

Estudio de la Formación de Fases C-A-S-H como Consecuencia del Contacto Hormigón-Bentonita

/ ANA ISABEL RUIZ (1*), RAÚL FERNÁNDEZ (1), JAIME CUEVAS (1)

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

INTRODUCCIÓN

El hormigón en contacto con bentonita compactada se emplea como barrera de ingeniería en el contexto del Almacenamiento Geológico Profundo de residuos radioactivos de alta actividad. En este ambiente se produce la disolución de la montmorillonita acoplada con la formación, en la interfase con el hormigón, de geles C-(A)-S-H (silicato de (aluminio) calcio hidratado), brucita y/o arcillas magnésicas. Con el fin de poder conocer cómo se produce la formación de las fases C-A-S-H en la interfase de los dos materiales, hormigón y bentonita, se analizan tres experimentos de laboratorio a distinta escala.

MATERIALES Y MÉTODOS

El material empleado en los tres experimentos llevados a cabo es la bentonita FEBEX, 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).

Descripción de los Experimentos

Celdas Medianas

Estos experimentos se llevaron a cabo en los proyectos europeos NF-PRO y PEBS (Turrero et al., 2011) y el objetivo era investigar la reactividad de la interfase hormigón-bentonita. Los materiales empleados fueron la bentonita FEBEX y el hormigón, sulfato-resistente, de tipo OPC CEM I-SR. En este estudio se analizaron dos columnas de bentonita FEBEX compactada y hormigón de alto pH, HB4 y HB5, durante 4.5 y 6.5 años, respectivamente. Ambas celdas incluían un bloque de hormigón en contacto directo con una columna de bentonita FEBEX compactada, insertados en celdas cilíndricas de Teflón. La celdas

se calentaron por la parte de la bentonita (inferior) y, simultáneamente, se hidrataron por la parte del hormigón (superior), simulando así el calor emitido por los residuos radioactivos y la hidratación a la que están sometidos. La descripción detallada de estos experimentos y de los resultados obtenidos está publicada en Torres y col. (2009) y Cuevas y col. (2012).

Celdas Pequeñas

En estos experimentos, realizados en el proyecto europeo PEBS, se emplearon la bentonita FEBEX y una pretratada, obtenida a partir de la natural, empobrecida en Mg y enriquecida en K, Ca y Na, de acuerdo con predicciones de largo plazo en un hipotético contacto con hormigón, equilibrándola con una disolución 1M KCl-1M NaCl-0.5M CaCl₂. Otro material utilizado fue el mortero de cemento (arena de cuarzo:CaO 2:1). El mortero se preparó para simular una fuente de Ca y alcalinidad típica de la degradación del cemento a largo plazo. Estos ensayos fueron llevados a cabo en celdas cilíndricas de Teflón de forma simultánea. Una descripción más detallada de estos experimentos será publicada en Cuevas y col. (en preparación).

Experimentos batch

Estos experimentos fueron más sencillos que los anteriores y consistieron en dejar reaccionar durante aproximadamente dos meses una mezcla de bentonita FEBEX en polvo, molida a un tamaño de grano < 1 mm y la fracción < 2 µm (mayoritariamente montmorillonita), y portlandita, en reactores batch cerrados. Las mezclas realizadas se llevaron a cabo en las relaciones montmorillonita:portlandita 2:1 y 3:1 a 60 y 120°C. Una vez finalizado el tiempo de reacción, los reactores se abrieron y se separaron las fases sólidas y líquidas. La descripción completa de los resultados obtenidos en

estos experimentos se detalla en Fernández y col. (2014).

Técnicas Analíticas

La preparación de las muestras fue llevada a cabo en cámara de guantes o procesos de secado a vacío preparados para evitar reacciones de carbonatación. Cuando fue necesario, la rehidratación de los materiales arcillosos y de cemento se llevó a cabo en equilibrio durante 48 h, con una humedad controlada del 50% mediante una disolución saturada de MgNO₃ a 25°C. La identificación, así como el estudio de la composición y morfología de estos geles, se ha llevado a cabo mediante análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de las muestras de los distintos experimentos.

El estudio mediante MEB fue llevado a cabo con un equipo PHILLIPS XL 30 acoplado a un analizador de Energía Dispersiva de rayos X (EDX).

La caracterización por DRX se realizó con un difractómetro PHILLIPS X-PERT PRO con un detector X-CELERATOR entre 3 y 70° 2θ, usando la radiación CuKα1 (λ = 1.54056 Å) y monocromador de Ge.

Los espectros de RMN de muestras en estado sólido de ²⁷Al y ²⁹Si CP/MAS se han realizado en un equipo Bruker AV-400-WB, equipado con una sonda de triple canal de 4mm, con rotores de ZrO y tapón de Kel-F a temperatura ambiente. La velocidad de giro es de 10 KHz en todos los casos. Los espectros de ²⁹Si (79,49 MHz) se registran con un pulso simple de π/2 a 50 KHz, un tiempo de relajación de 60s y una noche de acumulación. Se utiliza Caolín como referencia secundaria relativo a TMS como referencia primaria. Los espectros de ²⁷Al (104,26 MHz) se acumulan mediante irradiación directa con un

palabras clave: Bentonita, Hormigón, C-(A)-S-H.

key words: Bentonite, Concrete, C-(A)-S-H.

tiempo de relajación de 0.5 s y se utiliza un pulso $\pi/24$ de 0,8 μ s. Se emplea $\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como referencia secundaria con respecto a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M como referencia primaria.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estructura y composición de los geles C-A-S-H define la evolución resistente de morteros y hormigones y su durabilidad frente a diferentes agresivos químicos (carbonatación, árido-álcali, etc.). Sin embargo, el estudio de estas fases no es sencillo debido a que se encuentran cubriendo la superficie de agregados de arcillas y no se pueden aislar.

Mediante MEB-EDX, en los experimentos de las celdas medianas se han identificado carbonatos (calcita y aragonito) en la zona de la bentonita, etringita, en la zona del hormigón, y en la interfase hormigón-bentonita se observan geles C-(A)-S-H con diferente relación Ca/Si y morfologías aciculares y fibrosas (Fig 1). En los experimentos en celdas pequeñas se produjeron menos poros en la interfase y, por tanto, las morfologías típicas de C-(A)-S-H no se observan. En los experimentos tipo batch, la formación de fases C-A-S-H con distintas morfologías predominan entre los productos de la reacción, especialmente con las relaciones bentonita o montmorillonita:portlandita 2:1, preferentemente asociadas con agregados arcillosos. Los valores más frecuentes de la relación Ca/Si en los C-A-S-H están entre 0.5 y 0.8, correspondientes a una estructura tipo tobermorita.

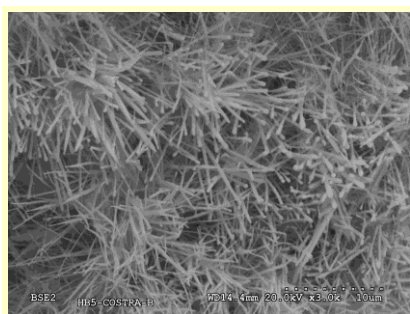


fig 1. Morfología de las muestras de la celda HB5, observadas por SEM.

La composición mineralógica de los materiales de los experimentos de las celdas medianas, en la interfase hormigón-bentonita, es compleja comparado con el resto de las muestras tomadas en la columna de bentonita. Las principales diferencias son debidas a la presencia de los carbonatos. En las

interfases de las celdas pequeñas y en los experimentos tipo batch aparecen reflexiones a espaciados de 3.04 y 3.08 Å, pertenecientes a geles C-(A)-S-H con estructura tipo tobermorita. Por otro lado, en los difractogramas a 60 y 120°C (ensayo batch), tanto de la bentonita como de la montmorillonita, se observa una reflexión ancha a ≈ 13.2 Å. Este espaciado es intermedio entre el de la montmorillonita cálcica (15 Å) y el de la tobermorita (11 Å) por lo que podría deberse a la intercalación de ambas. Para discriminar el efecto de la montmorillonita de las fases C-(A)-S-H en las muestras de ensayos batch, éstas se mezclaron con etilenglicol, formando una pasta. Comparando los difractogramas de las pastas glicoladas, se aprecia la desmezcla de los dos componentes, que reflejan anomalías en la expansión de la esmectita, lo que corroboraría la asociación de tobermorita y montmorillonita (Fig. 2).

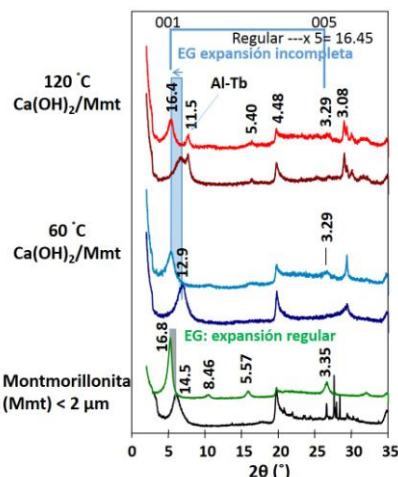


fig 2. Diagramas de DRX de las muestras de ensayo batch.

En RMN, se estudian los núcleos ^{29}Si y ^{27}Al . En el espectro de ^{29}Si de la bentonita FEBEX original se observa una única señal a un desplazamiento químico de aproximadamente 93 ppm, que corresponde al silicio de la montmorillonita. Estas mismas señales se observan en las muestras de las celdas medianas. En cambio, en las de las celdas pequeñas y de los experimentos batch aparecen señales adicionales ($\delta \sim 81$ y 85 ppm) que ponen de manifiesto la presencia de unidades $\text{Q}^2(1\text{Al})$ y $\text{Q}^2(0\text{Al})$, pudiéndose asignar nuevamente a la presencia de geles C-S-H. El aluminio podría entrar en la cadena del gel, sustituyendo al silicio en posición de puente tetraédrico, dando lugar a las unidades $\text{Q}^2(1\text{Al})$; así, las fases formadas en todos los casos

serían C-A-S-H. En los espectros de ^{27}Al de la bentonita FEBEX y de las celdas medianas y experimentos batch aparece una señal a un desplazamiento químico ≈ 3.0 ppm, típica para el aluminio del filosilicato (Al VI), y una próxima a 57.0 ppm, asignada al aluminio tetraédrico (Al IV), correspondiente a una pequeña proporción de átomos de aluminio que sustituyen a los de silicio en la montmorillonita. En las muestras de las celdas pequeñas aparecen también señales a ≈ 70 ppm, que pueden relacionarse con la presencia de fases C-A-S-H.

Tanto los resultados de DRX como los de RMN de los materiales de interfase hormigón-bentonita son coherentes con la presencia de fases C-A-S-H con un grado de sustitución de Al por Si limitada ($\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.2-0.3$).

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a M.J. Turrero, E. Torres, A. Escribano y, en general, al equipo de geoquímica y barreras de ingeniería por compartir los experimentos de celdas medianas y pequeñas durante el proyecto europeo PEBS. Parte de este estudio se ha realizado con 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 05-0/200., Madrid, 590 pp.
- Turrero, M.J., Villar, M.V., Torres, E., Escribano, A., Cuevas, J., Fernández, R., Ruiz, A.I., Vigil de la Villa, R. de Soto, I.S. (2011): Laboratory tests at the interfaces: First results on the dismantling of tests FB3 and HB4. Pp. 64. PEBS Deliverable D2.3-3-1.
- Torres, E., Escribano, A., Turrero, M.J., Martín, P.L., Peña, J. Villar, M.V. (2009): Temporal evolution of the concrete-bentonite system under repository conditions. Proceedings of the Materials Research Society Symposium Proceedings, Boston, Massachusetts, U.S.A Materials Research Society, 295-300.
- Cuevas, J., Fernández, R., Ruiz, A.I., de Soto, I.S., Vigil de la Villa, R., Escribano, A., Torres, E., Villar, M.V., Turrero, M.J. (2012): Mineral reaction front developed in a 4.5 years test for the study of concrete-bentonite interface. Macla, 16, 128-129.
- Fernández, R., González, L., Ruiz, A.I., Cuevas, J. (2014): Nature of C-(A)-S-H phases formed in the reaction bentonite/portlandite. Journal of Geochemistry, 1-8.