

# Cambios Mineralógicos en una Bentonita tras 7,6 años de Tratamiento Termo-Hidráulico

/ ROBERTO GÓMEZ ESPINA (1, \*), MARÍA VICTORIA VILLAR GALICIA (1), JOSÉ FERNÁNDEZ BARRENECHEA (2), JAVIER LUQUE DEL VILLAR (2), JAIME CUEVAS RODRÍGUEZ (3)

(1) CIEMAT. Avda. Complutense 22. 28040, Madrid (España)

(2) Dto. de Cristalografía y Mineralogía. Fac. de Geología. Universidad Complutense. C/ José Antonio Novais 2. 28040, Madrid (España)

(3) Dto. de Geología y Geoquímica. Fac. de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Campus Cantoblanco. 28049, Madrid (España)

## INTRODUCCIÓN.

La gestión de residuos radiactivos de alta actividad es un problema creciente en los países que cuentan con producción de energía nuclear. Una de las posibles soluciones en estudio es el denominado Almacenamiento Geológico Profundo (AGP), consistente en el soterramiento de los residuos en formaciones rocosas adecuadas (granitos, sales...) a gran profundidad. Su principal objetivo es aislar de la biosfera los componentes radiactivos durante su periodo de actividad, pudiendo ser éste de millones de años. Para ello, el AGP cuenta con una serie de barreras naturales e ingenieriles. El presente trabajo se centra en la barrera de ingeniería formada por bentonita. Las condiciones propias del enterramiento, implican un aporte de agua procedente del macizo rocoso y la generación de altas temperaturas por el residuo.

En el ensayo llevado a cabo se trató de reproducir dichas condiciones. Por un lado, se recrearon los aspectos básicos relativos a los bloques de bentonita en la construcción de esta barrera según el concepto de AGP desarrollado por ENRESA (ENRESA 1995), que considera una barrera de bentonita de un espesor de 60 cm y una densidad seca 1,65 g/cm<sup>3</sup>. Mediante 6 bloques cilíndricos de bentonita de 10 cm de largo y 7 cm de diámetro cada uno, con densidad seca de 1,65 g/cm<sup>3</sup>, se crea una columna de 60 cm que se introduce en una celda de teflón hermética. La temperatura generada por el residuo se simula mediante una placa calentadora en la base de la celda a 100 °C. El aporte de agua por las fisuras de la roca de caja se simula inyectándole agua de origen granítico por la parte superior.

El ensayo se desmontó tras 7,6 años de duración, separando la columna en 24

secciones para realizar las distintas determinaciones.

## MATERIAL.

La bentonita FEBEX es el material utilizado en este trabajo. Procede del yacimiento de Cortijo de Archidona, situado en el SE de la Serrata de Níjar (Almería). Su contenido en esmectita es superior al 92±3 %. Como cationes de cambio presenta Ca<sup>2+</sup> (35-42 meq/100g), Mg<sup>2+</sup> (31-32 meq/100g), Na<sup>+</sup> (24-27 meq/100g) y K<sup>+</sup> (2-3 meq/100g). Una descripción detallada de las características de esta bentonita se puede encontrar en ENRESA (1998), Villar (2000) y Fernández (2003).

## METODOLOGÍA.

Una de las técnicas de estudio aplicadas es la microscopía óptica de transmisión. Mediante la realización de tres láminas delgadas a partir de muestras extraídas de la columna, se pretende observar las variaciones que el tratamiento haya podido generar a lo largo de la misma. Por ello las láminas corresponden a la parte próxima al calentador, a la zona intermedia y a la próxima a la hidratación. Igualmente se preparan una serie de muestras para su análisis mediante microscopía electrónica de barrido, con el mismo criterio.

Por otro lado se realiza un completo estudio de difracción de rayos X en cada una de las 24 secciones de las que consta la columna. Mediante análisis de la muestra en polvo y en agregados orientados de las fracciones menor de 2 µm y entre 2 y 20 µm.

## RESULTADOS.

### Microscopio Óptico de Transmisión.

Los principales componentes que encontramos son agregados de partículas arcillosas de tamaños variables (hasta 5 mm). Por otro lado, tenemos cristales relictos procedentes del material volcánico original, con tamaños que van de microcristalinos a 1 ó 2 mm. Todo ello englobado por una matriz arcillosa.

La mineralogía identificada en las láminas es mayoritariamente de filosilicatos. También aparecen cristales de cuarzo, feldespato K, plagioclasa, y calcita. Como accesorios, biotita, moscovita, clorita y opacos. Feldespatos y cuarzo aparecen con bordes corroídos. Por otro lado, cristales de calcita en forma esparítica están asociados a los feldespatos corroídos. Como diferencia destacable, en la zona próxima al calentador la presencia de calcita no sólo se da en forma esparítica, sino que también aparece en precipitados rellenando fisuras.

### Difracción de Rayos X.

#### Agregados Orientados.

Mediante los difractogramas obtenidos se realiza un cálculo del porcentaje de illita interstratificada en la esmectita, según el método descrito por Reynolds (1980). Los resultados no muestran una tendencia clara a lo largo de la columna, ni tampoco variaciones entre los distintos tamaños de partícula. La media de los resultados obtenidos es del 13 % de illita, que está entre los valores de la arcilla FEBEX (10-15 %).

En cuanto al espaciado basal, en los agregados orientados secados al aire tenemos valores más bajos en las muestras de la fracción menor de 2 µm, que en la fracción entre 2 y 20 µm. En

**palabras clave:** Bentonita, Almacenamiento Geológico Profundo.

**key words:** Bentonite, Deep Geological Storage.

ambos casos se advierte una ligera tendencia a la disminución del espaciado basal hacia la zona próxima a la hidratación. Los valores obtenidos para los agregados orientados tratados térmicamente y con etilén-glicol no muestran dichas variaciones.

#### Muestra en polvo.

Las fases identificadas son esmectita, cuarzo, feldespato K y calcita. No se observan variaciones cualitativas en los distintos para cada sección, ni con respecto a la muestra de partida. Tampoco son importantes los cambios cuantitativos en el porcentaje de esmectita, con una media próxima al 96 % en toda la columna. En general, todas las fases secundarias sufren una disminución en su proporción respecto a la muestra de partida, en mayor medida la calcita, cuyo contenido medio final se reduce a la mitad.

#### Microscopio Electrónico de Barrido.

Además de la esmectita se identifican otras fases minerales como cuarzo y plagioclasa, con tamaños de partícula muy superiores al de las esmectitas. Generalmente, se presentan corroídos en sus bordes externos y recubiertos por esmectita. En la zona próxima a la hidratación y en la intermedia se hallaron cristales precipitados de calcita y de yeso

#### DISCUSIÓN.

Las fases identificadas mediante rayos X coinciden con las observadas mediante microscopía óptica. Estos análisis revelan que no ha habido importantes cambios mineralógicos durante el tratamiento.

Las observaciones realizadas mediante microscopía óptica y electrónica muestran fenómenos de precipitación durante el proceso. Las fases precipitadas son yeso y calcita, y están relacionadas con el avance de la hidratación, por procesos de disolución y precipitación. Los resultados de difracción en muestra en polvo revelan sólo los fenómenos de disolución, dado que éstos son mayores que los de precipitación.

La diferencia en el espaciado basal en los agregados orientados entre las dos

fracciones podría deberse a cambios en los cationes intercambiables de la interlámina. Laguros & Handy (1962) indican que existe una tendencia en las montmorillonitas sódicas a retener una capa de moléculas de agua en su interlámina a temperatura de laboratorio, mientras que las cálcicas retendrían dos capas. Siguiendo esta premisa, las partículas menores de 2  $\mu\text{m}$  tendrían una mayor cantidad de  $\text{Na}^+$  en la interlámina, ya que el espaciado es menor. Sposito (1984), afirma que en las esmectitas con cationes divalentes en la interlámina, se dan apilamientos de cuatro u ocho láminas paralelas de esmectita. Las esmectitas con  $\text{Na}^+$  en la interlámina pueden estar disociadas en láminas individuales (Verburg & Baveye, 1994).

Correlacionando los resultados de los cationes de cambio obtenidos por Villar et al. (2006) para este mismo experimento, con el número de láminas T-O-T por cristalito calculadas para los agregados orientados secados al aire, podemos ver su paralelismo con distintas relaciones catiónicas.

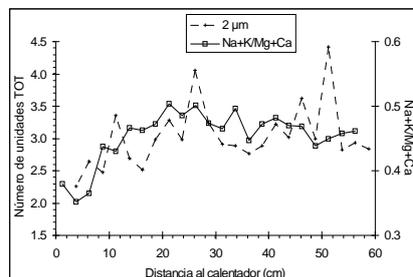


Fig. 1. Variación del número de láminas T-O-T para la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$ , y la relación entre cationes monovalentes y divalentes.

En la Figura 1 se observa que el número de láminas que forman los cristalitos de la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$ , es comparable a la relación de los cationes monovalentes entre los cationes divalentes. El aumento de la proporción de los cationes divalentes hacia la zona caliente explicaría la tendencia al crecimiento del espaciado basal hacia la misma.

Para la fracción entre 2 y 20  $\mu\text{m}$  no se consigue un ajuste mediante la anterior proporción catiónica, y sí mediante la relación  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ .

#### CONCLUSIONES.

El tratamiento termo hidráulico no ha producido cambios en la proporción de illita-esmectita interestratificadas.

Las variaciones en los cationes de cambio afectan tanto al incremento del espaciado basal, como a la cristalinidad del material.

Los cationes divalentes son más abundantes en las fracciones más gruesas, bien sea en las muestras tratadas como en la de partida. Las partículas de tamaño más pequeño modifican su contenido sustituyendo cationes monovalentes por divalentes, mientras que en las de mayor tamaño la evolución catiónica en la interlámina viene controlada por cambios entre  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

La secuencia general de sustitución para los cationes presentes parece ser  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ . Esta tendencia se acentúa hacia zonas más calientes.

#### REFERENCIAS.

- ENRESA (1995): Almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad (AGP). Diseños conceptuales genéricos. Publicación Técnica, 11/95. Madrid.
- ENRESA (1998): FEBEX. Bentonite: origen, properties and fabrication of blocks. Publicación Técnica. ENRESA 4/98. Madrid. 146 p.
- Fernández, A.M. (2003): Caracterización y modelización del agua intersticial en materiales arcillosos: Estudio de la bentonita de Cortijo de Archidona. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- Laguros, J.G. & Handy, R.L. (1962): Effect of exchangeable calcium on montmorillonite low-temperature endotherm and basal spacing. Highway Research Board Bulletin 349, 51-58.
- Reynolds, R. (1980): Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Diffraction. Mineralogical Society, London.
- Sposito, G. (1984): The surface chemistry of soils. Oxford university Press, 234 p.
- Verburg, K. & Baveye, P. (1994): Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: a critical review. Clays and Clay Minerals 42, 207-220.
- Villar, M.V. (2000): Caracterización termo-hidro-mecánica de una bentonita de Cabo de Gata. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Villar, M.V., Fernández, A.M., Gómez-Espina, R. (2006): NF-PRO Project. Deliverable 2.2.7-3.2.10. CIEMAT/DMA /M2143/6/06. Madrid, 42 p.