carbonáticoterígenos (e.g. las biocalcarenitas) presentarían una mojabilidad parcial. Estas conclusiones pueden explicar por qué el mejor resultado de la ecuación propuesta se encuentra para un estado de mojabilidad incompleto.

Se han desarrollado varias ecuaciones para correlacionar los parámetros de la estructura de poros con la permeabilidad, como las ecuaciones de Carman-Kozeny (Ec. 5.9) y Katz-Thompson [44].

El modelo de Katz-Thompson utiliza la teoría de percolación para establecer una relación entre la permeabilidad al aire y el diámetro de poro umbral de rocas sedimentarias. Basándose en la teoría de percolación, el tratamiento de Katz-Thompson se centra en el aumento del rango de la curva de intrusión, para identificar el primer punto de inflexión, relacionándolo con la presión correspondiente. Así pues, esta relación estima la permeabilidad utilizando datos obtenidos de la porosimetría de mercurio y de las mediciones de la conductividad directa o indirecta [45].

Nishiyama y Yokoyama [46] emplearon un porosímetro de expulsión de agua, para predecir la permeabilidad en las rocas sedimentarias. Obtuvieron resultados

interesantes, puesto que esta técnica proporciona información de los poros que actúan explícitamente como vías de flujo, en contraposición a la porosidad abierta. El factor de formación puede calcularse a partir de los radios de poros óptimo y umbral, la porosidad efectiva y el volumen fraccionario de poros mayores que el radio de poros óptimos [47] de la siguiente manera:

$$k = \frac{1}{56,5} r_T \cdot r_{max}^e \cdot \phi \cdot S(r_{max}^e) \quad (\text{Ec. 5.12})$$

donde r_{max}^e y r_T son, respectivamente, el radio de poro óptimo y umbral, ϕ es la porosidad efectiva, y $S(r_{max}^e)$ es el volumen fraccionario de poros mayores que r_{max}^e .

El radio óptimo es el tamaño de los poros en el que la conductancia hidráulica es máxima y puede calcularse a partir del procedimiento descrito en Katz y Thompson [47] o suponiendo que es igual a $0.34 \cdot r_T$. Como ha sido definido anteriormente en el Capítulo 4B1, Sección 2.2.2, el radio crítico o máximo se obtiene del máximo de la curva de distribución de los tamaños de poros. En esta investigación, además, se demuestra que la relación r_C/r_T para la mayoría de las rocas estudiadas oscila entre 0.25 y 0.75, lo cual está en concordancia con el valor 0.34 señalado. Por ello, en esta investigación se expresa la ecuación de Katz-Thompson considerando $r_{max}^e = 0.34 \cdot r_T$ y $S(r_{max}^e) \approx S(r_C)$. Valores similares también fueron registrados por Nishiyama y Yokoyama [46].

La ecuación propuesta y las ecuaciones de otros autores anteriormente referidas, se comparan con los valores obtenidos a partir de los resultados experimentales, para evaluar la aplicabilidad de estas ecuaciones a las rocas sedimentarias estudiadas. Consecuentemente, el coeficiente de correlación de Pearson entre la permeabilidad al agua experimental, k_{exp} , y la predicha, k_{pred} , utilizando la ecuación propuesta (Ec. 5.11), la ecuación de Katz-Thompson (Ec. 5.12) y la ecuación de Carman-Kozeny (Ec. 5.9) es, respectivamente, 0.9524, 0.9126 y 0.9184. Los resultados demuestran que la ecuación propuesta obtiene las mejores predicciones de k para el rango de permeabilidad al agua que oscila desde 0.01 mD hasta 1 D. La ecuación de Katz-Thompson presenta mejores predicciones que la ecuación de Carman-Kozeny. En general, tanto la ecuación de Katz-Thompson como la de Carman-Kozeny sobreestiman los valores de la permeabilidad, aunque en esta última ecuación la sobreestimación es más acentuada.

Análogamente, la ecuación propuesta (Ec. 5.11) y las ecuaciones empíricas iv_{-B} - vi_{-B} también son comparadas con los valores obtenidos a partir de los resultados experimentales. Las ecuaciones iv_{-B} - vi_{-B} incluyen las porosidades y el coeficiente de absorción de agua por capilaridad. Presentan un buen ajuste para las mediciones de permeabilidad y porosidad que no requieren MIP. Sin embargo, las predicciones para las muestras T14 y T15 no son buenas, debido a la presencia de la porosidad de tipo «vug». Ésta fue la razón principal que determinó su exclusión de los análisis de regresiones lineales múltiples (Sección 4.2). La ecuación propuesta (Ec. 5.11) está basada en un enfoque físico que incluye información detallada sobre el coeficiente de absorción de agua, las propiedades físicas del agua, la mojabilidad y la estructura de poros. La Ecuación 5.11 respalda a las ecuaciones iv_{-B} - vi_{-B} y explica las buenas correlaciones establecidas utilizando las porosidades y el coeficiente de absorción de agua por capilaridad en la predicción de la permeabilidad al agua. Además, la Ecuación 5.11 arroja buenas predicciones para las muestras T14 y T15, de manera que el modelo propuesto puede reconocerse como un modelo generalizado para la predicción de la permeabilidad.

Como se mencionó anteriormente, las biocalciruditas y la toba homogénea presentan una fracción de volumen de poros con $r > 200 \mu\text{m}$, con lo cual el MIP no los puede cuantificar. Por lo tanto, los parámetros de la estructura de poros obtenidos utilizando MIP podrían ser parciales, y, en consecuencia, la estimación de la permeabilidad a partir de la ecuación propuesta (Ec. 5.11), la ecuación de Katz-Thompson (Ec. 5.12) y la ecuación de Carman-Kozeny (Ec. 5.9) deben ser contempladas con algunas reservas. También pueden hallarse otras limitaciones en la Ecuación 5.11 al ser aplicada en rocas con sistemas porosos heterogéneos, en las que el proceso de imbibición no es de tipo pistón.

La ecuación propuesta estima valores de permeabilidad al agua más realistas, porque toma en cuenta los parámetros involucrados en el transporte de agua dentro de las rocas porosas. Como ya ha sido comentado, tanto la permeabilidad al agua como la imbibición capilar son muy sensibles en cuanto a la estructura del poro se refiere, de manera que cualquier variación en las propiedades de la microestructura (e.g. disolución química, «*swelling*», etc.) se reflejará en los parámetros de transporte del agua. Consiguientemente, la interacción agua-roca está influenciada y limitada por la mojabilidad de los líquidos. Aunque la mojabilidad se ha estudiado ampliamente en la industria petrolera, esta temática es menos común en el área del conocimiento de los materiales de construcción. Los resultados advierten que este parámetro debe ser incluido en esta investigación.

5.2. Consideración del efecto de la mojabilidad

Con el propósito de evitar los efectos de la mojabilidad en la predicción de la permeabilidad, en esta sección se introduce la sortividad intrínseca, S_* , que incluye el índice de mojabilidad, en lugar de la sortividad, S , o el coeficiente de absorción capilar, C , en la ecuación propuesta (Ec. 5.11).

S , que depende de la microestructura de la roca y de las propiedades físicas de los líquidos, se relaciona con C por la densidad, ρ , del líquido a una temperatura determinada como sigue [48]:

$$S = \frac{C}{\rho} \quad (\text{Ec. 5.13})$$

S_* , que es independiente de las propiedades del líquido, se relaciona con S como:

$$S = S_* \left(\frac{\beta \gamma_L}{\eta_L} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 5.14})$$

donde γ_L , es la tensión superficial líquido-aire, η_L es la viscosidad del líquido y β es el índice de mojabilidad.

El índice de mojabilidad se deriva de la ecuación de Young-Laplace (Sección 2.2, Capítulo 1). En el caso de los líquidos que mojan parcialmente, el radio de curvatura medio, R , de la superficie del líquido se incrementa en un factor $1/\beta$, cuando β fluctúa entre 0 y 1 ($0 \leq \beta \leq 1$) (Taylor et al. [43]; Hall y Hoff [13]).

Según la ecuación de Young-Laplace, la presión capilar, Δp , puede ser expresada como:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_L}{R} \quad (\text{Ec. 5.15})$$

La Ecuación 5.15 puede escribirse fácilmente para tubos capilares de la siguiente manera:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_L \cos\theta}{r} \quad (\text{Ec. 5.16})$$

donde γ_L , es la tensión superficial líquido-aire, θ es el ángulo de contacto y r es el radio del tubo capilar. En este caso particular, se puede concluir que $\beta \sim \cos \theta$. Una conclusión similar puede encontrarse en Ioannou et al. [42] donde β se interpreta como la relación entre las tensiones superficiales sólido-aire, γ_{SA} , sólido-líquido, γ_{SL} , y líquido-aire $(\gamma_{SA}-\gamma_{SL})/\gamma_L$ (que coincide con la definición de $\cos \theta$).

Por tanto, la ecuación propuesta (Ec. 5.11) puede ser expresada en términos de sortividad intrínseca, considerando que C y S se relacionan según la Ecuación 5.13, que $\beta = \cos \theta$, e insertando la Ecuación 5.14 en la Ecuación 5.11, como sigue:

$$k = \frac{S_*^2 r}{4\phi} \quad (\text{Ec. 5.17})$$

Con el propósito de comparar los resultados predichos a partir de la Ecuación 5.17 con los resultados experimentales, se investigó la mojabilidad parcial de algunas muestras previamente caracterizadas, representativas de las rocas estudiadas, i.e. una biocalcarenita (C3), un travertino de estructura bandeada y masiva con porosidad de tipo intercrystalina (T12), un travertino con estructura bandeada y macroporosidad de tipo fenestral y «vug» (T13) y, finalmente, un travertino de estructura bandeada y masiva con porosidad de tipo intercrystalina que interconecta a la macroporosidad aislada (T14).

El procedimiento experimental empleado siguió el criterio de Taylor et al. [43], cuyos detalles se amplían en la Sección 3.2.3 del Capítulo 2. De este modo, las propiedades de absorción capilar de estas rocas se determinaron utilizando agua, alcoholes e hidrocarburos en un rango de diferentes temperaturas. Se realizaron experimentos con agua a 15, 20, 25 y 35 °C; etanol a 20 y 25 °C, y metanol y n-dodecano a 25 °C. Para cada roca y para todos los líquidos a diferentes temperaturas, se obtiene el coeficiente de absorción capilar y se calcula la sortividad a partir de la Ecuación 5.13.

Al estudiar el ajuste lineal entre las sortividades y $(\gamma_L/\eta_L)^{1/2}$ es posible distinguir dos grupos, que se disponen en dos líneas rectas separadas, con pendientes diferentes: por un lado, el grupo definido por las sortividades medidas con los líquidos orgánicos puros y, por el otro, las sortividades medidas con el agua. En el caso del agua, la pendiente es más baja que la de los líquidos orgánicos, lo que indica la mojabilidad parcial del agua. Se asume una mojabilidad completa de los líquidos orgánicos de baja tensión superficial y, por lo tanto, un índice de mojabilidad $\beta = 1$. Las sortividades intrínsecas se obtienen de la pendiente de la línea recta resultante de las medidas generadas a partir de la utilización de los líquidos orgánicos. El índice de mojabilidad se calcula con base en la Ecuación 5.14 y utilizando las medidas registradas con el agua (ver detalles en Hall y Hoff [13], Ioannou et al. [42] y Taylor et al. [43]).

Los resultados obtenidos revelaron que los valores de la sortividad intrínseca e índices de mojabilidad están en concordancia con otras rocas de composición

mineralógica similar [13,42]. Las rocas estudiadas presentan mojabilidad parcial y β está influenciado por el contenido de calcita y, probablemente, por la contaminación de la superficie de los poros. Como se comentó previamente, la contaminación natural de agentes orgánicos modifica fuertemente el carácter hidrófilo natural de la calcita, al reducir la afinidad de su superficie por el agua, induciendo un estado hidrófobo [43]. Por esta razón, las muestras T12 y T13 exhiben los índices de mojabilidad más bajos. Ambas están constituidas principalmente por calcita. La muestra C3 tiene ~25 % de granos de cuarzo y la muestra T14 presenta estructura bandeada, donde los óxidos de hierro y los oxihidróxidos cubren los cristales de calcita en la superficie de algunos poros [49].

La concordancia entre la permeabilidad experimental y la obtenida mediante la Ecuación 5.17 es prometedora. Teniendo en cuenta el radio de poros umbral, el volumen de los poros mayores que el radio de poro umbral y la porosidad efectiva, los valores de permeabilidad obtenidos a partir de la Ecuación 5.17 para C3, T12, T13 y T14 son, respectivamente, 2.49, 0.16, 0.01 y 0.10 mD.

Paralelamente, también se compara la permeabilidad experimental con los valores obtenidos mediante la ecuación propuesta por Hall y Hamilton [48], la cual relaciona a la sortividad intrínseca, la porosidad y la permeabilidad, de la siguiente manera:

$$k \sim S_*^4 \phi^{-3} \quad (\text{Ec. 5.18})$$

El estudio del ajuste lineal destaca la correlación existente entre k and $S_*^4 \phi^{-3}$.

Es importante enfatizar que las Ecuaciones 5.17 y 5.18 evitan los efectos de la mojabilidad en la estimación de la permeabilidad y, del mismo modo, que estas ecuaciones asumen implícitamente que el medio poroso es homogéneo y que el estado de saturación, producto de la imbibición capilar, es el mismo que se logra en un ensayo de permeabilidad.

6. APLICACIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS A ROCAS VOLCÁNICAS: TOBAS DE LAPILLI

Se estudiaron dos facies de rocas volcánicas siguiendo el mismo procedimiento experimental, tratamiento de datos e interpretación final, empleados en la investigación de las rocas carbonáticas marinas, de agua dulce, como también en el resto de las rocas sedimentarias.

Las dos facies analizadas son iguales mineralógica y petrográficamente, estando su diferenciación principal definida por el porcentaje de vacuolas (poros) que poseen. La facies altamente porosa, HPF, tiene ~25 % de vacuolas, mientras que la facies porosa, PF, –más compacta que HPF– posee ~5 % de vacuolas. Son rocas piroclásticas con cerca del 70-80 % de fragmentos contenidos en una matriz fina, constituida mayormente por vidrio volcánico. Los fragmentos de rocas están en el rango de 2 a 5 mm. En consecuencia, corresponden al tamaño de granos de lapilli. Por tanto, las rocas pueden clasificarse tanto por el tamaño de los fragmentos como por la naturaleza de los mismos. De manera que, según el criterio utilizado, las rocas volcánicas estudiadas son tanto una roca de lapilli «lapillistone» como una toba lítica, según la terminología de Gillespie y Styles [50].

Sin considerar las vacuolas en ambas facies, la roca consiste en aproximadamente 20-30 % de una matriz fina y 80-70 % de fragmentos líticos. La matriz fue, probablemente, vidrio volcánico, ahora transformada a una masa rojiza isotrópica. También contiene cristales de plagioclasa con forma de agujas o listoncitos de ~0.01 mm de largo. La composición de la plagioclasa no puede determinarse, debido al pequeño tamaño de los cristales. Esto corresponde a una textura microlítica. Los fragmentos, por su parte, pese a su fuerte alteración –dada la naturaleza de los mismos– es posible clasificarlos como basalto. Consisten en cuatro componentes: (1) cristales de plagioclasa de ~0.05 mm de largo, tampoco identificables por su reducido tamaño; envueltos en: (2) una matriz criptocristalina isotrópica, que se interpreta como vidrio alterado, la cual, junto con los listoncitos de plagioclasa, corresponden a la textura microlítica; (3) vesículas circulares huecas de ~0.25 mm de diámetro y, finalmente; (4) pseudomorfos de olivino, es decir cristales originales de olivino que han sido totalmente alterados a óxidos opacos y, probablemente, a clorita.

En lo que respecta a la estructura del poro y al efecto de los parámetros petrológicos sobre las propiedades de transporte de fluidos, se tiene que los patrones de las curvas de distribución de tamaños de poros de las dos facies ponen de manifiesto su carácter altamente heterogéneo, así como la distribución bimodal del tamaño de poros, que se posiciona en las fracciones de intervalos coincidentes con aquellos poros susceptibles a la precipitación salina y al aumento del ascenso capilar. La facies HPF presenta los valores más altos para el intervalo de tamaño de poro de 1-100 μm (66.62 %) y una cantidad menor de capilares en el rango de 0.1 a 10 μm (12.45 %). La facies PF también exhibe un alto contenido de capilares activos en el rango de altas tasas de absorción (49.19 %), pero un porcentaje aún mayor de capilares en el intervalo de tamaño de poro donde el proceso de cristalización de sales puede ser intensamente activo (27.85 %). Adicionalmente, HPF presenta los valores más elevados de r (0.025 μm), ϕ_{vs} (27.66 %) y ϕ_{cc} (25.92 %), al contrastarlos con los registrados en PF (r : 0.016 μm ; ϕ_{vs} : 22.63 %; ϕ_{cc} : 23.97 %).

El experimento de imbibición espontánea bajo termografía infrarroja, IRT, ilustra las altas tasas de absorción del HPF alcanzadas en pocos minutos. En PF estas tasas de son más bajas y el estado de saturación completo se alcanza más tarde, por un factor de 3. Dicho experimento también comprueba que las curvas de C presentan una desviación moderada del comportamiento lineal que obedece a la ley $t^{1/2}$. Esta desviación es más evidente cuando la proporción de poros grandes y pequeños es similar. De acuerdo con los resultados de MIP, esta porosidad de tipo dual es bastante típica en la facies PF, debido a la presencia significativa de poros pequeños (< 10 μm). Por el contrario, los poros de HPF tienden a ser > 10 μm , lo que significa que casi todos los capilares de HPF pueden clasificarse como poros grandes. Este procedimiento experimental también permitió observar la diferencia en la velocidad con la que se llenan los capilares pequeños, que pertenecen a la matriz, y los capilares grandes, presentes en los fragmentos de basalto.

La desviación lineal de $t^{1/2}$ puede atribuirse a la falta de homogeneidad de las muestras –como de hecho ocurre a razón del carácter bimodal de las tobas de lapilli– y a los efectos de la gravedad sobre el ascenso capilar, que no pueden ser omitidos [13].

En estas facies no fue viable estimar C siguiendo el procedimiento estándar, es decir, ni a partir de la regresión lineal, ni con base en el método de aproximación de Euler [51]. El primero es inadecuado y el segundo subestima los valores de C [52]. Por lo tanto, se aplicó el modelo SF («*Sharp Fronts*»), el cual es adecuado para la

cuantificación y descripción de C en materiales con distribución de tamaño de poros bimodal [12,53]. Como era de esperar, el modelo SF confirmó que la absorción capilar total, CT , en las tobas de lapilli obedece a la suma de dos procesos de absorción de agua: uno en los poros grandes (absorción anómala; C_l ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$) = HPF: ~ 657.10 y PF: ~ 61.12) y otro en los poros pequeños (absorción normal; C_f ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$) = HPF: ~ 190.16 y PF: ~ 1.64).

La observación de la imbibición espontánea bajo IRT también exhibió cómo el ascenso capilar del agua expulsaba el aire atrapado en los poros durante los primeros cinco minutos, conjuntamente con el alcance del equilibrio del frente capilar al llegar a los 15 minutos. Después de 30 minutos, cuando el estado de saturación se completa finalmente, los poros grandes no pueden contener el agua en su interior mediante las fuerzas capilares, ya que el peso de la columna de agua rompe el equilibrio hidrostático, dado que el mecanismo de movimiento de la masa de agua es el gravitacional, tal y como se ha explicado en las secciones anteriores, con base en la ecuación de Jurin. Este fenómeno explica por qué en algunas de las curvas registradas se detectó un proceso de desorción después de haber sido alcanzado el estado de saturación.

Por otra parte, el análisis de componentes principales realizado para las tobas de lapilli reveló la correlación positiva existente entre la raíz cuadrada de la permeabilidad (m/s) y el coeficiente de absorción capilar C ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$), lo cual puede explicarse mediante las ecuaciones de Carmen-Kozeny y Laplace, considerando que la roca está formada por tubos capilares paralelos [32], justo como se ha abordado en los casos de las rocas sedimentarias estudiadas.

El análisis de regresión múltiple precisó una relación lineal entre estas dos variables, que puede describirse como sigue:

$$\sqrt{k} = 6 \cdot 10^{-6} \cdot C \quad (\text{Ec. 5.19})$$

En la Tabla 5.1 se presentan las expresiones logarítmica y exponencial de esta ecuación (Ec. i-c).

La Ecuación 5.19 representa un hallazgo importante, ya que en el transcurso de esta investigación es la primera vez que este modelo lineal aporta un alto coeficiente de correlación en rocas altamente heterogéneas y anisótropas, i.e. $R = 0.991$. Otros autores han encontrado una aproximación similar, al trabajar con rocas homogéneas (e.g. Benavente et al. [25]).

Este resultado tan prometedor podría deberse a la composición mineralógica de la toba de lapilli, que no produce una absorción anormal de agua por capilaridad, dada la ausencia de minerales carbonáticos. Tal como se demostró en este estudio y en otras investigaciones sobre el transporte de agua en rocas sedimentarias [12,43], los minerales carbonáticos están asociados a la mojabilidad parcial del agua, la cual puede afectar a la estimación del coeficiente de absorción capilar y, por consiguiente, también afecta a la modelización de la permeabilidad [48].

REFERENCIAS

- [1] Mosquera M, Rivas T, Prieto B, Silva B. Capillary rise in granitic rocks: interpretation of kinetics on the basis of pore structure. *J Colloid Interface Sci* 2000;222:41–5.

- [2] Montoto M, Mateos F. Characterization of water pathways in low permeable rocks at the rock matrix scale: methodological review. *J Iber Geol* 2006;32:197–213.
- [3] Tiab D, Donaldson EC. *Petrophysics. Theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*. 2nd Editio. Oxford: Elsevier; 2004.
- [4] Stearns DW, Friedman M. Reservoirs in fractured rock. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1972;16:82–100.
- [5] Choquette PW, Pray LC. Geology nomenclature and classification of porosity sedimentary carbonates. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1970;54:207–50.
- [6] Lucia FJ. Rock-fabric/petrophysical classification of carbonate pore space for reservoir characterization. *Am Assoc Pet Geol Bull* 1995;79:1275–300.
- [7] Playà E, Travé A, Esteban M, Lønøy A. Late porosity development in Jurassic dolomites (Garraf Mountains, Catalan Coastal Range, NE Spain): a permeability barrier origin. *Geogaceta* 2007;41:175–8.
- [8] Lucia FJ. *Carbonate reservoir characterization: an integrated approach*. New York: Springer; 2007.
- [9] Benavente D, Martínez-Martínez J, Cueto N, Ordoñez S, García-del-Cura MA. Impact of salt and frost weathering on the physical and durability properties of travertines and carbonate tufas used as building material. *Environ Earth Sci* 2018;77: 147.
- [10] Cueto N. *Influence of rock fabric on hydric properties of brecciated dolostones*. University of Alicante, 2006.
- [11] Ioannou I, Hamilton A, Hall C. Capillary Absorption of Water and n-decane by Autoclaved Aerated Concrete. *Cem Concr Res* 2008;38:766–71.
- [12] Ioannou I, Andreou A, Tsikouras B, Hatzipanagiotou K. Application of the Sharp Front Model to capillary absorption in a vuggy limestone. *Eng Geol* 2009;105:20–3.
- [13] Hall C, Hoff WD. *Water Transport in Brick, Stone and Concrete*. Second Ed. London: Taylor & Francis; 2012.
- [14] Benavente D. *Modelización y estimación de la durabilidad de materiales pétreos porosos frente a la cristalización de sales*. University of Alicante. Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes, 2003.
- [15] Benavente D, Lock P, García-del-Cura MA, Ordóñez S. Predicting the capillary imbibition of porous rocks from microstructure. *Transp Porous Media* 2002;49:59–76.
- [16] Hammecker C, Mertz JD, Fischer C, Jeannette D. A geometrical model for numerical simulation of capillary imbibition in sedimentary rocks. *Transp Porous Media* 1993;12:125–41.
- [17] Dullien FAL, El-Sayed MS, Batra VK. Rate of capillary rise in porous media with nonuniform pores. *J Colloid Interface Sci* 1977;60:497–506.
- [18] Cueto N, Benavente D, García-del-Cura MA. Influence of anisotropy on rock hydric properties. Analysis of brecciated dolostones from Betic Cordillera (Spain). *Geogaceta* 2006;40:315–8.
- [19] Richard J, Coulon M, Gaviglio P. Mass transfer controlled by fracturing in micritic carbonate rocks. *Tectonophysics* 2002;350:17–33.
- [20] Lucia FJ. Petrophysical parameters estimated from visual descriptions of carbonate rocks: a field classification of carbonate pore space. *J Pet Technol* 1983;35:626–37.
- [21] Cueto N, Benavente D, García-del-Cura MA. Estimation of water permeability of building brecciated dolostones. *Proc. 7th Int. Symp. Conserv. Monum. Mediterr. Basin. Water Cult. heritage.*, France: 2007, p. 119–29.
- [22] Benavente D. Why pore size is important in the deterioration of porous stones used in the built heritage. *Macla* 2011;15:41–2.
- [23] Hölting B. *Hydrogeology. An introduction to general and applied hydrogeology*.

- Stuttgart: Enke; 1989.
- [24] Lianbo Z, Xiang-Yang L. Fractures in sandstone reservoirs with ultra-low permeability: a case study of the Upper Triassic Yanchang Formation in the Ordos Basin, China. *Am Assoc Pet Geol Bull* 2009;93:461–477.
- [25] Benavente D, Cueto N, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, Cañaveras JC. The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environ Geol* 2007;52:197–206.
- [26] Washburn E. The dynamics of capillary flow. *Phys Rev* 1921;17:273–83.
- [27] Doyen PM. Permeability, conductivity and pore geometry of sandstone. *J Geophys Res* 1988;93:7729–40.
- [28] Zhang X, Sanderson D. Anisotropic features of geometry and permeability in fractured rock masses. *Eng Geol* 1995;40:65–75.
- [29] Zhanga X, Harkness RM, Last NC. Evaluation of connectivity characteristics of naturally jointed rock masses. *Eng Geol* 1992;33:11–30.
- [30] Shimo M, Long J. A numerical study of transport parameters in fracture networks. In: Evans DD, Nicholson TJ, editors. *Flow Transp. through unsaturated rock*. Geophys. Monogr. 42, American Geophysical Union; 1987, p. 121–31.
- [31] Zhang X, Sanderson DJ. Fractal structure and deformation of fractured rock masses. In: Kruhl JH, editor. *Fractals Dyn. Syst. Geosci.*, Belin: Springer; 1994, p. 37–52.
- [32] Zimmerman RW, Bodvarsson GS. A simple approximate solution for horizontal infiltration in a Brooks-Corey medium. *Transp Porous Media* 1991;6:195–205.
- [33] David C, Darot M, Jeannette D. Pore structures and transport properties of sandstone. *Transp Porous Media* 1993;11:161–77.
- [34] Schön JH. Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics. *Handbook of geophysical exploration*. Second. Oxford: Elsevier; 2011.
- [35] Cai J, Perfect E, Cheng CL, Hu X. Generalized modeling of spontaneous imbibition based on Hagen–Poiseuille Flow in tortuous capillaries with variably shaped apertures. *Langmuir* 2014;30:5142–51.
- [36] David C, Menéndez B, Mengus JM. X-ray imaging of water motion during capillary imbibition: geometry and kinetics of water front in intact and damaged porous rocks. *J Geophys Res* 2011;116, B0320.
- [37] Dullien FAL. *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*. San Diego: Academic Press; 1992.
- [38] Bear J. *Dynamics of fluids in porous media*. New York: Elsevier; 1988.
- [39] Zimmerman RW, Bodvarsson GS. A simple approximate solution for horizontal infiltration in a Brooks-Corey medium. *Transp Porous Media* 1991;6:195–205.
- [40] Espinosa-Marza I. RM, Scherer GW. Impact of in-pore salt crystallization on transport properties. *Environ Earth Sci* 2013;69:2657–69.
- [41] Scherer GW. Stress from crystallisation of salt. *Cem Concr Res* 2004;34:1613–24.
- [42] Ioannou I, Hoff W, Hall C. On the role of organic adlayers in the anomalous water sorptivity of Lépine limestone. *J Colloid Interface Sci* 2004;279:228–34.
- [43] Taylor SC, Hall C, Hoff WD, Wilson MA. Partial wetting in capillary liquid absorption by limestones. *J Colloid Interface Sci* 2000;224:351–7.
- [44] Katz AJ, Thompson AH. Quantitative prediction of permeability in porous rock. *Phys Rev B* 1986;34:8179–81.
- [45] Christensen BJ, Mason TO, Jennings HM. Comparison of measured and calculated permeabilities for hardened cement pastes. *Cem Concr Res* 1996;26:1325–34.
- [46] Nishiyama N, Yokoyama T. Estimation of permeability of sedimentary rocks by applying water-expulsion porosimetry to Katz and Thompson model. *Eng Geol* 2014;177:75–82.

- [47] Katz AJ, Thompson AH. Prediction of rock electrical conductivity from mercury injection measurements. *J Geophys Res* 1987;92:599–607.
- [48] Hall C, Hamilton A. Discussion of “Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure” by D. Benavente et al., *Engineering Geology* (2015) [doi: 10.1016/j.enggeo.2015.06.003]. *Eng Geol* 2016;204:121–2.
- [49] García-del-Cura MA, La Iglesia A, Ordóñez S, Sanz-Montero MA, Benavente D. Óxidos de hierro y manganeso en travertinos de Alhama de Almería. *Macla* 2008;9:107–8.
- [50] Gillespie MR, Styles MT. BGS Rock Classification Scheme. Volume 1. Classification of Igneous Rocks, British Geological Survey Research Report. 2nd editio. Nottingham: British Geological Survey; 1999.
- [51] Conesa JA, Caballero JA, Martin-Gullon I. Ecuaciones diferenciales ordinarias e integración numérica. *Tec. numéricas en Ing.*, Universidad de Alicante. Departamento de Ingeniería Química; 2011, p. 22 p.
- [52] Cueto N, Hall C, Benavente D, Arrieta MP, García-del-Cura MA. Anomalous spontaneous imbibition in carbonate rocks. Causes and effects in durability and permeability prediction. *Manuscr Prep* n.d.
- [53] Ioannou I, Hall C, Hamilton A. Application of the Sharp Front model to capillary absorption in concrete materials with bimodal pore size distribution. *CONMOD’08 - Int. RILEM Symp. Concr. Model.*, Delft: 2008, p. 521–5.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante





PARTE V

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CONCLUSIONES





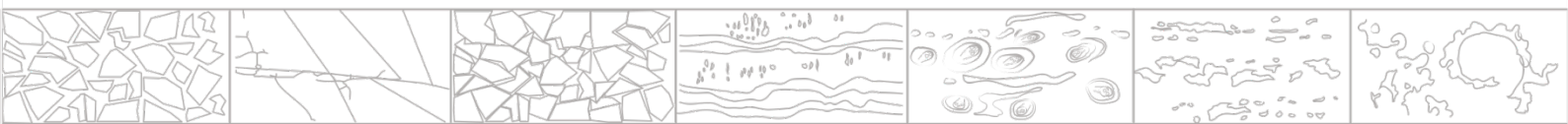
CONCLUSIONES GENERALES
Y LINEAS FUTURAS DE INVESTIGACION





“Lo que llamamos principio es a menudo el fin y alcanzar un fin es llegar a un principio. El fin es el lugar donde empezamos. Y cada frase y toda sentencia justa -donde toda palabra está en su lugar guardando un sitio para servir de apoyo a otras, la palabra ni modesta ni ostentosa, un cómodo comercio de lo antiguo y lo nuevo, la palabra común, exacta, sin vulgaridad, la palabra formal, precisa, pero no pedante, los perfectos consortes danzando juntos- cada frase y cada sentencia es un fin y un principio, todo poema es un epitafio. Y todo acto un paso hacia cadalso, al fuego, a la garganta del mar o hacia una piedra ilegible: y allí es donde comenzamos.”

-T.S. Eliot



Capítulo 6

CONCLUSIONES GENERALES

El objetivo general de esta Tesis Doctoral ha consistido en desarrollar modelos de flujo monofásico en rocas carbonáticas marinas y de agua dulce, con el propósito de describir procesos de transporte de fluidos reales en medios no saturados y saturados, a partir de un enfoque teórico y experimental.

Para ello, los objetivos específicos, indicados aquí sintéticamente, se centraron en:

- (1) identificar y cuantificar los factores intrínsecos de las rocas carbonáticas en profundidad, y, posteriormente, determinar su control sinérgico sobre el comportamiento del flujo de fluidos;
- (2) evaluar y parametrizar las variables relacionadas con los efectos de la mojabilidad sobre las propiedades hídricas, para mejorar los modelos predictivos, y;
- (3) aplicar los modelos propuestos considerando otros materiales, de petrogénesis y composición mineralógica distintas al de las rocas carbonáticas, a fin de validarlos.

De acuerdo con los objetivos generales y específicos planteados, la investigación realizada, los resultados descritos y la discusión global expuesta en los capítulos presentados, a continuación se precisan las conclusiones más significativas alcanzadas.

Éstas se agrupan primordialmente en los principales tipos de rocas estudiados y en el tipo de mojabilidad observada como uno de los factores de control determinantes en el comportamiento de las propiedades de transporte de fluidos en rocas carbonáticas:

Rocas carbonáticas marinas

- El estudio realizado sobre la influencia de la fábrica de las rocas, específicamente el sistema poroso (con énfasis en la geometría del poro) y la composición mineralógica, en la predicción de las propiedades de transporte en dolomías brechoides ha demostrado claramente que dicha predicción no se garantiza a partir de la estimación de las variables microestructurales consideradas en la literatura, dado que omiten o subestiman la cuantificación del tamaño de la fisura. Se demostró que se obtiene una verdadera interpretación de las propiedades de transporte mediante la realización, en primer lugar, de una cuantificación en profundidad de los parámetros petrológicos y, a continuación, de la combinación sinérgica de los mismos.
- Los resultados han puesto de relieve que un modelo significativo del sistema poroso en medios no saturados con porosidad de tipo dual, debe estar constituido por una combinación de tubos capilares con diferentes configuraciones geométricas, que representen la matriz (cilindros) y la red de fisuras (prismas).
- El índice de densidad de fisura y el factor geométrico anisotrópico son necesarios para mejorar la estimación de la permeabilidad. Este último parámetro, además, podría utilizarse como estimador indirecto de la durabilidad en materiales de construcción, ya que proporciona información acerca de las direcciones de corte favorables en la explotación y su posterior uso adecuado.
- Ha sido hallado un umbral de densidad de fisura (densidad de fisura crítica igual a 1 mm^{-1}), por debajo del cual la contribución de las fisuras en la permeabilidad es despreciable y, por tanto, los resultados de permeabilidad isotrópica se refieren únicamente a la permeabilidad de la matriz de la roca.
- Las ecuaciones de capilaridad y permeabilidad propuestas han confirmado de manera manifiesta que la densidad de fisura y el radio medio de poro tienen un peso estadístico predominante en la predicción de las propiedades de transporte de fluidos, con una contribución menor de la porosidad. El análisis de componentes principales resalta esta relación entre la porosidad primaria (poros) y secundaria (fisuras) con los coeficientes de transporte de fluidos (capilaridad y permeabilidad).
- Los coeficientes de la capilaridad y la permeabilidad aumentan en rocas con porosidad de tipo dual con alta porosidad efectiva, alta densidad de fisura y con una dependencia estrecha en la tipología de las fisuras. Concretamente, las fisuras con aperturas amplias contribuyen poco al ascenso capilar, debido al efecto ralentizador de las fuerzas gravitacionales al perderse el equilibrio hidrostático sostenido por las fuerzas capilares. No obstante, estas fisuras son vitales para controlar la permeabilidad. Las brechas tipo «*crackle*» con clastos pequeños, alto contenido de cemento dolomítico y alta densidad de fisuras interclastos presentaron un alto coeficiente de absorción capilar. En síntesis, las diferencias en la distribución espacial de estos elementos petrológicos, y su participación simultánea durante el movimiento del fluido, se traducen en propiedades de transporte de fluidos marcadamente anisotrópicas.
- El modelo lineal propuesto para dolomías brechoides es sencillo, práctico y relaciona la permeabilidad con el coeficiente de absorción capilar, la porosidad efectiva y la densidad de la fisura.

Rocas carbonáticas de agua dulce y otras rocas sedimentarias de referencia

- Los resultados experimentales y teóricos de la estimación de la permeabilidad han demostrado que el espacio poroso de las calizas, travertinos, tobas, rocas bioclásticas y areniscas, ha de ser descrito como un medio poroso homogéneo, constituido por un grupo de tubos capilares cilíndricos paralelos entre sí.
- La relación clásica de permeabilidad-porosidad exhibe dos zonas en las que las propiedades de transporte cambian con la porosidad. Por debajo del 10 % de porosidad, la conectividad de los poros disminuye a razón del cierre y la eliminación de las gargantas de poro, y la permeabilidad es controlada por los valores de porosidad. Para valores de porosidad superiores al 10 %, la permeabilidad está relacionada principalmente con el tamaño de los poros y describe tres regiones de permeabilidad-porosidad en términos del radio medio de poro: $1 \text{ mm} < r_M$, entre $0.5 \text{ }\mu\text{m} < r_M < 1 \text{ mm}$, $r_M < 0.5 \text{ }\mu\text{m}$.
- El análisis estadístico muestra una fuerte relación entre la permeabilidad al agua y la estructura de los poros y el coeficiente de absorción de agua por capilaridad. El ajuste de nueve expresiones lineales simples y múltiples, con la permeabilidad al agua expresada como una función generalizada de varias propiedades fundamentales, confirma que:

La mejor correlación incorpora términos para el flujo de agua (coeficiente de absorción capilar) y la estructura de poros (radio medio de poro y porosidad efectiva).

Los modelos basados únicamente en parámetros adquiridos mediante la porosimetría de mercurio dan como resultado un ajuste deficiente, por lo que son desaconsejables en la estimación de la permeabilidad.

Las ecuaciones empíricas más recomendables se desarrollan utilizando la porosidad abierta y el coeficiente de absorción de agua por capilaridad. Estas ecuaciones presentan una bondad de ajuste aceptable y son fáciles de aplicar. Además, el procedimiento experimental necesario para obtener las variables referidas es económico, rápido y libre de mercurio.

- La solución semi-analítica o modelo generalizado de permeabilidad propuesto contiene información sobre la tasa de fluido del agua (coeficiente de absorción de agua por capilaridad), las propiedades del agua (densidad y viscosidad), la mojabilidad (tensión superficial y ángulo de contacto) y la estructura del poro (radio de poro y porosidad). Los resultados indican que el radio de poro umbral, en el que el agua se filtra a través de la roca, logra la mejor descripción del sistema poroso.
- El modelo generalizado propuesto proporciona mejores predicciones de la permeabilidad que las ecuaciones de Carman-Kozeny y Katz-Thompson, para el rango de permeabilidad al agua de aproximadamente 0.01 mD a 1 D. La ecuación propuesta considera parámetros involucrados en el transporte de agua dentro del sistema poroso de las rocas, de tal manera que las estimaciones de permeabilidad son realistas en términos de las interacciones agua-roca.

Efecto de la mojabilidad en la estimación de la permeabilidad a partir de la capilaridad en rocas carbonáticas

- El cemento calcítico redujo el coeficiente de absorción capilar en las dolomías brechoides. Por su parte, el análisis de mojabilidad, empleando el modelo generalizado, revela una mojabilidad parcial del agua en travertinos y biocalcarenitas. Esta absorción anormal se asocia a la posible contaminación de la superficie de los poros, lo que sugiere la existencia de un ángulo de contacto alto de carácter atípico y, por tanto, cuestiona el uso extendido de la mojabilidad total en estudios de sortividad e imbibición capilar, en la que, por definición, el ángulo de contacto es igual a cero.
- La contaminación natural de la superficie de los poros, posiblemente constituida por materia orgánica no petrológica, modifica fuertemente el carácter hidrofílico natural de la calcita al reducir la afinidad de su superficie por el agua, induciendo un estado hidrofóbico. Este hecho se confirma, además, con base en los bajos índices de mojabilidad que presentan las muestras travertínicas constituidas principalmente por calcita, contrastantes con los altos valores registrados en travertinos que presentan estructura bandeada, en la que los óxidos y oxihidróxidos de hierro cubren la superficie de los cristales de calcita, y en biocalcarenitas con contenido de aproximadamente 25 % de granos de cuarzo.
- La nueva solución semi-analítica propuesta, para rocas carbonáticas con absorción anormal del agua, estima la permeabilidad a partir de la sortividad intrínseca, en lugar de la capilaridad, eliminando así la existencia de cualquier estado de mojabilidad parcial, lo que permite alcanzar una excelente correlación entre los resultados predichos y los experimentales en rocas con alto contenido de calcita.

Rocas volcánicas: tobas de lapilli

- La regresión lineal simple propuesta relaciona el coeficiente de absorción capilar con la raíz cuadrada de la permeabilidad y, por primera vez, se registra un alto coeficiente de correlación en rocas altamente heterogéneas y anisotrópicas.
- El alto coeficiente de correlación hallado sugiere que en ausencia de minerales de calcita es esperable una absorción de agua por capilaridad normal y, consecuentemente, que el agua moja completamente la roca, por lo que este tipo de modelo puede aplicarse de manera efectiva en estos casos.

LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Esta investigación ha destacado las líneas generales de los futuros estudios, cuyos esfuerzos han de centrarse en dos aspectos fundamentales:

- Primeramente, es necesario continuar examinando el importante tema de la imbibición espontánea anómala que afecta a la predicción de la permeabilidad al trabajar con rocas con contenido de minerales carbonáticos.

Para incrementar el entendimiento sobre los factores que controlan la mojabilidad parcial es conveniente aumentar el número y la gama de variedades petrológicas, prestando especial atención a la naturaleza de los minerales en la interfaz fluido-sólido, tamaño, rugosidad de la superficie y forma de los poros.

Del mismo modo, es imprescindible conocer la composición química de la capa orgánica contaminante que induce el estado hidrofóbico de la calcita, como también la fracción en la que ha de estar presente para cambiar su polaridad.

Conjuntamente, se analizarán las implicaciones de la anomalía de la imbibición espontánea en la durabilidad de las rocas y se profundizará en la mejora de los modelos de predicción del coeficiente de permeabilidad en rocas heterogéneas y anisotrópicas.

- En segundo lugar, esta investigación ha arrojado interrogantes relacionadas con la optimización de recursos tiempo y dinero empleados para determinar las propiedades que controlan el proceso de las propiedades de transporte de fluidos. Quizá un enfoque comparativo de modelos paramétricos y no paramétricos podría ofrecer soluciones más rápidas y de alta precisión.

En concreto, uno de los próximos estudios en este campo concentrará su línea de acción en la posibilidad de estimar propiedades físicas de las rocas aplicando Aprendizaje Profundo «*Deep Learning*».

Esta técnica está basada en la capacidad que posee de emular el reconocimiento de patrones de los seres humanos. Este conocimiento experto puede ser utilizado en el área de la petrofísica para estimar la porosidad, la permeabilidad y la capilaridad, mediante el análisis de imágenes de muestras de roca adquiridas a escala microscópica y/o mesoscópica.

Al desarrollar la metodología adecuada de extracción de características de las imágenes «*feature extraction from images*», y al entrenar un algoritmo de aprendizaje profundo, es posible realizar predicciones de las diferentes propiedades y conocer el grado de incertidumbre.

Asimismo, serán exploradas relaciones empíricas utilizando técnicas de aprendizaje automático «*Machine Learning*», desde el proceso de evaluación de dependencia hasta la construcción del modelo, con la finalidad de definir ecuaciones de fácil comprensión, manejables y sin dependencia de un modelo multi-parámetro, como el generado por las herramientas de aprendizaje profundo.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

GENERAL CONCLUSIONS

This research was aimed to develop single-phase flow models in marine and fresh water carbonate rocks to describe realistic fluid flow processes in both unsaturated and saturated media, from a combined theoretical and experimental point of view.

To this end, the specific objectives, indicated here in summary, were focused on:

- (1) quantifying intrinsic factors in depth and then determining their synergetic control on fluid flow behaviour;
- (2) evaluating and parameterizing variables related to the effects of wettability on hydrical properties, in order to improve predictive models, and;
- (3) applying the proposed models considering other materials, with petrogenesis and mineralogical composition different from the carbonate rocks to validate them.

In accordance with the general and specific objectives set out, the research carried out, the results described and the overall discussion exposed in the chapters presented, the most significant conclusions reached are specified below.

These are grouped primarily in the main rock types studied and in the type of wettability observed as one of the determining control factors in the behavior of fluid transport properties in carbonate rocks:

Marine carbonate rocks

- The study carried out on the influence of the rock fabric, the pore system (with emphasis on pore geometry) and the mineralogical composition, on the prediction of transport properties in brecciated dolostones, has clearly shown that such prediction is not guaranteed by the estimation of the micro-structural variables considered in the literature, because they omit or underestimate fissure size quantification. It was proved that a real interpretation of transport properties is obtained through first carrying out an in-depth quantification of petrological parameters, and then combined them.
- The results have proved that a relevant porous network model in non-saturated media must be comprised of a combination of different geometrical capillary tubes representing the matrix (cylindrical) and the fissure (rectangular prism).
- The fissure density index and geometric anisotropy factor are both needed to improve permeability estimation. In addition, the latter could be used both as an indirect durability estimator in construction materials, because it provides an indication of proper use in buildings, and can establish manufacturing procedures for the selection of favorable cutting directions in exploitation.
- A threshold for fissure density was found (critical fissure density equal to 1 mm^{-1}), below which the contribution of fissure to permeability was negligible and, therefore, the isotropic permeability results are referred to the rock matrix.
- The capillary absorption and permeability equations proposed have clearly demonstrated that fissure density and mean radius had a predominant statistical weight in the prediction of transport properties, with a minor porosity contribution. The principal component analysis highlights this relationship between primary porosity (pores) and secondary porosity (fissures) with fluid transport coefficients (capillarity and permeability).
- Capillarity and permeability coefficients increase in dual-porosity rocks with high effective porosity, high fissure density, and depended closely on fissure typology. In particular, enlarged-fissures poorly contribute to capillary rise due to the retarding effect of gravitational forces, but are vital in controlling permeability. Crackle breccia with small clasts, high dolomite cement content and high interclast fissure density had a high capillary absorption coefficient. In summary, the differences in the spatial distribution of these petrological elements, and their simultaneous participation during fluid movement, are equivalent to high transport property anisotropies.
- The linear model proposed for brecciated dolostones is simple, practical and relates permeability to the capillary absorption coefficient, effective porosity and fissure density.

Fresh water carbonates rocks and other reference sedimentary rocks

- The experimental and theoretical results of permeability estimation have shown that the pore space of limestones, travertines, tufas, bioclastic rocks and sandstone must be described as a homogeneous porous medium constituted by a bundle of parallel capillary tubes.
- The classical permeability-porosity relationship shows two zones in which the transport properties change with porosity. Below 10 % porosity, pore connectivity decreases as a result of the closure and elimination of the throats, and permeability is controlled by porosity values. For porosity values higher than 10 %, permeability is related mainly to pore size and describes three permeability-porosity regions in terms of the mean pore-throat radius: $1 \text{ mm} < r_M$; between $0.5 \text{ }\mu\text{m} < r_M < 1 \text{ mm}$; $r_M < 0.5 \text{ }\mu\text{m}$.
- The statistical analysis shows a strong relation between water permeability and the pore structure and water absorption coefficient by capillarity. The adjustment of nine linear and multiple expressions, with water permeability expressed as a generalized function of several fundamental properties, confirms that:

The best correlation incorporates terms for water flow (capillary coefficient) and pore structure (mean throat-pore radius and effective porosity).

Models based solely on parameters acquired through mercury porosimetry result in a poor fit and are, therefore, inadvisable in estimating permeability.

The most recommended empirical equations are developed using open porosity and the coefficient of water absorption by capillarity. These equations present an acceptable goodness of fit and are easy to apply. In addition, the experimental procedure needed to obtain the above-mentioned variables is economical, fast and mercury-free.

- The proposed semi-analytical solution or generalized model for permeability comprises information regarding the water fluid rate (water absorption coefficient by capillarity), water properties (density and viscosity), wetting (interfacial tension and contact angle) and pore structure (pore radius and porosity). The results indicate that the threshold pore radius, in which water percolates through the rock, achieves the best description of the pore system.
- The proposed equation yields better permeability predictions than the Carman-Kozeny and Katz-Thompson equations, for the water permeability range of approximately 0.01 mD to 1 D. It considers the parameters involved in the water transport inside porous rocks, such that permeability estimations are realistic in terms of water-rock interactions.

Effect of wettability on the estimation of permeability from capillarity in carbonate rocks

- The calcite cement reduced the capillary absorption coefficient in brecciated dolostones. On the other hand, the analysis of wetting, applying the generalized model, reveals incomplete water wetting in travertines and biocalcarenes. This abnormal absorption is associated with possible contamination of the pore surface, suggesting an atypical high contact angle and, therefore, questioning the widespread use of total wettability in sorptivity and capillary imbibition studies where, by definition, the contact angle is zero.
- The natural contamination of the surface of the pores, possibly constituted by non-petrological organic matter, strongly modifies the natural hydrophilic character of calcite by reducing the affinity of its surface for water, inducing a hydrophobic state. This fact is also confirmed by the low wettability indexes of travertine samples consisting mainly of calcite, contrasting with the high values recorded in travertines with a banded structure, in which iron oxides and oxyhydroxides cover the surface of calcite crystals, and in biocalcarenes containing approximately 25 % of quartz grains.
- The novel semi-analytical solution proposed, for carbonate rocks with abnormal water absorption, estimates permeability from intrinsic sorptivity instead of capillarity, thus eliminating the existence of any partial wettability state. This allows an excellent correlation between predicted and experimental results in rocks with high calcite content.

Volcanic rocks: lapilli tuff

- The proposed simple linear regression relates the capillary absorption coefficient to the square root of permeability and, for the first time, a high correlation coefficient is recorded in highly heterogeneous and anisotropic rocks.
- The high correlation coefficient found suggests that in the absence of calcite minerals, normal capillary water absorption is produced and, consequently, that water completely wets the rock, so this type of model can be effectively applied in these cases.

FUTURE RESEARCH LINES

This research has highlighted the general lines of future studies, by which efforts must focus on two fundamental aspects:

- Firstly, it is necessary to continue examining the important issue of anomalous spontaneous imbibition that affects the prediction of permeability when working with rocks containing carbonate minerals.

With the purpose of better understanding the factors that control partial wettability, it is desirable to increase the number and range of petrological varieties, paying special attention to the nature of the minerals at the fluid-solid interface, surface roughness and pore shape.

Similarly, it is essential to know the chemical composition of the contaminating organic layer that induces the hydrophobic state of calcite, as well as the fraction in which it must be present enabling it to change its polarity.

Simultaneously, the implications of the spontaneous imbibition anomaly on the durability of the rocks will be analysed and the improvement of the permeability models in heterogeneous and anisotropic rocks will be deepened.

- Secondly, this research has raised questions related to the optimization of time and money resources used to determine the properties that control the process of fluid transport properties. Perhaps a comparative approach of parametric and non-parametric models could offer faster and more accurate solutions.

Specifically, one of the next studies in this field will concentrate its line of action on the possibility of estimating the physical properties of rocks by applying the Deep Learning technique.

This technique is based on the ability to emulate human pattern recognition. This expert knowledge can be used in the area of petrophysics to estimate porosity, permeability and capillarity, by analysing images of rock samples acquired on a microscopic and/or mesoscopic scale.

By developing the appropriate methodology for feature extraction from images, and by training a deep learning algorithm, it is possible to make predictions of the different properties and to know the degree of uncertainty.

Likewise, empirical relationships will be explored using machine learning techniques, from the dependency assessment process to the construction of the model, in order to define equations that are easy to understand, manageable and without dependence on a multi-parameter model, as the one generated by Deep Learning tools.



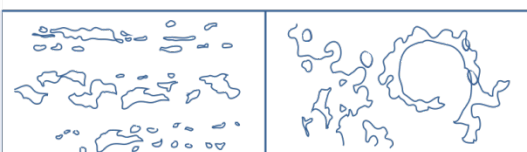
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

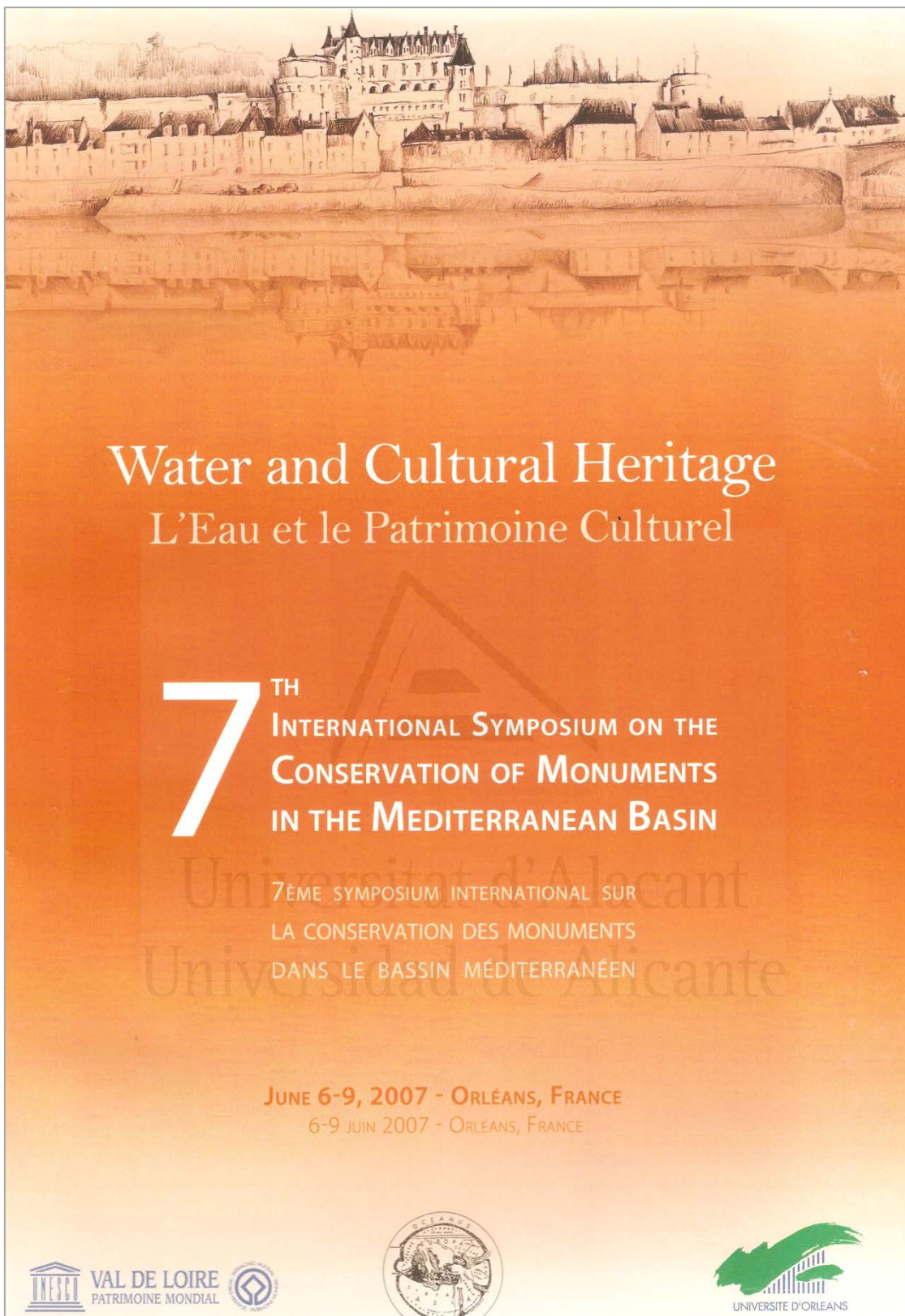




APÉNDICES

Universitat d'Alicant
Universidad de Alicante





Chapter 4A1: N. Cueto, D. Benavente, M. A. García del Cura. Estimation of water permeability of building brecciated dolostones. Water and Cultural Heritage. Proceedings of 7th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Orleans, France. 119-129 (2007).

Water and Cultural Heritage

L'eau et le patrimoine culturel

7th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin

*7ème Symposium international sur la conservation des
monuments dans le bassin méditerranéen*

June 6 – 9 2007 - Orléans , France

6-9 juin 2007 – Orléans France

Proceedings

Actes

F. ZEZZA
V. PERTHUISOT
A. PLANÇON

Eds.

Université d'Orléans

**Mission Val de Loire – Patrimoine
mondial
Institut international Fleuves et
Patrimoine**

Chapter 4A1: N. Cueto, D. Benavente, M. A. García del Cura. Estimation of water permeability of building brecciated dolostones. Water and Cultural Heritage. Proceedings of 7th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Orleans, France. 119-129 (2007).

ESTIMATION OF WATER PERMEABILITY OF BUILDING BRECCIATED DOLOSTONES

N. Cueto^{1,2}, D. Benavente^{1,2}, M. A. García del Cura^{2,3}

¹*Dpto. de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante. Ap. 99. 03080 Alicante. nora.cueto@ua.es, david.benavente@ua.es*

²*Laboratorio de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-UA. Universidad de Alicante.*

³*Instituto de Geología Económica. CSIC - UCM. Facultad de Geología. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid. angegcura@ua.es*

Abstract Three kinds of brecciated dolostones (BD) from the Betic Cordillera (Spain) marketed as commercial marble and extensively used as construction and building materials were studied in order to describe their water transport properties. Water permeability and capillary imbibition test were undertaken in order to determine the influence of pore structure on water transport within these types of stones.

These BD are commonly known in the commercial sector as Marrón Emperador (ME), Beige Serpiente (BS) and Amarillo Triana (AT). In general terms, they are all mesocrystalline dolostones with different degrees of fissure density. These fissure systems are frequently filled with mineral calcite and dolomite cement and sometimes present evidence of strong dissolution processes. Spatial distribution of textural components differs significantly according to the variety studied.

A correlation between water permeability and other physical properties is discussed, including both pore structure (porosity and pore size distribution) and fissure geometry (width and density). Since permeability is a directional quantity, it has been measured in three orthogonal directions, together with the other parameters. In order to establish a relationship between all parameters, multivariate statistical tools have been applied.

The mercury intrusion porosimetry results defined two kinds of porous family: matrix/cement (porous space) and fissures. Moreover, we found that the permeability logarithm correlates with fissure density (~70%) and is independent of both porosity and fissure width. Furthermore, principal component analysis corroborates permeability dependence on fissure density and suggests strong influence of mean porous size on permeability. The anisotropic index estimated for ME and AT is quite some distance from 1, indicating strong anisotropic permeability, whereas for BS it is nearer to 1, denoting isotropic permeability behaviour.

Keywords: Water transport properties, dual-porosity system, permeability, brecciated dolostone, ornamental stone, construction and building materials.

INTRODUCTION

The fluid transport properties of building stones are one of the most important factors determining their durability. Fluid transport may favour weathering processes such as freeze-thaw crystallisation pressure, hydration pressure, and salt precipitation (Benavente, 2003). Currently, in the construction and building material sector, research into transport properties is extensively focused on unsaturated flow models (see Ioannou *et al.*, 2004; Ruiz de Argandoña *et al.*, 2004; Benavente *et al.*, 2002; Mosquera *et al.*, 2000).



Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects on water transport in fractured dolostones

N. Cueto ^{a,b,*}, D. Benavente ^{a,b}, J. Martínez-Martínez ^{a,b}, M.A. García-del-Cura ^{b,c}

^a Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Spain

^b Laboratorio de Petrología Aplicada, Unidad Asociada CSIC-UA, Universidad de Alicante, Spain

^c Instituto de Geología Económica, CSIC-UCM, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 November 2008

Received in revised form 20 March 2009

Accepted 29 March 2009

Available online 5 April 2009

Keywords:

Transport properties

Dual-porosity rock

Fractured rock

Fracture density

Rock fabric

Building rock

ABSTRACT

The combined influence of rock fabric, pore geometry and mineralogy (petrological parameters) on transport properties in complex and heterogeneous naturally fractured rocks was studied experimentally. As fissure geometry quantification has rarely been addressed in most theoretical studies of transport properties, emphasis was placed on the effects of fissure geometry on both non-saturated media (capillary rise) and saturated media (permeability).

We proved that prediction of transport properties in complex rocks is not guaranteed by the estimation of the classic micro-structural variables considered in the literature and that accurate prediction can only be attained when petrological parameters are first quantified in depth, and then combined.

Principal component analysis and the regression models proposed here clearly demonstrated on the one hand that, a meaningful porous network in non-saturated media must be modelled with a combination of different geometrical capillary tubes representing the matrix (cylindrical) and the fissure (rectangular prism) and on the other hand, that in saturated media a well-in-deep fissure size quantification enabled a more accurate prediction of permeability to be made.

The experimental data confirm that transport properties and its anisotropy are closely dependent on fissure typology, textural characteristics, mineralogy and spatial distribution of the whole rock fabric elements. Enlarged-fissures weakly exert capillary suction due to the retarding effect of gravitational forces, but they are vital in controlling permeability. Cracklebreccias with small clasts, high dolomite cement content and high inter-clast fissure density exhibit strong capillary suction. However, high calcite cement produces abnormally low rates of capillary rise, due to possible pore surface contamination, together with a high contact angle effect. Good agreement between permeability and geometric factors provided a suitable basis for identifying preferred permeable directions. Additionally, we found a critical fissure density which defined the isotropic matrix permeability. We also present a new practical and simple linear model relating permeability to capillarity with meaningfully and easily estimated petrological parameters.

Results obtained in the present study demonstrated the correct identification and use of more directly related petrological variables for modelling transport properties. Moreover, the analysis of these results using multivariate analysis is considerably more demanding compared to the conventional approaches.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The movement of fluid through porous systems in stones has been the object of study in several fields of research such as ground water engineering, petroleum engineering, engineering geology, soil physics and building materials, from which numerous practical applications have been derived: contaminant transport, storage of nuclear waste, hydrocarbon recovery, stone durability, etc.

The transport of water in building stones and monuments is one of the most important factors determining their durability, as it favours weathering processes such as acid dissolution in calcitic materials, growth of biological species, internal stress due to water freeze–thaw, crystallization of soluble salts and the swelling–contraction cycles in clay, etc. (Houck and Scherer, 2006; Moropoulou et al., 2006; Benavente et al., 2007b; Benavente et al., 2008; Cámara et al., 2008). Water, either alone or in combination with other environmental aspects, increases damage and diminishes the mechanical properties of stones. Therefore, knowledge of transport properties is of great importance in order to assess decay mechanisms.

It is well-known that the transport properties of rocks are conditioned by their porous systems. Consequently, many attempts have

* Corresponding author. Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Spain. Tel./fax: +34 965 903727.

E-mail addresses: nora.cueto@ua.es (N. Cueto), david.benavente@ua.es (D. Benavente).

0013-7952/\$ – see front matter © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

doi:10.1016/j.enggeo.2009.03.009



Contents lists available at ScienceDirect

Engineering Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/enggeo

Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure



D. Benavente^{a,b,*}, C. Pla^{a,b}, N. Cueto^{a,b}, S. Galvañ^b, J. Martínez-Martínez^{a,b},
M.A. García-del-Cura^{b,c}, S. Ordóñez^{a,b}

^a Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, Ap. 99.03080 Alicante, Spain

^b Laboratorio de Petrología Aplicada, Unidad Asociada UA-CSIC, Universidad de Alicante, Ap. 99.03080 Alicante, Spain

^c Instituto de Geociencias, CSIC-UCM, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2014

Received in revised form 3 May 2015

Accepted 11 June 2015

Available online 14 June 2015

Keywords:

Absolute permeability

Permeability prediction

Spontaneous imbibition

Capillary absorption

Fluid transport properties

Wettability

ABSTRACT

In this paper, absolute water permeability is estimated from capillary imbibition and pore structure for 15 sedimentary rock types. They present a wide range of petrographic characteristics that provide degrees of connectivity, porosities, pore size distributions, water absorption coefficients by capillarity and water permeabilities. A statistical analysis shows strong correlations among the petrophysical parameters of the studied rocks. Several fundamental properties are fitted into different linear and multiple expressions where water permeability is expressed as a generalized function of the properties. Some practical aspects of these correlations are highlighted in order to use capillary imbibition tests to estimate permeability. The permeability–porosity relation is discussed in the context of the influence of pore connectivity and wettability. As a consequence, we propose a generalized model for permeability that includes information about water fluid rate (water absorption coefficient by capillarity), water properties (density and viscosity), wetting (interfacial tension and contact angle) and pore structure (pore radius and porosity). Its application is examined in terms of the type of pores that contribute to water transport and wettability. The results indicate that the threshold pore radius, in which water percolates through rock, achieves the best description of the pore system. The proposed equation is compared against Carman–Kozeny's and Katz–Thompson's equations. The proposed equation achieves very accurate predictions of the water permeability in the range of 0.01 to 1000 mD.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Water transport in porous rocks has been widely studied in several fields of research and technological applications, such as engineering geology, soil physics, building materials, ground water, geothermal reservoir engineering, secondary and enhanced oil recovery (EOR), and unconventional hydrocarbon resource assessment for further production, among others. Water transport can be carried out in different ways depending on the water saturation of the rocks. We can distinguish between saturated water flow, which is described by the permeability, and unsaturated water flow, which can be defined through the capillary flow.

Permeability measures a material's ability to transmit fluids into a saturated material under a pressure gradient. It can be referred to in different ways depending upon the field. Thus, depending on the fluid composition, a distinction must be established among intrinsic or absolute permeability (laminar flow of a single nonreactive fluid),

effective permeability (flow of one fluid in the presence of another fluid, when the fluids are immiscible), and relative permeability (ratio of effective and absolute permeability) (Schön, 2011). Intrinsic permeability depends only on the pore structure of the material and has units with dimensions of area (m^2 , in SI units). In the oil industry, the Darcy (D) or, more commonly, the milliDarcy (mD) are typical units. Hydraulic conductivity is usually referred to as permeability or the coefficient of permeability, and it is related to intrinsic permeability (pore structure) and to the properties of the fluid. Hydraulic conductivity has units with dimensions of length per time or speed and is widely used in hydrogeology. Between the two properties, the following conversion can be used (the correct equation implements density and viscosity of water and gravity): $1D \sim 10^{-12} m^2 \sim 10^{-5} m/s$ (for pure water at 20 °C). In this paper, we study the water intrinsic permeability, k , which for convenience will be called water permeability, using mD as the measurement units.

Capillary flow is the most common water transport mechanism in soils and rocks when they are in contact with the atmosphere. The spontaneous capillary imbibition is characterized through the water absorption coefficient by capillarity, C , which is referred to as the variation of water weight per unit of the square root of time and sample area,

* Corresponding author at: Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, Ap. 99.03080 Alicante, Spain.
E-mail address: david.benavente@ua.es (D. Benavente).



Response to ENGE07253 Discussion of: “Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure” by D. Benavente et al., Engineering Geology (2015) [doi: 10.1016/j.enggeo.2015.06.003]



D. Benavente^{a,b,*}, C. Pla^{a,b}, N. Cueto^{a,b}, S. Galvañ^b, J. Martínez-Martínez^{a,b}, M.A. García-del-Cura^{b,c}, S. Ordóñez^{a,b}

^a Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, Ap. 99.03080, Alicante, Spain

^b Laboratorio de Petrología Aplicada, Unidad Asociada UA-CSIC, Universidad de Alicante, Ap. 99.03080, Alicante, Spain

^c Instituto de Geociencias, CSIC-UCM, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 November 2015

Received in revised form 27 January 2016

Accepted 29 January 2016

Available online 2 February 2016

Keywords:

Permeability prediction

Sorptivity

Capillary absorption

Wettability

1. Introduction

The authors would like to express their thanks to C. Hall and A. Hamilton for their interest, clarifications and suggestions about our paper, mainly in the analysis of wettability effects on capillary imbibition. They theoretically supported the permeability, porosity and capillary imbibition relations and elegantly demonstrated some of the empirical equations obtained in our paper. They also proposed using low surface-tension liquids to avoid wettability effects on permeability estimations. This discussion is an excellent opportunity to present additional comments and results and to clarify certain aspects of our paper that may not have been clear enough. Thus, we here highlight that our scaling relations assume that rocks present a homogenous porous medium and the saturation state of the wetted zone in capillary imbibition test is the same as the saturation state in the saturated permeability test. As Hall and Hamilton's Discussion points out, this is not generally true since the mean liquid content of the wetted zone in imbibition is below saturation as a result of air-trapping.

DOIs of original article: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2015.06.003>, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2016.01.010>.

* Corresponding author at: Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, Ap. 99.03080, Alicante, Spain.

E-mail address: david.benavente@ua.es (D. Benavente).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2016.01.017>

0013-7952/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

2. Theoretical considerations

Hall and Hamilton's Discussion summarises the relationship between sorptivity, which depends on the microstructure and on the physical properties of the liquid phase, and permeability in porous materials. Intrinsic sorptivity, S , which is independent of the liquid properties, is related to sorptivity, S , as:

$$S = S_0 \cdot (\beta \gamma_L / \eta_L)^{1/2} \quad (1)$$

where γ_L is the liquid-air surface tension, η_L is the viscosity of the liquid and β is the wetting index. Hall and Hamilton's Discussion also describes a detailed scaling relation between intrinsic sorptivity, porosity, ϕ , and permeability, k , as follows:

$$k \sim S_0^4 \phi^3 \quad (2)$$

The wetting index is derived from the Young–Laplace's equation (or sometimes referred as Young's or Laplace's equation). For partially wetting liquids, the average radius of curvature, R , of the liquid surface is increased by a factor $1/\beta$, where β fluctuates between 0 and 1 ($0 \leq \beta \leq 1$) (e.g. Taylor et al., 2000; Hall and Hoff, 2012). According to Young–Laplace's equation, the capillary pressure, Δp , can be expressed as:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_L}{R} \quad (3)$$

Eq. (3) can be easily written for capillary tubes as follows:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{r} \quad (4)$$

where γ_L is the liquid-air surface tension, θ is the contact angle and r the tube radius. In this particular case, we can conclude that $\beta \sim \cos \theta$. Similar conclusions can be also found in Ioannou et al. (2004) where β is interpreted as the ratio between solid-air, γ_{sa} , solid-liquid interfacial, γ_{sl} and liquid-air surface tensions $(\gamma_{sa} - \gamma_{sl})/\gamma_L$ (which matches with the definition of $\cos \theta$). In a real pore, the definition of the curvature radius is a hard task and includes characteristics of both pore

Artigos apresentados no 16º Congresso Nacional de Geotecnia

ISBN: **978-989-96043-2-2**
 Título: **Atas do 16º Congresso Nacional de Geotecnia**
 Suporte: **Multimédia**
 Formato: **Pen USB**

- ✓ **16CNG e 6JLEG - Temas**
- ✓ **Conferências**
- ✓ **9º Encontro de Jovens Geotécnicos**



**Geotecnia,
 Riscos Naturais
 e Geotécnicos e
 Sustentabilidade**

Organização:



Ponta Delgada, Açores
 27 a 30 de maio de 2018

16º Congresso Nacional de Geotecnia
6ªs Jornadas Luso-Espanholas de Geotecnia

TRANSPORTE DE ÁGUA EM TUFOS DE LAPILLI DA ILHA DA MADEIRA, PORTUGAL: IMPLICAÇÕES NOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO E NA DURABILIDADE

Water Transport in Lapilli Tuff from Madeira Island, Portugal: Implications on Degradation Mechanisms and Durability

Nora Cueto Mendoza, Universidad de Alicante, España, nora.cueto@ua.es
 José F. Vieira de Sousa; LREC, Funchal, Portugal, fvieira@lrec.pt
 César Fernandes; LREC-UMa, Funchal, Portugal, cesar.fernandes@cm-funchal.pt
 David Benavente; Universidad de Alicante, España, david.benavente@ua.es
 Franco Urbani; Universidad Central de Venezuela, Venezuela, furbani@funvisis.gob.ve
 Ronny Meza; Universidad de Granada, España, ronnymeza@correo.ugr.es
 Énio Fernandes; LREC, Funchal, Portugal, efernandes@lrec.pt
 María Ángeles García-del-Cura; IGEO-UCM, España, agcura@geo.ucm.es



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



Chapter 4C: Cueto, N., Vieira de Sousa, J. F., Fernandes, C., Benavente, D., Urbani, F., Meza, R., Fernandes, É., García-del-Cura, M. A. 2018. Water transport in lapilli tuff from Madeira Island, Portugal: implications on degradation mechanisms and durability. 16CNG - 16º Congresso Nacional de Geotecnia. Açores, Portugal, 12 p.

**WATER TRANSPORT IN LAPILLI TUFF FROM MADEIRA ISLAND, PORTUGAL:
IMPLICATIONS ON DEGRADATION MECHANISMS AND DURABILITY**

**TRANSPORTE DE ÁGUA EM TUFOS DE LAPILLI DA ILHA DA MADEIRA, PORTUGAL:
IMPLICAÇÕES NOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO E NA DURABILIDADE**

Cueto Mendoza, Nora; *Universidad de Alicante, Alicante, España, nora.cueto@ua.es*
 Vieira de Sousa, José F.; *Laboratório Regional de Engenharia Civil, Funchal, Portugal, fvieira@irec.pt*
 Fernandes, César; *Laboratório Regional de Engenharia Civil, e; Universidade da Madeira, Funchal, Portugal, ccsar.fernandes@cm-funchal.pt*
 Benavente, David; *Universidad de Alicante, Alicante, España, david.benavente@ua.es*
 Urbani, Franco; *Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, furbani@funvisis.gob.ve*
 Meza, Ronny; *Universidad de Granada, Granada, España, ronnymeza@correo.ugr.es*
 Fernandes, Énio; *Laboratório Regional de Engenharia Civil, Funchal, Portugal, efemandes@irec.pt*
 García-del-Cura, María Ángeles; *Instituto de Geociencias IGEO, Madrid, España, agcura@gco.ucm.es*

ABSTRACT

Lapilli tuff has been widely used in architectural heritage as construction material and ornamental stone in Madeira. The present study investigates the coupled effect of pore structure, PS, and water transport properties, WTP, on its decay. Urban fieldwork was conducted in order to identify common stone damage mechanisms, and salt weathering was found to be the most common. 36 cylindrical specimens of two representative facies, belonging to two distinct volcanostratigraphic units with different textural characteristics were studied: a highly porous and a porous facies. Petrographic features and mineralogical composition were analysed. PS properties were quantified by effective porosity, mean pore radius and water saturation coefficient, whilst WTP were described through permeability and capillarity. Sharp Front analysis was applied to model liquid transport in unsaturated conditions. Salt durability test was performed on the same specimens and its effects were quantified by means of the percentage of dry weight loss, DWL, due to salt crystallisation. The results of PS, WTP and DWL, were analysed through advanced statistical methods. Urban fieldwork and laboratory experiments demonstrated that the most significant parameters affecting durability of lapilli tuff are porosity, mean pore radius, rock component distribution and inadequate use of the material. Major deterioration problems were related to the presence of small constructions that act as water reservoir. The principal component analysis revealed that there is a negative correlation between WTP and DWL. As WTP are intimately linked to pore space, these petrophysical parameters can be considered as quality indicators of lapilli stone durability. A powerful model for the estimation of permeability from capillarity is presented. It is the first time that this kind of model gives a high correlation coefficient ($R^2=0.98$) in highly heterogeneous rocks.

RESUMO

Os tufos de lapilli têm sido utilizados no património arquitetónico na Madeira como materiais de construção e rochas ornamentais. Este estudo investiga o efeito simultâneo da estrutura do poro, EP, e das propriedades de transporte da água, PTA, na sua alteração. A partir duma campanha de campo urbana, identificou-se a precipitação de sais como um dos mecanismos de alteração mais comuns. De seguida foram estudados 36 provetes cilíndricos de duas fácies representativas, pertencentes a duas unidades vulcano-estratigráficas diferentes, com características texturais distintas: altamente porosa e porosa. As características petrográficas e a composição mineralógica foram estudadas. A EP foi quantificada mediante porosidade aberta, raio médio do poro e coeficiente de absorção de água. As PTA foram caracterizadas mediante permeabilidade e capilaridade. Nesta última, foi aplicada a análise *Sharp Front* para modelizar o transporte do líquido. Sobre os mesmos provetes realizou-se a determinação da resistência à cristalização de sais, quantificada pela percentagem da perda de massa inicial, PMS. Os resultados de EP, PTA e PMS foram analisados utilizando métodos estatísticos avançados. A campanha de campo e as experiências de laboratório demonstraram que os parâmetros significativos que afetam a durabilidade são a porosidade, o raio médio do poro, a distribuição dos componentes da rocha e o seu uso inadequado. As principais alterações observadas relacionam-se com pequenas construções que atuam como reservatório de água. As análises dos componentes principais revelaram uma correlação negativa entre as PTA e a PMS. Devido à relação existente entre as PTA e o espaço poroso, estes parâmetros podem ser utilizados como indicadores da durabilidade. Um modelo para estimar a permeabilidade a partir da capilaridade com um coeficiente alto ($R^2=0.98$) é apresentado pela primeira vez em rochas heterogéneas.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

*Al llegar a un puente lo cruzamos y lo quemamos cuando queda atrás.
No hay nada que demuestre nuestro avance, tan solo el recuerdo del olor a humo
y las lágrimas de nuestros ojos.*

*We cross our bridges when we come to them and burn them behind us,
with nothing to show for our progress except a memory of the smell of smoke,
and a presumption that once our eyes watered.*

—Tom Stoppard



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante