

Efectos en la Superficie Específica BET en Bentonitas Sometidas a Ensayos Termohidráulicos

/ ROBERTO GÓMEZ-ESPINA (*), MARÍA-VICTORIA VILLAR, VANESA GUTIERREZ

(1) CIEMAT. Avda. Complutense 40. 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

El concepto de almacenamiento geológico profundo (AGP) para residuos de alta actividad prevé la existencia de una serie de barreras naturales y artificiales para garantizar su aislamiento. Entre las barreras artificiales se encuentra el material de sellado, situado entre el contenedor de residuos y la roca almacén, y constituido, según el concepto desarrollado por diversos países, por bloques de bentonita compactada. Las condiciones de la barrera de bentonita en un AGP se simulan en el laboratorio mediante ensayos a distintas escalas. Los ensayos a escala media corresponderían a celdas cilíndricas en las cuales se introducen bloques de bentonita compactada formando una columna de entre 20 y 60 cm, para posteriormente generar un gradiente térmico a la vez que dicha columna se hidrata por la zona fría. Una vez finalizado el ensayo termohidráulico se realizan diversos análisis en cada una de las secciones de la columna de arcilla.

Los resultados presentados en este trabajo corresponden a análisis de superficie específica BET y determinación de los tamaños de cristalito mediante difracción de rayos X en 3 columnas sometidas a gradiente termohidráulico durante periodos de tiempo comprendidos entre 1,4 y 7,6 años.

MATERIALY METODOLOGIA

Los materiales empleados en los ensayos realizados han sido dos bentonitas de distinta procedencia. Por un lado la bentonita FEBEX procedente del yacimiento de Cortijo de Archidona, situado en el SE de la Serrata de Níjar (Almería). Su contenido en esmectita es superior al 92 % y como cationes de

cambio principales presenta Ca^{2+} y Mg^{2+} . Una descripción detallada de las características de esta bentonita se puede encontrar en ENRESA (2006). Por otro lado está la bentonita MX-80 procedente de Wyoming (EEUU). Se trata de una bentonita suministrada en forma de polvo homoionizado en Na^{2+} (SKB 2004; Madsen, 1998). El lote de bentonita MX-80 empleada en estos ensayos presenta en torno a un 84 % de esmectita.

Los tres ensayos se realizan en celdas cilíndricas, dos de ellas con bentonita MX-80 y con una longitud de la columna de 20 cm y otra con bentonita FEBEX, con una longitud de 60 cm, todas ellas con un diámetro interior de 7 cm. El material de la celda es Teflón, para evitar una conducción lateral del calor y está cubierta por piezas de acero para impedir la deformación lateral. La densidad seca en las columnas de bentonita fue en torno a 1,65 - 1,70 g/cm^3 . En la base de la celda, se coloca un calentador en contacto directo con la bentonita, a una temperatura de 100 °C (FEBEX) y 140 °C (MX-80). Mientras, por la parte superior de la celda, se inyecta un agua granítica (FEBEX) o destilada (MX-80). Con este diseño, se pretende simular las condiciones reales en un AGP, por un lado, el calor generado por el residuo y por otro, la llegada de agua procedente del macizo rocoso.

La duración de estos ensayos fue de 7,6 años en el caso de la columna de bentonita FEBEX, y 1,4 y 5 años para la MX-80. Una vez finalizado el ensayo, la columna FEBEX fue dividida en 24 secciones transversales de 2,5 cm de espesor, mientras que las de MX-80 se dividieron en 10 secciones de 2 cm, con el fin de realizar diferentes determinaciones en cada una de ellas.

Inmediatamente después de desmontar las celdas, en gran parte de las

secciones extraídas, se realizaron análisis de difracción de rayos X (XRD) sobre la muestra inalterada. Posteriormente, se realizaron análisis XRD en agregados orientados de las fracciones < 2 μm y 2 - 20 μm para diversas muestras.

Por otro lado, fueron realizadas determinaciones de la superficie específica BET en muestra molida para cada una de las secciones. También se realizó la medida de la superficie específica en numerosas muestras de las fracciones de partícula < 2 μm y 2 - 20 μm . Asimismo, estos análisis se realizaron también para las muestras de partida con el fin de determinar los cambios ocurridos.

RESULTADOS

A partir de los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X se realiza el cálculo del tamaño de los cristalitos. El ensanchamiento de los picos del difractograma se debe a la disminución del espesor de los cristalitos (Klug & Alexander 1954, Reynolds 1980). Para calcular dicho tamaño de cristalito (según el eje c) se emplea la fórmula de Scherrer (Brindley, 1980).

Los resultados de superficie específica obtenidos para el ensayo con la bentonita FEBEX (Fig. 1) muestran una disminución en el valor de ésta con el tratamiento termohidráulico respecto de la muestra de partida, especialmente en la zona más caliente de la columna. El mismo efecto es observado en el ensayo realizado con la bentonita MX-80 de menor duración (MX test 1), mientras que a largo (MX test 2) refleja un aumento en el valor de la superficie específica respecto del valor inicial, salvo a escasos centímetros del calentador donde disminuye con valores similares al anterior.

palabras clave: Bentonita, Almacenamiento Geológico Profundo, superficie específica BET.

key words: Bentonite, Deep Geological Storage, BET Specific Surface.

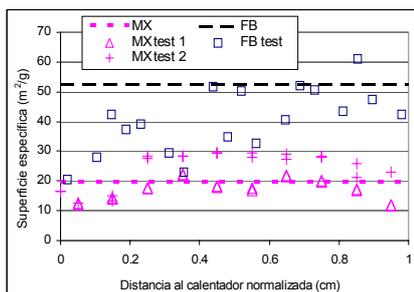


fig 1. Evolución de la superficie específica a lo largo de la columna y en las muestras de partida (MX y FB).

En general, los valores más bajos de tamaño de cristalito en las mediciones realizadas en la muestra inalterada se dan en la zona del calentador. Para las fracciones finas se observa que el tamaño de partida aumenta respecto a la muestra de partida, mientras que en las fracciones finas, el tamaño de cristalito aumenta respecto al valor en la muestra sin tratamiento y los valores más altos se dan en las zonas calientes.

DISCUSIÓN

La Fig. 2 muestra los valores de superficie específica obtenidos en diversas muestras para las fracciones entre 2 y 20 µm y < 2 µm en relación con el tamaño de cristalito calculado para las mismas. El comportamiento general, así como particularmente para cada ensayo y fracción, muestra una tendencia a la disminución del valor de la superficie específica con el incremento del tamaño de los cristalitos. Si bien esta es la tendencia que cabe esperar (Webb y Orr 1997, Metz et al. 2005), el tamaño de cristalito no debe ser la única característica que afecte a la superficie específica, puesto que se aprecia cierta dispersión en los resultados.

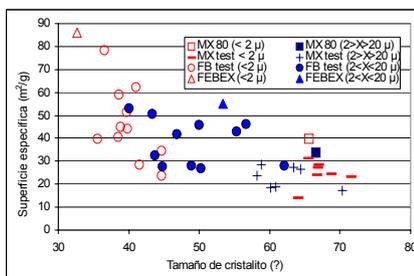


fig 2. Relación entre la superficie específica y la el tamaño de cristalito para las fracciones menor de 2 µm y la comprendida entre 2 y 20 µm.

En la Fig. 3 se representan los resultados de superficie específica obtenidos para los ensayos realizados con ambas bentonitas en la muestra

total, es decir, sin seleccionar fracciones de partícula, y relacionados a su vez con los tamaños de cristalito calculados para la muestra inalterada.

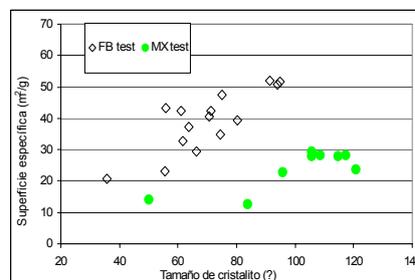


fig 3. Relación entre la superficie específica y la el tamaño de cristalito para la muestra total.

Al contrario de lo que se observaba en fracciones de partícula finas, la tendencia en la muestra total es a incrementar el valor de la superficie específica de la muestra a medida que aumenta el tamaño de cristalito. El aumento del tamaño de cristalito es principalmente debido al incremento del número de unidades T-O-T apiladas y no al aumento del espaciado basal.

La explicación podría estar en las superficies susceptibles de adsorber las moléculas de nitrógeno en el análisis de superficie específica BET. En el caso de que únicamente se de adsorción en los bordes de los cristales y no así en los planos basales externos de éstos, justificaría el aumento de la superficie específica con el crecimiento respecto al eje c del cristal.

Metz et al. (2005) determinan una notoria diferencia en los resultados para una misma muestra de esmectita en función de la temperatura a la que se realiza la desgasificación. La desgasificación a temperaturas relativamente bajas, como los 90 °C empleados en estos análisis, podría ser insuficiente para extraer toda la humedad de las partículas de esmectita, siendo más susceptibles a este efecto los bordes de grano que los planos basales externos.

El hecho de no observar esta tendencia en las fracciones finas puede ser debido al proceso de separación de las mismas, que implica su puesta en suspensión en agua, dándose cierta deslaminación de los cristalitos, presentando así un número bastante constante de unidades TOT (en torno a 3), mientras que el número de láminas calculadas para la muestra inalterada oscila entre 2 y 6 unidades.

CONCLUSIONES

El tratamiento termohidráulico propicia una reducción generalizada de la superficie específica. En el caso de la bentonita MX-80 dicha pérdida se recupera e incrementa respecto al valor inicial con la duración del ensayo, salvo en las zonas más calientes. El valor de la superficie específica de las arcillas analizadas está estrechamente ligado al tamaño de los cristalitos de esmectita que conforman la misma y especialmente al número de unidades TOT apiladas.

REFERENCIAS

Brindley, G.W. (1980): *Order-disorder in clay mineral structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, UK 496 p.
 ENRESA (2006): *FEBEX: Updated Final Report*. ENRESA Tech. Publ. PT 05-0/2006, 589 p.
 Klug, H.P. & Alexander, L.E. (1974): *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, EE. UU., 966 p.
 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.
 Madsen F T. (1998): *Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal*. Clay Minerals **33**, 109-129.
 Metz, V., Raanan, H., Pieper, H., Bosbach, D., Ganor J. (2005): *Towards the establishment of a reliable proxy for the reactive surface area of smectite*. Geochimica et Cosmochimica Acta **69**, 2581-2591.
 Reynolds, R.C. Jr. (1980): *Interstratified clay mineral*. In "Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification", G. W. Brindley & G. Brown, eds., Mineralogical Society, London, 249-303.
 SKB (2004): *Interim main report of the safety assessment SR-Can*. Report SKB TR-04-11. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Sweden.
 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.
 Webb, P.A. y Orr, C. (1997): *Analytical methods in fine particle technology*. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA. 299 pp.