

PRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS Y SILICATOS DE MAGNESIO EN BENTONITA COMPACTADA POR DIFUSIÓN DE DISOLUCIONES ALCALINAS

R. FERNÁNDEZ, L. SÁNCHEZ, J. CUEVAS, R. VIGIL DE LA VILLA Y S. LEGUEY

Dpto. Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Campus Cantoblanco. 28049 Madrid, España.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se analiza el comportamiento de la bentonita compactada en contacto con hormigón. Ambos materiales serán empleados como barreras de ingeniería en un Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) de residuos radiactivos de alta actividad. Para ello, se estudian las transformaciones mineralógicas y los procesos geoquímicos en una columna de bentonita compactada a 1.65 g/cm³ (densidad seca) en contacto con una disolución sintética que simula las condiciones alcalinas de un hormigón. El objetivo consiste en analizar los fenómenos de transporte reactivo asociados a la difusión de disoluciones alcalinas en la bentonita. Dos disoluciones alcalinas se han empleado: una hiperalcalina (K-Na-OH) que simula la degradación del hormigón en el repositorio a corto plazo (~100 años) y otra alcalina, saturada en Ca(OH)₂, que simula el envejecimiento del hormigón a largo plazo (miles de años). La temperatura de tratamiento (60 °C) es la que se prevé que alcance el sistema durante los primeros 1000 años.

Ensayos previos con bentonita compactada a menor densidad (Fernández *et al.*, 2006), han constatado la importancia de estudiar los procesos asociados al movimiento de magnesio desde las posiciones de intercambio de la esmectita hacia la interfase con el hormigón, donde se incorpora como fase mineral en forma de hidróxido y/o silicato, por ello, la arcilla utilizada (bentonita de «La Serrata») fue previamente saturada en magnesio mediante sucesivos lavados con MgCl₂.

DISEÑO EXPERIMENTAL Y MÉTODOS

El experimento consiste en permitir la difusión de disoluciones alcalinas a través de una probeta de bentonita compactada, cuyas dimensiones son de 7 cm de diámetro x 2.1 cm de espesor, confinadas en celdas cilíndricas de teflón con extremos permeables.

Un extremo de la bentonita se encuentra en contacto con una disolución similar a la utilizada para saturar la bentonita en magnesio (aproximadamente MgCl₂ 0.6M) y el otro extremo interacciona con la disolución alcalina sintética, que se recircula por el extremo alcalino de la celda (Figura 1).

Cuando ha transcurrido el tiempo de ensayo, se desmantelan las celdas para analizar la fase sólida. Dado que la reactividad esperada es muy pequeña, se optó por raspar el extremo alcalino de la pastilla hasta obtener un peso equivalente a secciones de 1 mm, de las cuales se han obtenido 4. Una quinta sección la constituye el resto de la pastilla. Asimismo, se ha cortado una sección longitudinal para prepara-

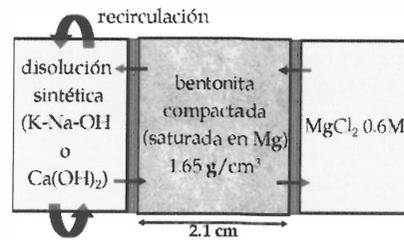


Figura 1: Diseño esquemático de los experimentos de difusión en celdas.

rar el estudio de microscopía. La caracterización mineralógica de las diferentes secciones se determina mediante: microscopía electrónica de barrido con análisis de energías dispersivas de rayos X (MEB-EDX) y difracción de rayos X (DRX). Las propiedades físico-químicas se determinan a partir de los resultados de los análisis de: superficie específica, porosidad, capacidad de intercambio catiónico y cationes de cambio.

RESULTADOS

Se han realizado dos ensayos a 60 °C y 180 días. La reactividad geoquímica de la bentonita en contacto con la disolución hiperalcalina (K-Na-OH; pH= 13.5) se ha caracterizado realizando perfiles de difracción de rayos-X (DRX) desde el extremo alcalino hacia el interior de la probeta. (Figura 2). Los cuatro perfiles, muestran que en la zona de interfase (1.00 mm) quedan fases de esmectita magnésica a la vez que se observan esmectitas K-Na. Esto indica que han quedado zonas sin alterar (zonas con esmectita saturada en Mg). A medida que avanzamos en profundidad, la esmectita se hace K-Na (cationes mayoritarios en la disolución), prueba de que el frente de intercambio catiónico se hace homogéneo. Es evidente que a 5 mm sólo existe intercambio catiónico, sin que se aprecien transformaciones mineralógicas. Por otra parte, la zona de interfase se caracte-

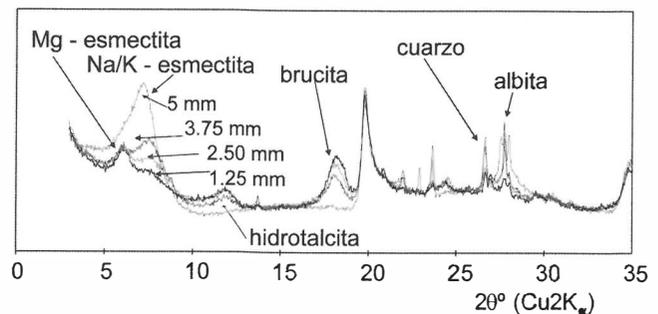


Figura 2: Perfiles de difracción de rayos-X realizados en función de la distancia desde el extremo hiperalcalino.

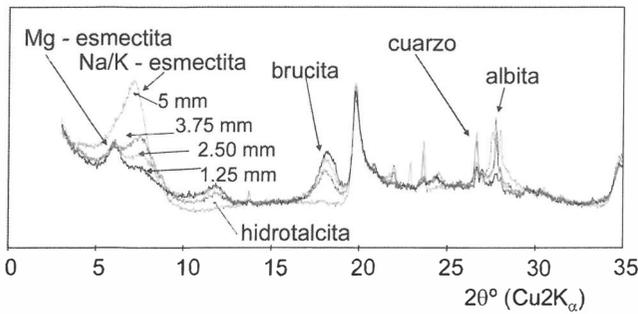


Figura 3: Cristales laminares (brucita, hidrotalcita)

riza por presentar sectores endurecidos de unos 3 mm de espesor, coincidentes con los canales de distribución de la disolución. Estos sectores, son muy ricos en magnesio (Figura 3). Los análisis realizados sobre estos cementos son compatibles con la presencia de fases de tipo brucita ($Mg(OH)_2$) o hidrotalcita ($Mg_{3/4}Al_{1/4}(OH)_2(CO_3)_{1/8}(H_2O)_{1/2}$).

Con objeto de confirmar el espesor afectado por la transformación mineralógica (formación de hidróxidos) se ha preparado una sección pulida en la que se ha realizado un

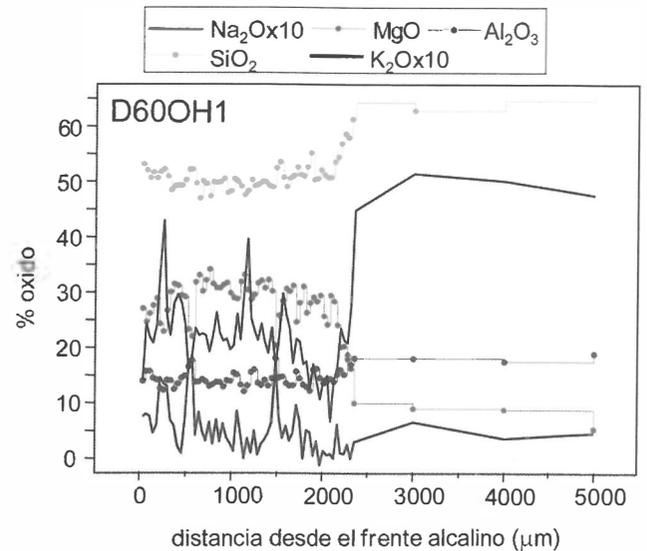


Figura 4: Perfiles de composición química en la interfase de la disolución alcalina (K-Na-OH) y la bentonita compactada.

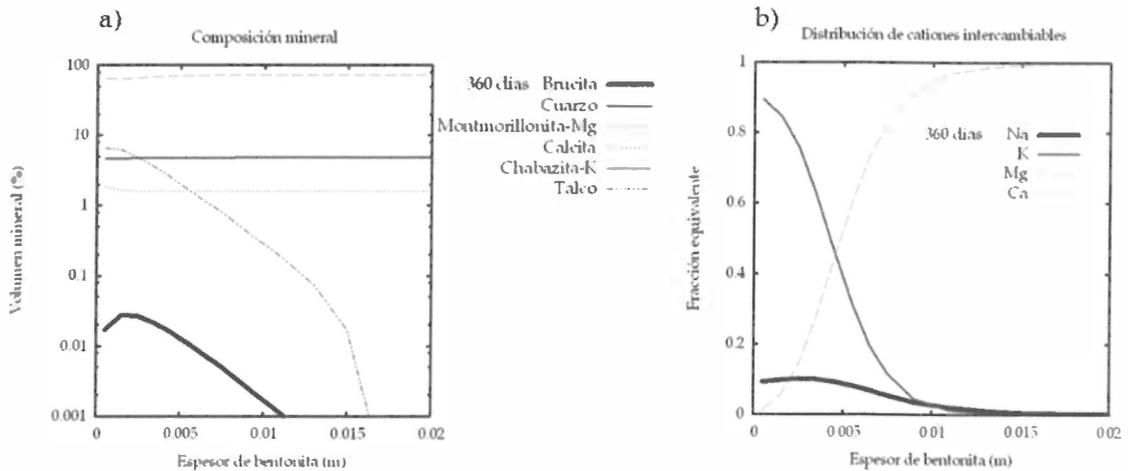


Figura 5: a) Simulación de la composición mineral en la columna de bentonita en contacto con la disolución K-Na-OH durante 360 días. b) Distribución de cationes intercambiables en el mismo experimento.

perfil de análisis químico de elementos mayores con un gran detalle a partir del análisis de 66 zonas consecutivas de 38 mm de largo. La Figura 4 muestra la distribución de elementos en función de la distancia. Se realizaron análisis hasta identificar la terminación del frente de transformación.

En el perfil se aprecia cómo, aproximadamente a 2.4 mm, es donde se sitúa la interfase reactiva. El frente es muy neto y se detecta por el incremento de sílice y alúmina (montmorillonita) y por el descenso en la concentración de magnesio. También es importante el incremento de potasio, al pasar a ser éste el catión de cambio de la esmectita, de acuerdo con los perfiles de difracción obtenidos.

Con respecto a la reactividad geoquímica de la bentonita en contacto con la disolución alcalina ($Ca(OH)_2$; pH= 12.5), no se observan cambios visibles en la apariencia de la pastilla de bentonita. Como era de esperar, la reactividad de este ensayo es menor que en el caso anterior, sin embargo, la superficie específica aumenta en los 5 primeros milímetros de interfase desde valores de $75.26 \pm 0.42 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta valores de $95.08 \pm 1.16 \text{ m}^2/\text{g}$.

SIMULACIÓN GEOQUÍMICA

El código CRUNCHFLOW (Steeffel, 2001) se ha empleado para realizar un modelo de simulación

geoquímica sobre la reactividad observada en la columna de bentonita en contacto con la disolución K-Na-OH a 60 °C. Los primeros resultados, tomados sobre un periodo de 360 días, predicen tanto la precipitación del magnesio intercambiable en forma de hidróxido (brucita), como su incorporación en la estructura octaédrica de nuevos silicatos (chabazita-K, talco). La desaparición de magnesio del complejo de cambio de la esmectita viene acompañada por un incremento en potasio proveniente de la disolución hiperalcalina que afecta a un espesor de 5 mm. (Figura 5 a y b). Estos resultados (minerales neoformados y extensión de las transformaciones geoquímicas) deben perfeccionarse en el futuro a medida que se vayan ajustando las leyes cinéticas que rigen el comportamiento de las fases que participan en la reacción.

REFERENCIAS

Fernández, R., Cuevas, J., Sánchez, L., Vigil de la Villa, R. y Leguey, S. (2006). Applied Geochemistry, En Prensa.
 Steefel, C. I. (2001). GIMRT, version 1.2: Software for modeling multicomponent, multidimensional reactive transport. User's Guide, UCRL-MA-143182. (Livermore, California).