

# **Modelo de la reacción alcalina hidrotermal de una bentonita**

## **A model for the hydrothermal alkaline reaction of a bentonite**

JAIME CUEVAS, SUSANA RAMÍREZ Y SANTIAGO LEGUEY.

El estudio de la reactividad de la bentonita en las condiciones alcalinas impuestas por la degradación del cemento es un objetivo importante para la evaluación del comportamiento de un almacenamiento geológico profundo (AGP) de residuos radiactivos. Durante la degradación del cemento, debido a la disolución de sus componentes en contacto con flujos de agua, se producen lixiviados de carácter alcalino con distinto pH en función del tiempo. Inicialmente, el pH del agua intersticial lixiviada tiene valores superiores a 13 dada la disolución de los hidróxidos de sodio y potasio. Cuando éstos son eliminados, el pH está controlado por el equilibrio con portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a  $\text{pH} = 12,6$ . Posteriormente, se produce la disolución de los silicatos de calcio hidratados (gel CSH,  $\text{pH} 11-10$ ) y de las fases de aluminato y ferrito ( $\text{pH} < 10$ ).

La duración de la etapa hiperalcalina ( $\text{pH} > 13$ ) está limitada por la cantidad de cemento presente en el sistema, ya que los óxidos alcalinos son minoritarios en el cemento portland (0,5-1%). Si bien, son fácilmente solubles. La etapa dominada por la disolución de portlandita supone el reemplazamiento de varios miles de volúmenes del agua de poro total presente en el hormigón y por tanto su duración puede llegar a ser muy larga (Glasser and Atkins, 1994).

Durante la realización del proyecto europeo ECOCLAY (Effects of Cement On CLAY barrier performance) se ha estudiado la estabilidad de una bentonita española de referencia denominada bentonita FEBEX (ENRESA, 1998) en contacto con lixiviados de cemento. La composición de éstos se sintetizó de acuerdo con los datos aporta-

dos por Andersson *et al.*, 1989, sobre las aguas intersticiales del cemento portland (KOH/NaOH: 2/1,  $\text{pH} 13.5-13.2$ , saturadas en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). La reactividad de la bentonita y de la montmorillonita (fracción  $< 2\text{mm}$  de la bentonita) se analizaron en sistema cerrado mediante la realización de experimentos con reactores herméticos de teflon en condiciones hidrotérmicas (35-90°C) empleando una relación agua/sólido de 3/1. La duración de los experimentos se fijó entre un mes y un año (Ramírez, 2000).

Los resultados obtenidos han permitido definir dos procesos reactivos característicos de la bentonita FEBEX en medio hiperalcalino:

- Formación de ceolitas sódicas (filipsita y analcima;  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 13.5$ ,  $\text{pH}_{\text{final}} 12.6-12.0$ )
- Formación de esmectita magnésica (enriquecimiento en magnesio de la montmorillonita,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 13.5-13.2$ ,  $\text{pH}_{\text{final}} 12.6-10.0$ )

A pesar del predominio del potasio en los lixiviados alcalinos de cemento, la mayor selectividad del potasio por el complejo de cambio de la bentonita hace que las disoluciones resultantes de la interacción agua-bentonita sean fundamentalmente sódicas ( $10^{-2}\text{M}$ ). La retención del magnesio en forma de fases cristalinas y del calcio en la región interlamina de la esmectita contribuyen a fijar su composición. Por otro lado, la actividad de calcio está regulada por la presencia de calcita ( $< 10^{-4}\text{M}$ ).

De acuerdo con los procesos observados se ha definido un modelo de reacción basado en el estado termodinámico de los minerales de la bentonita en función de las disoluciones resultantes de los experimentos. En primer lugar se realizó la especiación química de las disoluciones mediante el módulo

EQ3NR del código EQ3/6 (Wolery and Daveler, 1992), calculándose los índices de saturación respecto a los minerales presentes en la base de datos del programa.

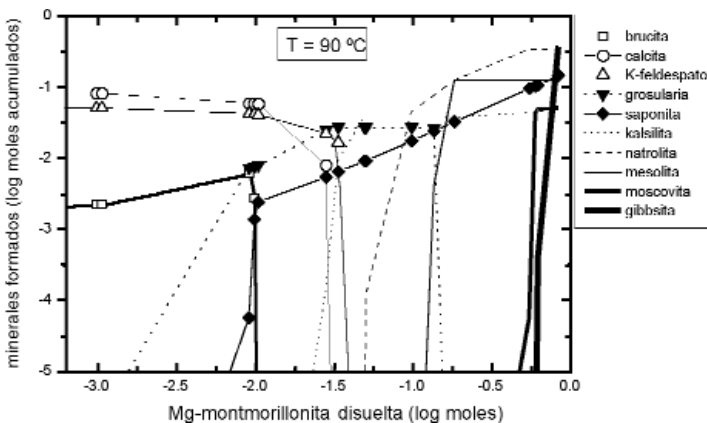
Los componentes iniciales de la bentonita, esto es, montmorillonita, feldespato potásico, plagioclasa y cuarzo, se encuentran subsaturados con respecto a las disoluciones resultantes de la alteración hidrotermal alcalina (pH inicial > 13.2). Por lo tanto, seguirían disolviéndose con el tiempo. La calcita (mineral accesorio) es la única fase que refleja condiciones de equilibrio. La filipsita no está representada en la base de datos utilizada, no obstante, el sistema se encuentra subsaturado con respecto a la ceolita sódica analcima. La formación de ceolitas en estado subsaturado puede estar favorecida por la existencia de entornos reactivos locales donde se favorezca la nucleación heterogénea, en este caso por la presencia de trazas vidrio volcánico en la bentonita, en torno a un 1% en peso. En cuanto a los minerales que estarían sobresaturados en el sistema, y por tanto que podrían formarse, destacan la esmectita magnésica de tipo saponita y la ceolita sódica

ca natrolita como fases que presentan los mayores índices de saturación en el sistema.

Basándonos en los resultados experimentales y en las variables termodinámicas disponibles se realizó una simulación de la disolución en medio básico (pH 13.5) de una asociación mineral simplificada que representa a la bentonita FEBEX:

(Mg-montmorillonita (93.4 %); calcita (2.4%); feldespato potásico (4.2%)) + Na(OH) 0.5M

Considerando las condiciones de relación disolución/sólido de 3/1 se simuló la reacción mediante el módulo EQ6 del código EQ3/6, que permite obtener un camino de reacción irreversible en función del grado de avance de la reacción a distintas temperaturas, en este caso en función de los moles consumidos de uno de los reactivos (montmorillonita saturada en magnesio). En la figura se representa el modelo obtenido a 90°C. Estos resultados predicen la disolución de montmorillonita, feldespato potásico y calcita para dar lugar a saponita (20%) y natrolita (46%) como principales productos de la reacción. Este resultado es coherente con las observaciones experimentales en cuanto al tipo de reacción, si bien



en los experimentos con un año de duración se han estimado valores máximos de formación de saponita de un 1% en peso. Esto supone que la reacción se encuentra en una etapa inicial y se necesita conseguir un mayor grado de avance para comprobar la fiabilidad de este modelo y calibrar los parámetros cinéticos necesarios.

### BIBLIOGRAFÍA

- ANDERSSON, K., ALLARD, B., BENGTSSON, M. AND MAGNUSSON, B. (1989). Chemical composition of cement pore solutions. *Cement and Concrete Research*, 11, 279-285.
- ENRESA (1998). FEBEX (Full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high level radioactive waste in crystalline host rock. Bentonite: origen, propiedades y fabricación en bloques. Publicación técnica 04/98, 146pp.
- GLASSER, F.P. AND ATKINS, M. (1994). Cements in radioactive waste disposal. *MRS Bulletin*, 12, 33-39
- RAMÍREZ, S. (2000). Alteración alcalina hidrotermal de la barrera de bentonita por aguas intersticiales de cementos. Tesis doctoral. Univ. Autónoma de Madrid
- WOLERY, T.J. AND DAVELER, S.A. (1992). EQ3/6, a computer program for reaction-path modelling of aqueous geochemical systems. Theoretical manual, user's guide and related documentation (v.7.2c), 337pp.