

Ensayos de difusión-reacción a pequeña escala para estudiar el comportamiento a largo plazo de morteros y productos de corrosión en contacto con bentonita

/ JAIME CUEVAS (1)*, ANA ISABEL RUIZ (1), RAÚL FERNÁNDEZ (1), ELENA TORRES SALVADOR (2), ALICIA ESCRIBANO (2), MERCEDES REGADÍO (1), MARÍA JESÚS TURRERO (2)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica de la Facultad de Ciencias. Campus de Cantoblanco. Universidad Autónoma de Madrid. 28049, Madrid (España)

(2) Centro de Investigaciones Energéticas, Medio Ambientales y Tecnológicas (Ciemat). 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

El denominado Almacén Geológico Profundo (AGP) es, la solución internacionalmente aceptada como más segura y viable para la disposición final de los residuos radioactivos de alta actividad. Consiste en alojar los residuos a gran profundidad en formaciones geológicas estables y rodearlos de una serie de barreras de ingeniería que los aísla de la biosfera.

El objetivo de este estudio se centra en obtener evidencias de los procesos físicos y geoquímicos que se producen en la barrera de bentonita, debido a su interacción con la barrera de hormigón y con el “canister” metálico que contiene a los residuos.

Los experimentos llevados a cabo intentan reproducir las condiciones del repositorio transcurridos un tiempo comprendido entre 1000 a 3000 años después de ser emplazado.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales seleccionados para llevar a cabo estos experimentos a escala de laboratorio son:

- **Bentonita FEBEX** natural, procedente del depósito de Cortijo de Archidona (Almería) que contiene alrededor de un 90% de montmorillonita y cantidades variables de cuarzo, plagioclasas, feldespato potásico, calcita y cristobalita/tridimita (Enresa, 2006).

- **Bentonita pretratada** que se obtiene a partir de la bentonita natural FEBEX. Se prepara empobrecida en magnesio y enriquecida en potasio, calcio y sodio, de acuerdo con predicciones de largo plazo en un hipotético contacto con hormigón, equilibrándola con una disolución 1M KCl - 1M NaCl - 0.5M CaCl₂.

La distribución de cationes intercambiables de las bentonitas puede ser comparada en la Tabla 1.

-**Mortero de cemento** (arena de cuarzo:CaO en proporción 2:1), con una densidad seca de 1.55 g/cm³, cuya composición mineralógica en mezcla húmeda es 25% Ca(OH)₂, 38% arena y 37% agua. El mortero se prepara para simular una fuente de calcio y alcalinidad típica de la degradación del cemento a largo plazo.

-**Magnetita en polvo**, la cual se utiliza simulando el producto final que se obtiene en la transformación del hidróxido de hierro (II) en el proceso de corrosión anaeróbica de las piezas de hierro y acero al carbono del “canister”.

Los ensayos (Fig. 1) llevados a cabo fueron:

-Dos experimentos, tomados como blancos con bentonita, uno con bentonita FEBEX natural y otro con la FEBEX pretratada (experimentos 1 y 2).

-Dos experimentos con mortero-bentonita-magnetita, uno con bentonita FEBEX natural y otro con la FEBEX pretratada (experimentos 3 y 4).

-Un experimento con mortero-bentonita FEBEX pretratada (experimento 5).

-Un experimento con magnetita-bentonita FEBEX pretratada (experimento 6).

Los ensayos fueron llevados a cabo simultáneamente (Fig. 2) en celdas cilíndricas de Teflón con un diámetro interno de 5 cm y 2.5 cm de alto.

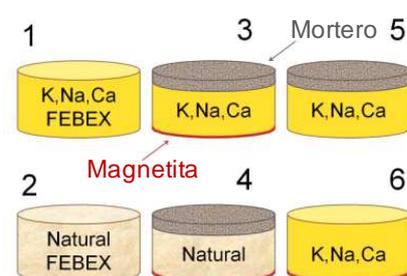


fig 1. Muestras preparadas para los 6 experimentos.

Los bloques de bentonita, de 18 mm de espesor, fueron compactados con su contenido en agua higroscópico (14%) y una densidad seca de 1.65 g/cm³. En las celdas con magnetita, este material fue colocado formando una capa de aproximadamente 2.0 mm de espesor. Sobre ella se colocó el bloque de bentonita y después el mortero de 6 mm de espesor. Las celdas se hidrataron durante 1.5 años a 60 °C y presión constante a través de un filtro de acero con un agua salina sintética de tipo Na⁺-Ca²⁺-SO₄²⁻ simulando la obtenida de una formación arcillosa de referencia (Turrero, 2006).

Después del desmantelamiento, la distribución de iones solubles fue obtenida mediante extractos acuosos en diferentes partes de las celdas. Los cationes intercambiables y la mineralogía en la bentonita fueron estudiados por distintas técnicas instrumentales: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis químico elemental por espectroscopía de rayos X por dispersión de Energía (EDX).

FEBEX	Na ⁺ (cmol(+)/kg)	K ⁺ (cmol(+)/kg)	Ca ²⁺ (cmol(+)/kg)	Mg ²⁺ (cmol(+)/kg)	Total (cmol(+)/kg)
Natural	26±2	2.3±0.1	36±2	37±3	102±5
Pretratada	6.5±0.3	31±0.5	43±2	1.8±0.2	81±2

Tabla 1. Cationes intercambiables para las bentonitas FEBEX natural y pretratada.



fig 2. Montajes de los experimentos, llevados a cabo simultáneamente.

RESULTADOS

Hidratación, porosidad y superficie específica

Los experimentos realizados después de 18 meses, fueron desmantelados y en ese momento mostraban una completa saturación. La bentonita pretratada presentaba un menor contenido en agua y una densidad seca superior a la natural. El efecto de la deshidratación parcial del potasio interlamilar puede ser el responsable del diferente comportamiento frente al hinchamiento. A pesar de esto, la bentonita durante los experimentos sufrió una expansión debido a la deformación de las celdas de Teflón, aumentando aproximadamente su densidad seca en un 0.1 g/cm^3 (la densidad inicial de la bentonita era de 1.65 g/cm^3). En general, la ausencia de mortero produce un contenido final en agua más alto y una baja densidad seca, lo que puede estar relacionado con una mayor porosidad.

Distribución de sales solubles

Se ha observado la migración de los cloruros por retro-difusión desde la bentonita a la zona de hidratación, de forma selectiva cuando no aparece la interfase del mortero. Las interfases de mortero y magnetita actuaron como sumidero de cloruro y sulfato, y en el caso del mortero limitaron la infiltración de sulfatos en la bentonita. En las proximidades de la interfase mortero-bentonita se encontraron pequeñas cantidades de sulfoaluminatos y carboaluminatos (fases tipo AFm), y en la interfase bentonita-magnetita se han

observado fases de yeso y "green rust".

Cationes Intercambiables

En los experimentos con magnetita, se observaron pocos cambios con respecto a las condiciones iniciales, mostrando un pequeño aumento de sodio. Sin embargo, en las celdas que contienen mortero, tanto con bentonita FEBEX natural como con la pretratada, el contenido de magnesio intercambiable disminuye, siendo este hecho muy acusado en la celda que contiene bentonita natural, donde la concentración inicial de magnesio intercambiable ($37 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$) se anula, siendo desplazado por el calcio.

Frentes químicos y alteración mineralógica

Los perfiles químicos elementales fueron adquiridos en secciones pulidas (Fernández, 2009) mediante MEB-EDX. La caracterización de estos materiales se completó con el estudio mineralógico por DRX. Las interfases con magnetita mostraron un frente de penetración de hierro inferior a 0.1 mm . Este frente de pequeño espesor es difícil de establecer dada la mezcla mecánica que se observa en la interfase. Es más relevante el desarrollo de un frente de calcio desde el mortero hacia la bentonita, en cuya interfase se formaron geles C-S-H al disolverse la portlandita en contacto con la bentonita. Esta disolución es mayor en el caso de los experimentos con bentonita FEBEX natural que en los de la pretratada. La penetración de aluminio en el mortero está de acuerdo con las fases tipo AFm, detectadas por MEB-EDX o DRX. En la

bentonita natural se observa el magnesio concentrado en la interfase ($1-2 \text{ mm}$) con el mortero, sin embargo, este efecto no se da con la bentonita pretratada. La precipitación de fases desordenadas de silicatos de magnesio hidratados (M-S-H) en la bentonita natural puede inhibir el progreso de un frente de geles C-S-H, el cual está más desarrollado en la muestra pretratada (hasta 3 mm), generando una franja cementada de baja porosidad. Este hecho permite destacar que la bentonita natural presenta mayor capacidad de atenuar el frente alcalino de calcio que la bentonita pretratada.

La bentonita pretratada presenta una cantidad significativa de potasio intercambiable. Por tanto, es clave estudiar el grado en que el potasio, localmente concentrado en las aguas de poro de los materiales cementíceos, puede ocupar la región interlamilar de la esmectita. Su incorporación afecta a la hidratación de la bentonita disminuyendo su capacidad de hinchamiento. Este efecto podría verse reforzado si además se genera, en contacto con el mortero u otro material cementíceo, una región cementada de baja porosidad. La pérdida de propiedades plásticas y de capacidad de hinchamiento limitaría el potencial de sellado de la bentonita en este contacto y en consecuencia, perdería parte de su funcionalidad en el sistema de barreras de ingeniería. No obstante, el espesor afectado es de pequeña magnitud.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio se ha realizado gracias a la financiación recibida por parte del European Atomic Energy Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2011).

REFERENCIAS

- ENRESA (2006): *FEBEX Full-scale Engineered Barriers Experiment, Updated Final Report 1994-2004. Publicación Técnica ENRESA 05-0/2006, Madrid, 590 pp.*
- Fernández, R., Mäder, U.K., Rodríguez, M., Vigil de la Villa, R., Cuevas, J. (2009): *Eur. J. Miner.* **21**, 725-735.
- Turrero, M.J., Fernández, A.M., Peña, J., Sánchez, M.D., Wersin, P., Bossart, P., Sánchez, M., Melón, A., Garralón, A., Yllera, A., Gómez, P., Hernan, P. (2006): *J. Iberian Geol.* **32**, (2), 233-258.