
PROPIEDADES Y ESTABILIDAD FISICO-QUÍMICA DE LA BENTONITA ESPAÑOLA DE REFERENCIA

**ENRESA-2000
COMPORTAMIENTO DE LA BENTONITA**

Versión 1

P. Rivas, A.M. Fernández, M.V. Villar, M. García, T. Missana y P.L. Martín⁽¹⁾
J. Linares, E. Caballero, C. Jiménez de Cisneros, F. J. Huertas y J. Cuadros⁽²⁾
J. Cuevas, J.C. Cobeña y M. Martín⁽³⁾
E. Alonso, A. Gens y A. Lloret⁽⁴⁾

CIEMAT⁽¹⁾, CSIC⁽²⁾, UAM⁽³⁾ y UPC⁽⁴⁾

**Diciembre, 1999
CIEMAT/DIAE/54241/5/99**

ENRESA 2000
COMPORTAMIENTO DE LA BENTONITA

PROPIEDADES Y ESTABILIDAD FISICO-QUÍMICA
DE LA BENTONITA ESPAÑOLA DE REFERENCIA (BENTONITA FEBEX)

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	4
2. OBJETIVOS Y ALCANCE	4
3. DESCRIPCIÓN DE LA BARRERA DE ARCILLA	5
3.1. ESPECIFICACIONES DE UN SISTEMA DE BARRERAS DE INGENIERÍA (SBI).....	5
4. DATOS DE PARTIDA	5
4.1. PROPIEDADES DE LA BENTONITA	5
4.1.1. <i>Características texturales</i>	5
4.1.2. <i>Composición mineralógica</i>	6
4.1.3. <i>Composición química de la bentonita</i>	8
4.2. PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS.....	9
4.2.1. <i>Contenido en agua</i>	9
4.2.2. <i>Peso específico</i>	9
4.2.3. <i>Porosidad</i>	9
4.2.4. <i>Superficie específica</i>	10
4.2.5. <i>Capacidad de cambio</i>	10
4.2.6. <i>Coefficientes de selectividad</i>	11
4.3. PROPIEDADES DE SUPERFICIE.....	14
4.4. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGUA INTERSTICIAL DE LA BENTONITA	16
4.5. CAPACIDAD DE SORCIÓN DE LA BENTONITA.....	20
4.6. PROPIEDADES MECÁNICAS	22
4.6.1. <i>Límites de Attenberg</i>	22
4.6.2. <i>Presión de Hinchamiento</i>	22
1.1.3. <i>Hinchamiento bajo carga</i>	22
1.1.4. <i>Otros parámetros mecánicos</i>	23
1.7. PROPIEDADES HIDRÁULICAS	23
1.7.1. <i>Conductividad hidráulica saturada</i>	23
1.1.2. <i>Permeabilidad Relativa</i>	24
1.1.3. <i>Relación Succión/humedad a 20°C</i>	24
1.1.4. <i>Permeabilidad al gas</i>	26
1.8. PROPIEDADES TÉRMICAS.....	26
1.8.1. <i>Calor específico</i>	26
1.8.2. <i>Conductividad térmica</i>	26
1.1.3. <i>Coefficiente de dilatación lineal térmica</i>	27
5. DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS.....	28
5.1. ANÁLISIS DE LOS FACTORES QUE AFECTAN A LA LONGEVIDAD DE LA BENTONITA	28
5.2. PROCESOS FÍSICOS Y QUÍMICOS INDUCIDOS POR EL FLUJO TÉRMICO E HIDRÁULICO	29
5.2.1. <i>Distribución de temperaturas</i>	29
5.2.2. <i>Distribución de humedades y densidades</i>	30
5.2.3. <i>Evolución de la química del agua intersticial: solubilización, transporte y precipitación de cloruros, sulfatos y carbonatos</i>	31
5.2.4. <i>Solubilización, transporte y precipitación de sílice y de aluminio</i>	35

5.2.5.	<i>Intercambio catiónico</i>	36
5.2.6.	<i>Pérdida de Capacidad de Hinchamiento</i>	38
5.2.7.	<i>Disolución de la esmectita</i>	43
5.2.8.	<i>Evolución del pH y los potenciales redox del sistema</i>	44
6.	CONCLUSIONES	44
7.	REFERENCIAS	45

ENRESA 2000

COMPORTAMIENTO DE LA BENTONITA

PROPIEDADES Y ESTABILIDAD FISICO-QUÍMICA DE LA BENTONITA

1. INTRODUCCIÓN

En el concepto español de almacenamiento geológico de residuos radiactivos de alta actividad (RRAA), se considera la utilización de bentonita compactada como barrera de arcilla (ENRESA (1994)). La bentonita compactada tiene alta capacidad expansiva y elevada plasticidad por lo que es idónea para sellar las discontinuidades de la barrera de arcilla y las fracturas del granito próximo. La capacidad de retener solutos, de tamponar disoluciones y la baja permeabilidad deben permitir mantener las condiciones físicas y químicas que minimicen la corrosión de las cápsulas de almacenamiento y la movilización de los radionucleidos almacenados (Fernández et al., 1999).

La bentonita española de referencia seleccionada como material de relleno y sellado es la bentonita denominada FEBEX, procedente del yacimiento del Cortijo de Archidona (Serrata de Níjar, Almería). Dicha bentonita ha sido estudiada en el contexto de diferentes proyectos.

Este documento contiene una síntesis de las propiedades y de los procesos que en principio pueden ser relevantes para analizar el comportamiento a largo plazo de la bentonita en un almacenamiento profundo de residuos radiactivos de alta actividad (ejercicio de Evaluación del Comportamiento "ENRESA 2000").

2. OBJETIVOS Y ALCANCE

El rigor y la verosimilitud de un ejercicio de evaluación del comportamiento será tanto mayor cuanto más realista sea el escenario que se evalúa y cuanto mejor definidos estén los parámetros y los procesos que se introducen en los modelos de predicción.

Este documento tiene, por tanto, como principal objetivo ofrecer una síntesis de las propiedades de la bentonita española de referencia, de los procesos que tienen lugar en la barrera de arcilla durante el transitorio de hidratación y calentamiento y de su repercusión sobre las propiedades de la bentonita. El conocimiento que se tiene sobre la durabilidad de la bentonita está limitado por las condiciones y por la duración de los experimentos de los que se extrae dicho conocimiento.

La información que se aporta es la existente hasta marzo de 1999, con el nivel de confianza que se tiene hasta este momento. En revisiones sucesivas se irá actualizando de acuerdo con los resultados que se alcancen en la ejecución de proyectos de I+D. La información se restringe a la barrera de arcilla y no considera los procesos que se producen en las interfases con la cápsula de almacenamiento y con la roca granítica.

3. DESCRIPCIÓN DE LA BARRERA DE ARCILLA

El actual concepto español sobre el diseño de un almacenamiento de residuos radiactivos se basa en un sistema de multibarreras. En este concepto, hay una serie de barreras naturales y de ingeniería anidadas unas a otras, las cuales comienzan por la matriz de residuos, la cápsula de almacenamiento, la barrera de arcilla y finalmente la formación geológica.

Dentro del sistema de barreras de ingeniería, la barrera arcillosa se compone de bloques de bentonita con una humedad inicial del $\approx 14\%$ y compactada a una densidad seca de $\approx 1.65 \text{ g/cm}^3$.

3.1. Especificaciones de un Sistema de barreras de Ingeniería (SBI)

Las especificaciones del SBI considerado en conjunto son similares a las especificaciones requeridas para el material seleccionado compactado, centrándose en el cumplimiento del valor medio requerido de densidad seca instalada para el estado de saturación completa.

Este valor se ha estimado en $1,65 \text{ g/cm}^3$, pues las propiedades del material asociadas con esta densidad cumplen todos los requisitos técnicos para el SBI en el marco del AGP:

- conductividad hidráulica saturada: $< 10^{-12} \text{ m/s}$
- presión de hinchamiento saturada: $> 5 \text{ MPa}$

4. DATOS DE PARTIDA

La bentonita española de referencia es una montmorillonita cálcico-magnésica, rica en sodio, procedente del Yacimiento del Cortijo de Archidona (Serrata de Níjar, Almería). El criterio de selección de la bentonita de dicho yacimiento ha sido su buen comportamiento en la fabricación de bloques de alta densidad.

4.1. Propiedades de la bentonita

4.1.1. Características texturales

La bentonita utilizada en la fabricación de bloques es un granulado preparado industrialmente (según especificaciones de ENRESA), cuya distribución granulométrica obtenida por tamizado se seco, se expresa en Tabla 1. Los límites de tamaño del granulado se han decidido por dos razones fundamentales: poder obtener bloques con alta densidad con buena calidad mecánica y poder manipular la bentonita con escasa producción de polvo.

Tabla 1. Proporción de tamaños en el granulado de la bentonita

Tamaño	< 5 mm	< 2 mm	<0.74 mm
Porcentaje	98	96	83

En la fotomicrografía (Fig. 1) se muestra el aspecto del granulado de bentonita, con humedad del orden del 14% compactada a 1.75 g/cm^3 de densidad. Es un granulado heterogéneo en el que la mayor parte de la superficie (81%) está ocupada por agregados de esmectita. El resto de granos corresponden a vidrio volcánico, fragmentos de roca y minerales accesorios individualizados (cuarzo, feldespatos, etc.) que ocupan una superficie del orden del 9%. La superficie restante (aproximadamente el 10%) es una matriz de granulado muy fino y huecos.

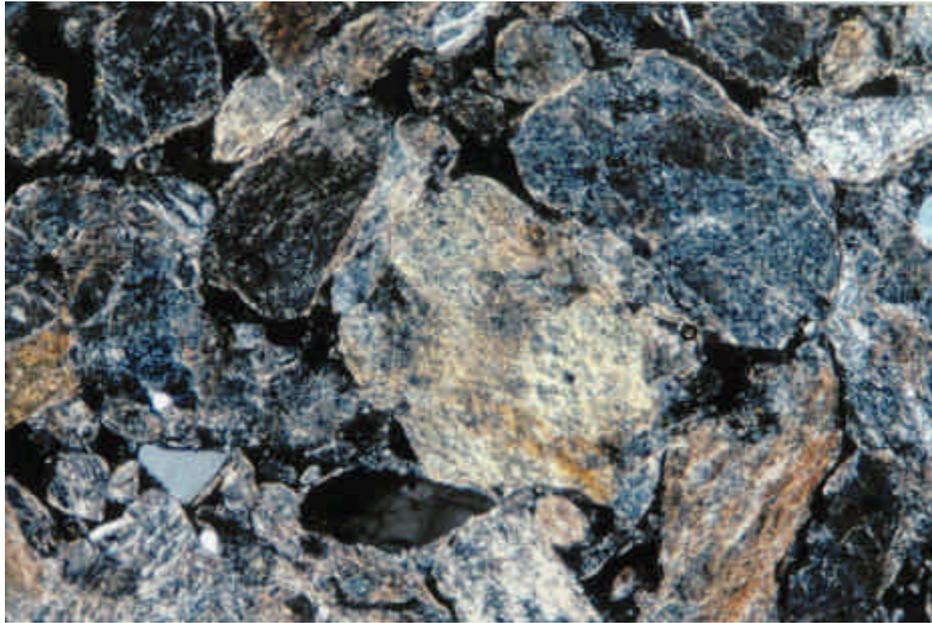


Fig. 1. Aspecto del granulado de bentonita no saturada (aumento x 37.5)

La calcita ocupa una superficie aproximada del 0.9%. Se presenta como cristales esparíticos que reemplazan a feldespatos y como núcleos de cementos micríticos.

La granulometría de la bentonita tratada con agua con dispersante y ultrasonidos, obtenida por tamizado y sedimentación, se indica en Tabla 2. La fracción de tamaño arena representa del orden de un 7%.

Tabla 2. Distribución granulométrica de la bentonita

Tamaño	< 74 mm	< 2 mm
Porcentaje	92 %	68 %

Dado que el contenido en esmectita es del orden del 92 %, existe una fracción de esmectita relativamente importante (≈ 24 %) de tamaño limo y difícilmente dispersable. Esta fracción debe corresponder a los pseudomorfo esmectíticos de minerales y fragmentos de la roca original.

4.1.2. Composición mineralógica

La fase mineral dominante (92%) de la bentonita es una montmorillonita calcico-magnésica con alto contenido en sodio. Esta esmectita es un interstratificado esmectita-ilita con un 10-15% de láminas de ilita y contiene numerosos minerales accesorios y traza. Algunos de ellos se han originado en el proceso de formación de la bentonita (cristobalita, calcita, etc.); y otros son restos poco alterados de la roca volcánica original (cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico, tridimita, biotita, piroxenos, etc.). La bentonita tiene además un contenido moderadamente alto de cloruros y de sulfatos.

En las siguientes tablas (Tabla 3-Tabla 6) se expresa la composición mineralógica. Se ha optado por separar en distintas tablas los componentes minerales, por ser distintas las metodologías de identificación y cuantificación utilizadas.

Tabla 3. Composición mineralógica de la bentonita. Determinación y cuantificación por DRX, en % en peso

Mineral	Contenido (%)
Esmectita	92 ± 3
Cuarzo	2 ± 1
Plagioclasa	2 ± 1
Cristobalita	2 ± 1
Feldespato-K	Trazas
Tridimita	Trazas
Calcita	Trazas

Tabla 4. Minerales accesorios de la bentonita identificados por MEB y cuantificados a partir de concentrados densos, en %

Mineral	Contenido (%)
Micas (biotita, sericita, moscovita) Clorita Silicatos indiferenciados (Al, K, Fe, Mg, Mn) Augita-diópsido Hiperstena Hornblenda Oxidos (ilmenita, rutilo, magnetita, oxidos-Fe) Fosfatos (apatito, xenotima, monacita) y fosfatos no diferenciados de titanio y tierras raras ligeras)	0.8

Tabla 5. Minerales accesorios de la bentonita identificados por MEB y cuantificados mediante cálculo normativo, en %

Mineral	Contenido (%)
Materia orgánica (expresada como CO ₂)	0.35 ± 0.05
Carbonatos (calcita, dolomita)	0.60 ± 0.13
Sulfatos solubles (yeso)	0.14 ± 0.01
Sulfatos poco solubles (barita, celestina)	0.12 ± 0.05
Sulfuros (pirita)	0.02 ± 0.01
Cloruros (halita)	0.13 ± 0.02

Tabla 6. Minerales poco ordenados de la bentonita determinados por métodos químicos selectivos, en %

Fases amorfas	CSIC-Zaidín	CIEMAT
SiO ₂	1.48 ± 0.11	0.038 ± 0.005
Al ₂ O ₃	0.035 ± 0.005	0.035 ± 0.005
Fe ₂ O ₃	0.105 ± 0.009	0.105 ± 0.009

4.1.3. Composición química de la bentonita

La composición química de la bentonita se expresa en la Tabla 7. Los análisis corresponden a muestra total, esto es, incluyen todas las fases minerales que componen la bentonita.

Tabla 7. Composición química de la bentonita

Mayoritarios	%	Trazas	ppm
SiO ₂	58.71 ± 1.89	Ba	164 ± 25
Al ₂ O ₃	17.99 ± 0.71	Sr	220 ± 23
FeO	0.25 ± 0.09	Ce	74 ± 5
Fe ₂ O ₃	2.85 ± 0.12	Co	9 ± 3
MgO	4.21 ± 0.21	Cr	8 ± 2
MnO	0.03 ± 0.00	Cu	25 ± 9
CaO	1.83 ± 0.10	La	40 ± 2
Na ₂ O	1.31 ± 0.09	Ni	21 ± 3
K ₂ O	1.04 ± 0.05	V	16 ± 2
TiO ₂	0.23 ± 0.01	Y	25 ± 2
P ₂ O ₅	0.02 ± 0.01	Zn	65 ± 4
H ₂ O ⁺	6.38 ± 0.33	Zr	43 ± 0
H ₂ O ⁻	6.58 ± 2.52	U	2.0 ± 0.5
CO ₂ Orgánico	0.35 ± 0.05	Th	19 ± 1
CO ₂ Inorgánico	0.26 ± 0.06	Rb	41 ± 2
SO ₂ Total	0.21 ± 0.10	Cl ⁻	774 ± 140
F ⁻	0.16 ± 0.04	SO ₄ ²⁻	984 ± 65

En la Tabla 8 se expresa la fórmula estructural de la esmectita. Se ha calculado a partir del análisis químico de la fracción < 2 µm, homoionizada previamente en calcio. La fórmula estructural refleja el carácter montmorillonítico de la esmectita por el predominio de la carga octaédrica (85%) sobre la tetraédrica (15%). El potasio residual de la esmectita homoionizada en calcio es indicador del interestratificado esmectita/ilita.

Tabla 8. Fórmula estructural de la esmectita en la bentonita de referencia

FEBEX	(Si _{7.82} Al _{0.17}) (Al _{2.77} Fe ³⁺ _{0.33} Fe ²⁺ _{0.01} Mg _{0.80}) O ₂₀ (OH) ₄ (Ca _{0.49} Na _{0.07} K _{0.11}) _{1.16}
--------------	--

* La esmectita ha sido homoionizada en calcio previamente a su análisis químico.

Defecto de carga tetraédrica: -0.18, defecto de carga octaédrica: -0.98, carga interlaminar: 1.16.

4.2. *Propiedades fisico-químicas*

4.2.1. *Contenido en agua*

El contenido granulométrico de agua del granulado de bentonita es del 13.7 ± 1.3 %. La bentonita mantiene más o menos estable esta humedad en las condiciones normales (no controladas) de laboratorio (25°C y $\approx 60\%$ de humedad relativa), de acuerdo con las medidas realizadas durante varios años en los laboratorios del CIEMAT.

4.2.2. *Peso específico*

El peso específico de la bentonita es de 2.70 ± 0.04 g/cm³.

4.2.3. *Porosidad*

La distribución de tamaño de poros, determinada sobre un granulado de tamaño inferior a 1 mm, mediante las isotermas de absorción de N₂, se muestra en la Tabla 9. Los cálculos de la porosidad, obtenidos en la muestra total mediante la rama de absorción de la isoterma, muestran que el diámetro medio de poro es de 91 ± 10 Å.

Tabla 9: Distribución de tamaño de poro

Diámetro de Poro (mm)	Proporción (%)
0.150 - 0.045	36 ± 8
0.045 - 0.020	25 ± 4
0.020 - 0.006	20 ± 4
0.006 - 0.003	11 ± 4
<0.003	8 ± 2

En los bloques de bentonita, compactados a densidad seca de 1.75 g/cm³, la distribución de tamaños de poros, determinada por intrusión de mercurio, se indica en la Tabla 10.

Tabla 10: Distribución de tamaño de poro en bloques de bentonita a $r_s \gg 1.75$ g/cm³

Diámetro de Poro (mm)	Proporción (%)
200 - 6	23 ± 6
6 - 0.1	26 ± 6
0.1 - 0.006	50 ± 10

4.2.4. Superficie específica

La superficie específica externa de la bentonita determinada por el método BET es de $32 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$.

La superficie específica total de la bentonita determinada por el método de la higroscopicidad de Keeling es de $725 \pm 47 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabla 11).

Tabla 11. Superficie específica total de la bentonita

Superficie Específica Total	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	MEDIA
m^2/g	682	686	729	726	800	725 ± 47

4.2.5. Capacidad de cambio

Las determinaciones de la capacidad de cambio realizadas sobre la bentonita muestran que es un esmectita expansible de tipo calcico-magnésica, con una alta capacidad de cambio de $102 \pm 4 \text{ meq}/100\text{g}$.

La composición del complejo de cambio, determinada por métodos estándar, se indica en la Tabla 12.

Tabla 12. Complejo de cambio de referencia

Especies	meq/100g
Ca^{2+}	42 ± 3
Mg^{2+}	32 ± 2
Na^+	25 ± 2
K^+	2.5 ± 0.3
CEC total	102 ± 4

En los estudios realizados con la bentonita de referencia a distintas relaciones sólido:líquido, se ha confirmado la sensibilidad de la composición del complejo de cambio de la esmectita ante las modificaciones de la fuerza iónica y de la composición de las soluciones en contacto. De estos estudios se ha deducido la tendencia de variación de la composición del complejo de cambio en función de la relación s:l. Las funciones de ajuste han permitido calcular la composición teórica del complejo de cambio de la esmectita para el contenido inicial de agua ($\approx 14\%$), correspondiente a una relación s:l de 7.1:1. Esta composición se expresa en la Tabla 13.

Tabla 13. Complejo de Cambio teórico de la bentonita

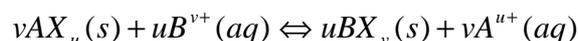
Especies	meq/100g
Ca ²⁺	31.2
Mg ²⁺	34.6
Na ⁺	34.0
K ⁺	1.9
CEC _{total}	102

Debido a que no es posible determinar la composición del complejo de cambio para relaciones s:l tan altas, y que en las determinaciones estándar no es fácil evitar la modificación de la composición del complejo de cambio inducida por la disolución de minerales lábiles de la bentonita, se considera que la composición calculada puede aproximarse más a la real, para las condiciones iniciales de humedad de la bentonita. Se recomienda, por tanto, la utilización del complejo de cambio teórico en los ejercicios de modelización geoquímica.

4.2.6. Coefficientes de selectividad

El intercambio iónico es una reacción química cuya constante de equilibrio se describe por la ley de acción de masas. Depende, por tanto, de las actividades de los iones en la disolución y en el intercambiador.

Sea la reacción de intercambio entre dos cationes, A^{u+} y B^{v+}, definida por:



donde A^{u+} y B^{v+} son los dos cationes que se intercambian en las posiciones de cambio de la arcilla, X, el cual representa un equivalente de un complejo de intercambio (Sposito, 1981).

La constante de equilibrio de esta reacción viene descrita por la ley de acción de masas:

$$K_{ex} = \frac{\{BX_v\}^u \{A\}^v}{\{AX_u\}^v \{B\}^u} \quad \text{Ec. 1}$$

donde {i} son las actividades de los iones de la disolución acuosa y de los iones en el intercambiador X de la fase sólida.

Una formulación termodinámica aproximada de los procesos de intercambio catiónico se basa en la utilización de coeficientes de selectividad en la que la actividad de los iones intercambiables se calcula mediante el uso de fracciones molares o fracciones equivalentes de dichas especies.

$$k = \frac{N_v^u (g_u m_u)^v}{N_u^v (g_v m_v)^u} \quad \text{Ec. 2}$$

γ_i y m_i son el coeficiente de actividad del soluto i en la disolución acuosa y la molalidad del soluto i en disolución acuosa, respectivamente. N_i es la fracción molar del sólido AX_u o BX_v .

Existen diferentes formulaciones o convenios (Vanselow, Gapon, Gaines-Thomas) para calcular los coeficientes de selectividad para las reacciones de intercambio. Dichos coeficientes no son verdaderas constantes termodinámicas sino constantes aparentes o condicionales, por lo que pueden depender de las condiciones experimentales. En general, la constante condicional de equilibrio o constante de selectividad depende de la composición específica en la superficie y de la fuerza iónica de la disolución. Dependiendo de la forma en la cual las cantidades acuosas y adsorbidas son tratadas, diferentes valores para los coeficientes de selectividad pueden obtenerse para el mismo conjunto de datos.

En el cálculo de la constante de selectividad, la convención de Gaines-Thomas utiliza fracciones equivalentes y la de Vanselow fracciones molares:

$$k_{GT} = \frac{E_v^u (\mathbf{g}_u m_u)^v}{E_u^v (\mathbf{g}_v m_v)^u} \quad k_v = \frac{N_v^u (\mathbf{g}_u m_u)^v}{N_u^v (\mathbf{g}_v m_v)^u} \quad \text{Ec. 3}$$

donde, k_{GT} es la constante de selectividad de Gaines-Thomas, k_v la de Vanselow, E_i es la fracción equivalente del ión i , y N_i es la fracción molar de ion i . Se cumple que $\sum N_i = 1$ y $\sum E_i = 1$.

La fracción equivalente (β_i) y molar (β^M) se definen como:

$$\mathbf{b}_i = \frac{\text{meq/kg del cation } i}{\text{CCC}(\text{meq/kg})} \quad \text{Ec. 4}$$

$$\mathbf{b}_i^M = \frac{\text{mmol/kg del cation } i}{\text{TCC}} = \frac{\text{meq/carga}}{\sum (\text{meq/carga})} \quad \text{Ec. 5}$$

donde, CCC es la capacidad de cambio en meq/kg y TCC es la suma de los cationes intercambiables en mmol/kg de arcilla seca.

En el estudio de la bentonita de referencia se ha constatado que las reacciones de disolución/precipitación de las fases sólidas solubles aportan iones al agua, los cuales compiten en las reacciones de intercambio. Estos procesos condicionan la composición del agua de poro. Para disponer de los datos básicos necesarios que permitan una modelización realista de la geoquímica de la interacción bentonita/agua, se han determinado las constantes condicionales de las reacciones de intercambio o coeficientes de selectividad para los cationes mayoritarios.

Los coeficientes de selectividad se han determinado a partir de las isotermas de intercambio Na/K, Na/Ca y Na/Mg; y a partir de ensayos en los que las distintas relaciones bentonita:agua utilizadas han controlado la fuerza iónica y las concentraciones relativas de iones en el agua, induciendo así las modificaciones en el intercambiador.

En el primer caso se han obtenido las curvas de ajuste entre los coeficientes de selectividad y las fracciones equivalentes de los cationes en el intercambiador. En el segundo, se han obtenido valores medios de los coeficientes para cada una de las reacciones de intercambio consideradas. El intervalo de fracciones equivalentes cubierto por la segunda aproximación es muy pequeño con respecto al intervalo cubierto por el de las isotermas (0 a 1).

a) Polinomio de ajuste a partir de las isotermas de intercambio:

Carretero et al. (1999) han obtenido las relaciones siguientes para los coeficientes de selectividad en el convenio de Vanselow:

$$\ln^M K_V(N/M) = a_0 + a_1 \cdot E_M + a_2 \cdot E_M^2 + a_3 \cdot E_M^3 \quad \text{Ec. 6,}$$

En la Tabla 14 se muestran los valores de los coeficientes de este polinomio.

Tabla 14. Valores de los coeficientes del polinomio para los intercambios Na/K, Na/Mg y Na/Ca

	Isoterma Na/K	Isoterma Na/Mg	Isoterma Na/Ca
a₀	2.436 ± 0.174	1.735 ± 0.293	0.959 ± 0.307
a₁	-6.035 ± 1.698	0.339 ± 2.518	8.244 ± 2.274
a₂	12.288 ± 4.24	-2.387 ± 5.732	-19.055 ± 4.696
a₃	-8.187 ± 2.958	2.670 ± 3.710	12.894 ± 2.849

Dichos coeficientes de selectividad en el convenio de Vanselow pueden relacionarse con los coeficientes de selectividad en el convenio de Gaines-Thomas, mediante la relación:

$$K_V = \frac{u^u}{n^n} (n + (u-n)E_B)^{n-u} \cdot K_{GT} \quad \text{Ec. 7}$$

Teniendo en cuenta que:

$${}_j^i K_{ex} = \int_0^1 \ln {}_j^i k_v dE_i \quad \text{Ec. 8}$$

se han obtenido los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones de intercambio (Tabla 15).

Tabla 15. Valores de las constantes de equilibrio para las reacciones de intercambio Na/K, Na/Mg y Na/Ca

Reacción	${}_{Na}^M K_{ex}$
$K^+ + NaX \Leftrightarrow KX + Na^+$	1.47
$Ca^{2+} + 2NaX \Leftrightarrow CaX_2 + Na^+$	1.95
$Mg^{2+} + 2NaX \Leftrightarrow MgX_2 + Na^+$	1.78

b) Coeficientes de selectividad en el convenio de Gaines-Thomas obtenidos en ensayos a diferentes relaciones bentonita:agua

Los coeficientes de selectividad calculado a partir de ensayos a altas y bajas fuerzas iónicas (Fernández et al., 1999) se recogen en la Tabla 16.

Tabla 16. Coeficientes de selectividad para las reacciones de intercambio en el convenio Gaines-Thoma (K_{GT})

Cationes	Log K_{GT} (Na/M _i)
Na ⁺	0.00 ⁽¹⁾
K ⁺	0.878
Mg ²⁺	0.655
Ca ²⁺	0.774

⁽¹⁾ $K_{Na/X} = 1.0$, por definición

En función de la composición del complejo de cambio de la bentonita de referencia se tienen los siguientes valores de fracciones equivalentes y de coeficientes de selectividad (Tabla 17 y Tabla 18).

Tabla 17. Fracciones equivalentes (E_i) para la composición de referencia del complejo de cambio de la bentonita y coeficientes de selectividad

Cationes	meq/100g	E_i	Log K_{GT} (Na/ M_i) según Isotermas	Log K_{GT} (Na/ M_i) Experimental
Na ⁺	25 ± 2	0.2451	0.0	0.00
K ⁺	2.5 ± 0.3	0.0245	0.997	0.878
Mg ²⁺	32 ± 2	0.3137	1.109	0.655
Ca ²⁺	42 ± 3	0.4118	1.280	0.774
CEC	102 ± 4			

La relación $K_v = \frac{u^u}{n^n} (n + (u-n)E_B)^{n-u} \cdot K_{GT} = \frac{1}{4} (2 - E_B) \cdot K_{GT}$ se ha utilizado para transformar los coeficientes de selectividad del convenio de Vanselow (K_v) al convenio de Gaines-Thomas (K_{GT}). u y v son las valencia de los cationes A (Na⁺) y B (Ca²⁺, Mg²⁺) en una reacción de intercambio. $K_v = K_{GT}$ para el potasio.

Tabla 18. Fracciones equivalentes (E_i) para la composición teórica del complejo de cambio de la bentonita y coeficientes de selectividad

Cationes	meq/100g	E_i	Log K_{GT} (Na/ M_i) según Isotermas	Log K_{GT} (Na/ M_i) Experimental
Na ⁺	31.18	0.3057	0.0	0.0
K ⁺	1.94	0.0190	1.010	0.878
Mg ²⁺	34.01	0.3334	1.111	0.655
Ca ²⁺	34.62	0.3394	1.279	0.774
CEC	102 ± 4			

La relación $K_v = \frac{u^u}{n^n} (n + (u-n)E_B)^{n-u} \cdot K_{GT} = \frac{1}{4} (2 - E_B) \cdot K_{GT}$ se ha utilizado para transformar los coeficientes de selectividad del convenio de Vanselow (K_v) al convenio de Gaines-Thomas (K_{GT}). u y v son las valencia de los cationes A (Na⁺) y B (Ca²⁺, Mg²⁺) en una reacción de intercambio. $K_v = K_{GT}$ para el potasio.

Como era de esperar, los pequeños intervalos de variación de las fracciones equivalentes no suponen una modificación significativa del coeficiente de selectividad.

4.3. Propiedades de superficie

El estudio de las propiedades de carga superficial de los minerales y sus fases coloidales en suspensión acuosa, es muy importante tanto para el entendimiento de las interacciones de las partículas entre sí mismas (estabilidad de las suspensiones), como de las interacciones entre las partículas y especies iónicas presentes en solución (procesos de sorción).

En el caso de los minerales arcillosos, la principal contribución a la carga superficial es estructural (o intrínseca), ya que se debe a las sustituciones isomórficas en su estructura de capas. En general, átomos de valencia inferior reemplazan átomos de valencia más alta (por ejemplo en la capa tetraédrica un átomo de Si, tetravalente, puede cambiarse por un átomo de Al, trivalente) y por lo tanto se observa un exceso de carga negativa. Este exceso de carga

negativa se compensa á través de la acumulación de cationes en la proximidad de la superficie de las capas, que son fácilmente intercambiables con los cationes presentes en solución. La CEC del material representa la magnitud de la carga superficial intrínseca.

En las zonas donde se ha producido una ruptura de las capas (por ejemplo en los bordes de las partículas), se produce una ruptura de los enlaces principales y la consiguiente formación de grupos funcionales superficiales (SOH) que tienen propiedades químicas similares a los que se hallan en las superficies de los óxidos minerales.

Debido a la protonación/deprotonación de éstos grupos funcionales, en los bordes de las partículas, según las reacciones:



se forma una doble capa eléctrica adicional, y la carga allí generada varía con el pH de la solución. Por lo tanto, un modelo que describa las propiedades superficiales de una arcilla tiene que tener en cuenta tanto la carga estructural permanente como la carga variable con el pH.

Las propiedades de carga superficial de la bentonita FEBEX se han investigado por medio de medidas electroforéticas y titulaciones potenciométricas. El potencial ζ de la bentonita es siempre negativo (aproximadamente -30 mV) en todo el intervalo de pH (desde 3 hasta 10) y fuerzas iónicas consideradas ($1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ M). No existe una clara dependencia del potencial ζ con la fuerza iónica, mientras que se observa una pequeña disminución / aumento del valor absoluto del potencial ζ en las zonas de pH más extremos ($pH < 5$ y $pH > 10$) que se puede atribuir a la carga superficial que se desarrolla en los bordes. Aunque a pH ácidos ésta carga pueda ser positiva, su valor absoluto es menor de la carga estructural negativa, de forma que la carga total superficial permanece negativa así como el potencial ζ .

Para el estudio de la protonación/deprotonación de los grupos superficiales (SOH) en función del pH se han realizado experimentos de titración ácido - base en el material previamente purificado y homoionizado (Na). Las suspensiones se han condicionado a distintas fuerzas iónicas con $NaClO_4$ (0.1, 0.01, 0.001 M) a través de técnicas de diálisis. Las curvas de titración a distintas fuerzas iónicas son muy parecida y no existe un punto de intersección común que se pueda observar claramente ya que las curvas corren muy juntas y casi paralelas las unas a las otras. En todos los casos, la inversión de carga ocurre entre pH 6.5 y 7.5.

A pH básicos el modelo de superficie que, normalmente se aplica a los óxidos minerales, parece adecuado para explicar las propiedades de los sitios SOH, a pH ácidos es conveniente tener en cuenta también las posibles reacciones de intercambio entre H^+ y Na^+ .

Los pKs de las reacciones (1 a,b) se incluyen en la Tabla 19:

Tabla 19. Constantes de protonación/deprotonación de los grupos funcionales

N_s	0.08 $\mu eq/m^2$
Tot-X	0.10 $\mu eq/m^2$
pK_{a1}	5.8
pK_{a2}	-7.9
pK_X	-4.5

A través de las titulaciones potenciométricas se ha podido evaluar también la densidad de los sitios superficiales SOH (N_s), que es aproximadamente 5 mmol/100 g. A pesar de que, en valor absoluto, éstos sitios sólo representan un 5% de los sitios estructurales (≈ 100 meq/ 100 g), la pequeña carga positiva, generada a $pH < 6.5$, es responsable de procesos de agregación acelerados de las suspensiones coloidales de bentonita y puede ser un obstáculo para la adsorción de cationes.

4.4. Composición química del agua intersticial de la bentonita

El agua intersticial de la bentonita es el principal agente en el que se transportan los radionucleidos que se liberen del combustible, cuando se produzca el deterioro de las cápsulas de almacenamiento. Es por tanto fundamental, conocer la composición inicial del agua intersticial para poder evaluar su evolución debida a la interacción bentonita/agua durante el transitorio de hidratación y calentamiento, mediante la modelización geoquímica predictiva.

Del estudio de la interacción entre la bentonita y el agua (destilada y granítica comercial) a distintas relaciones bentonita/agua (entre 4:1 y 1:16), se deduce que los procesos fundamentales que, al menos a corto y medio plazo, controlan la composición del agua en contacto con la bentonita son los siguientes:

- Disolución total de los cloruros para todas las relaciones bentonita:agua.
- Disolución total del yeso (anhidrita) para las relaciones bentonita:agua iguales o inferiores a 1:1 y disolución/precipitación (condiciones de quasi-equilibrio) para relaciones de bentonita:agua iguales o superiores a 3.3:1.
- Disolución/precipitación (condiciones de cuasi-equilibrio) de carbonatos (calcita) para todas las relaciones bentonita:agua.
- Intercambio del sodio del complejo de cambio por el calcio del agua, liberado por la disolución de carbonatos y yeso. Esta es la reacción de intercambio más importante para las relaciones bentonita:agua iguales o inferiores a 1:1. En las altas relaciones bentonita:agua analizadas (>3:1), la baja tasa de disolución de carbonatos puede inducir el efecto contrario, como parece indicarlo el déficit de sodio en disolución con relación al Cl⁻ y el exceso de calcio en relación con el HCO₃⁻.
- La bentonita tiende a tamponar el pH a valores del orden de ≈ 8.2 . Para las relaciones bentonita:agua bajas (<1:1), la disolución de calcita y el intercambio del sodio por el calcio en la bentonita han debido condicionar la variación de pH entre 8.1, para la relación 1:1, y 9.6, para la relación 1:16. Para las relaciones de bentonita:agua altas (>3.2) el pH se mantiene bastante estable en el entorno de ≈ 7.2 .
- Los intercambios de potasio y magnesio quedan más indefinidos y no están cuantificadas las fases sólidas que controlan su concentración en el agua.

Teniendo en cuenta los procesos relacionados antes, se ha estimado la composición teórica del agua intersticial de la bentonita para la humedad de fabricación de los bloques de la barrera de arcilla ($\approx 14\%$), mediante la aplicación del código PHREEQC2.

Los procesos considerados en la modelización son los siguientes:

- Disolución-precipitación de carbonatos (calcita)
- Disolución-precipitación de sulfatos (yeso)
- Disolución de cloruros (halita), y posible precipitación en zonas de muy bajo contenido en agua.
- Reacciones de intercambio iónico
- Equilibrio con la presión parcial de CO₂.
- Disolución-precipitación de calcedonia
- Estabilidad termodinámica de la esmectita entre $7 < \text{pH} < 11$.

Las condiciones iniciales utilizadas en la modelización son las siguientes:

- Contenido gravimétrico de agua de la bentonita del 14%. Se considera que todo el agua interviene en los procesos indicados, ya que no se dispone aún de datos sobre qué fracción de esta agua es realmente la efectiva.

- El contenido de la esmectita en fases sólidas solubles, consideradas como fases puras y anhidras, se expresa en la Tabla 20.

Tabla 20. Contenido de fases minerales solubles consideradas para la modelización del agua intersticial de la bentonita a la relación s:l de 7.1:1 (14% de contenido en agua), en % y en mol/l

CaSO ₄ %	ClNa %	CaCO ₃ %
0.14	0.13	0.6
CaSO ₄ mol/l	ClNa mol/l	CaCO ₃ mol/l
$7.35 \cdot 10^{-2}$	$1.59 \cdot 10^{-1}$	$4.29 \cdot 10^{-1}$

- El contenido en cationes del complejo de cambio se expresa en la Tabla 21.

Tabla 21. Contenido en cationes del complejo de cambio consideradas en la modelización de agua intersticial de la bentonita a la relación s:l de 7.1:1, expresado en % y en mol/l

Complejo de cambio de referencia				Complejo de cambio teórico			
CaX ₂ %	MgX ₂ %	NaX %	KX %	CaX ₂ %	MgX ₂ %	NaX %	KX %
41	31	25	2.5	34	33	30	1.90
CaX ₂ mol/l	MgX ₂ mol/l	NaX mol/l	KX mol/l	CaX ₂ mol/l	MgX ₂ mol/l	NaX mol/l	KX mol/l
1.471	1.120	1.751	0.175	1.225	1.190	2.171	0.136

Los resultados obtenidos de la modelización para la composición del agua intersticial, el complejo catiónico y las fases solubles de la bentonita en las condiciones iniciales del 14% de humedad inicial; utilizando los coeficientes de selectividad determinados para distintas relaciones bentonita:agua (Tabla 16) y la composición del “referencia” y “teórica” del complejo de cambio, se recogen en la Tabla 22, Tabla 23 y Tabla 24.

Tabla 22. Composición química del agua intersticial de la bentonita en las condiciones iniciales del 14% de contenido de agua, en mg/l

	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
Valores de referencia	7.72	917	568	2981	66	5637	3132	25	16
Valores extrapolados	7.78	761	601	3531	50	5637	4013	28	16

Tabla 23. Cationes intercambiables y CCC de la bentonita al 14% del contenido en agua, en función del complejo de cambio utilizado, el de referencia o los valores teóricos extrapolados, en meq/100g

	NaX	KX	MgX ₂	CaX ₂	X
Valores de referencia	26	2.49	31	42	102
Valores extrapolados	31	1.93	33	36	102

Tabla 24. Contenido final en fases sólidas de la bentonita al 14%, en %

	Referencia	Extrapolados
ClNa (Halite)	0.0	0.0
CaSO₄ (Gypsum)	0.078 %	0.060 %
CaCO₃ (Calcite)	0.6 %	0.6 %

Utilizando los coeficientes de selectividad de las reacciones de intercambio obtenidos a partir de las isotermas experimentales (Tabla 17 y Tabla 18), la composición que se obtiene para el agua intersticial de la bentonita es la que se expresa en la Tabla 25.

Tabla 25. Composición química del agua intersticial de la bentonita utilizando los coeficientes de selectividad determinados a partir de las isotermas, en mg/l

Complejo de cambio	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
Valores de referencia	7.82	665	469	4202	73	5634	4692	31	16
Valores extrapolados	7.88	566	504	5000	54	5630	6038	36	16

Para verificar la verosimilitud de la composición química del agua intersticial de la bentonita al 14% de humedad obtenida por modelización, se ha calculado la composición química del agua intersticial de la bentonita para los contenidos de humedad del 23.8%, 26.5% y 30%, y se han contrastado los resultados con los obtenidos por análisis químicos de las aguas intersticiales extraídas por “squeezing”.

A partir de los resultados obtenidos en la Tabla 26 se puede concluir que al menos en una primera aproximación, se reproducen bastante bien los resultados experimentales, con excepción del contenido en sulfato. El valor de sulfato calculado está sobrestimado. La evaluación de este dato se encuentra en proceso.

Tabla 26. Composición química y características del agua intersticial de la bentonita en función del contenido de humedad, en mg/l

Iones	Valores medidos			Valores modelizados		
	Contenido de humedad			Contenido de humedad		
	30%	26.5%	23.8%	30%	26.5%	23.8%
Cl ⁻	2200	3600	4000	2202	3617	4004
SO ₄ ²⁻	603	1100	1260	3279	3710	4130
Br ⁻	4.9	4.9	9.1			
HCO ₃ ^{- (*)}	67	131	133	113	98	94
SiO ₂	10.9	14.4	N.D.	16.2	16.0	16.0
Al ³⁺	0.34	N.D.	0.12			
Ca ²⁺	295	450	510	345	534	616
Mg ²⁺	385	410	390	264	405	471
Na ⁺	800	1725	2100	2115	2744	2972
K ⁺	7.5	54	15	32	41	44
Sr ²⁺	6.2	6.9	7.5			
pH	7.49	7.29	7.38	7.32	7.35	7.43
Fuerza iónica (M)	0.11	0.17	0.19	0.15	0.20	0.22
pCO ₂ (g)				-2.5	-2.5	-2.5
Conductividad (μS/cm)	7530	11690	13230			
Tipo de agua	Na-Mg-Cl	Na-Cl	Na-Cl			
relación s:l	3.3:1	3.8:1	4.2:1			

(*) Alcalinidad total expresada como mg/l de HCO₃⁻
N.D.: no determinando

4.5. Capacidad de sorción de la bentonita

Una de las funciones fundamentales de la barrera de arcilla es impedir o, al menos, retardar la llegada de los radionucleidos a los caminos potenciales de la roca de almacenamiento.

En las condiciones teóricas de un almacenamiento es de esperar que el gradiente hidráulico sea muy bajo y que el mecanismo de transporte a través de la barrera de arcilla sea fundamentalmente difusivo, retardado por la sorción. Es necesario, por tanto, comprender y determinar los parámetros de difusión y de sorción de la bentonita, puesto que son críticos para la descripción y evaluación del transporte en la barrera de arcilla.

Con esta finalidad, se han determinado los coeficientes de distribución y de difusión en la bentonita de los radionucleidos considerados habitualmente como importantes.

En la Tabla 27 se expresan los coeficientes de distribución (K_d) determinados por el método batch para distintas relaciones bentonita/agua.

Tabla 27. Valores de K_d obtenidos a partir de ensayos batch en condiciones óxicas, en ml/g

Elemento y concentración	Relación sólido/líquido					
	1/100	1/70	1/50	1/40	1/30	1/20
ReO_4^- , I, SeO_4^{2-} , TcO_4^-	0% sorción ($K_d = 0$)					
[Co] = 1.1E-8M	1100	800	580	470	360	250
[Cs] = 1.0E-9M	68 500	58 000	43 000	38 000	32 000	28 800
[Se] _{IV} = 3.34E-8M	28	25	24	22	20	17
[Sr] = 5.0E-9M	1 735	2 050	2 310	2 311	2 360	2 178
[U] = 2.27E-6M	28	^{L/S=80} 26	23	-	-	15
Eu, Nd, Th	100% sorción ($K_d = 100\ 000$)					

De los datos expresados en la tabla anterior se destaca que:

- Los cationes trivalentes Eu, Nd, y el tetravalente Th, son totalmente retenidos en el sólido
- Los aniones ReO_4^- , I, TcO_4^- y Se_4^{2-} no se retienen
- El Se^{4+} (SeO_3^{2-}) y el U^{6+} tienen valores de K_d bajos
- El Co^{2+} , Sr^{2+} y Cs^+ tienen valores de K_d altos o muy altos
- El K_d decrece (excepto para el Sr^{2+}) al aumentar la relación bentonita/agua. Esta disminución puede llegar a ser muy grande para las relaciones bentonita/agua de la barrera de arcilla ($\rho_s=1.65 \text{ g/cm}^3$). Las causas de esta disminución deben ser estudiadas de forma específica aunque, en principio, puede atribuirse al efecto inhibidor de complejantes aniónicos, a la competencia de los cationes mayoritarios cuya concentración aumenta al aumentar la relación bentonita/agua y a una menor accesibilidad a los sitios de sorción al aumentar la densidad.

En la Tabla 28 se expresan los coeficientes de difusión de varios radionucleidos, determinados para diversas densidades de la bentonita, y obtenidos a partir de las metodologías de “through – diffusion” e “in diffusion”. También se expresan los valores de los coeficientes de distribución determinados en bentonita compactada a densidades $\geq 1.18 \text{ g/cm}^3$, mediante experimentos de “permeation”.

Tabla 28. Valores de los coeficientes de difusión y de distribución de bentonita compactada

Elemento	Método	Densidad g/cm ³	Ceficiente de Difusión m ² /s	Rf	Kd ml/g
HTO	TD	1.18	$(9.66 \pm 0.58) \cdot 10^{-11}$		
	TD	1.36	$(7.75 \pm 0.58) \cdot 10^{-11}$		
	TD	1.62	$(5.86 \pm 0.08) \cdot 10^{-11}$		
	TD (steady state)	1.65	$4.4 \cdot 10^{-11}$ (D _e)		
Selenio condiciones óxicas	Kd en arcilla compactada	1.65			0.6
	Permeación Experimental	1.18		2.93±0.39	0.38±0.02
	Permeación Modelo	1.18		3.67±0.81	0.61±0.21
	TD	1.36	$(2.66 \pm 0.39) \cdot 10^{-12}$		
	TD	1.62	$(3.79 \pm 1.38) \cdot 10^{-12}$		
	ID	1.65	$(6.25 \pm 2.94) \cdot 10^{-14}$ $(1.56 \pm 0.34) \cdot 10^{-13}$		11.53±2.00 3.35±1.50
Selenio condiciones anóxicas	TD	1.62	$7.18 \cdot 10^{-12}$		
	ID	1.65	$(1.10 \pm 1.47) \cdot 10^{-13}$ $(2.63 \pm 0.10) \cdot 10^{-13}$		0.98±0.56 0.18±0.05
Estroncio	Kd en arcilla compactada	1.65			1365±130
	Permeación Experimental	1.18		475±48	94±2
	Permeación Modelo	1.18		666±89	148±19
	TD	1.39	$(6.16 \pm 2.72) \cdot 10^{-12}$		
	TD	1.65	$(4.80 \pm 0.81) \cdot 10^{-12}$		
Renio condiciones óxicas	ID	1.65	$(3.91 \pm 2.19) \cdot 10^{-14}$		
Tecnecio condiciones óxicas	TD	1.65	$(2.98 \pm 0.79) \cdot 10^{-13}$		
	ID	1.65	$(3.49 \pm 1.58) \cdot 10^{-14}$		0.22 ± .05(*)
Tecnecio condicion. anóxicas	ID	1.65	$1.40 \cdot 10^{-14}$		7.1
Cesio	ID	1.65	$(3.29 \pm 0.50) \cdot 10^{-13}$		823±121

(*) Calculados usando $\epsilon=0.05$. El resto de Kd se han determinado a partir de experimentos ID con $\epsilon=0.2$

Los coeficientes de difusión del HTO para distintas densidades de la bentonita, parecen indicar la disminución de la porosidad accesible a la difusión al aumentar la densidad.

Los valores del coeficiente de difusión determinados por experimentos “in diffusion” son aproximadamente un orden de magnitud menores que los determinados por “through diffusion”.

Este hecho ha sido detectado por otros autores y puede deberse a problemas experimentales que deben ser estudiados.

Se destaca el importante descenso del coeficiente de distribución del Cs en bentonita compactada (densidad seca de 1.65 g/cm³) en relación con los valores obtenidos por el método batch para diferentes relaciones bentonita/agua.

4.6. Propiedades Mecánicas

4.6.1. Límites de Attenberg

Los valores medios de los límites de Attenberg de la bentonita son los siguientes:

- Límite líquido: 102 ± 4 %
- Límite plástico 53 ± 3 %
- Índice de plasticidad 49 ± 4 %;

4.6.2. Presión de Hinchamiento

La presión de hinchamiento (P_s) de la bentonita, determinada en edómetros convencionales, se relaciona con densidad seca por la siguiente ecuación:

$$P_s = \exp(6.0 r_s - 8.0)$$

donde P_s es la presión de hinchamiento, en MPa, y ρ_d es la densidad seca, en g/cm³. La desviación de los valores experimentales con respecto a esta curva de ajuste puede alcanzar el 22%.

4.6.3. Hinchamiento bajo carga

Las expresiones que relacionan la deformación vertical producida por el hinchamiento bajo carga de la bentonita, compactada a 1.60 g/cm³, sometida a hidratación son:

$$\varepsilon = -9.4 + 15.9 \lg \sigma \quad \text{hidratación con agua granítica}$$

$$\varepsilon = -11.4 + 14.4 \lg \sigma \quad \text{hidratación con agua salina}$$

La expresión que relaciona la deformación vertical de la bentonita sometida a hidratación en función de la densidad seca y de la carga aplicada es:

$$\varepsilon = -46.9 - 19.4 \lg \sigma + 36.6 \rho_d \quad \text{hidratación con agua destilada}$$

donde σ es la carga vertical en MPa y ρ_d es la densidad seca inicial en g/cm³.

4.6.4. Otras parámetros mecánicos

A continuación se enumeran los distintos parámetros mecánicos utilizados en un modelo termo-elasto-plástico (Geomechanics group, 1998).

Parámetro		Unidades	Bentonita	Granito	Acero
Módulo de Young	E_o	MPa		7.28E+3	1.96E+5
	K	MPa			
Módulo elástico de corte	G	MPa			
			M. elástico		
	k_{io}	-	0.05		
	k_{so}	-	0.25		
Coef. de Poisson	ν	-	0.4	0.31	0.3
	α_{ss}	MPa ⁻¹	0		
	α_{is}	MPa ⁻¹	-0.003		
	α_{sp}	-	-0.1609		
	P_r	-	0.01		
Coef. de expansión térmica	α_0	°C ⁻¹	1.5E-4	8E-6	1.17E-5
	α_2	°C ⁻¹	0		
			M. plástico		
	$\lambda(0)$	-	1.5		
	r	-	0.75		
	β	MPa ⁻¹	0.05		
	I	°C ⁻¹	0.2		
	k	-	0.1		
	P^c	MPa	0.1		
	M	-	1.5		
	α	-	0.395		
	P_0^*	MPa	8		
	α_1	-	0		

4.7. Propiedades hidráulicas

4.7.1. Conductividad hidráulica saturada

Se ha obtenido una relación empírica para el coeficiente de permeabilidad en función de la densidad seca, expresada por la siguiente ecuación:

$$\text{Para } \rho_d \text{ entre } 1.30 \text{ and } 1.45 \text{ g/cm}^3: \quad \log K = - 5.6 \rho_d - 4.7 \quad r^2 = 0.98$$

$$\text{Para } \rho_d \text{ entre } 1.45 \text{ and } 1.85 \text{ g/cm}^3: \quad \log K = - 3.0 \rho_d - 8.6 \quad r^2 = 0.70$$

donde K es el coeficiente de permeabilidad, en m/s, y ρ_d es la densidad seca, en g/cm³. La variación de los valores experimentales con respecto a las curvas de ajuste puede llegar a ser del orden del 40 %. Sin embargo, la magnitud de esta variación debe evaluarse teniendo en cuenta que el valor del coeficiente de permeabilidad es muy pequeño, del orden de 10⁻¹⁴ m/s.

4.7.2. Permeabilidad Relativa

La conductividad hidráulica no saturada es altamente dependiente del grado de saturación. Generalmente, esta dependencia viene expresada por medio de la ley tipo potencial:

$$k_r = S_r^n$$

donde k_r es la permeabilidad relativa y S_r es el grado de saturación.

Mediante técnicas de identificación de parámetros, se pueden estimar la permeabilidad relativa y el exponente de la ecuación potencial. Los valores obtenidos han sido de $0.295 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ (para una porosidad de 0.4) y 4.64, respectivamente, en el caso de muestras con una densidad inicial de 1.75 g/cm^3 .

Aplicando la misma metodología de análisis con ensayos de infiltración a través de granito y con ensayos de calentamiento e hidratación, se han obtenido valores que toma el parámetro “n”. Los resultados se expresan en la Tabla 29.

Tabla 29: Exponente de la ley potencial de permeabilidad relativa obtenida en distintos ensayos

Ensayo	Value de n, en $k_r = S_r^n$
Infiltración de agua en celdas de teflón pequeñas	4.64
Infiltración de agua en bentonita en contacto con granito	3.5
Ensayo de calentamiento y flujo de agua	3.06

4.7.3. Relación Succión/humedad a 20°C

a) En bentonita compactada pero no confinada

La relación entre succión y contenido en agua han sido analizadas por CIEMAT y UPC en bentonita compactada a distintas humedades secas iniciales, con hinchamiento libre y siguiendo pautas de humectación y desecación similares. Los resultados obtenidos pueden ajustarse con la expresión:

$$w = (45.1 \rho_{d0} - 39.2) - (18.8 \rho_{d0} - 20.34) \log_{10} s$$

Dadas las variaciones de volumen observadas cuando cambia la succión, se ha deducido la expresión que relaciona la densidad seca con la succión, en el rango de succión de 400 a 0.1 MPa:

$$\rho_d = 1.15 s^{0.13 \rho_{d0} - 0.15}$$

donde ρ_{d0} es la densidad seca inicial, en g/cm^3 , y s es la succión en MPa.

b) En bentonita compactada y confinada

Dado que en las condiciones del almacenamiento los cambios de volumen de la barrera de arcilla serán relativamente pequeños por diseño, se ha considerado fundamental conocer la relación entre la succión y el contenido de agua a una densidad seca constante (curva característica de retención). Dicha curva puede ajustarse a la expresión de Van Genuchten:

$$Sr = Sr_0 + (Sr_{max} - Sr_0) \left[1 + \left(\frac{s}{P_0} \right)^{\frac{1}{1-l}} \right]^{-l}$$

o a una modificación de ella, que se adapta mejor para succiones altas:

$$Sr = Sr_0 + (Sr_{max} - Sr_0) \left[1 + \left(\frac{s}{P_0} \right)^{\frac{1}{1-l}} \right]^{-l} \left[1 - \frac{s}{P_s} \right]^{l_s}$$

donde, Sr_0 y Sr_{max} son el grado máximo y residual de saturación y P_0 (MPa), P_s (MPa), λ y λ_s son parámetros del material.

La Tabla 30 muestra los parámetros de ajuste determinados durante el proceso de humectación de la muestra.

Tabla 30: Parámetros de ajuste para las curvas de retención

Rango de densidad seca (g/cm ³)	Tipo de ecuación	P ₀ MPa	l	S _{r0}	S _{rmax}	P _s MPa	l _s
1.70-1.75	Van Genuchten	90	0.45	0.00	1.00	-	-
1.70-1.75	V Genuchten modificada	100	0.45	0.01	1.00	1500	0.05
1.60-1.65	Van Genuchten	30	0.32	0.10	1.00	-	-
1.60-1.65	V Genuchten modificada	35	0.30	0.01	1.00	4000	1.5
1.58-1.59	Van Genuchten	4.5	0.17	0.00	1.00	-	-
1.58-1.59	V Genuchten modificada	2.0	0.10	0.01	0.99	1000	1.3

La Tabla 31 muestra los parámetros de ajuste determinados para el proceso de secado de la muestra tras haber alcanzado la saturación.

Tabla 31: Parámetros de ajuste para el proceso de secado tras saturación

Rango de densidad seca (g/cm ³)	Tipo de ecuación	P ₀ MPa	l	S _{r0}	S _{rmax}	P _s MPa	l _s
1.70-1.75 secado	V. Genuchten	180	0.62	0.0	1.0	-	-
1.70-1.75 humectación	V Genuchten modificada	100	0.45	0.01	1.0	1500	0.05
1.58-1.59 secado	V. Genuchten	30.0	0.15	0.0	1.0	-	-
1.58-1.59 humectación	V Genuchten modificada	2.0	0.10	0.01	0.99	1000	1.3

El efecto de la temperatura sobre la curva de retención será objeto de estudios futuros.

4.7.4. Permeabilidad al gas

La permeabilidad al gas de la bentonita compactada ha sido determinada usando nitrógeno gas como fluido inyectado a baja presión.

La curva de ajuste encontrada para densidades secas iniciales entre 1.50 y 1.70 g/cm³ y para grados de saturación comprendidos entre 25 y 65 % es la siguiente:

$$K_g = 3.164 \cdot 10^{-6} (e(1-S_r))^{4.3} \quad (r^2=0.82)$$

donde K_g (m/s) es la permeabilidad al gas, e es el índice de huecos y S_r es el grado de saturación (%).

4.8. Propiedades térmicas

4.8.1. Calor específico

El calor específico sólo ha sido determinado para la bentonita S-2 (del mismo yacimiento que la bentonita FEBEX). La relación entre el calor específico y la temperatura, en el rango de temperaturas entre 45°C y 150°C, se ajusta a la ecuación:

$$c_s = 1.38 \cdot T + 732.5$$

donde c_s es el calor específico, en J/kg°C, y T es la temperatura, en °C.

4.8.2. Conductividad térmica

La conductividad térmica superficial ha sido determinada en bentonita compactada a distintas densidades secas y con distintos contenidos de humedad. Dado que los parámetros de densidad seca y de humedad definen el grado de saturación, se ha analizado la relación entre la conductividad térmica y el grado de saturación, encontrándose una buena correlación de tipo sigmoideal (Boltzmann):

$$I = A_2 + \frac{A_1 + A_2}{1 + e^{(S_r - x_0)/d_x}}$$

donde, λ es la conductividad térmica, en W/m·K, S_r es el grado de saturación, A_1 es el valor de λ para $S_r = 0$, A_2 es el valor de λ para $S_r = 1$, x_0 es el grado de saturación para el cual la conductividad térmica es el valor promedio entre los valores extremos, y d_x es un parámetro.

Tabla 32. Parámetros de ajuste para la conductividad térmica

A_1	0.57 ± 0.02
A_2	1.28 ± 0.03
x_0	0.65 ± 0.01
d_x	0.10 ± 0.02

4.8.3. Coeficiente de dilatación lineal térmica

La medida de la dilatación térmica se ha realizado en muestras de bentonita compactada con una densidad seca inicial entre 1.57 y 1.72 g/cm³ y un contenido en agua entre 12.5% y 25.1 %. Dichas muestras se han sometido a un proceso de calentamiento/enfriamiento cuyas temperaturas variaron entre 25 y 70 °C. En cada ensayo, se han aplicado varios ciclos de calentamiento/enfriamiento.

Las correlaciones obtenidas para el coeficiente de dilatación térmica son:

$$\Delta\varepsilon_z/\Delta T = -0.118 \cdot 10^{-4} + 6.5 \cdot 10^{-6} T \quad (\text{primer calentamiento})$$

$$\Delta\varepsilon_z/\Delta T = -1.265 \cdot 10^{-4} + 6.5 \cdot 10^{-6} T \quad (\text{siguientes calentamientos})$$

$$\Delta\varepsilon_z/\Delta T = -1.538 \cdot 10^{-4} + 6.5 \cdot 10^{-6} T \quad (\text{enfriamiento}), (T \text{ en } ^\circ\text{C})$$

5. DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS

5.1. Análisis de los factores que afectan a la longevidad de la bentonita

Es importante entender qué clase de fenómenos pueden tener lugar derivados de los procesos físicos y químicos que se generen como consecuencia del almacenamiento de residuos radiactivos: gradientes de temperatura, perfiles de saturación del medio, química del agua circundante, alteración de los materiales/minerales, corrosión y generación de gases.

En la actualidad, y hasta el desmantelamiento del ensayo en condiciones reales que se realiza en Grimsel, en los que se simula el efecto de los contenedores sobre una barrera de bentonita compactada ubicada en una formación granítica, sólo se ha estudiado como se ven afectadas las propiedades de la bentonita en ensayos de menor escala, donde bloques de bentonita compactada a una densidad dada se someten a procesos simultáneos de hidratación y calentamiento (ensayos en celdas termohidráulicas, Fig. 2 y Fig. 3). En estos ensayos (Tabla 33) se ha estudiado el efecto de la temperatura y la salinidad sobre la estabilidad fisico-química de la bentonita. En los siguientes apartados se resumen los resultados obtenidos.

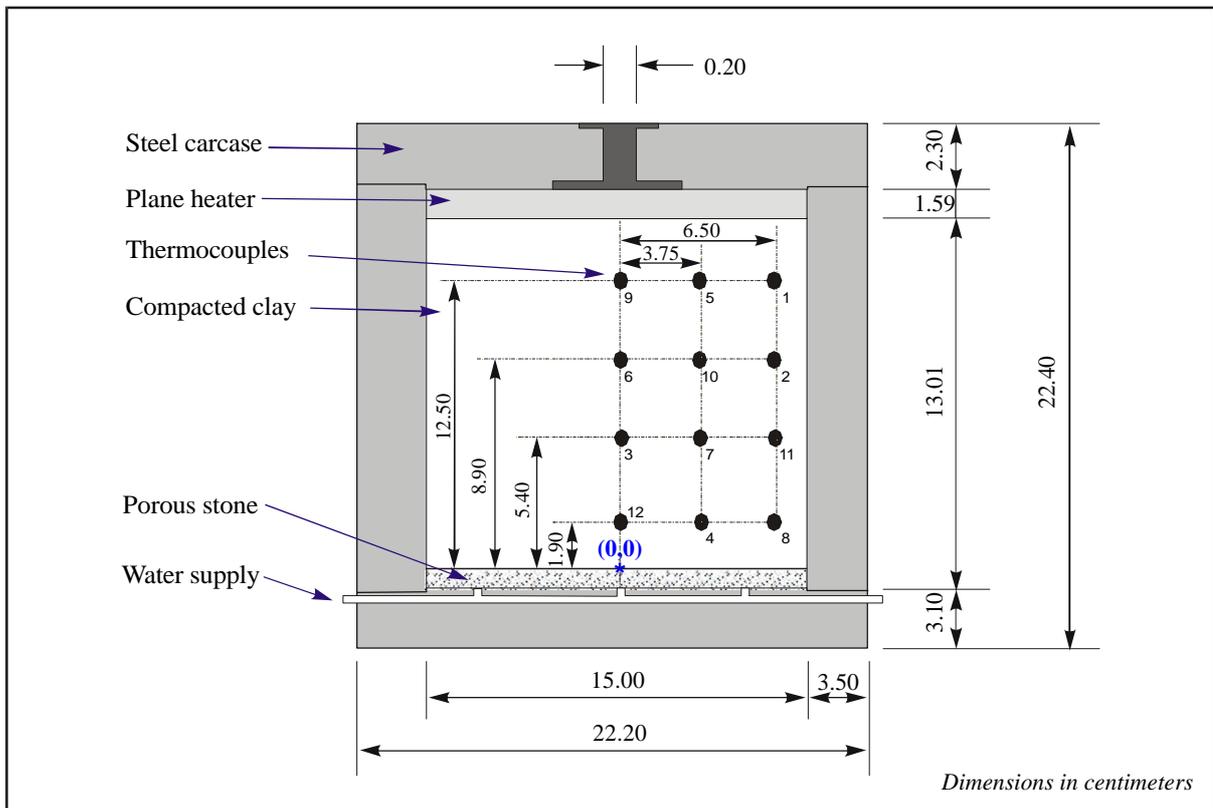


Fig. 2. Dimensiones de una celda termohidráulica donde arcilla compactada es sometida a procesos de hidratación y calentamiento

temperatura será la que se encuentre en contacto con la barrera de bentonita durante los 50 primeros años, y luego permanecerá entorno a 60-50 °C hasta los 1000 años.

De los resultados experimentales encontrados, la distribución de temperaturas en la barrera de bentonita sigue la ley de distribución de calor de Fourier. El único parámetro a tener en cuenta es la conductividad térmica la cual varía en función del grado de saturación de la bentonita. Dicha conductividad será más baja en las regiones no saturadas y secas cercanas al cánister. De los ensayos con bentonita compactada sometida a procesos simultáneos de hidratación y calentamiento se ha observado que a unos 10 centímetros del contacto contenedor-arcilla (donde la temperatura máxima es de 100 °C) la temperatura cae unos 10 °C, a unos 20 cm la temperatura cae hasta 50 °C y enseguida se alcanzan los 30°C-20 °C. Por tanto, la barrera de bentonita no estará sometida a temperaturas altas (\approx 60-50 °C), con excepción de la zona de contacto bentonita-contenedor. Estas temperaturas no tienen consecuencias significativas en la estabilidad de la bentonita.

Como ejemplo, en la Fig. 4 se muestra la variación de la distribución de temperaturas en un bloque de bentonita compactada sometida a tratamiento termohidráulico.

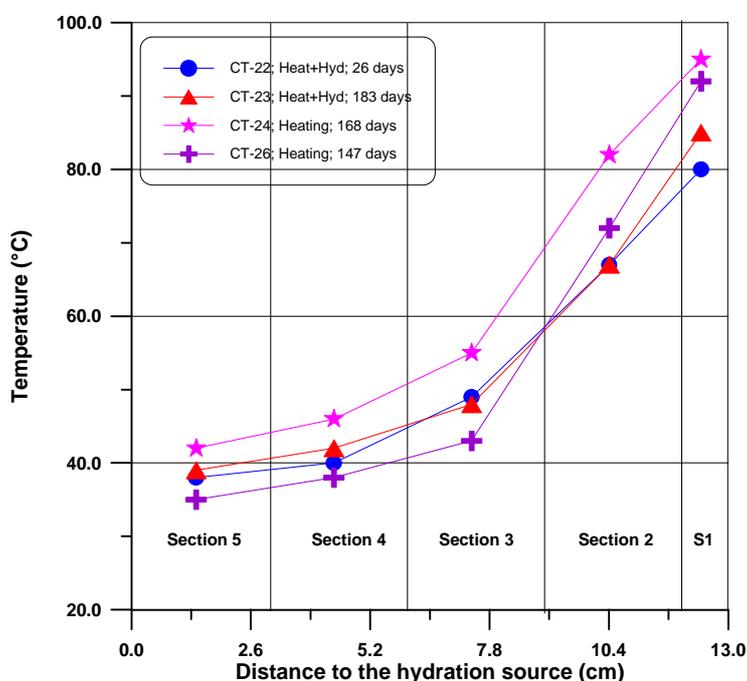


Fig. 4. Distribución de temperaturas en un ensayo termo-hidráulico

5.2.2. Distribución de humedades y densidades

La variación de humedades y densidades dependerá del grado de saturación del material. La saturación de la barrera de bentonita depende de propiedades como la conductividad hidráulica saturada y la permeabilidad relativa ($K=K_{saturada} \cdot K_{relativa}$). Dichas propiedades se han analizado dentro del proyecto FEBEX y continúan en proceso de estudio.

En la Fig. 5 se muestra la distribución de humedades obtenidas en los ensayos termo-hidráulico. En estos ensayos se ha observado que con el proceso de hidratación la densidad seca de la arcilla puede variar, alcanzándose contenidos de agua superiores a los valores de saturación para la densidad seca inicial de 1.65 g/cm^3 (\approx 23.6%).

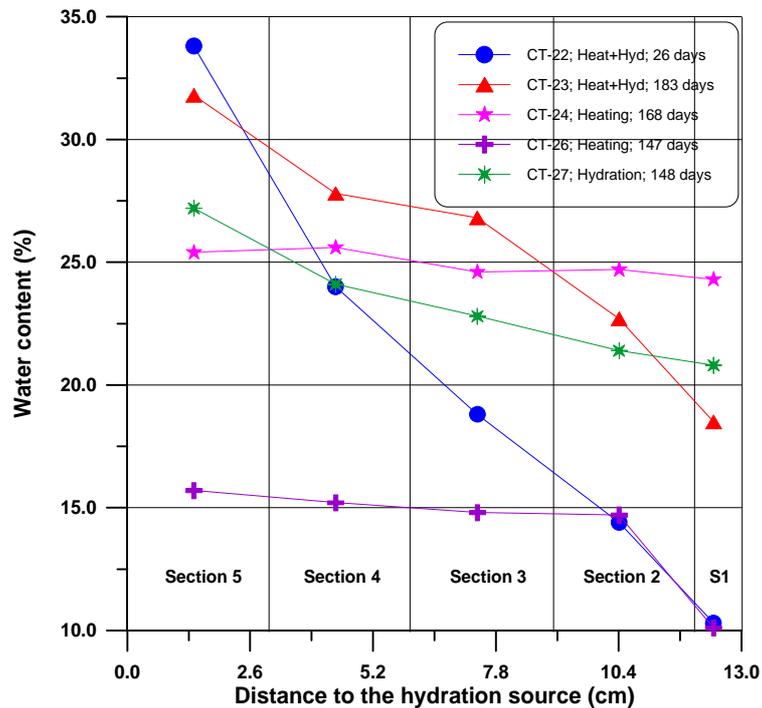


Fig. 5. Distribución del contenido final en un ensayo termohidráulico

5.2.3. Evolución de la química del agua intersticial: solubilización, transporte y precipitación de cloruros, sulfatos y carbonatos

La bentonita está compuesta de minerales mayoritarios (montmorillonita, cuarzo, feldespato, etc.) y numerosos minerales accesorios y traza (calcita, yeso, halita, piritita etc.). Durante el proceso de saturación de la barrera de bentonita se producirá un lixiviado de las sales más solubles que serán movilizadas con el frente de hidratación, principalmente mediante un proceso advectivo, desde la formación encajante hacia los contenedores. Este frente salino será una fuente de corrosión muy importante para los contenedores y el grado de concentración de sales dependerá de la velocidad de rehomogeneización (proceso difusivo hacia atrás) de éstas hasta alcanzar el estado estacionario en toda la barrera de bentonita.

Desde el punto de vista geoquímico y basados en el estudio de las aguas intersticiales obtenidas en ensayos de consolidación, y a partir del estudio de las sales solubles medidas en extractos acuosos, se han identificado los siguientes procesos relevantes en los ensayos en celdas termohidráulicas:

- La hidratación de la bentonita, sometida simultáneamente a un calentamiento, produce la disolución y dilución de los minerales traza más solubles de la bentonita: sulfatos, carbonatos y cloruros. Como consecuencia de esto, se generan frentes salinos debido a la diferente movilidad de los iones disueltos. Los cloruros se mueven como iones conservativos. El movimiento de sulfatos y bicarbonatos debe estar, básicamente regulado por el equilibrio con las fases minerales de yeso y calcita, respectivamente.
- El efecto del calentamiento sin hidratación, en ensayos donde la bentonita se encuentra en condiciones naturales de humedad (14%) y en condiciones de saturación (23.6%) no parece producir un movimiento significativo de sales.

Durante el proceso de hidratación, se produce un transporte principalmente advectivo de los cloruros y sulfatos hacia la zona del calentador (Fig. 6 y Fig. 7), el cual está relacionado con la progresión del frente de hidratación. Los cloruros presentan una alta movilidad. Los sulfatos se concentran más lentamente que los cloruros hacia la zona de calentamiento, debido a que este anión debe estar afectado por la solubilidad del yeso. Procesos de disolución/precipitación de la calcita controlan el movimiento de los bicarbonatos.

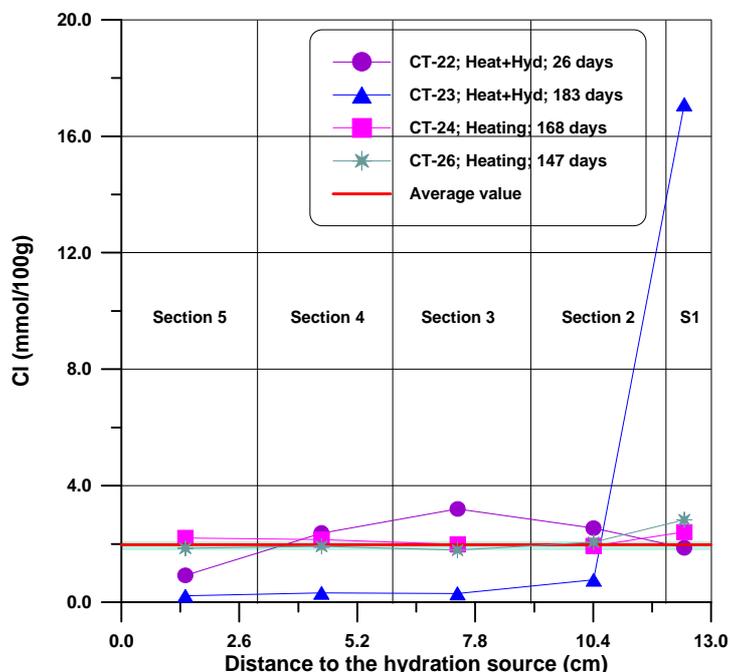


Fig. 6. Concentración de cloruros (mmol/100 g de arcilla seca) medidos en un extracto acuoso 1:4. (El espesor de la barra verde es el error relativo del valor promedio para la bentonita FEBEX)

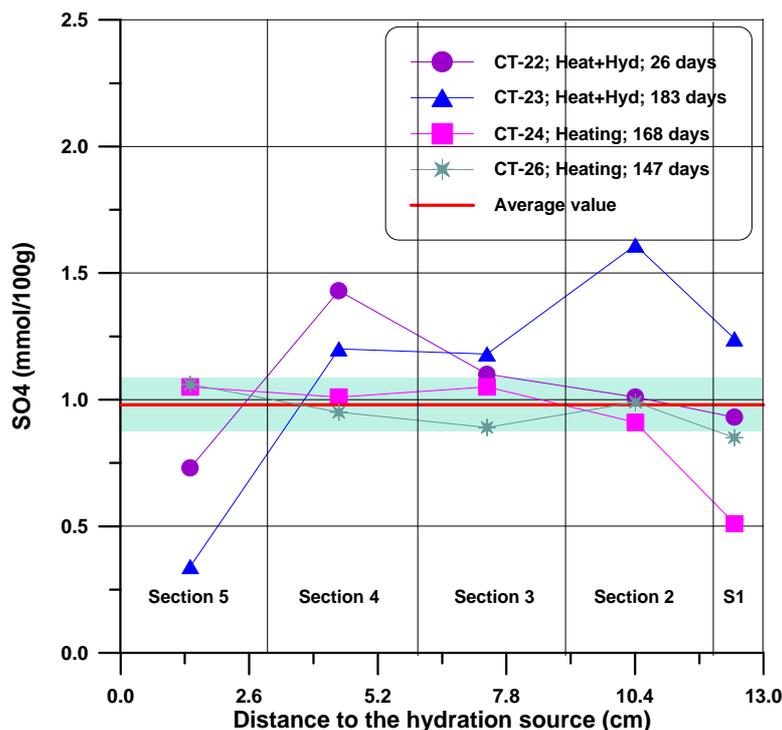


Fig. 7. Concentración de sulfatos (mmol/100 g de arcilla seca) medidos en un extracto acuoso 1:4. (El espesor de la barra verde es el error relativo del valor promedio para la bentonita FEBEX)

El principal catión que sigue el movimiento del cloruro es el sodio (Fig. 8). El sodio se mueve con la misma tendencia que el cloruro. Sin embargo, la implicación del sodio en las reacciones de intercambio modifica la concentración relativa de ambos iones: existe un exceso del contenido en sodio con respecto al cloruro en las zonas lixiviadas; y un defecto de sodio en las zonas cercanas al calentador. A medida que el frente de hidratación progresa, la disolución de carbonatos y sulfatos produce la liberación de calcio. Consecuentemente, el intercambio de sodio por calcio en las posiciones de intercambio debe ocurrir, cambiando la relativa concentración de sodio en la solución acuosa.

Los otros cationes mayoritarios, calcio y magnesio presentan un incremento paralelo pero su concentración es al menos 5-10 veces más baja que el sodio. Esto debe estar fundamentalmente relacionado con los procesos de intercambio en la arcilla.

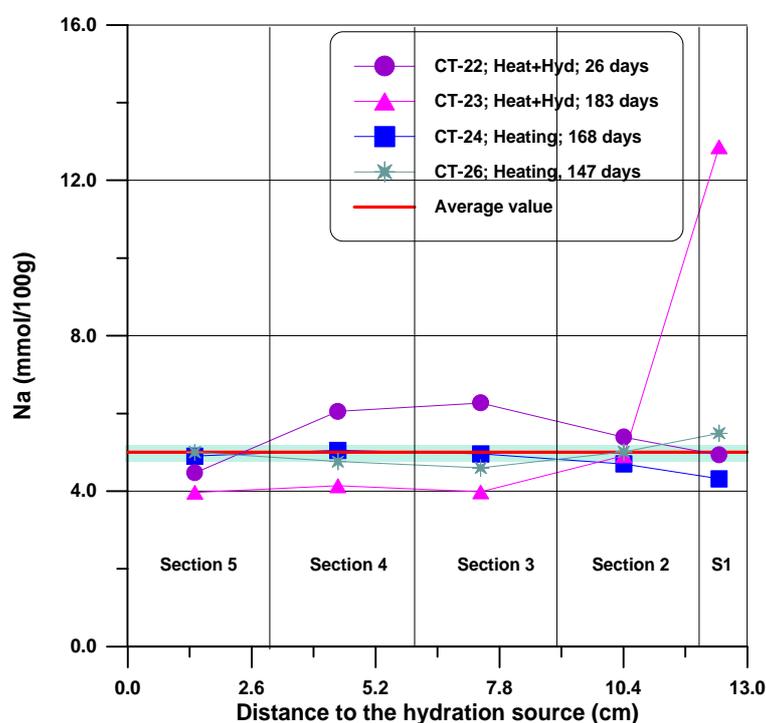


Fig. 8. Concentración de sodio (mmol/100 g de bentonita seca) medida en extractos acuosos 1:4. (El espesor de la barra verde es el error relativo del valor promedio para la bentonita FEBEX)

Todos estos procesos han sido observados tanto en las sales solubles analizadas en los extractos acuosos 1:4 como en las aguas intersticiales extraídas por consolidación. La composición química del agua intersticial de la bentonita, después de estar sometida a un proceso de hidratación y calentamiento (Ensayo CT-23, como ejemplo), depende de la posición con respecto al frente de hidratación y del tiempo del ensayo (Fig. 9). Se produce una reducción de las sales disueltas en las zonas más hidratadas y un enriquecimiento de ellas en la zona del calentador. Un frente de cloruro y sodio se desarrolla paralelo al frente de hidratación. El contenido de sodio es más alto que la concentración de cloruro en las secciones lixiviadas, como fue observado con los extractos acuosos. El transporte advectivo a través de la bentonita cambia la composición inicial del agua intersticial desde tipo sodica-clorurada ($I \approx 0.2 M$) a sódica-

sulfatada ($I \approx 0.02 \text{ M}$) en las zonas más hidratadas (sección 5 a sección 3); y a tipo sódica-sulfatada clorurada ($I \approx 0.07 \text{ M}$) en una sección superior (sección 2). La diferente movilidad del sulfato con respecto al cloruro parece estar relacionado con el control de este anión por la solubilidad del yeso. En la zona más seca, cercana a la fuente del calentador (sección 1), la extracción del agua intersticial mediante ensayos de consolidación no es posible, debido al bajo contenido de agua ($< 20\%$), y su composición ha sido deducida a partir de las soluciones de los extractos acuosos (Tabla 34). El agua intersticial calculada es de tipo sódica-clorurada, presentado la máxima concentración salina ($I \approx 1.2 \text{ M}$), tanto con respecto al resto de aguas intersticiales extraídas del bloque de bentonita sometido a ensayos de hidratación y calentamiento, como con respecto al agua intersticial de referencia en condiciones de saturación sin estar sometida a procesos de hidratación y calentamiento.

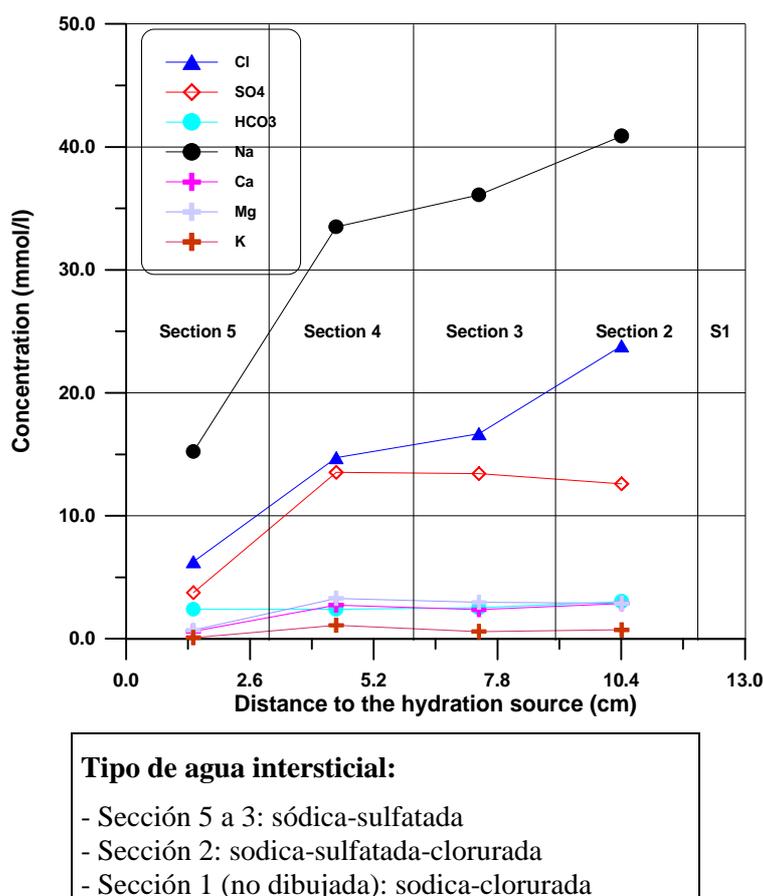


Fig. 9. Ensayo CT-23: Aguas intersticiales extraídas de arcilla compactada sometida a procesos de hidratación y calentamiento

El proceso de calentamiento sobre un bloque de bentonita inicialmente saturada que (Ensayo CT-24) no ha producido cambios significativos en el agua intersticial obtenida a diferentes secciones. Solamente, se ha observado la precipitación de una fina película de anhidrita en el contacto con la fuente de calor.

En la Tabla 34 se muestran diferentes composiciones químicas de aguas intersticiales obtenidas después de ensayos de hidratación y calentamiento, así como la de referencia en condiciones saturadas. Bajo condiciones de saturación y únicamente con un tratamiento de calentamiento (Ensayo CT-24), la composición del agua intersticial es constante en todas las secciones del bloque de bentonita compactada, y prácticamente igual a la de referencia. El frente salino no se desarrolla bajo condiciones estáticas de saturación y bajo el mismo gradiente de temperatura, en contraste con lo que se ha descrito en el ensayo CT-23 donde un bloque de

bentonita compactada se ha sometido simultáneamente a un proceso de hidratación y calentamiento.

Los procesos de intercambio juegan un papel importante en la interacción bentonita-agua durante el proceso de hidratación y calentamiento. Los resultados parecen indicar que existe un incremento general del calcio intercambiable y un incremento de magnesio intercambiable en las zonas cercanas al calentador, relacionadas con un decrecimiento de sodio en las posiciones de cambio.

Tabla 34. Composición química del agua intersticial de la bentonita FEBEX en diferentes condiciones, obtenida por consolidación, en mg/l

Iones disueltos	FEBEX 14% (referencia, inicial)	FEBEX 23.8% (referencia, saturada)	CT-24 test ⁽¹⁾ (saturada+ calentamiento)	CT-23 test ⁽²⁾ (z. lixiviada, ensayo calentamiento +hidratación)	CT-23 test ⁽²⁾ (zona calentada, ensayo calentamiento+ hidratación)
Cl ⁻	5634	4000	4451 ± 504	545 ± 256	23000
SO ₄ ²⁻	4692	1260	1325 ± 148	1039 ± 455	6456
HCO ₃ ^{-*}	31	133	140 ± 36	158 ± 18	2220
Ca ²⁺	665	510	424 ± 99	86 ± 42	2390
Mg ²⁺	469	390	418 ± 110	59 ± 28	2080
Na ⁺	4202	2100	2226 ± 208	722 ± 258	2390
K ⁺	73	15	14 ± 1	24 ± 16	453
pH	7.82	7.38	7.34	7.42	

^(*) Alcalinidad total con mg/l de HCO₃⁻

⁽¹⁾ Valor medio de todas las secciones

⁽²⁾ Valor medio de todas las secciones lixiviadas (de la sección 5 a la 2, excluida la sección 1)

Por otra parte, se ha analizado el efecto que pueden tener estos gradientes salinos en las propiedades mecánicas de la bentonita, encontrándose que no se ven afectadas ninguna de sus propiedades.

5.2.4. Solubilización, transporte y precipitación de sílice y de aluminio

La interacción de la solución intersticial con la bentonita va a provocar la disolución de una serie de minerales accesorios presentes en la bentonita (minerales de sílice, feldespato potásico, plagioclasa, piroxenos, anfíboles), además de la esmectita, que es el constituyente mayoritario. La mayor parte de estos minerales accesorios se disuelven a velocidad superior a la de la esmectita (White & Brantley, 1995), por lo que van a ser la fuente principal de sílice y de aluminio que se libere a la solución. A medida que el tiempo progrese y dichos accesorios se consuman, la contribución de la esmectita crecerá también.

El comportamiento de Si y Al en solución es diferente. El silicio está en solución fundamentalmente como forma hidratada de la sílice (H₄SiO₄) a pH inferior a 9 aproximadamente (Iler, 1979). Por debajo de este pH la solubilidad de la sílice es constante (p.e., a 25 °C, la solubilidad de la sílice amorfa es 10^{-2.7} M). A valores de pH superiores a 9 comienzan a tener importancia las formas ionizadas y los polímeros solubles, que contribuyen a elevar la solubilidad a medida que crece el pH de la solución.

El caso del Al es más complejo, ya que existen cuatro especies mononucleares, además de que puede formar complejos estables con la materia orgánica y con aniones presente en el medio. A diferencia del silicio, la concentración total de Al presenta un mínimo de solubilidad a

pH moderadamente ácido. Para comparar con la sílice, la solubilidad de la gibsita a pH ~ 6 es del orden de 10^{-8} M en Al a 25 °C, aumentando hacia pHs más ácidos y más básicos (Wesolowski and Palmer, 1994). La notable diferencia de solubilidad comparada con la sílice es la causa de que una vez que el Al es liberado a solución por los procesos de disolución de los silicatos, se adsorba o precipite casi de inmediato. Por esto, las reacciones de disolución de aluminosilicatos en condiciones de pH ligeramente ácidas, neutras o ligeramente alcalinas transcurre como una reacción incongruente: la sílice, mucho más soluble es transportada más allá de la zona de disolución, mientras que el Al queda retenido en ese escenario. Es necesario conocer la cantidad de Al que se puede liberar y dónde precipita.

En relación directa con la esmectita, el Al puede precipitar sobre las superficies siloxánicas (Nagy & Sturchio, 1997), adsorberse sobre los bordes de los cristales o fijarse sobre las posiciones de cambio (Jardine & Zelazny, 1996). De estas tres situaciones, la fijación de la zona interlamina, como catión de cambio o como hidróxido (formando estructura parecidas a "pillared clays" o a cloritas aluminicas) va a modificar las propiedades de la esmectita. El Al quedará más fuertemente retenido en el complejo de cambio debido a su alta relación carga/radio. Esto puede reducir la capacidad de cambio efectiva. Por otro lado, la formación de intercalaciones tipo gibsita modificará la capacidad de hinchamiento de la esmectita y puede bloquear estéricamente el acceso de cationes de cambio al espacio interlamina (Jardine & Zelazny, 1996). La precipitación en la superficie exterior no debe de producir importantes trastornos en lo que respecta al comportamiento de la barrera. La adsorción de Al parece inhibir la disolución de algunos aluminosilicatos como caolinita o albita (Oelkers et al., 1994). No se conoce claramente su efecto sobre la disolución de esmectita. Si actúa como inhibidor, contribuiría a estabilizar dicho mineral frente a la acción disolvente de la solución intersticial. Otro efecto a considerar, es el papel que puede jugar el Al en el control del pH a través de la formación de sus cuatro hidroxocomplejos solubles y de la protonación y desprotonación de los complejos superficiales adsorbidos. Si bien este efecto tamponante puede no ser importante en el caso de flujos de solución altos, si habrá que evaluar su influencia en un régimen de flujo de solución bajo donde se pueden formar microambientes más o menos confinados. Estos procesos relacionados con el aluminio deben ser evaluados con objeto de estimar su magnitud en las condiciones geoquímicas de la barrera bentonítica.

5.2.5. Intercambio catiónico

Las esmectitas son filosilicatos expandibles con una alta capacidad de cambio (~100 meq/100g), la cual juega un importante papel en su comportamiento geoquímico. Así, las propiedades fisicoquímicas de la esmectita están influenciadas por el catión o cationes presentes en el espacio interlamina. El complejo de cambio le confiere a la esmectita un cierto carácter dinámico en su interacción con la solución que la rodea, y hace que continuamente se tienda a una situación de equilibrio entre ambos. Dicho equilibrado es un proceso rápido por tratarse de una reacción de cambio iónico, que en condiciones de laboratorio está dentro de la escala de horas o días. Tales tiempos de reacción hacen que sea casi instantáneo desde un punto de vista geológico.

Una formulación termodinámica rigurosa de los procesos de intercambio catiónico sólo se puede plantear en sistemas formados por dos o a lo sumo tres cationes. En todos los casos, uno de los problemas más graves es el conocimiento de los coeficientes racionales de actividad de las especies adsorbidas. Sistemas poli-iónicos como es el caso de la esmectita de la barrera, en la que hay que considerar al menos cuatro cationes principales (Na, K, Mg y Ca), no se pueden resolver de forma teórica, sino que hay que recurrir a modelos operacionales simplificados (Sposito, 1981).

En el caso de una esmectita natural que interacciona con una solución que contiene inicialmente un único catión, experimentalmente se ha encontrado que la adsorción del catión en solución responde a una ecuación formada por una suma de términos correspondiente a las

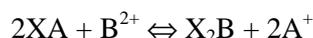
contribuciones de los cationes inicialmente presentes en la esmectita y que se intercambian con la solución. Dichas contribuciones toman la forma de términos tipo Langmuir (Huertas et al., 1995):

$$X_{ad} = X_{in} + \sum_n \frac{A_n C_n}{1 + A_n C_n}$$

siendo X_{ad} la fracción equivalente del catión adsorbido en la esmectita, X_{in} la fracción equivalente de dicho catión inicialmente presente en la esmectita, A_n es un parámetro experimental diferente para cada catión y C_n es la concentración de cada catión en la solución de equilibrio. Los valores de dichas constantes se obtiene a partir de isotermas de adsorción. No se han observado diferencias en la magnitud del proceso con la temperatura, en experiencias realizadas hasta 200 °C (Huertas et al., 1995). Dicho modelo simple muy empírico ha permitido modelizar adecuadamente la adsorción de potasio en un esmectita natural, observando los estadios correspondientes a la salida del Na y después al intercambio del Ca y Mg.

La utilización de modelos basados en coeficientes de selectividad es una aproximación termodinámica simplificada, en la que se evita la actividad de las especies adsorbidas mediante el uso de fracciones molares o fracciones equivalentes de dichas especies. Estos modelos se basan en la aplicación al intercambio de la ley de acción de masas y de los coeficientes de selectividad, de los cuales existen diferentes formulaciones o convenios (Vanselow, Gapon, Gaines-Thomas). Estos modelos se aplican a intercambios en sistemas de dos iones y aportan el correspondiente coeficiente de selectividad del material estudiado para esos dos cationes. Dichos coeficientes no son verdaderas constantes termodinámicas, sino constantes condicionales, por lo que pueden depender de las condiciones experimentales. Se obtienen a partir de isotermas de intercambio de cationes.

Para una reacción de intercambio:



el coeficiente de selectividad de Vanselow, K_v , se expresa:

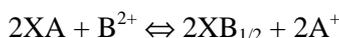
$$K_v = \frac{N_B a_A^2}{N_A^2 a_B}$$

siendo N la fracción molar en la fase adsorbida y a la actividad en la fase líquida. En el caso del criterio de Gaines-Thomas, las especies adsorbidas se expresan como fracción equivalente E , resultando el correspondiente coeficiente:

$$K_{GT} = \frac{E_B a_A^2}{E_A^2 a_B}$$

Dichas fracciones equivalentes se definen $E_A = (XA)$ y $E_B = (X_2B)$. Esto supone considerar que el cambiador contiene más de un tipo de posiciones de cambio.

El criterio de Gapon se diferencia del de Vanselow en que la cantidad de cada catión en la fase sólida se expresa como fracción equivalente, E , en lugar de como fracción molar. Teniendo esto en cuenta, la ecuación de intercambio se podría escribir en términos de equivalentes:



y el correspondiente coeficiente de selectividad, K_G , sería:

$$K_G = \frac{E_B a_A}{E_A a_B^{1/2}}$$

Sin embargo, las fracciones equivalentes se definen de forma diferente a como se hace en el convenio de Gaines-Thomas: $E_A = (XA)$ y $E_B = (XB_{1/2})$.

En general el coeficiente más utilizado es el de Vanselow, a pesar de que su valor depende de la composición del cambiador. Los valores de dichos coeficiente se obtienen a partir de isotermas de intercambio (para la esmectita Wyoming, Sposito et al., 1983a, 1983b). Recientemente se han calculado estos coeficientes para los intercambios Na/K, Na/Ca y Na/Mg en la bentonita Febex.

Por otra parte, Fletcher & Sposito (1989) elaboran un modelo de interacción de la esmectita con una solución electrolítica basado en el concepto de formación de complejos superficiales hipotéticos, que les permite reproducir adecuadamente los fenómenos de intercambio iónico y el comportamiento no ideal del cambiador. El modelo utiliza constantes de intercambio iónico y de formación de complejos superficiales.

En el caso de la barrera, la esmectita se va a equilibrar con la solución intersticial. Dicho proceso requiere un tiempo, debido a que se trata de una solución que fluye a través de la bentonita y no un experiencia estática. La cinética con la que se produce el proceso de cambio iónico va a depender por tanto del flujo de solución, de la composición del complejo de cambio y del quimismo de la solución. Ya que el flujo de solución va a ser muy lento, conceptualmente el proceso a lo largo del tiempo se puede considerar como una sucesión de etapas estáticas en las que la bentonita equilibrada se vuelve a poner en contacto con solución fresca. En cada una de estas etapas la composición del complejo de cambio se irá modificando hasta alcanzarse la de equilibrio con la solución intersticial que fluye.

Además de estos procesos de cambio iónico simple, como consecuencia del secado de la bentonita en ciertas zonas de la barrera se podrán producir cierto tipo de adsorciones, tal como se menciona en el apartado 4.9. Además se podrán producir procesos de adsorción selectiva de cationes de elementos pesados, tanto de radionúclidos, como de productos de corrosión de la cápsula de almacenamiento metálico.

5.2.6. Pérdida de Capacidad de Hinchamiento

5.2.6.1. Potasificación

La entrada y fijación selectiva de potasio frente a otros cationes es un problema dependiente principalmente del grado de hidratación de la esmectita. En condiciones de humedad relativamente alta la selectividad de la esmectita por los distintos cationes de cambio es la conocida mediante experimentos de intercambio catiónico en suspensiones acuosas (confrontar apartado 4.8. de este índice). Sin embargo, en condiciones de bajo estado de hidratación la selectividad por los distintos cationes se altera. No tenemos conocimiento de trabajos experimentales de intercambio catiónico llevados a cabo en bajas condiciones de humectación. La razón para que no existan trabajos sobre la cuestión es que las velocidades de intercambio serán extremadamente bajas por el bajo contenido en agua. Tenemos conocimiento de estudios teóricos mediante los cuales se han calculado las selectividades de esmectitas con distinta carga interlamina y distinto grado de humectación por los elementos alcalinos (Eberl, 1980 y 1986). Según esos estudios la disminución del contenido en agua de la esmectita favorece la entrada selectiva de potasio y cesio frente a sodio y litio. Esto indica que en las cercanías de la cápsula de almacenamiento, en el AGP, el potasio podría desplazar al sodio de la interlámina incluso en presencia de aguas intersticiales predominantemente sódicas. Sin embargo, la esmectita que se empleará en el AGP será predominantemente cálcica. El calcio es retenido preferentemente frente al potasio en situación de alto contenido acuoso. No tenemos en estos momento datos, ni siquiera de tipo teórico, sobre el comportamiento de intercambio de los dos cationes en condiciones de bajo contenido en agua. Por este motivo no es posible por ahora

realizar cálculos sobre la posible potasificación de una esmectita principalmente cálcica en las condiciones del AGP.

Para poder realizar modelizar la potasificación de la esmectita serán necesarios dos tipos de informaciones:

- a) Conocimiento del grado de hidratación de la bentonita en el AGP a distintas distancias de la cápsula de almacenamiento. Esta información puede ser suministrada por los experimentos que se están llevando a cabo por el grupo THM.
- b) Conocimiento del grado de selectividad por parte del potasio frente al calcio y magnesio por parte de la esmectita en distintas condiciones de contenido en agua. Desconocemos si existe este tipo de información en la actualidad.

5.2.6.2. *Ilitización*

El problema más serio a largo plazo desde el punto de vista geoquímico para la funcionalidad de la barrera de bentonita es la estabilidad de la esmectita. Esta última se transforma en illita en condiciones de temperatura por encima de los 100 °C en presencia de potasio (Hower y col., 1976; Eberl, 1993; Awwiller, 1993; entre otros). El potasio es imprescindible para la formación de illita, y se han descrito sistemas en los que la transformación de esmectita en illita se ha detenido porque el potasio presente en el medio acuoso era retenido por otras fases minerales en formación (Masuda y col., 1996). El ion amonio se encuentra sustituyendo al potasio en algunas illitas naturales formadas en presencia de abundante materia orgánica. Puesto que en el AGP no existirá materia orgánica en contacto con la bentonita, el ion amonio no entrará en nuestras consideraciones. Las altas temperaturas tienen un doble efecto sobre la transformación. Por una parte estabilizan termodinámicamente a la illita frente a la esmectita; es decir, a partir de un cierto umbral de temperatura, para las condiciones químicas reinantes en el AGP, la esmectita deja de ser la fase termodinámicamente estable y pasa a serlo la illita. Por otra parte, la temperatura acelera la velocidad de reacción de transformación. Por tanto, las variables de interés para modelizar la velocidad de la transformación son las siguientes: (1) concentración del reactivo, en este caso la esmectita; (2) concentración de potasio en el medio; (3) temperatura. Pueden existir otras variables que influyan en la velocidad del proceso, como son la presión (Colten-Bradley, 1987) o la presencia de aniones orgánicos (Small, 1994). El efecto de estas otras variables está muy poco definido y no se conoce aún ninguna ecuación cinética que las incluya. En cualquier caso se puede asegurar que dicho efecto es muy inferior al de las variables anteriormente citadas. Además, como se ha indicado más arriba, no existirán aniones orgánicos en contacto con la bentonita en el AGP. Aunque el efecto de la presión sobre la bentonita no es un tema bien estudiado, en el AGP se espera que por efecto de los fenómenos de corrosión de la cápsula se generen productos de dicha corrosión, con un volumen mayor que el inicial del acero sin corroer, ejerciendo por tanto presión sobre la bentonita.

Se han elaborado diferentes modelos cinéticos de la transformación de esmectita en illita. Dichos modelos no representan directamente el proceso de reacción. Éste es complejo, compuesto por diferentes pasos. Las ecuaciones elaboradas modelizan el proceso global teniendo en cuenta sus variables principales. Sólo será posible obtener una ecuación cinética que describa el proceso o los procesos reales cuando se conozca el mecanismo de la transformación. Por otra parte, el mecanismo no es único y depende de las condiciones de permeabilidad del material esmectítico y de la temperatura (Cuadros y Altaner, 1998 y citas en ese artículo). A continuación se presentan los modelos propuestos más recientes y completos.

a) Modelo de Pytte y Reynolds (1989):
$$dS/dt = -k S^5 (K/Na)$$

S: concentración de esmectita; t: tiempo; k: constante de velocidad de la reacción, que es dependiente de la temperatura; K y Na: concentraciones de potasio y sodio respectivamente.

Este modelo se obtuvo a partir del análisis de la velocidad de reacción en materiales arcillosos puestos en contacto con un dique basáltico de alta temperatura. La variable “concentración de potasio” no se representa como tal sino como la relación de concentraciones de potasio y sodio. El valor del exponente correspondiente a este término es uno por asignación, ya que no se analizó directamente dicho valor.

b) Modelo de Velde y Vasseur (1992): $dS/dt = -k_1 S$

$$dM/dt = k_1 S - k_2 M$$

k_1, k_2 : constantes de velocidad de dos reacciones parciales y consecutivas; M: interestratificado illita-esmectita con aproximadamente 50 % de ambos componentes.

Este modelo se derivó del análisis de seis cuencas diferentes en EEUU y Japón. Considera que la reacción se lleva a cabo en dos etapas diferenciadas. En la primera la esmectita (S) se transforma en un interestratificado illita-esmectita (M). En la segunda el interestratificado se convierte en illita. La concentración de potasio no forma parte del modelo. El valor del exponente correspondiente a las concentraciones de esmectita e interestratificado es siempre uno.

c) Modelo de Huang y colaboradores (1993): $dS/dt = -k S^2 K$

Los símbolos tienen el significado especificado más arriba.

Esta ecuación se determinó a partir de experiencias de laboratorio. Es el primer modelo en que el exponente correspondiente a la concentración de potasio se analizó sistemáticamente. El valor correspondiente es uno. El exponente correspondiente a la concentración de esmectita es dos. Pensamos que el método de análisis de los productos de reacción que se empleó para la elaboración de esta ecuación no fueron correctos, de forma que opinamos que es necesario considerarla con reserva. El problema ha sido discutido brevemente en Cuadros y Linares (1996).

Los tres modelos han sido analizados (Elliott y Matisoff, 1996) mediante su aplicación a diferentes cuencas sedimentarias. Los resultados mostraron que ninguno de los tres era superior en todos los casos, sino que la adecuación del modelo a los datos experimentales era diferente para cada cuenca.

d) Modelo propuesto.

El modelo que proponemos para el cálculo de la velocidad de transformación de la esmectita en illita es el que nuestro grupo desarrolló, precisamente dentro del marco de los proyectos de ENRESA. La ecuación se obtuvo a partir de un estudio experimental que se encuentra desarrollado en Cuadros y Linares (1996) y Linares y colaboradores (1996). La ecuación es la siguiente:

$$dS/dt = -k K^{1/4} S^n$$

Los términos tienen el significado expresado más arriba. En nuestro estudio no fue posible determinar inequívocamente el valor del exponente de la concentración de esmectita (n), debido a que la reacción es extremadamente lenta y sólo tuvo lugar en una pequeña fracción. No obstante, aconsejamos usar el valor $n=5$, ya que, como se discute en Cuadros y Linares (1996) y Linares y colaboradores (1996), el valor de velocidad de reacción que se obtiene es muy acorde con el encontrado en cuencas sedimentarias y además coincide con el valor encontrado por Pytte y Reynolds (1989).

La ecuación integrada para valores del exponente de la concentración de la esmectita (n) mayores que uno es la siguiente:

$$(1/S^{n-1}) - (1/S_0^{n-1}) = (n-1) k K^{1/4} t$$

“S₀” representa la concentración inicial de esmectita y “S” la concentración después de un tiempo “t”. Los valores de la concentración de esmectita (S) en nuestro modelo vienen dados en fracción de uno. Es decir, la bentonita inicial tendría una concentración de esmectita de uno, para disminuir progresivamente durante la transformación hasta cero. El tiempo (t) viene expresado en días. Según se ha indicado más arriba, se aconseja el uso de n=5.

El valor de la constante de velocidad de la reacción (k) depende de la temperatura a la que se modelize la reacción. En nuestro trabajo obtuvimos valores de dicha constante para tres temperaturas: 200, 175 y 120 °C. Los valores son, respectivamente: $1,7 \times 10^{-5}$; $1,4 \times 10^{-5}$; $3,5 \times 10^{-6}$ (mol L⁻¹)^{-1/4} días⁻¹ (las magnitudes de las constantes de velocidad son dependientes de las escogidas para las variables de la ecuación y de la forma de ésta). En la modelización será preciso usar un gradiente de temperatura desde la máxima en el contacto con la cápsula de almacenamiento de residuos hasta la mínima en el punto más alejado. Proponemos el uso de los valores de las constantes de velocidad obtenidas en nuestro trabajo para obtener por extrapolación los correspondientes a las temperaturas que se encontrarán en el AGP (en principio 100 °C e inferiores).

La concentración de potasio viene expresada en moles/litro. Dicha concentración será aquella suministrada por cálculos de difusión de las aguas de percolación. Es posible que sea necesario considerar también aquí gradientes por dos motivos: (1) la concentración de potasio puede ser ligeramente mayor en las zonas de la bentonita más próximas a la roca, que es el origen de las aguas de percolación; (2) mucho más importante a nuestro parecer, se puede producir una efectiva concentración de potasio en zonas cercanas al contenedor debido a la deshidratación de la esmectita por causa de la alta temperatura. Es decir, aunque la concentración de potasio en la solución intersticial sea homogénea en toda la masa de bentonita, en las zonas de más alta temperatura se puede producir una concentración de potasio en la interlámina de la esmectita debido a su retención selectiva favorecida por el proceso de deshidratación. A este respecto, ver el apartado 4.9.1. de este informe.

En caso de que se deseen realizar cálculos en los que el valor del exponente de la concentración de la esmectita (n) es uno, pueden consultarse los valores de las constantes de velocidad (k) correspondientes a cada temperatura, así como la forma de la ecuación integrada en Cuadros y Linares (1996) y Linares y colaboradores (1996). En la Tabla 35 y Tabla 36, y Fig. 10 y Fig. 11 se ilustran los tiempos de conversión de la esmectita en ilita obtenidos con varios modelos.

Tabla 35. Tiempos de conversión (años) de esmectita en ilita para tres concentraciones de potasio a una temperatura de 100 °C utilizando el modelo de Cuadros y Linares (1996)

S	%Esm.	[K ⁺]=1E-5 M	[K ⁺]=1E-3 M	[K ⁺]=1E-1 M
0.99	99	1.04E+02	3.30E+01	1.04E+01
0.9	90	1.33E+03	4.21E+02	1.33E+02
0.8	80	3.67E+03	1.16E+03	3.67E+02
0.7	70	8.05E+03	2.54E+03	8.05E+02
0.6	60	1.71E+04	5.40E+03	1.71E+03
0.5	50	3.81E+04	1.21E+04	3.81E+03
0.4	40	9.68E+04	3.06E+04	9.68E+03
0.3	30	3.11E+05	9.85E+04	3.11E+04
0.2	20	1.59E+06	5.02E+05	1.59E+05

0.1	10	2.54E+07	8.04E+06	2.54E+06
0.05	5	4.07E+08	1.29E+08	4.07E+07

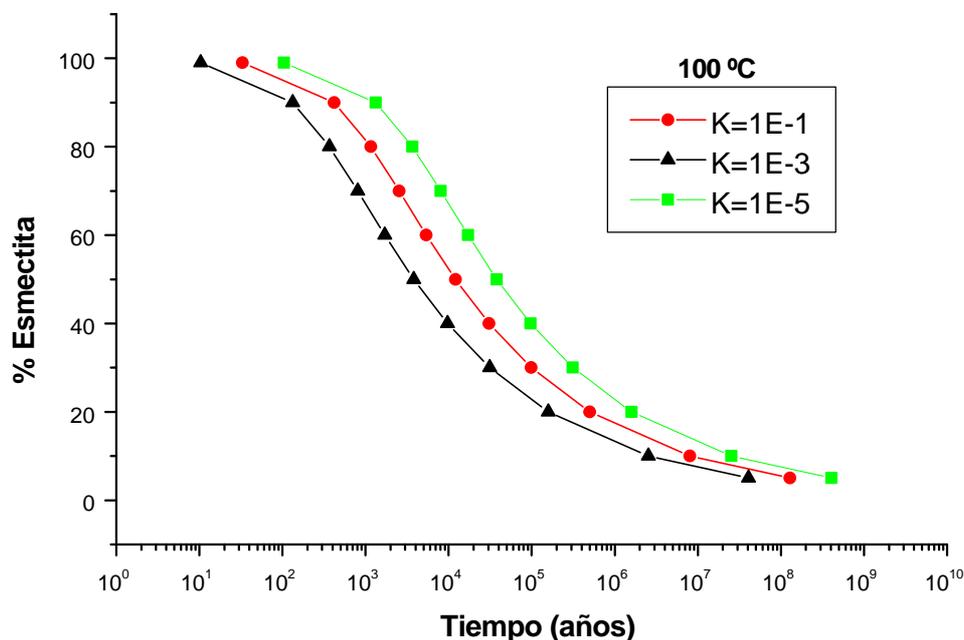


Fig. 10. Tiempos de conversión (años) de esmeclita en ilita según el modelo de Cuadros y Linares (1996)

Tabla 36. Tiempos de conversión (años) de esmeclita en ilita para una concentración de 10^{-5} M de potasio a una temperatura de 100 °C utilizando distintos modelos

%Esm.	Modelo Cuadros&Linares (1996)	Modelo Pytte&Reynolds (1989)	Modelo Huang et al. (1993)
	t (años)	t (años)	t (años)
99	1.04E+02	4.33E+03	2.59E+02
90	1.33E+03	5.53E+04	2.85E+03
80	3.67E+03	1.52E+05	6.41E+03
70	8.05E+03	3.34E+05	1.10E+04
60	1.71E+04	7.09E+05	1.71E+04
50	3.81E+04	1.58E+06	2.56E+04
40	9.68E+04	4.02E+06	3.85E+04
30	3.11E+05	1.29E+07	5.98E+04
20	1.59E+06	6.59E+07	1.03E+05
10	2.54E+07	1.06E+09	2.31E+05
5	4.07E+08	1.69E+10	4.87E+05

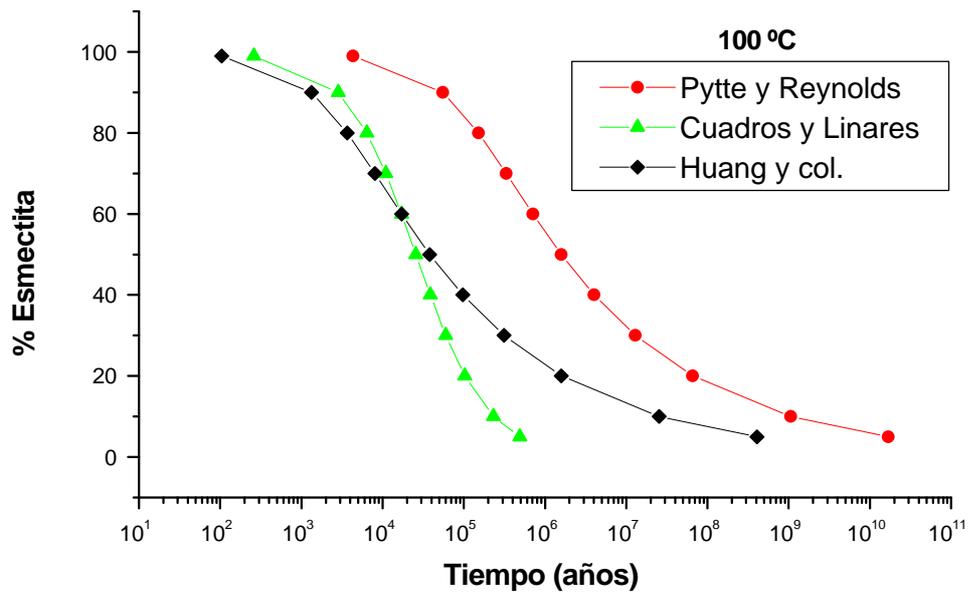


Fig. 11. Tiempos de conversión (años) de esmectita en illita según distintos modelos

5.2.7. Disolución de la esmectita

La esmectita es un silicato que en contacto con una solución acuosa sufrirá, entre otros, un proceso de disolución. Dicha reacción liberará los cationes estructurales, que en el caso de esmectitas dioctaédricas serán fundamentalmente Si y Al, además de Mg y Fe. Junto con estos se liberarán los cationes de cambio presentes en el espacio interlaminar, Na, K, Ca y Mg. Los cationes de cambio junto con el Mg estructural y la sílice serán transportados por la solución intersticial. El comportamiento del Al se ha considerado en el punto 4.7. Respecto al Fe se pueden hacer consideraciones análogas a las realizadas para el Al, pero teniendo en cuenta que es mucho menos abundante y, por lo tanto, su efecto más limitado.

No son demasiados los trabajos que se conocen sobre disolución de esmectitas. Quizás la principal razón es que no existe una esmectita tipo sino grupos dentro de unos márgenes de composición. Para seguir correctamente el proceso de disolución hay que monitorizar la liberación de todos los cationes que la componen, que suele ser de 4 a 7. Además no siempre es fácil estudiar la disolución de un mineral capaz de intercambiar continuamente cationes con la solución que lo rodea. En definitiva, no es un mineral cómodo para realizar experiencias de disolución.

Furrer et al. (1993) y Zysset & Schindler (1996) estudiaron la disolución de montmorillonita potásica en condiciones ácidas (pH 1-5) a temperatura ambiente. De hecho los experimentos se realizaron con esmectita de Wyoming homopotásica (probablemente se evitó manejar una esmectita homosódica por razones de comodidad). Los resultados indican que la reacción de disolución avanza desde los bordes del cristal. La velocidad a pH 5 es de $10^{-12.60}$ mol $m^{-2}s^{-1}$ ($10^{-11.27}$ mol $g^{-1}s^{-1}$). Cama (1998) estudió la disolución de esmectita de La Serrata de Níjar (Cabo de Gata, Almería) en condiciones de pH 8.8 y temperatura 80 °C, obteniendo una velocidad $10^{-11.05}$ mol $m^{-2}s^{-1}$. Por otra parte, el grupo CSIC-Zaidín de Granada, a partir de datos relacionados con el proyecto FEBEX, ha realizado un intento de cálculo de la velocidad de disolución de la esmectita Febex a 20, 40 y 60 °C a pH alrededor de 8 y en soluciones de composición granítica, obteniendo velocidades de $10^{-13.30}$, $10^{-12.96}$ y $10^{-12.66}$ mol $m^{-2}s^{-1}$, respectivamente. Se ha estimado una energía de activación de 30 kJmol⁻¹ para dicha reacción de disolución, lo cual permite estimar una velocidad de disolución de esmectita a 80 °C de $10^{-12.39}$, mol $m^{-2}s^{-1}$. Existe un orden de magnitud de diferencia entre los valores obtenidos por los autores

citados y aquellos obtenidos a partir de la bentonita Febex. Los datos de la esmectita Febex corresponde actualmente sólo a una primera aproximación, aunque bastante verosímil. No obstante la diferencia, estos últimos datos parecen muy razonables, si se tiene en cuenta que los estudios de Furrer et al. (1993) y de Zysset & Schindler (1996) se han realizado en condiciones ácidas. Por otra parte, la bentonita Febex no ha sufrido ningún pretratamiento y las experiencias se han prolongado por tiempo de un año. No son sin embargo suficientes los resultados hasta ahora conocidos, pues abarcan zonas estrechas de pH ácido y bien valores puntuales de pH ligeramente alcalino. Una adecuada evaluación de este proceso requeriría un estudio detallado del mecanismo de disolución de este mineral, lo que por el momento está por hacer.

La utilización de estos datos en conjunción con las condiciones químicas e hidrodinámicas de la barrera permitirán evaluar la importancia que la disolución de la esmectita puede tener en el conjunto de propiedades de la barrera bentonítica

5.2.8. Evolución del pH y los potenciales redox del sistema

No se tienen resultados experimentales sobre la evolución continua de los parámetros pH y Eh en la bentonita en ensayos termohidráulicos. Los valores de pH se han obtenido sobre muestra tratada al final del experimento, y por tanto, no se pueden considerar como valores representativos del proceso. No se tienen datos de Eh ya que los experimentos se han realizado en condiciones óxicas.

A partir de los datos de pH medidos en el agua intersticial de la bentonita (7.2-7.6) y del pH de tamponamiento de soluciones ácidas (pH=8.3) es de esperar que, debido a la cantidad de calcita presente en la bentonita, cualquier proceso que modifique las características iniciales del sistema será tamponado por la disolución de calcita y los pHs se mantendrán próximos a la neutralidad o ligeramente alcalinos.

Las características reductoras de las aguas profundas que deben saturar a la barrera de arcilla, y la masa de material almacenado en estado reducido (combustible gastado, acero de las cápsulas), hace pensar el ambiente geoquímico que se genera en la barrera de arcilla será reductor. Este ambiente reductor (-250 mV) deberá mantenerse durante un tiempo muy prolongado.

6. CONCLUSIONES

En este documento se recogen todas las propiedades y características de la bentonita española de referencia que son de primordial importancia para la evaluación del comportamiento de la barrera de arcilla en un AGP.

Se evalúa la estabilidad fisico-química de la bentonita frente a efectos como temperatura y salinidad:

- Durante el transitorio de saturación de la bentonita sometida a un gradiente termohidráulico el efecto más significativo es la variación de la composición química del agua intersticial y la modificación del complejo de cambio. Durante la saturación de la barrera de arcilla se genera un movimiento de sales hacia las zonas de los contenedores. Dicha concentración puede ser muy importante y ha de ser evaluada con respecto al grado de corrosión de los contenedores.
- En la evolución a un tiempo equivalente a cinco veces el tiempo de saturación no se han observado variaciones significativas en propiedades fundamentales de la bentonita: proporción de interstratificados de illita, porosidad, superficie específica, presión de hinchamiento y conductividad hidráulica.
- El proceso de ilitización de la bentonita se considera poco probable.

7. REFERENCIAS

- Awwiller D. (1993) Illite-smectite formation and potassium mass transfer during burial diagenesis of mudrocks: A study for the Texas Gulf coast Paleocene-Pleistocene. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63, 501-512.
- Cama J. (1998) Cinètica de la reacció de dissolució de l'esmeclita: llei experimental i modelització. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona. p. 277.
- Colten-Bradley V. (1987) Role of pressure in smectite dehydration. Effects on geopressure and smectite-to-illite transformation. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 71, 1414-1427.
- Cuadros J. and Linares J. (1996) Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 439-453.
- Cuadros J. and Altaner S. (1998) Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical, and X-ray methods: Constraints on the smectite-to-illite transformation mechanism. *American Mineralogist* 83, 762-774.
- Eberl D. (1993) Three zones for illite formation during burial diagenesis and metamorphism. *Clays and Clay Minerals* 41, 26-37.
- Eberl D. (1986) Sodium-potassium ion exchange during smectite diagenesis-A theoretical discussion. En *Studies in Diagenesis*, U.S. Geological Survey Bulletin 1578, pp. 363-368.
- Eberl D. (1980) Alkali selectivity and fixation by clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 28, 161-172.
- Elliott W. and Matisoff G. (1996) Evaluation of kinetic models for the smectite to illite transformation. *Clays and Clay Minerals* 44, 77-87.
- FEBEX (1999). FEBEX. Pre-Operational stage. Summary report. Publicación Técnica de ENRESA nº 04/98.
- FEBEX (1999). FEBEX. Final Summary report. Publicación Técnica de ENRESA Technical report 70-ST-M-0-3.
- Fernández A.M., P. Rivas y J. Cuevas (1999). Estudio del agua intersticial de la bentonita FEBEX. Technical report 70-IMA-L-0-44.
- Fernández A.M., P. Rivas y J. Cuevas (1999). Ensayos THG en celdas intermedias: estudio del agua intersticial. Versión 0. Madrid, 1999.
- Fernández A.M., P. Rivas y J. Cuevas (1999). Ensayos THG en celdas intermedias: estudio del agua intersticial. Versión 0. Madrid, 1999.
- Fernández A.M. y J. Cuevas (1997). Estudio de las aguas intersticiales de bentonitas españolas de referencia. CIEMAT Interim Report CIEMAT/IMA/54A40/1/97.
- Fletcher P. & Sposito G. (1989) The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay Minerals* 24, 375-391.
- Furrer G., Zysse M. & Schindler P.W. (1993) Weathering kinetics of montmorillonite: Investigations in batch and mixed-flow reactors. In *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*, D.A.C. Manning, P.L. Hall and C.R. Hughes eds., Chapman & Hall, London. p 243-262.
- García M., T. Missana, A. Yllera y M. Mingarro (1999). Sorption and diffusion experiments in FEBEX bentonite. Technical report 70-IMA-L-0-62. CIEMAT /DIAE/54111/3/99.
- Geomechanics group (1998). Preoperational thermo-hydro-mechanica (THM) modelling of the "Mock-Up test. Publicación Técnica de ENRESA 10/98.
- Hower J., Eslinger E., Hower M. and Perry E. (1976) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: I. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin* 87, 725-737.
- Huang W., Longo J. and Pevear D. (1993) An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. *Clays and Clay Minerals* 41, 162-177.
- Huertas F.J., Cuadros J. & Linares J. (1995) Modelling of potassium exchange in a natural, polyionic montmorillonite under hydrothermal conditions. *Applied Geochemistry* 10, 347-355.

- Iler R.K. (1979) *The Chemistry of Silica*. J. Wiley & Sons.
- Jardine Ph.M. & Zelazny L.W. (1996) Surface reactions of aqueous aluminum species. In *The Environmental Chemistry of Aluminum*, G. Sposito ed., CRC Lewis. p. 221-270.
- Linares J., Barahona E., Huertas F., Caballero E., Cuadros J., Huertas F.J., Jiménez de Cisneros C., Linares C., Rodríguez J., Martín-Vivaldi M. and Civantos M. (1996). Alteración hidrotermal de las bentonitas de Almería. ENRESA, Publicación Técnica n. 06/96.
- Missana T. y A. Adell (1999). Prediction of near field colloid stability. Technical report CIEMAT /DIAE/54221/7/99.
- Masuda H., O'Neil J., Jiang W. and Peacor D. (1996). Relation between interlayer composition of authigenic smectite, mineral assemblages, I/S reaction rate and fluid composition in silicic ash of the Nankai Trough. *Clays and Clay Minerals* 44, 443-459.
- Nagy K.L. and Stuchio N.C. (1997) Growth kinetics of gibbsite in kaolinite powders. 11th Int. Clay Conf., Ottawa, Abstr. Prog. A54.
- Oelkers E.H., Schott J. & Devidal J.-L. (1994) The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicates dissolution reactions. *Geochimica Cosmochimica Acta* 58, 2011-2024.
- Pytte A.M. and Reynolds R.C. (1989) The thermal transformation of smectite to illite. En *The Thermal History of Sedimentary Basins*. Naeser and McCulloch editors. Springer-Verlag. 133-140.
- Small J. (1994) Fluid composition, mineralogy and morphological changes associated with the smectite-to-illite reaction: an experimental investigation of the effect of organic acid anions. *Clay Minerals* 29, 539-554.
- Sposito G. (1981) *Thermodynamics of Soil Solutions*. Oxford University Press.
- Sposito G., Holtzclaw K.M., Juoany C. & Charlet L. (1983a) Cation selectivity in sodium-calcium, sodium-magnesium, and calcium-magnesium exchange on Wyoming bentonite at 298 K. *Soil Science Society America J.* 47, 917-921.
- Sposito G., Juoany C., Holtzclaw K.M. & LeVesque C.S. (1983b) Calcium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in the presence of adsorbed sodium. *Soil Science Society America J.* 47, 1081-1085.
- Velde B. and Vasseur G. (1992) Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. *American Mineralogist* 77, 967-976.
- Villar M. V. (1999). Ensayos THM para el proyecto FEBEX. Technical report 70-IMA-L-0-66.CIEMAT /DIAE/54111/9/99.
- Villar M. V. et al. (1999). Bentonita: origen, propiedades y fabricación de bloques. Proyecto FEBEX. Publicación Técnica de ENRESA n° 04/98.
- Wesolowski D.J. and Palmer D.A. (1994) Aluminum speciation and equilibria in aqueous solutions: V. Gibbsite solubility at 50 °C and pH 3-9 in 0.1 molal NaCl solutions (a general model for aluminum speciation, analytical methods). *Geochimica Cosmochimica Acta* 58, 2947-2969.
- White A.F. & Brantley S. L., eds. (1995) *Chemical weathering rates of silicate minerals*. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy* 31.
- Zysset M. & Schindler P.W. (1996) The proton promoted dissolution kinetics of montmorillonite. *Geochimica Cosmochimica Acta* 60, 921-931.