

Caracterización
de mecanismos
de retención de actínidos
en materiales silicatados



Caracterización de mecanismos de retención de actínidos en materiales silicatados

María D. Alba, Miguel A. Castro, M. Mar Orta, M. Carolina Pazos,
Said El Mrabet
Instituto Ciencia de los Materiales de Sevilla (CSIC-Universidad de Sevilla)

Santiago Hurtado
Servicio de Radioisótopo del CITIUS (Universidad de Sevilla)

María Villa
Departamento de Física Aplicada II (Universidad de Sevilla)

Julio Astudillo
Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.L. (ENRESA)



ENRESA

Dirección de División Técnica. Departamento de Coordinación de Proyectos e I+D

Emilio Vargas nº 7

28043 Madrid - España

Tfno.: 915 668 100

Fax: 915 668 169

www.enresa.es

Diseño y producción: TransEdit

ISSN: 1134-380X

Enero de 2011

Este trabajo ha sido realizado bajo contrato con ENRESA. Las conclusiones y puntos de vista expresados en él corresponden a sus autores y pueden no coincidir necesariamente con los de ENRESA

De acuerdo con lo dispuesto en la vigente normativa, le informamos de que los datos facilitados por usted para recibir esta publicación son incluidos en un fichero del que es responsable ENRESA, donde puede dirigirse para ejercitar sus derechos de acceso, rectificación, oposición o cancelación de la información obrante en el mismo, bien a través de la dirección de correo electrónico registro@enresa.es o por escrito en la calle Emilio Vargas, 7, 28043 Madrid. Los datos personales solicitados al suscriptor son los estrictamente imprescindibles para poder recibir esta publicación. Estos datos se tratan únicamente para gestionar la lista de suscriptores y no se comunican a ningún tercero.

Indice

ÍNDICE

ABSTRACT	1
<i>Acknowledgment</i>	3
RESUMEN	5
<i>Agradecimientos</i>	7
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. Antecedentes	11
1.1.1. <i>Bentonitas como material de relleno</i>	11
1.1.2. <i>Interacción de los residuos radiactivos con la barrera arcillosa</i>	13
1.2. <i>Objetivos</i>	14
1.3. <i>Bibliografía</i>	15
2. INTERACCIÓN DE ARCILLAS CON Eu^{3+} Y Am^{3+}	19
2.1. <i>Introducción</i>	21
2.2. <i>Experimental</i>	21
2.2.1. <i>Arcillas empleadas</i>	21
2.2.2. <i>Tratamientos hidrotermales</i>	22
2.2.3. <i>Análisis de las muestras</i>	24
2.3. <i>Resultados y Discusión</i>	24
2.3.1. <i>Interacción $^{152}\text{Eu}^{3+}$ y Eu^{3+} estable con arcilla en presencia de europio estable</i>	24
2.3.2. <i>Cambios estructurales de las arcillas saponita, FEBEX y MX80 tras los tratamientos hidrotermales</i>	32
2.3.3. <i>Evaluación de la concentración de ^{152}Eu y ^{241}Am recuperado en función del material del reactor, concentración inicial y naturaleza de la arcilla</i>	36
2.3.4. <i>Interacción de $^{152}\text{Eu}^{3+}$ y $^{241}\text{Am}^{3+}$ con arcilla en ausencia de isótopos estables</i>	42
2.4. <i>Conclusiones</i>	44
2.5. <i>Bibliografía</i>	44
3. EVALUACIÓN DE LA RETENCIÓN DE Eu^{3+} POR EL CONTENEDOR METÁLICO	47
3.1. <i>Introducción</i>	49

3.2. Experimental	49
3.2.1. Materiales	50
3.2.2. Tratamientos hidrotermales	50
3.2.3. Técnicas experimentales	50
3.3. Resultados y Discusión	51
3.3.1. Microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva de rayos X	51
3.3.2. Difracción de Rayos-X (DRX).	57
3.3.3. Propiedades físico-químicas del sobrenadante	57
3.4. Conclusiones	57
3.5. Bibliografía.	61
4. ESTABILIDAD DE LAS FASES $REE_2Si_2O_7$ (REE=Sc, Y, Lu) EN DISOLUCIÓN SIMULADORA DE LA DEGRADACIÓN DEL CONTENEDOR METÁLICO	63
4.1. Introducción	65
4.2. Experimental	65
4.2.1. Materiales	65
4.2.2. Síntesis de los disilicatos de tierras raras	65
4.2.3. Técnicas de Caracterización	66
4.3. Resultados y Discusión.	67
4.3.1. Estabilidad de los disilicatos en ausencia de agua en ambiente aeróbico y anaeróbico.	67
4.3.2. Estabilidad de los disilicatos en presencia de agua	83
4.4. Conclusiones	95
4.5. Bibliografía.	97
5. ANEXOS	101
A.I. Bibliografía Adicional.	103
A.II. Acrónimos empleados	107

Abstract

ABSTRACT

The management of high level radioactive waste (RRAA) demands a security system to ensure its isolation from the biosphere for a long period time, hundreds of thousands of years, such that its activity decreases to natural levels. Therefore, the scientific efforts are focused primarily on resolving these uncertainties by increasing the number of barriers. The clays with the higher acceptance as filler, are the bentonites and its interaction with the radioactive waste includes several types of chemical-physical mechanisms: different sorption mechanisms and even a chemical reaction with formation of stable secondary mineral phases.

The overall objective of this study is contributing to get new information on the interaction mechanisms and stability of the phases appearing as result of the interaction of radioactive waste with the natural and artificial barriers of the confinement and it includes two specific objectives: (i) Employment of lanthanide and actinide solutions with stable and radioactive isotopes (γ and α emitters) for evaluating various immobilization mechanisms, and, (ii) study of the stability, under the effect of the metallic container corrosion, of the found phase with high capacity waste holding.

To achieve those objectives, a reference smectite (saponite), two bentonites supplied by ENRESA (FEBEX and MX80) and a set of the disilicate of scandium, yttrium and lutetium have been used. The concentration difference of the Eu and Am, before and after treatments were measured by γ -spectroscopy and has allowed to evaluate the kinetics of immobilization. The analyses of pH, potential and conductivity of the solutions have allowed shedding a light on the reaction mechanisms. Finally, the analysis of structural changes occurred in solids have been analyzed using XRD, SEM / EDX and XPS.

Regarding the first objective, the results showed that the kinetics of reaction between europium and clays, under subcritical pressure and temperature, is of first order, rate constant depending mainly on temperature. Regardless of the reaction rate, the immobilized europium capacity depended on the clay: saponite > FEBEX > MX80. At 300 °C, the immobilized Eu exceeded the estimated value for a physical immobilization, due to cation exchange, for the three clays and retention capacity

increased with the time. At $T \geq 150$ °C, a new crystalline phases containing Eu was formed, as a result of precipitation phenomena and chemical reaction between the Eu solution and clay.

Most of the Eu^{3+} was not recovered because part of the europium reacted with the metallic reactor walls. It was found that this reaction depended on the temperature, the reaction time, the nature of clay and, of course, the reactor aged. In addition, a direct relationship with the pH of the final solution was observed.

In reactions with low concentrations of ^{241}Am and ^{152}Eu (10^{-10} mmol), the only reaction mechanism was the sorption on nonspecific sites. Americium appeared to be less reactive than europium; however, it exhibited a higher reactivity with the steel container. The competitive sorption between clay and the metallic reactor did not allow getting definitive conclusions in this regard yet.

Regarding the second objective, it was observed that the disilicate phases were stable in the presence of corrosion products of the metallic container, in presence or absence of water or in an aerobic or anaerobic medium. The presence of water in the system Fe/disilicate influenced the iron oxidation reaction; the disilicate phase promoted a reaction between the silicate and iron into a stable phase of Fayalite.

ACKNOWLEDGMENT

This work was carried out during one year (2010-2011) and is part of a financed contract under an agreement between the company, ENRESA, and a research group, FQM212 (Universidad de Sevilla-CSIC), for the study of retention mechanisms of actinides in silicate materials. This research was entirely conducted in the Materials Science Institute of Sevilla (CSIC-US) and the Radioisotope Service of CITIUS (U.S.).

The authors sincerely thank all the scientific and technical assistance received from X-Ray Laboratory of CITIUS (U.S.), Electron Microscopy Service of the ICMS (CSIC-US) and the Spectroscopy Service of the University of Córdoba. Special thanks to Lcdo. Juan Isidro Corredor, Lcdo. Santiago Medina and Dr. M^a Carmen Jiménez del Haro,

for their technical supports on the acquisition of the XPS, DRX-TV and SEM/EDX data, respectively.

The authors would also want to thank to ENRESA for the financial support of the research and for editing and distributing this Publication.

Resumen

RESUMEN

La gestión de los residuos radiactivos de alta actividad (RRAA) requiere un sistema de retención que asegure su aislamiento de la biosfera el tiempo suficiente, centenares de miles de años, como para que su actividad disminuya a niveles naturales. Por ello, actualmente, el esfuerzo científico está centrado mayoritariamente en solventar estas incertidumbres aumentando el número de barreras, siendo de gran importancia el grado de conocimiento del comportamiento de los materiales de relleno. El material arcilloso de mayor aceptación como relleno es la bentonita y su interacción con los residuos radiactivos agrupa diversos tipos de mecanismos de tipo químico-físicos: mecanismos diversos de adsorción y/o absorción e incluso una reacción química con formación de fases minerales secundarias estables.

El objetivo general de este estudio es aportar nueva información sobre los mecanismos de interacción y la estabilidad de las fases aparecidas como consecuencia de la interacción de los residuos radioactivos con las barreras naturales y artificiales de confinamiento y engloba dos objetivos específicos: (i) empleo de disoluciones de lantánidos y actínidos con isótopos estables y radiactivos (emisores alfa y beta) para evaluar los distintos mecanismos de inmovilización, y, (ii) estudio de la estabilidad de las fases halladas con gran capacidad de retención de residuos frente a la degradación del contenedor metálico.

Para alcanzar los objetivos se han empleado una esmectita de referencia (saponita), dos bentonitas suministradas por ENRESA (FEBEX y MX80) y los disilicatos de escandio, itrio y lutecio. La diferencia en la concentración de los elementos Eu y Am, antes y después del tratamiento, se ha medido mediante espectroscopía- γ y ha permitido evaluar la cinética de la inmovilización. El análisis de pH, potencial y conductividad de las disoluciones antes y después de los tratamientos han permitido arrojar una luz acerca de los posibles mecanismos de reacción. Finalmente, los cambios estructurales acontecidos en los sólidos tras los tratamientos se han analizado mediante DRX, SEM/EDX y XPS.

Respecto al primer objetivo, los resultados han demostrado que la cinética de reacción entre el europio y las arcillas, en condiciones subcríticas de pre-

sión y temperatura, es de orden 1, con constante de velocidad dependiente sobre todo de la temperatura, siendo 300-200 °C el punto de inflexión. Independientemente de la velocidad de reacción, el europio reaccionado depende del tipo de arcilla, estableciéndose la relación: saponita FEBEX MX80. A 300 °C, supera el valor estimado para una retención de origen únicamente físico, debido a intercambio catiónico, para las tres arcillas y la capacidad retención se incrementa con el tiempo. A $T \geq 150$ °C, se forman nuevas fases cristalinas conteniendo Eu como consecuencia de fenómenos de precipitación y de reacción química entre la disolución de Eu y la arcilla.

La mayor parte del Eu^{3+} no se recupera ni en la fase sólida ni en la disolución remanente. Este europio ha reaccionado con las paredes del reactor. Se encuentra que esta reacción depende de la temperatura, del tiempo de reacción, del tipo de arcilla y por supuesto de la antigüedad del reactor. Además se encuentra una relación directa con el pH de la disolución final.

En reacciones con pequeñas concentraciones de ^{241}Am y ^{152}Eu (10^{-10} mmoles), el único mecanismo de reacción que actúa es la adsorción en sitios inespecíficos. El americio parece presentar menor reactividad que el europio, sin embargo, su alta reactividad con el acero del contenedor, y la competitividad entre ambos efectos, no permite obtener conclusiones definitivas a este respecto.

Respecto al segundo objetivo, se ha observado que las fases disilicatos son estables en presencia de los productos de corrosión del contenedor metálico, tanto en presencia o no de agua, en ambiente aeróbico o anaeróbico. La presencia de agua en el sistema Fe/disilicato influye sobre la reacción de oxidación del hierro, la fase disilicato promueve una reacción entre el silicato y el hierro hacia una fase estable de fayalita, siendo mayor su formación para el disilicato de itrio.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha realizado durante un año (2010-2011) y forma parte de un contrato financiado al amparo de un convenio entre la empresa ENRESA y el Grupo FQM212 (Universidad de Sevi-

lla-CSIC) para el estudio del mecanismos de retención de actínidos en materiales silicatados. Dicha investigación se ha realizado íntegramente en el Instituto Ciencia de los Materiales de Sevilla (CSIC-US) y el Servicio de Radioisótopos del CITIUS (US).

Los autores agradecen sinceramente toda la ayuda científico-técnica recibida del Laboratorio de Rayos-X del CITIUS (US), del Servicio de Microscopía Electrónica del ICMS (CSIC-US) y del Servicio de Espectroscopía de la Universidad de Córdoba.

Un especial agradecimiento al Lcdo. Juan Isidro Corredor, Lcdo. Santiago Medina y Dra. M^a Carmen Jiménez del Haro, por su asesoramiento técnico en la adquisición de los datos de XPS, XRD-VT y SEM/EDX, respectivamente.

Los autores quieren también aprovechar la oportunidad para agradecer a ENRESA su apoyo económico a la investigación y en la edición y distribución de la presente Publicación.

1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

Gran parte de los logros científicos y técnicos con mayor repercusión en el nivel de desarrollo de la civilización se enmarcan en el campo de la obtención de energía. Desde mediados del siglo XX, las grandes potencias político-económicas hicieron pública, para uso civil, la tecnología y los estudios desarrollados para desencadenar la fisión del Uranio-235. Desde entonces, se han implantado centrales de generación de energía eléctrica a partir de dicho proceso en todo el mundo. Esta fuente energética se engloba bajo la denominación de energía nuclear. La energía nuclear presenta claras ventajas de rendimiento y costes al ser comparada con otras fuentes energéticas. Sin embargo, hasta la fecha no se ha cumplido el augurio revolucionario debido, fundamentalmente, a los problemas, aún por resolver, derivados de la gestión de los residuos radiactivos y materiales contaminados generados. La sensibilización social respecto a estos aspectos ha ido en aumento en las últimas décadas. La respuesta a esta sensibilidad en los principales países industrializados ha derivado en un número creciente de investigadores y tecnólogos dedicados al desarrollo de trabajos científicos y soluciones técnicas en la materia.

Los sistemas y procedimientos de gestión varían de forma importante en función del tipo de residuo. Aún en la actualidad se sigue trabajando en los países en el establecimiento de un protocolo definitivo de actuación para la gestión de los residuos radiactivos de alta actividad (RRAA). El principal motivo es la dificultad inherente al establecimiento de un sistema de retención, para estos residuos, que asegure su aislamiento de la biosfera el tiempo suficiente como para que su actividad disminuya a niveles naturales. Estos periodos de tiempo son en cualquier caso del orden de centenas de miles de años.

La escala de tiempo en la que el almacenamiento en profundidad o superficie ha de mantener íntegra su capacidad de aislamiento (superior a decenas de miles de años) plantea grandes incertidumbres en el comportamiento de cualquier matriz por muy estable que ésta sea. Por ello, actualmente, el esfuerzo científico está centrado mayoritariamente en solventar estas incertidumbres aumentando el

número de barreras, siendo de gran importancia el grado de conocimiento del comportamiento de los materiales de relleno, con el fin de alargar el período de retención de radionúclidos por éstas a varias decenas de miles de años. El material de relleno seleccionado debe presentar unas características físico-químicas que permitan aislar los residuos de las aguas subterráneas, proteger mecánicamente el sistema de almacenamiento de procesos sísmicos o disruptivos, disipar el calor y los gases que se produzcan en el sistema combustible-cápsula debido a procesos radioactivos y retrasar el transporte de los radionúclidos hacia el medioambiente. Actualmente el material de relleno de mayor aceptación es de naturaleza arcillosa, en concreto bentonitas.

1.1.1. BENTONITAS COMO MATERIAL DE RELLENO

El material arcilloso de mayor aceptación como relleno es la bentonita que deberá cumplir una serie de funciones en el conjunto del sistema:

- ❑ Aislar, en la medida de lo posible, los residuos del agua. El agua contenida en las rocas o el agua proveniente de accidentes naturales es el medio más efectivo a través del cual los isótopos radiactivos del residuo pueden ser transportados.
- ❑ Proteger mecánicamente frente a procesos sísmicos o disruptivos. Su alta plasticidad evitaría la generación de fallas.
- ❑ Retardar la salida de los radionúclidos hacia el medioambiente una vez movilizados por el agua que pueda llegar hasta el residuo.
- ❑ Disipar el calor y los gases que se produzcan en el sistema combustible-cápsula. Ambos factores son procesos que se consideran desestabilizadores del sistema. Pueden dificultar la previsión de las condiciones del sistema a largo plazo y derivar en una rápida pérdida de la efectividad del sistema de contención.

La bentonita contiene mayoritariamente materiales arcillosos del grupo de las esmectitas. Las esmectitas son silicatos laminares, [Figura 1.1](#), cuyas características estructurales son la base de sus inmejorables propiedades en cuanto a hidratación, sellado y

retención. La estructura de las esmectitas se basa en la unión de tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{-4}$, propios de silicatos, formando láminas 2:1. Estas láminas están constituidas por dos capas de tetraedros, unidos entre sí por tres de sus vértices, entre las cuales se encuentra una capa de huecos octaédricos en los que se alojan cationes como Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , etc... En función del número y tipo de cationes ubicados en la capa octaédrica y tetraédrica, la superficie externa de las láminas posee una mayor o menor carga negativa. La neutralidad eléctrica se consigue a través de cationes localizados en los espacios interlaminares, que en el caso de las esmectitas, se encuentran a su vez rodeados de moléculas de agua. La existencia de estos cationes hidratados hace posible el hinchamiento de la estructura aumentando la separación entre láminas. Este fenómeno justifica el comportamiento macroscópico, en estas arcillas, de absorción de grandes cantidades de agua, que lleva a la minimización del contacto entre los residuos y el agua que acceda al almacenamiento y al consiguiente sellado del contenedor. Por otra parte, los cationes de la interlámina se pueden intercambiar por otros cationes en disolución (capacidad de

intercambio iónico), siendo éste, el proceso responsable de la retención de los radionúclidos ya movilizables por el agua a su paso por la arcilla. El material arcilloso seleccionado por ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos) como material apropiado para el sellado y relleno es una bentonita de los depósitos del Cortijo de Archidona (Almería) denominada bentonita FEBEX (1). Dicha bentonita se escogió entre un conjunto de materiales arcillosos candidatos por presentar las mejores características de expansibilidad, retención de agua, porcentaje de esmectitas, resistencia a la ilitización, etc... (2-5).

Cualquier cambio en la capacidad de aumentar la distancia basal, por hinchamiento de la estructura, o del intercambio iónico de los cationes de la interlámina en la bentonita influye irremediablemente sobre el correcto comportamiento de la barrera de ingeniería (6-16). Se ha verificado que se produce un deterioro de estas cualidades básicas de las arcillas en condiciones naturales compatibles con las condiciones en las que se encuentra la bentonita en los almacenamientos a largo plazo (17-20). Este proceso

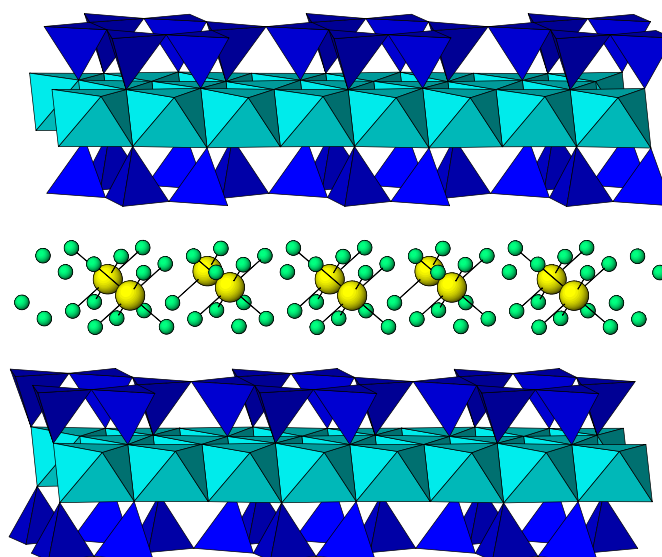


Figura 1.1. Esquema general de una esmectita.

de envejecimiento es, por tanto, una grave limitación en el establecimiento definitivo de la efectividad de retención de la bentonita a largo plazo.

Los aspectos más estudiados de la barrera de bentonita se pueden clasificar en pocos grupos según su campo de investigación. Un ejemplo lo podemos tomar de los trabajos presentados en la última gran conferencia internacional centrada en la barrera de arcilla: “*Clays in Natural and Engineered Barrier for Radioactive waste Confinement*”, celebrada en Lille, Francia, en septiembre del 2007. La mayoría de las líneas de investigación actual basadas en la barrera de bentonita se agrupan dentro de las siguientes temáticas:

- ❑ Comportamiento termo-hidro-mecánico
- ❑ Transferencia gaseosa, procesos de difusión y transporte
- ❑ Estrategias generales y simulación
- ❑ Perturbaciones e interacciones orgánicas e inorgánicas de la bentonita

1.1.2. INTERACCIÓN DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS CON LA BARRERA ARCILLOSA

La interacción de los residuos radiactivos con la barrera arcillosa agrupa diversos tipos de mecanismos de tipo químico-físicos. Varios procesos, por tanto, son responsables del retraso del transporte de los radionúclidos a través la barrera arcillosa que está controlado por el gradiente de concentración. Algunos de estos procesos implican mecanismos diversos de adsorción y/o absorción y otros incluso una reacción química con formación de fases minerales secundarias estables.

PROCESOS DE ADSORCIÓN DE RADIONÚCLIDOS POR LAS ARCILLAS

La adsorción de radionúclidos por arcillas ocurre principalmente mediante mecanismos de reacción reversibles que implican adsorción interlaminar o formación de complejos con los grupos OH de los bordes de las láminas y que se describen mediante

isotermas de adsorción (21). En la bibliografía (22), se distinguen en función del tamaño, carga y capacidad de hidratación de los cationes, tres posibles mecanismos de adsorción en la interlámina de las arcillas:

- a) complejo de esfera interna
- b) complejo de esfera externa
- c) ión difuso.

En la **Figura 1.2.** se muestran gráficamente las posiciones anteriores. El Complejo de Esfera Interna (en inglés *ISC*) se caracteriza por tener el catión en el interior del hueco pseudo-hexagonal formado por la red tetraédrica. La distorsión que genera en dicha red es grande en comparación con los otros dos sitios. En el Complejo de Esfera Externa (en inglés *OSC*), el catión se encuentra en la zona de influencia de la red tetraédrica, pero hidratado, por lo que la distorsión que genera es menor. Por último, el ión difuso es aquel que se encuentra dentro del espaciado interlaminar sin producir ninguna interacción con la red de silicatos que lo rodea.

Aunque algunos investigadores (23-25) concluyeron que los procesos de adsorción de los actínidos o lantánidos (análogos químicos de los actínidos) en las esmectitas eran completamente reversibles, otros autores (26, 27) han demostrado que dicha reversibilidad no es completa debido a las fuertes fuerzas atractivas que se establecen entre los cationes actínidos y lantánidos trivalentes y los sitios de intercambio de las esmectitas.

En concreto, Coppin et col. (28) observaron que la reversibilidad es completa a pH ácido pero incompleta a pH básico. La adsorción a pH ácido se debe a la formación de complejos de esfera externa que al parecer es fácilmente intercambiable con una cinética de intercambio rápida. Por el contrario, la adsorción mediante acomplejación con los OH de los bordes de las partículas se favorece a pH básico y no es fácilmente intercambiable. Millet et col. (29) y Dong et col. (30) describieron un comportamiento de ciclo histéresis entre las reacciones de adsorción y desorción que atribuyeron al carácter irreversible de la adsorción en determinados sitios específicos de los minerales de la arcilla.

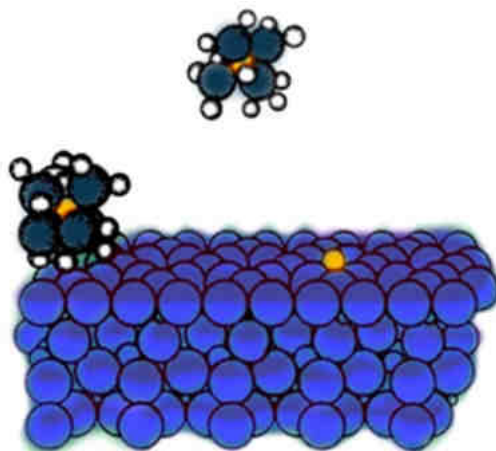


Figura 1.2. Posibles localizaciones de los iones dentro del espaciado interlamilar de esmectitas.

REACCIÓN QUÍMICA ENTRE LOS RADIONÚCLIDOS Y LAS BENTONITAS

En la actualidad, son pocos los estudios referidos a la interacción química de los actínidos, responsables de la radiactividad a largo plazo, con la barrera de bentonita. Esta interacción representa, por tanto, un posible mecanismo para la retención de los radionúclidos no explorado suficientemente. Esto es aún más importante si tenemos en cuenta la degradación con el tiempo de las cualidades de hinchamiento e intercambio iónico en las que se basa la efectividad de dicha barrera.

Los residuos radiactivos y las bentonitas pueden interactuar químicamente dando lugar a nuevas fases sólidas. Para comprender esta interacción se han llevado a cabo algunos estudios utilizando a escala de laboratorio condiciones experimentales de presión y temperatura simuladoras de las que se podrían encontrar en el almacenamiento de dichos residuos y usando cationes de elementos de tierras raras (REE) como análogos de los actínidos (31-33).

Cuando las esmectitas reaccionan, en condiciones subcríticas de presión y temperatura, con disoluciones acuosas de cationes de REE se forma una fase insoluble de disilicato de elementos de tierras

rara, $REE_2Si_2O_7$, (33-36). Esta reacción puede asegurar el éxito en la inmovilización de los RRAA por la bentonita una vez que ésta ha perdido su capacidad de intercambio catiónico, CEC, y de hinchamiento (37). Durante esta reacción también se forman unas fases secundarias y minoritarias de oxioortosilicato de tierras rara, REE_2SiO_5 , que se ha demostrado que es un intermedio de reacción hacia la formación de la fase disilicato (38).

Se ha observado una baja solubilidad de esas fases en función del pH y de los lixiviados de cemento tanto a temperatura ambiente como en condiciones subcríticas de presión y temperatura (39), sin embargo, aún es un hándicap el estudio de la estabilidad de dichas fases como consecuencia de la corrosión del contenedor metálico y de la radiación intrínseca.

1.2. OBJETIVOS

El objetivo general de este estudio es aportar nueva información sobre los mecanismos de interacción y la estabilidad de las fases aparecidas como consecuencia de la interacción de los residuos radioactivos con las barreras naturales y artificiales de confinamiento. Se consideran los dos objetivos específicos siguientes:

- i. Empleo de disoluciones de lantánidos y actínidos con isótopos estables y radiactivos (emisores alfa y beta) para evaluar los distintos mecanismos de inmovilización de una esmectita de referencia (saponita) y dos bentonitas suministradas por ENRESA (FEBEX y MX80)
- ii. El estudio de la estabilidad de fases halladas con gran capacidad de retención de residuos frente a la degradación del contenedor metálico.

1.3. BIBLIOGRAFÍA

- (1). Huertas F, Fuentes-Cantillana J L, Jullien F, Rivas P, Linares J, Fariña P, Ghoreychi M, Jockwer N, Kickmaier W, Martínez M A, Samper J, Alonso E, Elorza F J (2000). Full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high-level radioactive waste in crystalline host rock (FEBEX project). *European Commission Report EUR 19147EN*.
- (2). Rivas P, Villar M V, Martín P L, Pérez del Villar L, Cruz de la B, Cozar J S, Dardaine M, Lajudie A, (1993). Caracterización y validación industrial de materiales arcillosos como barrera de ingeniería. *Editorial ENRESA*.
- (3). Pusch R, Karnland O, Sandén T, (1996). Final report on physical test program concerning spanish clays (saponites and bentonites). *Editorial ENRESA*.
- (4). Villar M V, (1995). Termo-hydro-mechanical characterization of the Spanish reference clay material for engineered barrier for granite and clay HLW repository: laboratory and small mock up testing. *Editorial ENRESA*.
- (5). Linares J, Barahona E, Huertas F, Caballero E, Cuadros J, Huertas J, Jiménez de Cisneros C, Linares C, Rodríguez J, Martín-Vivaldi M T, Civantos M J, (1996). Alteración hidrotermal de las bentonitas de Almería. *Editorial ENRESA*.
- (6). Tsunashima A, Brindley G W, Bastovanov M. Adsorption of uranium from solutions by montmorillonite-compositions and properties of uranyl montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **29**, 10-16, (1981).
- (7). Borovec Z. The adsorption of uranyl species by fine clays. *Chemical Geology*, **32**, 45-58, (1981).
- (8). Ames L L, McGarrah J E, Walker B A, Salter P F. Sorption of Uranium and Cesium by Hanford Basalts and Associated Secondary Smectite. *Chemical Geology*, **35**, 205-225, (1982).
- (9). Ames L L, McGarrah J E, Walker B A. Sorption of Trace Constituents from Aqueous-Solutions onto Secondary Minerals.1.Uranium. *Clays and Clay Minerals*, **31**, 321-324, (1983).
- (10). Miller S E, Heath G R, González R D. Effects of Temperature on the Sorption of Lanthanides by Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **30**, 111-122, (1982).
- (11). Morris D E, Chisholm-Brause C J, Barr M E, Conradson S D, Eller P G. Optical Spectroscopic Studies of the Sorption of UO₂(2+) Species on a Reference Smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 3613-3623, (1994).
- (12). Oades J M. Interactions of Polycations of Aluminum and Iron with Clays. *Clays and Clay Minerals*, **32**, 49-57, (1984).
- (13). Dent A J, Ramsay J D, Swanton S W. An EXAFS Study of Uranyl-Ion in Solution and Sorbed onto Silica and Montmorillonite Clay Colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, **150**, 45-60, (1992).
- (14). Heimann R B. Bronsted Acidification Observed during Hydrothermal Treatment of a Calcium Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 718-725, (1993).
- (15). Yamada H, Nakazawa H. Isothermal treatments of regularly interstratified montmorillonite-beidellite at hydrothermal conditions. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 726-730, (1993).
- (16). Chisholm-Brause C, Conradson S D, Buscher C T, Eller P G, Morris D E. Speciation of Uranyl Sorbed at Multiple Binding-Sites on

- Montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 3625-3269, (1994).
- (17). Jennings S, Thompson G R. Diagenesis of Pilo-Pleistocene sediments of the Colorado River Delta, southern California. *Journal of Sedimentary Petrology*, **56**, 89-98, (1986).
- (18). Eberl D D, Velde B, McCormick T. Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals*, **28**, 49-60, (1993).
- (19). Cuadros J, Linares J. Experimental kinetic study of the smectite-illite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 439-453, (1996).
- (20). Bauer A, Scäfer T, Dohrmann R, Hoffmann H, Kim J J. Smectite stability in acid salt solutions and the fate of Eu, Th and U in solution. *Clay Mineral*, **36**, 93-103, (2001).
- (21). Jedináková-Kořížová, V. Radionuclides migration in the geosphere and their sorption on natural sorbents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **208**, 559-575, (1996).
- (22). Sposito G., Prost. R. Structure of water adsorbed on smectites. *Chemical Reviews*, **82**, 553-573, (1982).
- (23). Stammose D., Ly J., Pitsch H., Dolo J.-M. Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral. *Applied Clay Science*, **7**, 225-238, (2002).
- (24). Turner D.R., Pabalan R.T., Bertetti F.T. Neptunium (V) sorption on montmorillonite: An experimental and surface complexation modeling study. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 256-259, (1998).
- (25). Undabeytia T, Nir S., Rytwo G., Morillo E., Maqueda C. Modeling adsorption desorption processes of Cd on montmorillonites. *Clay and Clays Minerals*, **46**, 423-428, (1998).
- (26). Bonnot-Courtois C., Jaffrezic-Renault, N. Etude des échanges entre terres rares et cations interfoliaires de deux argiles. *Clay Minerals*, **17**, 409-420, (1982).
- (27). Missana T, García-Gutiérrez M., Alonso U. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Applied Clay Science*, **26**, 137-150, (2004).
- (28). Coppin F, Castet S., Berger G., Loubet M. Microscopic reversibility of Sm and Yb sorption onto smectite and kaolinite: Experimental evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 2515-2527, (2003).
- (29). Miller S., Heath G., Gonzales R. Effects of temperature on the sorption of the lanthanides by montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* **30**, 111-122, (1982).
- (30). Dong W., Wang X., Bian X., Wang A., Du J., Tao Z. Comparative study on sorption/desorption of radioeuropium on alumina, bentonite and red earth: effects of pH, ionic strength, fulvic acid, and iron oxides in red earth. *Applied Radiation and Isotopes*, **54**, 603-610, (2001).
- (31). Beall G.W., Ketelle B.H., Haire R.G., O'Kelly G.D. Sorption behavior of trivalent actinides and rare earths on clay minerals. In: *Radioactive Waste in Geological Storage*, Fried, S. (Ed.). ACS Symposium Series 100, American Chemical Society, Washington, DC, 1979, 201-213.
- (32). Alvero R., Alba M.D., Castro M.A., Trillo J.M. Reversible migration of lithium in montmorillonites. *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 7848-7853, (1994).
- (33). Trillo J.M., Alba M.D., Alvero R., Castro M.A., Muñoz-Páez A., Poyato J. Interaction of multivalent cations with layered clays. Generation of lutetium disilicate upon hydrothermal treatment of Lu-montmorillonite. *Inorganic Chemistry*, **333**, 3861-3862, (1994).
- (34). Muñoz-Páez A., Alba M.D., Castro M.A., Alvero R., Tillo J.M. Geometric structures of lanthanide ions within layered clays determined by EXAFS: From the Lu(III) hydrate to the disilicate. *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 9850-9860, (1994).
- (35). Alba M.D., Becerro A.I., Castro M.A., Perdígón A.C. Hydrothermal reactivity of Lu saturated smectites: Part I. A long-range order

- study. *American Mineralogist*, **86**, 115-123, (2001).
- (36). Alba, M.D.; Becerro, A.I.; Castro, M.A.; Perdigón, A.C. Hydrothermal reactivity of Lu saturated smectites: Part II. A short-range order study. *American Mineralogist* **86** (2001b), 124-131.
- (37). Alba M.D., Chaín P. Interaction between Lu cations and 2:1 aluminosilicates under hydrothermal treatment. *Clays and Clay Minerals*, **53**, 37-44, (2005).
- (38). Alba M.D., Chaín P., Orta M.M. Chemical reactivity of argillaceous material in engineered barrier. Rare earth disilicate formation under subcritical conditions. *Applied Clay Science*, **43**, 369-375, (2009).
- (39). Alba M.D., Chaín P. Persistence of lutetium disilicate. *Applied Geochemistry*, **22**, 192-201, (2007).

2. Interacción de arcillas con Eu^{3+} y Am^{3+}

2. INTERACCIÓN DE ARCILLAS CON Eu^{3+} Y Am^{3+}

2.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha detallado en el Capítulo 1, la barrera arcillosa es capaz de retrasar la difusión e inmovilizar, en determinadas condiciones experimentales, a los residuos radiactivos mediante diversos mecanismos de tipo químico-físicos que implican adsorción y/o absorción o incluso una reacción química con formación de fases minerales secundarias estables. Las predicciones teóricas de la retención y migración de los radionúclidos por el material bentonítico de relleno de los contenedores de almacenamiento requieren un conocimiento cuantitativo de la interacción radionúclidos-bentonita en un amplio rango de condiciones (1), en particular, teniendo en cuenta que habrá condiciones de recalentamiento por la radioactividad cerca del residuo por un periodo de tiempo de al menos 10000 años.

El estudio sistemático de la interacción de cationes de REE simuladores de actínidos (2), tales como La, Lu, Nd y Sm, con minerales de las arcillas naturales y sintéticas bajo condiciones térmicas e hidrotérmicas indica la presencia de una reacción química entre dichos REE y las arcillas (3-7). En condiciones subcríticas de presión y temperatura se forma una fase insoluble y químicamente estable, $\text{REE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (8, 9) que implica un mecanismo estable de inmovilización de los residuos radiactivos cuando las propiedades físico-química de las bentonitas fallan. Estos estudios se realizaron usando análogos químicos de los actínidos, pero hay que tener en cuenta que, eliminando el uranio (95% del combustible gastado), una composición media de las pastillas de combustible gastado sería aproximadamente un 18 % en masa de Pu y un 2% en masa igualmente distribuido de Np y Am, con los actínidos remanentes como componentes minoritarios (10). Queda, por tanto, aún por explorar el grado de extensión de la interacción química entre las arcillas y los principales cationes radiactivos presente en los residuos radiactivos de alta actividad, RRAA.

Para comprender en profundidad estos estudios, es fundamental una investigación puente entre el uso de simuladores y el uso de actínidos, empleándose, en una primera etapa, disoluciones de cationes de REE que combinen núcleos estables y ra-

diactivos. Los cationes elegidos en los estudios incluidos en este capítulo son Eu^{3+} (isótopos estables, ^{151}Eu y ^{153}Eu , e isótopo emisor γ , ^{152}Eu), como un análogo de los actínidos trivalentes encontrados en los residuos radiactivos (11, 12), y Am^{3+} (isótopo emisor, ^{241}Am). Se ha encontrado que la mayor peligrosidad de los actínidos y productos de fisión en las cercanías de las barreras artificiales son el Am y el Cm junto con el Pu, especialmente cuando la velocidad de disolución del vidrio es relativamente alta (13).

Se ha encontrado en la bibliografía numerosos estudios relacionados con la adsorción de los cationes de Eu estable por minerales de la arcilla (14-16). La reacción de intercambio catiónico es el mecanismo de adsorción principal en el rango de temperatura entre 25°-150° C y presión atmosférica (17, 18). Como ejemplos de estudio del comportamiento de los radioisótopos en varias matrices, existe numerosa bibliografía publicada por Liu et col. (19) y por Spaulding (20) acerca de las propiedades de adsorción/desorción en suelos contaminados, mientras que las propiedades de transferencia suelo-plantas han sido investigadas por Rigol et col. (21). Más concretamente, los estudios de adsorción de radioisótopos en minerales de la arcilla incluyen aquellos publicados por Devivier et col. (22) para ^{125}I , los de Vejsada et col. (23) para ^{134}Cs y los de Rabung et col. (14) para concentraciones de Cm en trazas.

2.2. EXPERIMENTAL

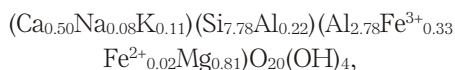
2.2.1. ARCILLAS EMPLEADAS

En los experimentos hidrotermales se han utilizado como materiales de estudio una esmectita (saponita) suministrada por Source Clay Minerals Repository, University of Missouri (Columbia), y dos bentonitas suministradas por ENRESA (FEBEX y MX80). La composición química de la saponita es la siguiente (24):



con una concentración nominal de cationes interlaminares de 103,04 meq/100 g y un contenido en

agua estimado de 9,15% en masa. La composición química de la bentonita FEBEX es (25):



con una concentración nominal de cationes interlaminares de 158,24 meq/100 g y un contenido en agua estimado de 13,49% en masa. La bentonita MX-80 es un material ampliamente estudiado que consiste principalmente en montmorillonita (84-90%), junto con cuarzo, feldespato (5-8%), y pequeñas cantidades de cristobalita, calcita y piritita, su composición química es (26): $(\text{Ca}_{0.20}\text{Na}_{0.36})(\text{Si}_{7.96}\text{Al}_{0.04})(\text{Al}_{3.10}\text{Fe}^{3+}_{0.18}\text{Fe}^{2+}_{0.16}\text{Mg}_{0.56})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, con una concentración nominal de cationes interlaminares de 102,09 meq/100 g y un contenido en agua estimado en 6.72%.

2.2.2. TRATAMIENTOS HIDROTERMALES

TRATAMIENTOS COMBINANDO EUROPIO ESTABLE Y EUROPIO RADIATIVO

En el estudio de la interacción del Eu^{3+} con el material bentonítico se han comparado dos tipos de disoluciones creadas a partir de una disolución inicial de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ conteniendo 3,28 mmoles de Eu estable (^{151}Eu y ^{153}Eu , con 52,2% ^{153}Eu). El primer tipo de disolución contenía únicamente dichos isótopos estables de Eu, y el segundo tipo estaba enriquecido a nivel ultra-traza con el radioisótopo ^{152}Eu . Para este último, a 35 ml de la disolución inicial de Eu estable se añadió una actividad de 9,8 Bq de ^{152}Eu radiactivo (1 ml de una disolución de 9,8 Bq/ml suministrada por CIEMAT). Esta concentración de actividad de ^{152}Eu se eligió como un compromiso entre la manipulación segura del experimento y un análisis rápido de las muestras resultantes. Debido a la corta vida media del ^{152}Eu (13,5 años) la concentración añadida se traduce en tan sólo 10^{-14} moles. Finalmente el pH de ambas disoluciones (con y sin europio radiactivo) se ajustó a $\text{pH}=6,0-6,5$ añadiendo lentamente una disolución de amoníaco 0,05 M bajo agitación, obteniéndose un volumen final de 40 ml.

Las suspensiones elaboradas con estos materiales (300 mg de arcilla y 40 ml de disolución acuosa de europio) se someten a tratamientos hidrotermales en un reactor de acero inoxidable (27). Los tratamientos se llevan a cabo a diferentes temperaturas y tiempos. Los distintos tratamientos llevados a cabo para cada arcilla se describen en las **Tablas 2.1, 2.2 y 2.3**, saponita, FEBEX y MX80 respectivamente. Algunas combinaciones de temperatura y tiempo se aplicaron a los dos tipos de disoluciones descritas: con y sin europio radiactivo.

El producto resultante de cada tratamiento hidroterómico en los reactores se filtró a través de un filtro Millipore de $0,45 \mu\text{m}$ de diámetro de poro. Tanto la disolución filtrada de reactor como el filtro secado a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, se midieron mediante espectrometría gamma para realizar un análisis cuantitativo del isótopo radiactivo.

TRATAMIENTOS ÚNICAMENTE CON EUROPIO Y AMERICIO RADIATIVOS

En el estudio de la interacción química del Am^{3+} con las arcillas no es posible utilizar Am estable, ya que éste no existe en la naturaleza. En un primer estudio sobre el comportamiento del ^{241}Am en los tratamientos hidrotermales se prepararon dos disoluciones en paralelo, una conteniendo ^{241}Am y otra conteniendo ^{152}Eu , pero en ninguno de los dos casos se añadió un isótopo estable. Los moles añadidos de ^{152}Eu y ^{241}Am fueron idénticos, en ambos casos $2 \cdot 10^{-10}$ mmol, y este parámetro se mantiene constante en todos los experimentos. Esta cantidad de Am se traduce en una concentración de actividad en la disolución de 5,87 Bq de ^{241}Am (suministrado por PTB, Alemania). En el caso del ^{152}Eu , los moles corresponden a una actividad de 187,4 Bq. Finalmente el pH se ajustó como se describió anteriormente entre 6 y 6,5, y añadiéndose agua hasta alcanzar un volumen final de 40 ml. Para estas dos disoluciones de ^{152}Eu y ^{241}Am se realizaron tratamientos hidrotermales sin añadir arcillas, cuyas combinaciones de temperatura y tiempo se muestran en la **Tabla 2.4**. Además, para el caso del europio, uno de los tratamientos se preparó añadiendo 3,28 mmol de europio estable.

TABLA 2.1.
TEMPERATURAS Y TIEMPOS DE LOS TRATAMIENTOS HIDROTERMALES CON SAPONITA Y EU. LOS RECUADROS RALLADOS CORRESPONDEN A LA DISOLUCIÓN QUE CONTIENE ÚNICAMENTE EUROPIO ESTABLE.

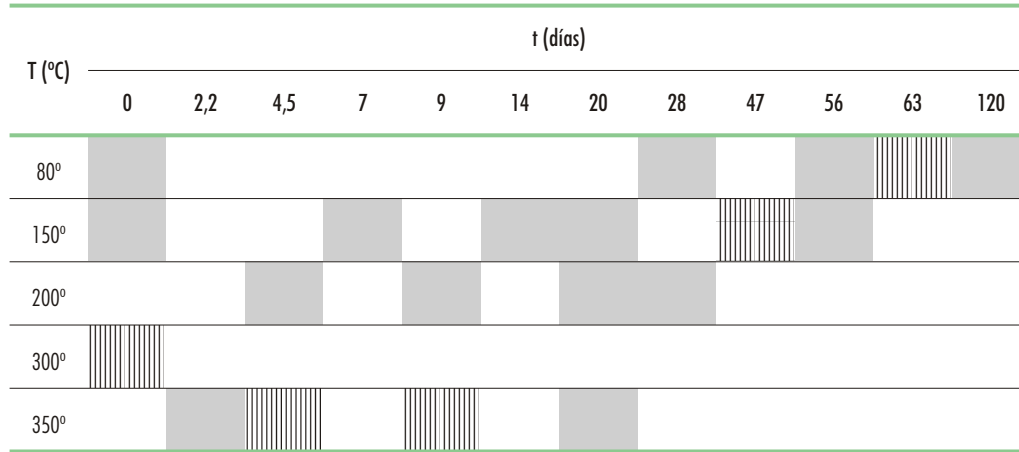


TABLA 2.2.
TEMPERATURAS Y TIEMPOS DE LOS TRATAMIENTOS HIDROTERMALES CON FEBEX Y EU. LOS RECUADROS RALLADOS CORRESPONDEN A LA DISOLUCIÓN QUE CONTIENE ÚNICAMENTE EUROPIO ESTABLE.

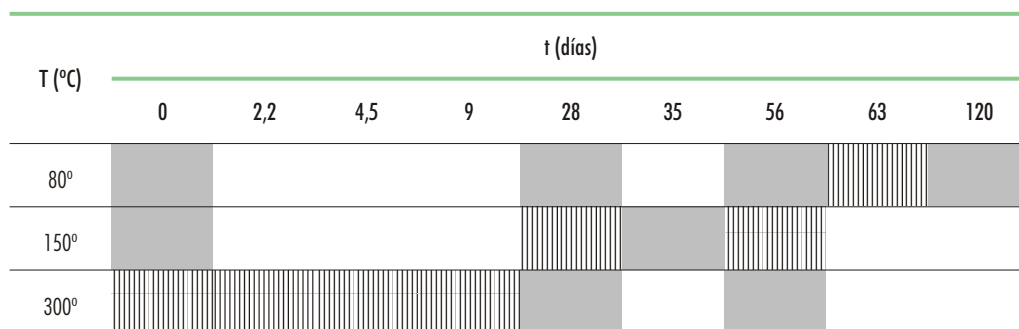
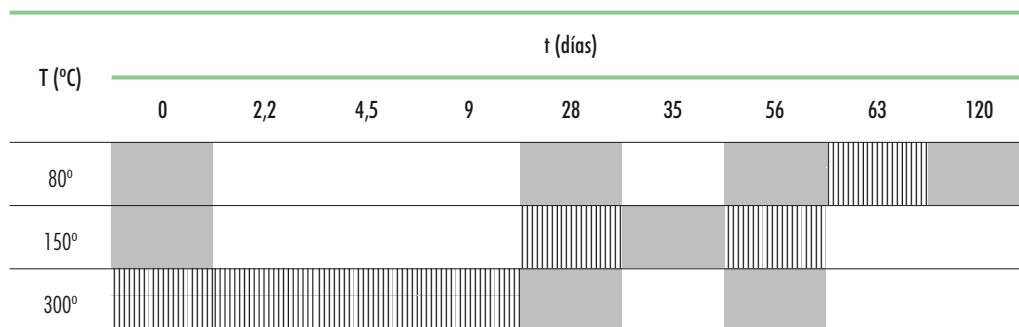


TABLA 2.3.
TEMPERATURAS Y TIEMPOS DE LOS TRATAMIENTOS HIDROTERMALES CON MX80 Y EU. LOS RECUADROS RALLADOS CORRESPONDEN A LA DISOLUCIÓN QUE CONTIENE ÚNICAMENTE EUROPIO ESTABLE.



En un segundo estudio, para estimar la capacidad de retención de las arcillas frente al ^{241}Am se realizan además varios tratamientos hidrotermales con ^{241}Am en presencia de arcillas. Los tratamientos hidrotermales se realizaron tomando 300 mg del material bentonítico en polvo (saponita, FEBEX, o MX80), junto con un volumen de 40 ml de la disolución final (conteniendo $2 \cdot 10^{-10}$ mmol de ^{241}Am), contenidos en un reactor de acero. Los diversos tratamientos llevados a cabo se muestran en la **Tabla 2.4**.

De nuevo el producto resultante de cada tratamiento hidrotérmico se filtró (Millipore de 0,45 μm). Los radioisótopos contenidos en la disolución filtrada del reactor y el filtro secado a 60 $^{\circ}\text{C}$, se midieron por espectrometría gamma.

2.2.3. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Las medidas de espectrometría gamma se realizaron usando un detector de germanio hiperpuro tipo-n (HPGe) de la marca Canberra perteneciente al Servicio de Radioisótopos situado en el CITIUS de la Universidad de Sevilla. La eficiencia de recuento se determinó experimentalmente utilizando los patrones de ^{152}Eu o ^{241}Am anteriormente citados en las dos geometrías de medida (filtro y recipiente cilíndrico con la disolución de reacción). Así mismo se verificó dicha eficiencia para ambas geometrías de recuento a través de simulaciones de Monte Carlo utilizando para esto el programa LABSOCS previamente optimizado (28). Esta herramienta nos permitirá extender el cálculo de la eficiencia, y por tanto la cuantificación de la concentración de actividad del isótopo, a geometrías de interés más complejas, como por ejemplo el propio reactor de acero inoxidable.

Adicionalmente, en las muestras en polvo sin contenido de isótopo radiactivo, se obtuvo su diagrama de difracción de rayos-X (XRD) a través de un difractómetro Bruker D8 situado en el CITIUS de la Universidad de Sevilla, utilizando la radiación de $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni, y operando con 40 kV y 40 mA, un paso de $0,05^{\circ} 2\theta$, y un tiempo de recuento de 3 s. Las distintas fases cristalinas se identificaron a través del software X'Pert HighScore (Philips Analytical B.V. Almelo, The Netherlands).

Por ultimo, la microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para analizar aquellas muestras cuyas fases cristalinas no fueron apreciadas a través de XRD. Las morfologías y composiciones químicas de las muestras de analizaron en el Servicio de Microscopía del CITIUS en un microscopio electrónico de barrido JEOL 6460LV equipado con EDX.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1. INTERACCIÓN $^{152}\text{Eu}^{3+}$ Y EU ESTABLE CON ARCILLA EN PRESENCIA DE EUROPIO ESTABLE

REACCIÓN DE ^{152}Eu CON LA SAPONITA. CUANTIFICACIÓN DE LA REACTIVIDAD

En esta primera parte del trabajo se usó la saponita como arcilla de referencia, para demostrar la

TABLA 2.4.
TEMPERATURAS Y TIEMPOS DE LOS TRATAMIENTOS HIDROTÉRMICOS SIN ARCILLAS Y CON SAPONITA, FEBEX Y MX80 Y JUNTO A DISOLUCIONES DE ^{241}Am O ^{152}Eu .

T ($^{\circ}\text{C}$)	t (días)	
	4,5	7
80 $^{\circ}$		
300 $^{\circ}$		

idoneidad del trazador ^{152}Eu como trazador de la reacción saponita-nitrato de europio, usando el método descrito en el apartado 2.2.1. Añadiendo ^{152}Eu al tratamiento como trazador del proceso es posible obtener información cuantitativa de las reacciones.

En primer lugar, con el objeto de evaluar la retención del europio por las arcillas, se ha analizado la cantidad de europio detectado en el filtro tras el tratamiento hidrotermal y se ha comparado con la capacidad de intercambio catiónico (CEC). En la Figura 2.1. se representan los meq de europio en el filtro/100 g saponita para tratamientos a 350 °C, 200 °C, 150 °C y 80 °C, se muestra, por tanto, el número de mili equivalentes de europio (estable) inmovilizados, independientemente del origen (químico y/o físico). La línea discontinua indica la cantidad de europio correspondiente a la cantidad de intercambio catiónica de la saponita. Los mili equivalentes se han calculado a partir del porcentaje de ^{152}Eu retenido en la arcilla, respecto del total recogido en la fase líquida y en la arcilla reacciona-

da. Se muestra también la línea correspondiente a la CEC asociada a la interacción física (adsorción/absorción) del europio con las capas interlaminares de la saponita.

Como puede comprobarse para las temperaturas superiores a 80 °C y para cualquier tiempo de reacción a esas temperaturas, la cantidad de mili equivalentes de europio reaccionados con la fase sólida están por encima de los que se esperaría que fueran retenidos por interacción física. De esta manera se consigue cuantificar la capacidad química de la saponita para la retención del europio y se demuestra el papel importante que puede jugar este proceso en la retención de los radionúclidos dentro de la barrera de bentonita. Cuando la temperatura del tratamiento es 80 °C, para tiempos inferiores a 120 días, se observa que la cantidad de europio retenido no supera la cantidad esperada por intercambio iónico, sin embargo, la recta de regresión hace predecir retenciones por mecanismos distintos al simple intercambio iónico a tiempos más prolongados.

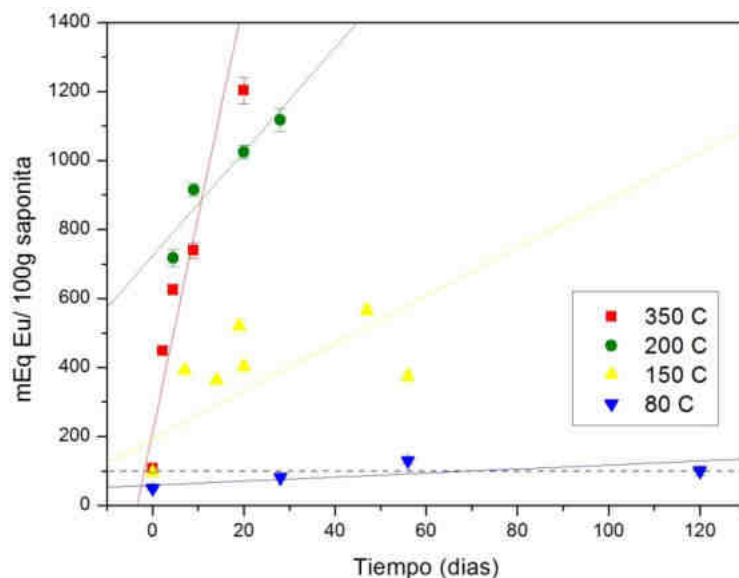


Figura 2.1. Cantidad de europio, en mili equivalentes, inmovilizado por saponita en función del tiempo y la temperatura.

De esta manera se comprueba como el uso de ^{152}Eu como trazador es especialmente útil para cuantificar las reacciones arcilla-cationes durante el tratamiento hidrotermal. Ya que se obtienen los valores de la capacidad de inmovilización de una manera directa.

En la serie de experimentos que aquí se presentan se realizan nuevos tratamientos hidrotermales y se amplía el rango de temperaturas y tiempos que los presentados en Alba et al (2011) (29). De esta manera puede completarse el estudio de la reactividad del europio con la saponita.

En la **Figura 2.2** se muestran los valores de ^{152}Eu (radiactivo) medido en la solución tras el tratamiento hidrotermal en relación a la cantidad de ^{152}Eu medida al final del tratamiento (^{152}Eu en saponita y disolución). La concentración de ^{152}Eu sin reaccionar depende de la temperatura y de la duración del tratamiento hidrotermal. La cantidad de europio retenido por la saponita aumenta con el tiempo y con la temperatura. De esta manera,

podemos ajustar la reactividad del ^{152}Eu (i.e. del europio estable) frente al tiempo a una exponencial (i.e. cinética de reacción de primer orden). Con el exponente del ajuste se obtiene la constante de velocidad de reacción, k , que nos informa acerca de la velocidad de cada reacción.

$$I = I_0 e^{-kt} \quad (2.1)$$

Los valores de k se muestran en secciones posteriores (ver **Tabla 2.5**).

Mediante el uso del ^{152}Eu pueden distinguirse claramente dos efectos, ya estudiados por otras técnicas: tanto la cantidad de europio reaccionado como la velocidad de reacción dependen fuertemente de la temperatura.

A tiempo cero (i.e. se retira el reactor en el instante en que se alcanza la temperatura deseada) y a un temperatura de 350 °C, la saponita ha reaccionado ya con gran parte del europio, mientras que a 200 °C, 150 °C y 80 °C, la mayor parte del europio no ha reaccionado todavía. Al aumentar el

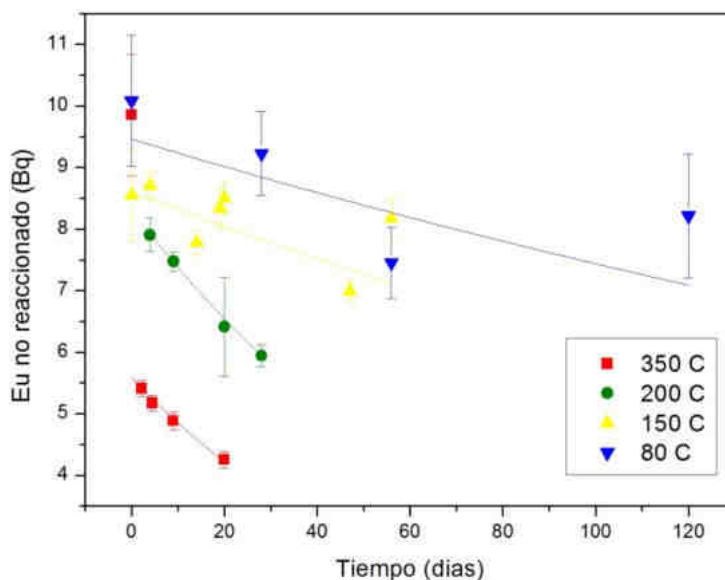


Figura 2.2 ^{152}Eu (Bq) recuperado en la fase líquida tras tratamiento hidrotermal con saponita (^{152}Eu no reaccionado con la saponita) frente al tiempo a (a) 350 °C, (b) 200 °C (c) 150 °C (d) 80°, los datos pueden ajustarse a una función exponencial. La cantidad de ^{152}Eu añadida inicialmente fue 9 Bq.

tiempo de reacción la velocidad con que disminuye el europio no reaccionado es función de la temperatura. A 350 °C y 200 °C la velocidad de reacción es relativamente rápida, las curvas muestran una elevada pendiente, y sus constantes de reacción son similares dentro del error. Usando estos exponentes obtenemos una constante para la reacción de 260 días, i.e. se necesitarían 8,5 meses para completar la reacción.

Sin embargo, a 150 °C y 80 °C el comportamiento es totalmente distinto. Observando la figura puede apreciarse como la pendiente de las curvas son mucho menores y se necesitan tiempos mucho mayores para completar la reacción. Además, como el decaimiento es mucho más lento, se necesitan tiempos mucho más largos para poder evaluar dicho decaimiento correctamente, de este modo, los ajustes exponenciales para 150 °C y 80 °C presentan coeficientes de regresión muy bajos, y por tanto los ajustes no pueden considerarse adecuados. No obstante, si asumimos decaimiento exponencial, tendremos una estimación de la constante de reacción en orden de magnitud, y se obtiene que la velocidad de reacción es un orden de magnitud menor que para 300 °C y 200 °C, ver [Tabla 2.5](#).

Es necesario destacar que las velocidades de reacción se agrupan en dos rangos de temperatura (350-250 °C y 150-80 °C) con dos rangos de valores de k claramente diferenciados. Pero dichas velocidades son indistinguibles dentro del mismo grupo, teniendo en cuenta las incertidumbres. Por

el contrario, la cantidad de europio reaccionado (i.e. inmovilizado con la saponita) es claramente distinto para cada temperatura, de manera que la cantidad final de europio reaccionado aumenta con la temperatura siguiendo:

$$\text{Eu}_{\text{reaccionado}}(350\text{ }^{\circ}\text{C}) > \text{Eu}_{\text{reaccionado}}(200\text{ }^{\circ}\text{C}) > \text{Eu}_{\text{reaccionado}}(150\text{ }^{\circ}\text{C}) > \text{Eu}_{\text{reaccionado}}(80\text{ }^{\circ}\text{C})$$

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS ARCILLAS SAPONITA, FEBEX Y MX80. CUANTIFICACIÓN DE LA REACTIVIDAD

En la [Figura 2.3](#) se comparan los tratamientos hidrotermales llevados a cabo para saponita, FEBEX y MX80, a temperaturas 300 °C (350 °C para saponita), 150 °C y 80 °C. La [Figura 2.4](#) estudia por separado la reactividad del europio para cada temperatura (en relación al ^{152}Eu total recogido). En la [Tabla 2.5](#) se muestran las constantes de reacción del europio con saponita, FEBEX y MX80 para cada una de las temperaturas. Se asume que el decaimiento del ^{152}Eu sin reaccionar es exponencial, y dichas constantes de obtienen a partir de la ecuación 2.1.

En orden de magnitud pueden verse varias tendencias claras en la [Figura 2.3](#). La primera es que, independientemente de la arcilla utilizada, la cantidad de europio reaccionado a 300-350 °C es mucho mayor que a 150 °C y 80 °C. Además se obser-

Tabla 2.5. CONSTANTES DE REACCIÓN OBTENIDAS A PARTIR DEL DECAIMIENTO EXPONENCIAL EN LA CONCENTRACIÓN DE ^{152}Eu (Bq) NO REACCIONADO CON LA ARCILLA.

T (°C)	(k ± incertidumbre).10 ³ (días ⁻¹)		
	Saponita	FEBEX	MX80
350	0,014 ± 0,005		
300	—	0,014 ± 0,003	0,011 ± 0,006
200	0,0119 ± 0,0001		
150	0,0036 ± 0,0015	0,003 ± 0,001	0,0015 ± 0,0012
80	0,0024 ± 0,0020	0,0010 ± 0,0001	0,002 ± 0,002

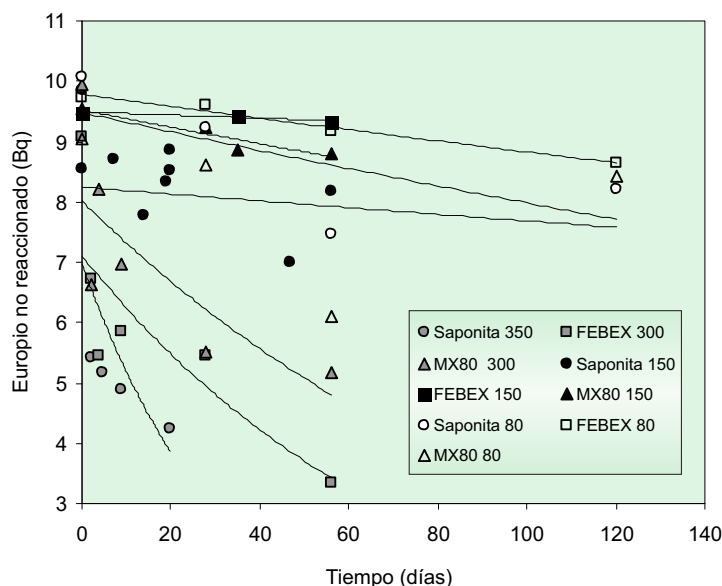


Figura 2.3 ^{152}Eu (Bq) recuperado en la fase líquida tras tratamiento hidrotérmal con saponita, FEBEX y MX80 frente al tiempo y para todas las temperaturas empleadas. Los datos pueden ajustarse a una función exponencial. La cantidad de ^{152}Eu añadida inicialmente fue 9 Bq.

va que, independientemente del tiempo de reacción, la temperatura 200 °C marca un cambio en la tendencia de la velocidad reacción, ya que a partir de la siguiente temperatura, 150 °C, las pendientes de las exponenciales son claramente diferentes. Este comportamiento se mantiene para las tres arcillas y puede verse cuantitativamente en la **Tabla 2.5**, que nos da los valores de k para todas las temperaturas y arcillas.

Si nos centramos en la reactividad de las arcillas para cada temperatura: A 300°-350 °C, se observa claramente en la **Figura 2.4** como la cantidad de europio reaccionado depende de la arcilla utilizada. De manera que llegamos a la siguiente relación en relación a la cantidad de europio que se inmoviliza para cada arcilla a 300 °C:

$$Eu_{\text{reaccionado}}(\text{saponita}) > Eu_{\text{reaccionado}}(\text{FEBEX}) > Eu_{\text{reaccionado}}(\text{MX80})$$

Sin embargo, en relación a la velocidad de reacción, los valores de k obtenidos para las tres arcillas son equivalentes, esto indica que dentro de las incertidumbres obtenidas, no se aprecian diferencias entre las tres arcillas en cuanto a la velocidad de reacción, y el tiempo necesario para inmovilizar todo el europio estable estaría alrededor de 8-9 meses.

En el caso de 80 °C y 150 °C los resultados son muy similares. A 150 °C, aunque existe una gran dispersión de los valores obtenidos para la saponita, observamos claramente la mayor reactividad del europio con la saponita. En este caso FEBEX y MX80 parecen diferir en la reactividad, siendo mayor para MX80, sin embargo los errores asociados a la medida y la dispersión de los resultados hacen que este resultado no sea claro.

A 80 °C los resultados para las tres arcillas son todavía más dispersos, y no puede deducirse ningún resultado que confirme la reactividad de las arcillas.

En relación a los valores cuantitativos de velocidad de reacción, k, mostrados en la **Tabla 2.5**. Se ad-

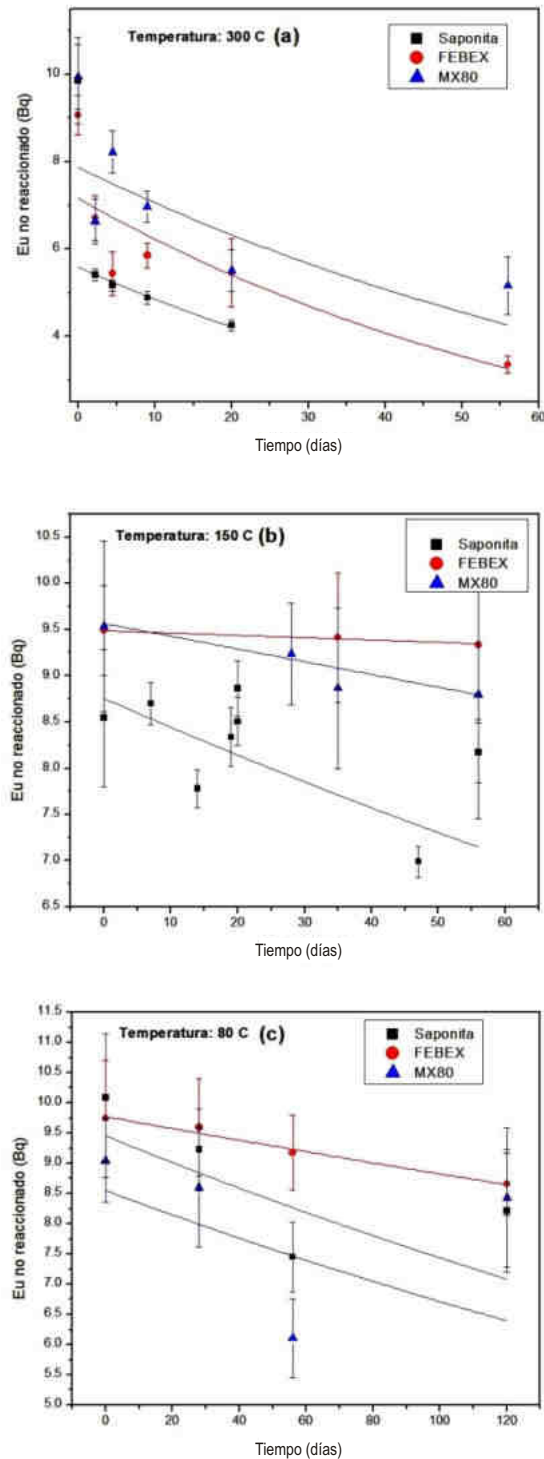


Figura 2.4 ^{152}Eu (Bq) recuperado en la fase líquida tras tratamiento hidrotermal (^{152}Eu no reaccionado con la arcilla) con Saponita, FEBEX y MX80 frente al tiempo las figuras corresponden a (a) 350 °C ó 300 °C, (b) 150 °C (c) 80 °C. Los datos pueden ajustarse a una función exponencial. La cantidad de ^{152}Eu añadida inicialmente fue 9 Bq.

vierte que para las tres arcillas el valor de la velocidad de reacción a 80 °C y 150 °C es un orden de magnitud menor que a 300 °C. De manera que en este caso es la temperatura en torno a 300-350 °C la que marca un cambio brusco en la velocidad de la reacción (ya que no se dispone de resultados a 200 °C). Además, dentro de las incertidumbres asociadas, el valor de k para 80 °C y 150 °C, y para cualquiera de las arcillas saponita, FEBEX y MX80, es prácticamente el mismo independientemente del tipo de arcilla y de la temperatura.

En la **Figura 2.5** se muestra la cantidad de europio retenido en la fase sólida en relación al CEC de las tres arcillas a 300 °C, 150 °C y 80 °C. Se marca en la figura, con una línea horizontal punteada, dónde el 100% de la cantidad de europio retenido corresponde a la capacidad de almacenamiento catiónico de la arcilla (CEC). La dependencia con el tiempo se ha ajustado a una recta, sin embargo la dispersión de los resultados sólo permite estudiar tendencias generales. En general, cuando aumenta el tiempo de reacción aumenta la cantidad de europio retenido en la fase sólida, aunque en muchos casos, no es fácil ver un aumento claro de los mili equivalentes retenidos y la tendencia es un comportamiento constante.

El caso de la saponita se trató en un apartado anterior (**Figura 2.1**): para las temperaturas superiores a 80 °C la cantidad de europio retenido en la fase sólida es mayor que la CEC asociada al intercambio por adsorción/absorción. Sin embargo, al comienzo de la reacción, $t=0$, y para todas las temperaturas los mili equivalentes de europio retenidos por la saponita están dentro del rango del CEC de la saponita, i.e. el europio retenido en la saponita al inicio del tratamiento es debido al intercambio catiónico.

Para la bentonita FEBEX, a 300 °C las cantidades de europio retenidas en la fase sólida son más elevadas que las retenidas por intercambio catiónico, sin embargo, se retiene mucho menos que en el caso de la saponita, en relación al la CEC. Además, el crecimiento lineal con el tiempo no puede verse claramente debido a la dispersión de los resultados. Es importante destacar que a 150 °C el valor de los mili equivalentes retenidos se encuentra alrededor del valor del intercambio catiónico, o levemente por debajo, y es prácticamente constante.

Podría considerarse que para 80 °C existe un aumento de la capacidad de intercambio con el tiempo, pero el aumento se encontraría en todo caso dentro de las incertidumbres asociadas a la medida. A 80 °C los mili equivalentes retenidos están por debajo, o del orden, de la capacidad de intercambio catiónico.

En el caso de la bentonita MX80 la tendencia es muy similar al caso de la FEBEX: a 300 °C la retención de europio se mantiene constante y muy cercana al 100% en relación al CEC, pero siempre por encima, indicando como en los casos anteriores, que existe otro mecanismo de retención independiente a la retención catiónica. A 150 °C los valores son muy similares a la FEBEX, prácticamente constantes en el tiempo, alrededor de la línea de 100%, y prácticamente indistinguibles de los valores obtenidos con FEBEX. A 80 °C la capacidad de intercambio, permanece por debajo de 100% y prácticamente constante.

Cuando comparamos esta capacidad de retención de europio para las distintas arcillas, a 300 °C la mayor capacidad de retención la presenta la saponita, siendo difícil distinguir entre los resultados de la FEBEX y la MX80. A 200 °C la saponita sigue teniendo una capacidad de retención bastante alta (**Figura 2.2**). A 150 °C la saponita sigue manteniendo una capacidad de retención elevada, pero esto no ocurre para FEBEX y MX80, donde la retención disminuye hasta valores por debajo del 100% de su CEC. A 150 °C y 80 °C FEBEX y MX80 presentan una capacidad de intercambio muy similar y con la misma tendencia constante con el tiempo.

Añadimos a continuación un nuevo parámetro involucrado en la reacción, el pH de la disolución final, representando sus valores a lo largo del tiempo y para las arcillas FEBEX y MX80 (**Figuras 2.6A** y **2.6B** respectivamente).

Comparando las **Figuras 2.5** y **2.6** se observa una relación inversamente proporcional pH – cantidad de europio estable retenido, de manera que cuanto menor es el pH final de la solución, mayor es la cantidad de europio estable retenido en la fase sólida. Esto podría ser una posible explicación del comportamiento anómalo de las bentonitas a 300 °C respecto al tiempo ya que tiene lugar a esta temperatura

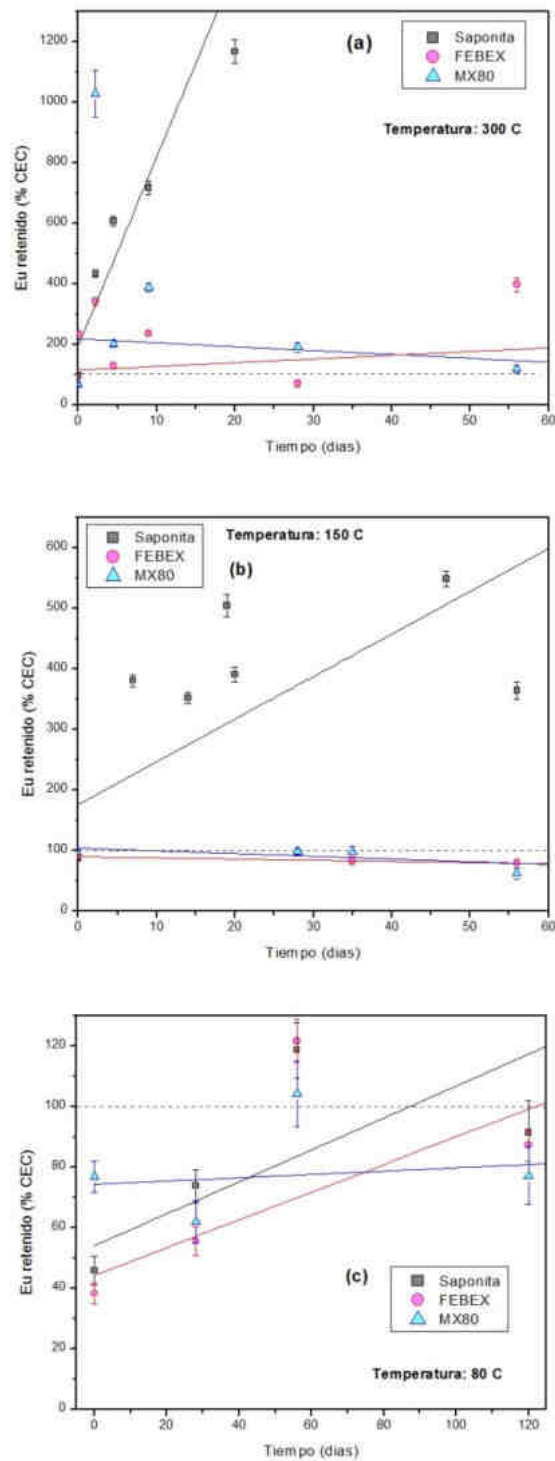


Figura 2.5. Cantidad de europio estable retenido en la fase sólida (%CEC) (calculada a través del ^{152}Eu reaccionado) en Saponita, FEBEX y MX80 frente al tiempo, las figuras corresponden a (a) 350 °C-300 °C, (b) 150 °C (c) 80 °C. Los datos se ajustan a una recta. La línea rayada marca el CEC (%) asociado al intercambio catiónico.

una caída brusca del pH de la disolución. Al disminuir el pH se observa una disminución del coeficiente de reparto de los REE entre la bentonita y la disolución debido a que a medida que disminuye el pH disminuye el número de sitios específicos de adsorción en las bentonitas y los REE sólo se adsorben en los sitios inespecíficos. Al mismo tiempo se observa que paralelamente a la disminución del pH se produce un aumento en la cantidad de Eu no recuperado ni en la fracción sólida ni en el sobrenadante, que hace lanzar la hipótesis de una cierta activación de las paredes del reactor metálico como potencial responsable de dicha pérdida de actividad en la disolución final.

2.3.2. CAMBIOS ESTRUCTURALES DE LAS ARCILLAS SAPONITA, FEBEX Y MX80 TRAS LOS TRATAMIENTOS HIDROTERMALES

En este apartado analizamos mediante DRX y SEM/EDX los cambios estructurales que se producen en las arcillas tras los tratamientos hidrotermales y evaluamos la formación de fases sólidas nuevas conteniendo europio.

El diagrama de DRX de la saponita original (Figura 2.7a) muestra el conjunto de reflexiones basales y generales o *hk*, cuya reflexión 001 se corresponde con un espaciado basal de 12,30 Å que corresponde a sodio hidratado en el espacio interlamina (30-33). Después de la reacción hidrotermal a 150 °C durante 47 días (Figura 2.7b) el espacio basal de la saponita aumenta a 14,30 Å, compatible con saponita saturada con cationes multivalentes (32). También la posición de la reflexión 060, que se encontraba en el rango de las esmectitas trioctáedricas (31), se desplaza a $d_{060}=1,526$ Å. Adicionalmente, se observa la aparición de reflexiones nuevas en el rango de 25°-30° 2 θ y que se deben a la generación incipiente de la fase F-Eu₂Si₂O₇ (PDF 87-2475, marcada con F) y Eu(OH)₃ (PDF 83-2305, marcada con h). El diagrama de DRX es ruidoso y muestra un background prominente que indica la destrucción parcial de la saponita. Los DRX de las muestras tras el tratamiento hidrotermal a 350 °C (Figura 2.7c, d) están dominados por

reflexiones de F-Eu₂Si₂O₇ (PDF 87-2475, marcada con F), Eu(OH)₃ (PDF 83-2305, marcada con h), EuONO₃ (PDF 31-518, marcado con n) y Eu₂O₃ (PDF 34-392, marcado con o). Todas estas fases coexisten con saponita remanente o con nuevos minerales de la arcilla caracterizados por un espaciado basal de 14,60 Å y ausencia de reflexiones hk. El tiempo de reacción a esta temperatura solo produjo una mejor cristalización de las fases descritas.

Las micrografías de SEM y el análisis de la saponita tratada hidrotermal a 150 °C durante 47 días (Figura 2.8) muestran que la mayoría de las partículas presentan una morfología laminar con pequeñas partículas brillantes en su superficie. Los espectros de EDX de la saponita (Figura 2.8c) se caracterizan por la ausencia de Na⁺, bajo contenido en Mg²⁺, y una relativamente alta cantidad de Eu³⁺ cuando se compara con el espectro de la saponita inicial (Figura 2.8b). Cuando el tratamiento se hace a 350 °C, la mayoría de las partículas muestran morfología laminar (Figura 2.9a, b). Los espectros EDX (Figura 2.9d) se caracterizan por mostrar las líneas K _{α 1} de Si, Al y Mg y las líneas M _{α} , L _{α} y L _{β} de Eu. La disminución de la señal de Mg y ausencia de la de Na, en comparación con la saponita inicial (Figura 2.9c), se debe al lixiviado de Mg²⁺ de la estructura creando huecos en la capa octaédrica y el intercambio de Na⁺ por Eu³⁺ en el espacio interlamina. Esto está de acuerdo con los resultados de DRX que muestran una degradación parcial de la estructura de la saponita y una expansión de las láminas (Figura 2.7c, d). La saponita alterada parece formar agregados mostrando una morfología en forma de bloque a medida que aumenta el tiempo de reacción. Además de estas partículas laminares se observan partículas compactas y brillantes con una composición química (Figura 2.9d) compatible con las fases cristalinas conteniendo europio y observadas por DRX. Estas partículas brillantes son más abundantes cuanto más largo es el tiempo de reacción.

En resumen, se observa que en los inicios de la reacción se produce un intercambio del Na⁺ por Eu³⁺, que progresivamente va destruyendo la matriz de saponita que reacciona con el europio en disolución formando fases nuevas conteniendo europio, F-Eu₂Si₂O₇, acompañado de otras fases sólidas de europio.

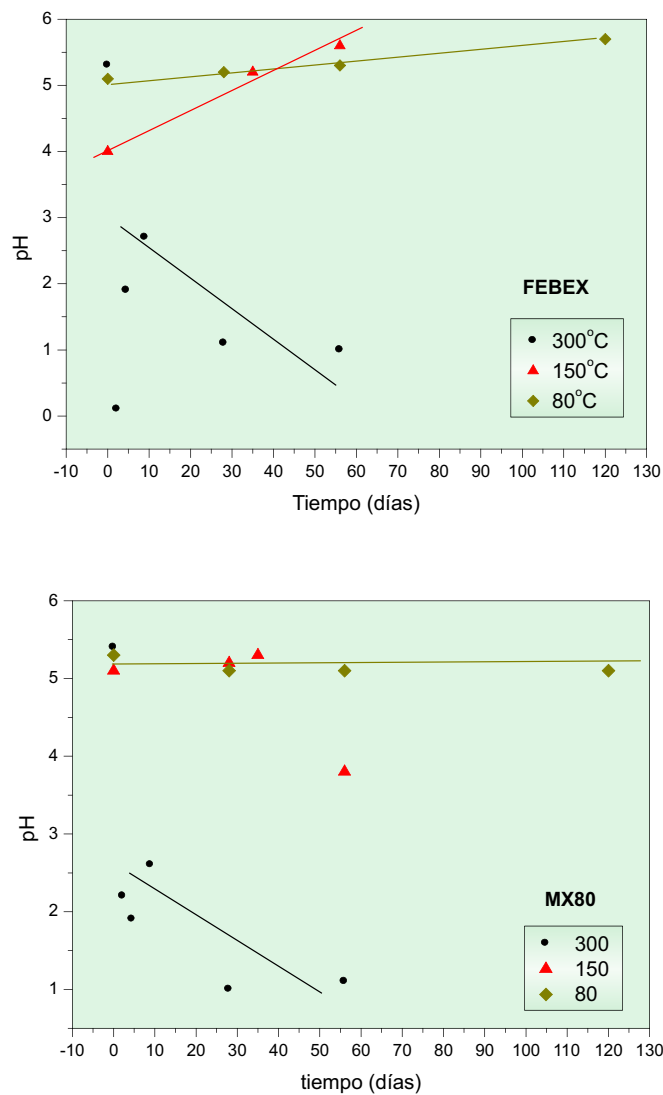


Figura 2.6. pH medido en las disoluciones finales frente al tiempo de los tratamientos hidrotermales para las arcillas FEBEX y MX80, a 300 °C, 150 °C y 80 °C.

En las bentonitas FEBEX y MX80 tratadas hidrotermalmente a 300 °C, en presencia de disolución de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, se observa que ya a 0 h de tratamiento se produce un intercambio entre el Na^+ interlamina y Eu^{3+} de la disolución provocando una expansión de las láminas hasta ca. 15,10 Å (Figuras 2.10b y 2.11b). En la Figura 2.5 se observó que en todos los tratamientos hidrotermales a 300 °C de las bentonitas sólo se superaba ligeramente

la CEC de la muestra inicial, en oposición a la saponita. Esto explica que en el caso de las bentonitas, en los tiempos explorados, no se observa la aparición de $\text{Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Las únicas fases cristalinas conteniendo Eu han sido $\text{Eu}(\text{OH})_3$ y EuSiO_3 en la bentonita FEBEX (Figura 2.10) y EuSiO_3 (Figura 2.11). La ausencia de fases $\text{Eu}(\text{OH})_3$ en la MX80 se puede explicar porque en ningún caso el pH del sobrenadante superó a 3.

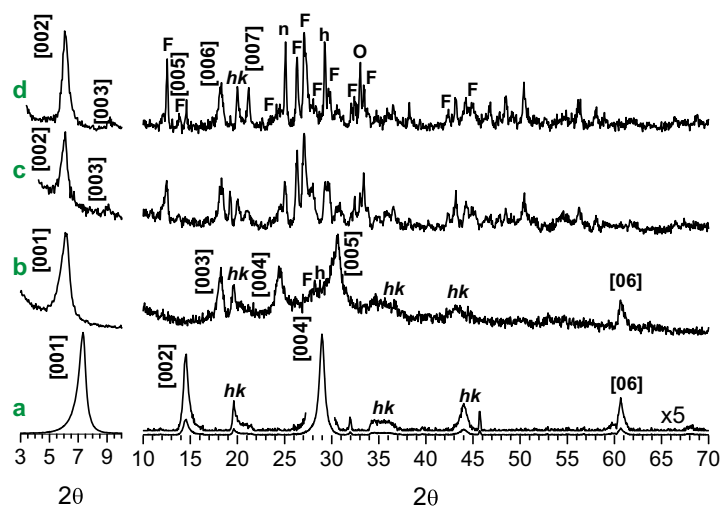


Figura 2.7. DRX de saponita antes (a) y después de la reacción hidrotermal a 150 °C durante 47 días (b), 350 °C durante 4,5 días (c), y, 350 °C durante 9 días (d). F=F-Eu₂Si₂O₇ (PDF 87-2475), n=EuONO₃ (PDF 31-518), h=Eu(OH)₃ (PDF 83-2305), y, o=Eu₂O₃ (PDF 34-392).

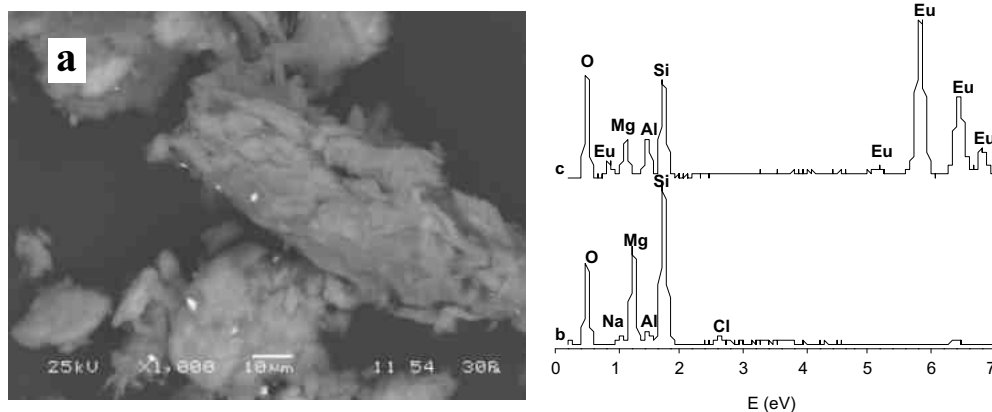


Figura 2.8. (a) Micrografía de una saponita tratada hidrotermalmente a 150°C durante 47 días con una disolución de $7,9 \cdot 10^{-2}$ M de Eu(NO₃)₃; (b) EDX de la saponita inicial; y; (c) EDX de la partícula mostrada en a.

Tratamientos hidrotermales de las arcillas a 80 °C durante 63 días no originan la cristalización de fases nuevas; los únicos efectos observados por DRX

(Figura 2.12) es una expansión de las láminas hasta ca. 15,20 Å, compatible con el reemplazo del catión interlamilar original por Eu³⁺.

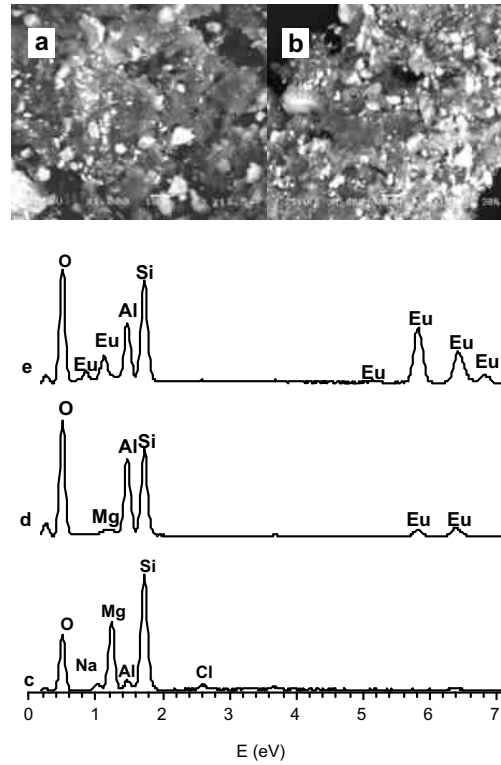


Figure 2.9. (a,b) Micrografía de una saponita tratada hidrotermalmente a 350°C durante 4,5 y 9 días con una disolución de $7,9 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$; (c) EDX de la saponita inicial; y; (e) EDX de la partícula brillante.

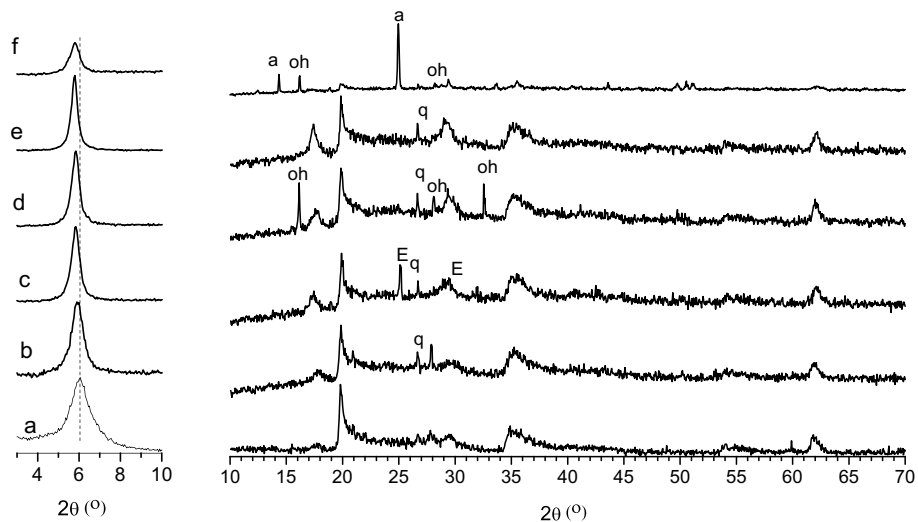


Figura 2.10. DRX de FEBEX antes (a) y después de la reacción hidrotermal a 300°C durante 0 h (b), 2,25 días (c), 4,5 días (d), 9 días (e), y, 11 días (f). oh= $\text{Eu}(\text{OH})_3$ (PDF 83-2305), E= EuSiO_3 (PDF 35-297), q=cuarzo (PDF 2-458), y, a= $\text{Na}_8(\text{AlSi}_4\text{O}_{14})(\text{OH})_2$ (PDF 40-0100).

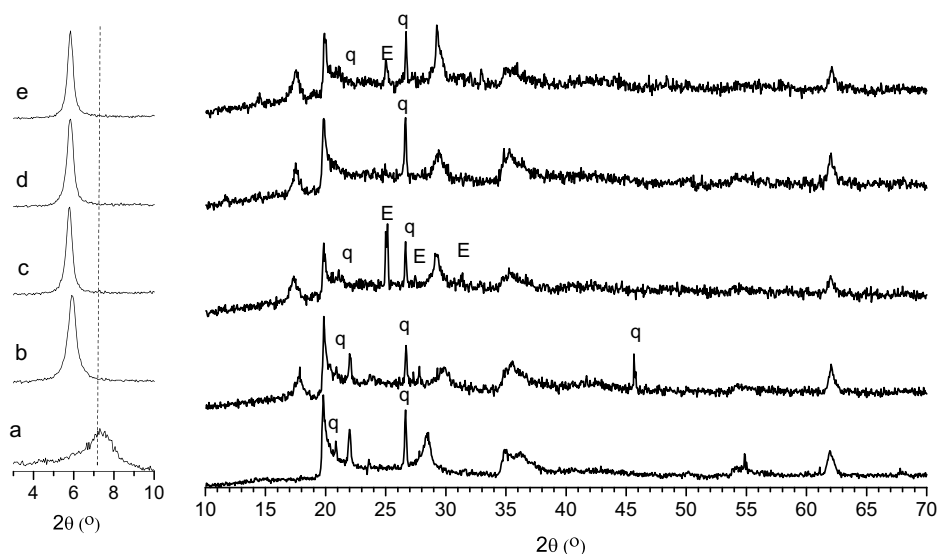


Figura 2.11. DRX de MX80 antes (a) y después de la reacción hidrotermal a 300 °C durante 0 h (b), 2,25 días (c), 4,5 días (d), y, 9 días (e). E=EuSiO₃ (PDF 35-297), y, q=cuarzo (PDF 2-458).

2.3.3. EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ¹⁵²EU Y ²⁴¹AM RECUPERADO EN FUNCIÓN DEL MATERIAL DEL REACTOR, CONCENTRACIÓN INICIAL Y NATURALEZA DE LA ARCILLA

En el apartado anterior se estudiaron las reacciones europio-arcillas tomando los porcentajes de europio reaccionado y no reaccionado en relación al denominado “¹⁵²Eu total”, calculando dicho “¹⁵²Eu total” como la suma de ¹⁵²Eu medido en la arcilla (europio reaccionado) más el ¹⁵²Eu medido en la disolución (europio no reaccionado). Sin embargo, a lo largo del proceso experimental se observan que este ¹⁵²Eu total en muchos casos es inferior a la cantidad de ¹⁵²Eu añadida inicialmente a la disolución. Este resultado se puede constatar en la [Figura 2.13](#), donde se representa el porcenta-

je de europio perdido frente al tiempo, para las temperaturas empleadas y las tres arcillas.

A 150 °C en ningún caso las pérdidas superan el 15%. A 80 °C el europio no recogido aumenta hasta 35%. A 300 °C se llegan a pérdidas de hasta el 60%. Además, para algunos de los tratamientos la pérdida de ¹⁵²Eu es negativa (se recupera más europio que el añadido). En este último caso podemos deducir, o bien que en presencia de la arcilla el acero no retiene europio, o bien que el acero está lixiviando el europio retenido en experimentos anteriores (los reactores utilizados no son de un solo uso).

El origen de estas pérdidas debemos buscarlo en el propio material del reactor, el acero. La hipótesis es que el acero funciona como un segundo material inmovilizador del europio de la disolución. Entre otros factores, se espera que la reacción con el acero dependa de los siguientes factores:

- Composición de la disolución (naturaleza de la arcilla).

- ❑ Tiempo y temperatura de la reacción.
- ❑ pH.
- ❑ Estado de corrosión del reactor.
- ❑ Concentración inicial y tipo de isótopo.
- ❑ No puede despreciarse la existencia de un posible efecto competidor acero-arcilla.

NATURALEZA DE LA ARCILLA Y TIEMPO DE REACCIÓN

Analizando la [Figura 2.13](#) en detalle, se observa relación entre el tiempo y la temperatura, así como de la composición de la reacción. En las secciones anteriores al estudiar la reactividad de la reacción europio-arcilla se encontró que existía dicha relación para la saponita. Se encuentra una mayor reactividad con las arcillas a altas temperaturas, i.e. la pérdida de europio al reaccionar con el ma-

terial del reactor es mucho mayor para 300 °C. Además se observa una clara relación entre el tiempo de duración del tratamiento y la cantidad de europio perdido.

Por otra parte, en el caso de la saponita, los reactores no habían sido reutilizado muchas veces (temperaturas 300 °C y 150 °C) por lo que no existen efectos claros de corrosión. En este caso se observa que las pérdidas en el acero son más altas que para FEBEX y MX80, donde se utilizaron reactores más usados. A 80 °C los reactores tenían todos más o menos la misma antigüedad, y se evidencia la misma reactividad del europio con el acero en presencia de saponita, que cuando está en presencia de las otras dos arcillas.

FEBEX y MX80 presentan un comportamiento similar en relación al europio no recuperado. Si bien a 150 °C y 80 °C, MX80 parece tener mayor reactividad con el acero. Es precisamente la arcilla MX80, la que presenta una capacidad de retención de Eu levemente menor que la arcilla FEBEX, por lo que este último resultado podría estar poniendo de manifiesto un posible efecto de competencia arcilla-acero.

TIPO DE TRATAMIENTO, pH Y ESTADO DE CORROSIÓN DEL REACTOR

En la [Figura 2.14](#) se muestra la reacción del europio con el acero. Para ello se realiza el mismo tratamiento hidrotermal (80 °C, 7 días) usando dos reactores análogos, uno fabricado en teflón, y el segundo fabricado en acero. No se añaden arcillas ni europio estable en el tratamiento y únicamente se añade una cantidad conocida de ^{152}Eu . Tras el tratamiento se mide el ^{152}Eu en la fase sólida y en la fase líquida, y se calcula el ^{152}Eu total recogido. Como puede observarse, en ambos reactores el tratamiento hidrotermal provoca pérdidas, pero las pérdidas son mucho mayores en el caso del acero (pérdidas del 25% en el teflón y 55% en el acero). También se aprecia como el pH medido en la disolución final es ligeramente menor para el caso del acero (pH = 6,6) que para el teflón (pH = 6,9).

El estado de corrosión puede ser uno de los factores claves de la reactividad del acero. En este caso, en los últimos tratamientos hidrotermales llevados

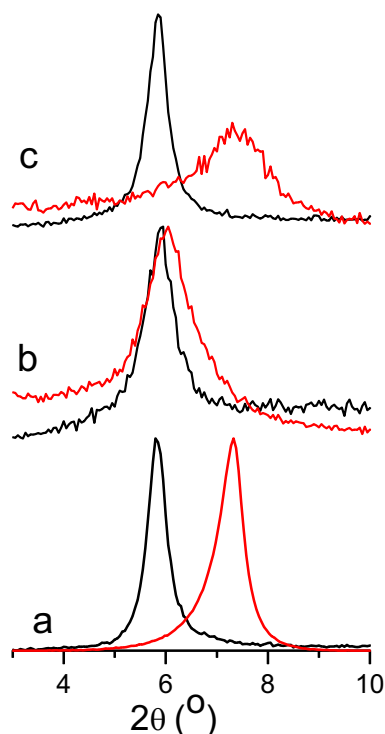


Figura 2.12. DRX de saponita (a), FEBEX (b), y, MX80 (c) antes (línea roja) y después (línea negra) de la reacción hidrotermal a 80 °C durante 63 días.

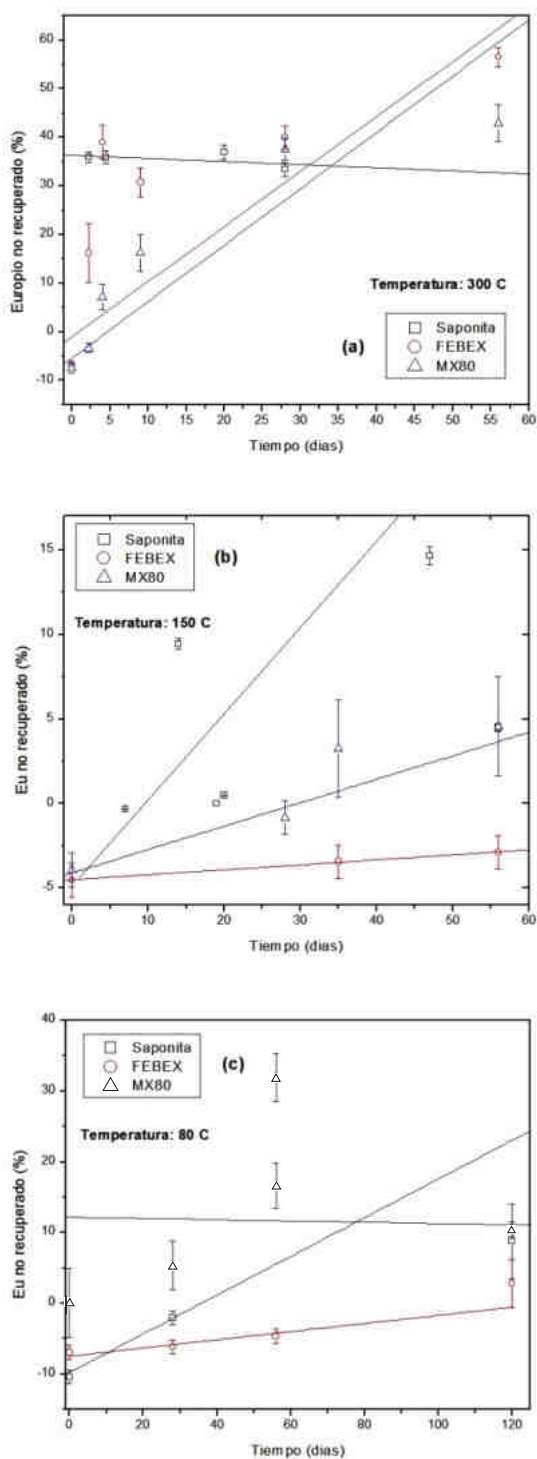


Figura 2.13 Cantidad (%) de ^{152}Eu (Bq) no recuperado tras tratamiento hidrotermal (se restan los bequerelios de ^{152}Eu añadidos a la disolución y los bequerelios recogidos en la disolución y el filtro conjuntamente) frente al tiempo en Saponita, FEBEX, MX80.

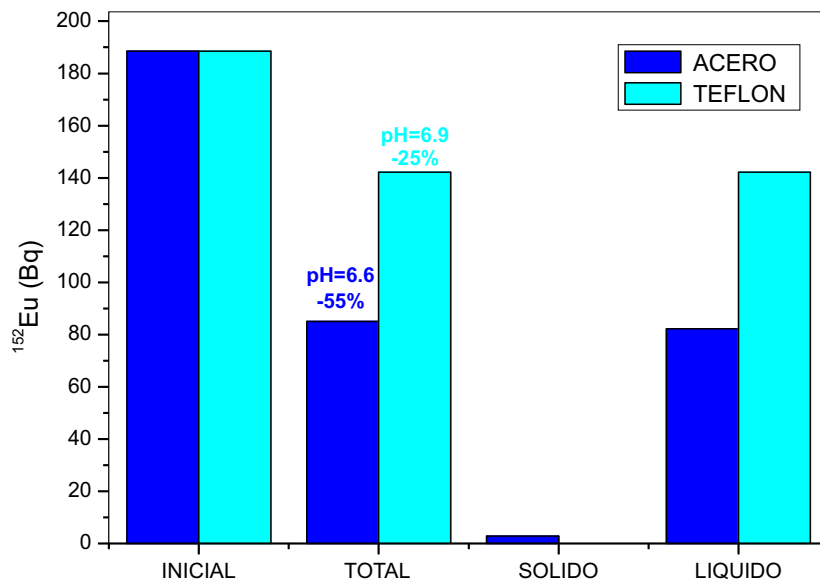


Figura 2.14 ^{152}Eu recogido en las distintas fases del tratamiento un hidrotermal de 7 días a $80\text{ }^\circ\text{C}$ usando dos reactores diferentes: teflón y acero. No se añaden arcillas ni europio estable. Se representa la cantidad inicial de ^{152}Eu añadido inicialmente, el europio medido en el sólido y en el líquido tras el tratamiento, y la suma de los dos (total). Se señala el pH de la disolución final tras el tratamiento. El porcentaje corresponde al ^{152}Eu no recuperado (inicial menos total), i.e. reaccionado con el reactor.

a cabo se observan claros signos de corrosión del reactor. Dado que los reactores no son de un solo uso, cuando se han realizado aproximadamente más de cinco experimentos en ellos, empiezan a verse signos claros de corrosión del mismo: no se observa un aumento del europio “perdido”, es decir reaccionado con el acero, sino un valor del ^{152}Eu total, i.e. en el sólido y el líquido, por encima del valor añadido inicialmente. Este es el caso de los numerosos resultados que proporcionan un porcentaje por debajo de cero. Esto quiere decir que parte del europio reaccionado en los tratamientos anteriores con el acero, vuelve a ponerse en disolución, junto con el acero, debido a la corrosión, cuanto más antiguo es el reactor, y sumado a los efectos de pH, mayor probabilidad de que esto ocurra. Es importante destacar que cuando se detectaron los procesos de reacción del europio con el acero, en los detectores reusados; para partir siempre de las mismas condiciones de iniciales de corrosión, se realizó un pretratamiento previo

con HNO_3 diluido al 0,5%, durante 12 horas, y un tratamiento hidrotermal previo, únicamente con agua, a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Los efectos relacionados con dicha corrosión podrán verse más detalladamente en el capítulo siguiente, donde se estudiará específicamente la reactividad del acero. Esto no invalida los resultados obtenidos, ya que para estos resultados se normaliza al europio recuperado entre el sobrenadante y el sólido.

CONCENTRACIÓN INICIAL Y TIPO DE ISÓTOPO (^{152}Eu Y ^{241}Am)

Como último factor se estudia la dependencia de la concentración inicial del isótopo, así como del tipo de isótopo en la retención de estos cationes por el contenedor de acero. Para estudiar la concentración inicial se ha empleado disoluciones de ^{152}Eu a distintas concentraciones, con y sin europio esta-

ble, y se trata a 300 °C, 4,5 días y a 80 °C, 7 días. Los resultados se muestran en la **Tabla 2.6**.

A 80 °C se observa que existe una relación entre milimoles de isótopo añadido y cantidad no recuperada: cuando se tratan concentraciones iniciales muy grandes, del orden de los milimoles, el europio reaccionado con el reactor es del 20%, mientras que cuando tenemos ultra-trazas de europio inicial, el porcentaje de europio retenido por el reactor aumenta hasta casi el 80%. Esto hace pensar en la existencia de sitios específicos en la superficie del reactor metálico que se saturan a concentraciones bajas (34).

A 300 °C la cantidad de europio no recuperado es mucho menor, únicamente se pierde un 2%, esto

puede deberse a que el tratamiento tiene una duración de únicamente 4,5 días, pero no se disponen de datos suficientes para poder confirmar esta afirmación.

Del conjunto de datos analizados puede inferirse que la retención de Eu por el contenedor de acero depende de la temperatura pero también del pH de la disolución de modo que existe una relación inversamente proporcional entre el pH y la cantidad de europio retenido por el contenedor metálico. Este comportamiento se puede explicar porque a medida que aumenta el pH se favorece la formación de fases sólidas de Fe(OH)₃ con gran cantidad de sitios específicos que favorecen la adsorción de Eu en su superficie con la consecuente formación del complejo [FeO_x(OH)_{3-x}Eu]^{(3-x)+} (35).

Tabla 2.6
¹⁵²Eu NO RECUPERADO EN TRATAMIENTOS A 300° Y 80°. NO SE AÑADEN ARCILLAS. SE USAN VARIAS CONCENTRACIONES DE EUROPIO: AÑADIENDO Y SIN AÑADIR EUROPIO ESTABLE, Y AÑADIENDO VARIAS CONCENTRACIONES DE EUROPIO RADIATIVO. SE PRESENTA EL pH DE LA DISOLUCIÓN FINAL TRAS EL TRATAMIENTO.

mmoles iniciales ¹⁵² Eu	¹⁵² Eu no recuperado					
	80°C, 7 días			300°C, 4,5 días		
	%	mmol	pH	%	mmol	pH
1,39x10 ⁻¹¹	77,62	1,08x10 ⁻¹¹	7,2	—	—	—
1,91x10 ⁻¹⁰	54,85	1,05x10 ⁻¹⁰	6,8	1,82	3,48x10 ⁻¹²	1,5
3,28	17,95	5,9x10 ⁻¹	6,6	1,99	6,53x10 ⁻²	5,5

Tabla 2.7
 % ¹⁵²Eu y ²⁴¹Am NO RECUPERADO EN TRATAMIENTOS A 300 °C Y 80 °C. NO SE AÑADEN ARCILLAS. SE PARTE DE LOS MISMOS MILIMOLES INICIALES PARA AMBOS ISÓTOPOS. SE PRESENTA EL pH DE LA DISOLUCIÓN FINAL TRAS EL TRATAMIENTO.

1,91x10 ⁻¹⁰ mmoles iniciales	Isótopo no recuperado			
	80 °C, 7 días		300 °C, 4,5 días	
	%	pH	%	pH
¹⁵² Eu	54,85	6,8	1,82	1,50
²⁴¹ Am	97,37	6,4	91,23	6,4

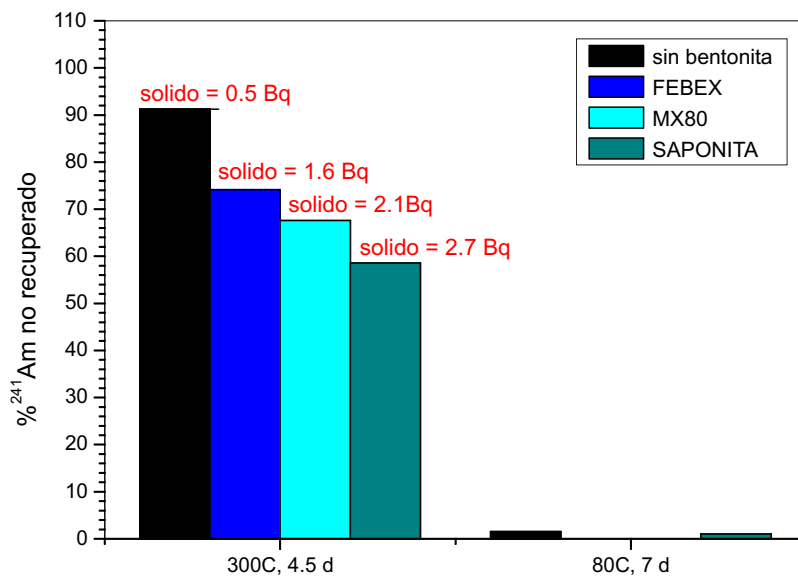


Figura 2.15 % ^{241}Am no recuperado en tratamientos a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ añadiendo saponita, FEBEX, MX80, y ninguna arcilla.

Comparamos la reacción con el reactor para dos isótopos diferentes, ^{241}Am y ^{152}Eu , mostrando los resultados en la [Tabla 2.7](#). En ambos casos partimos del mismo número de milimoles, por lo que las diferencias encontradas se deben a la naturaleza química del isótopo.

En ambos casos se observa que se recupera mucho menos ^{241}Am que ^{152}Eu , es decir, el americio reacciona mucho más con el acero.

Finalmente, analizaremos el factor de añadir arcillas al tratamiento hidrotermal. La cantidad de americio no recuperado se puede observar en la [Figura 2.15](#).

A $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, la mayor cantidad de americio se pierde cuando no existe arcilla, y la menor cantidad de americio perdido corresponde a la saponita. Esto nos sugiere la existencia de un efecto competitivo acero (del contenedor)-arcilla, mucho más pronunciado para el americio que para el europeo. A $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa que prácticamente no se pierde americio en el reactor, como veremos posteriormente, en este caso todo el americio ha reaccionado con las arci-

llas en gran proporción, poniéndose de manifiesto de nuevo el efecto competitivo arcilla-acero.

Quando aumenta el pH se aumentan los sitios específicos tanto en la superficie del contenedor metálico como en la superficie de las bentonitas que favorecen en ambos casos la adsorción específica del Eu, bien por la formación de $[\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-x}\text{Eu}]^{(3-x)+}$ (35) ó $\text{S-Eu}(\text{OH})_2^+$ (36). Diversos autores han determinado la constante de formación de ambos complejo, siendo para la acomplexación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ el valor del pK igual a 2,11 (para $x=1$) y 8,33 (para $x=2$) (35), mientras que se ha determinado que la acomplexación con los OH de los bordes de las bentonitas alcanza el pK un valor de 1,2 (36). Esto explicaría, por tanto, el efecto competitivo observado en la retención de Eu entre el contenedor metálico y las bentonitas.

Sin embargo los datos aquí presentados no permiten obtener toda la información necesaria de los factores que influyen en la retención del acero. En el [Capítulo 3](#) se hará un estudio detallado del papel del reactor de acero en la inmovilización de los RRAA.

2.3.4. INTERACCIÓN DE $^{152}\text{Eu}^{3+}$ Y $^{241}\text{Am}^{3+}$ CON ARCILLA EN AUSENCIA DE ISÓTOPOS ESTABLES

En apartados anteriores se han estudiado las características de la reacción europio-arcilla, para formar disilicatos de europio. La cantidad de europio añadida era del orden de los milimoles, y europio radiactivo (^{152}Eu) era utilizado como trazador del proceso. Si queremos estudiar la reactividad del ^{241}Am para las distintas arcillas, no existen isótopos estables de americio, o con semividas suficientemente largas como para poder considerarlos estables, por lo que no pueden añadirse cantidades de americio del orden de los mmoles y por lo tanto trabajaremos con cantidades del orden de los 10^{-10} mmoles y en algunos casos menores. Para poder comparar con un isótopo con un comportamiento bien conocido frente a las arcillas, realizaremos tratamientos hidrotermales en paralelo con ^{152}Eu .

Los resultados de los tratamientos hidrotermales se muestran en la **Figura 2.16**. A 300 °C se observa, según lo esperado, el sólido sin bentonita es el que retiene menor cantidad tanto de ^{241}Am como

de ^{152}Eu , en el caso del ^{152}Eu la cantidad retenida es despreciable. En estas muestras sin bentonita el pequeño porcentaje de ^{241}Am que se mide debe responder a pequeños trozos de acero (conteniendo ^{241}Am) del reactor por corrosión. Por esta misma razón, en los casos de bentonitas donde se detectan actividades por encima de la añadida inicialmente, esta actividad corresponde a restos de acero, por lo que el sólido en presenta un color rojizo.

Comparando las arcillas, en el caso de ^{241}Am , FEBEX y MX80 presentan mayor reactividad que la saponita, a 300° C, obteniéndose mayor reactividad para la FEBEX. Para el ^{152}Eu se observa como la FEBEX es más reactiva que la MX80 en este caso, no se dispone de los datos con saponita.

El tratamiento a 80 °C, para el ^{241}Am , la saponita no sigue la tendencia de menor reactividad con la temperatura y la reactividad de la saponita disminuye a mayor temperatura. El resultado opuesto, y que coincide con los resultados anteriores, se encuentra para la FEBEX y la MX80 para ^{241}Am y ^{152}Eu , y a 80 °C ha reaccionado menor cantidad de ^{241}Am y de ^{152}Eu que a 300 °C. En este caso, y en relación al efecto competitivo acero-arcilla, en esas

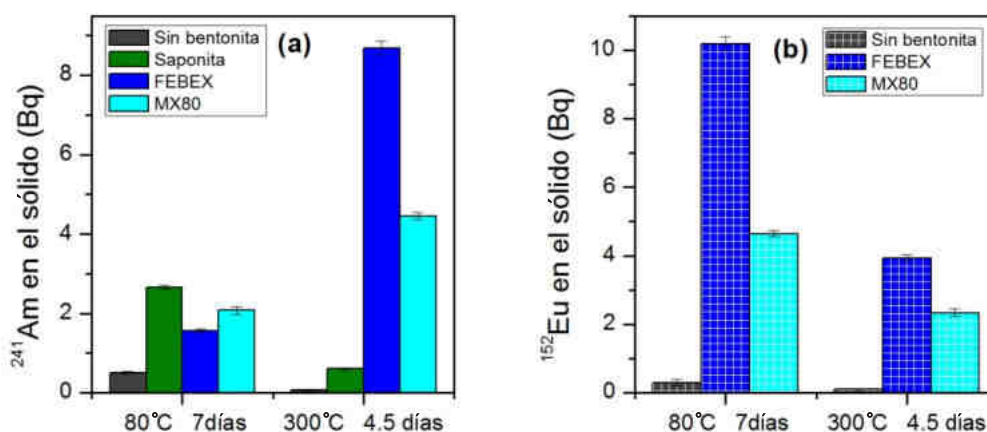


Figura 2.16 ^{241}Am (a) y ^{152}Eu (b) medidos en el sólido tras el tratamiento hidrotermal a 300 °C y 80 °C añadiendo saponita, FEBEX, MX80, y ninguna arcilla. Se parte de $2 \cdot 10^{-10}$ mmoles de ^{241}Am (6,5 Bq) y $1 \cdot 10^{-11}$ ^{152}Eu (8,5 Bq).

muestras se recuperó todo el americio de partida entre el filtro y el sobrenadante para la FEBEX, i.e. en este caso no reaccionó americio con el acero, o si ocurrió, esta adsorción fue reversible.

Los efectos de competencia de arcilla y acero no permiten en este caso obtener conclusiones definitivas sobre la reactividad del americio, en comparación con el europio, para distintas temperaturas y tiempo. Por otra parte, teniendo en cuenta las concentraciones de ^{241}Am añadidas ($2 \cdot 10^{-10}$ mmo-

les), el único mecanismo de reacción que actúa en este caso es la adsorción/absorción, por lo que con las pruebas realizadas, en las cuales no se añaden milimoles de americio no se pueden alcanzar los valores de concentración de americio a partir de los cuales se espera que tengan lugar los procesos químicos de inmovilización.

En la [Figura 2.17](#) se muestra el porcentaje de radionucleido medido en el sobrenadante, tras un tratamiento hidrotermal donde no se añade bento-

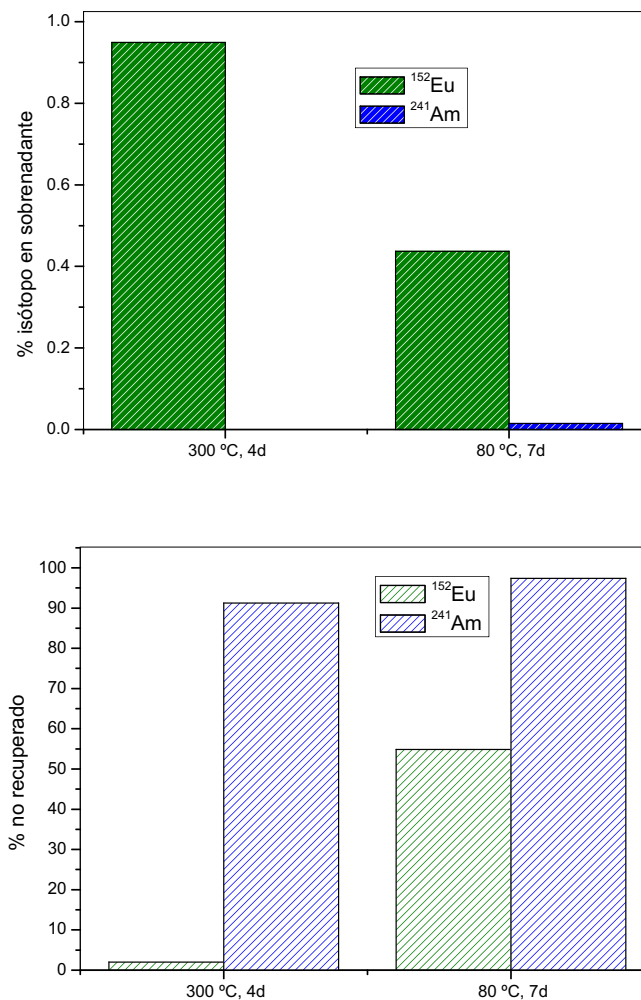


Figura 2.17. Porcentajes de ^{241}Am y de ^{152}Eu medido en el sobrenadante y no recuperado tras el tratamiento hidrotermal a 300 °C y 80 °C, respecto de la cantidad de isótopo inicialmente añadida. No se añaden arcillas en este caso. Se parte de $2 \cdot 10^{-10}$ mmoles de ^{241}Am y ^{152}Eu .

nita. Puede comprobarse como el ^{241}Am medido en el sobrenadante es muy pequeño, al contrario de lo que ocurre para el ^{152}Eu . En la **Figura 2.17** se muestra también el ^{241}Am y el ^{152}Eu no recuperado tras sumar las contribuciones del filtro y la disolución, y se observa como la mayor parte del americio ha reaccionado con el acero. Porcentajes similares se han encontrado en las pruebas realizadas añadiendo arcillas.

2.4. CONCLUSIONES

1. La cinética de reacción es de orden 1, cuya constante de velocidad depende sobre todo de la temperatura, siendo 300-200 °C el punto de inflexión. Se encuentra que las velocidades son similares a 300 °C y 200 °C, y a 150 °C y 80 °C, la diferencia entre los dos grupos está en un orden de magnitud. Además, no depende, dentro de la incertidumbre, de la naturaleza de la arcilla.
2. Independientemente de la velocidad de reacción, la cantidad de europio que reacciona con la arcilla depende fuertemente de la temperatura, de manera que: 300 °C > 200 °C > 150 °C > 80 °C.
3. En cuanto a la capacidad de europio reaccionado: La saponita es la arcilla que presenta mayor capacidad de retención, frente a la FEBEX y la MX80, que tienen un comportamiento muy similar. A 300 °C, supera el valor estimado para una retención de origen únicamente físico debida a intercambio catiónico para las tres arcillas y la capacidad retención se incrementa con el tiempo. A tiempo cero, únicamente se retiene europio por intercambio catiónico. Para la saponita, 80 °C es única temperatura en la que la capacidad de europio reaccionado es del orden de la capacidad de intercambio catiónico, y es siempre superior para el resto de las temperaturas. Sin embargo, FEBEX y MX80 a 150 °C y 80 °C presentan una capacidad de europio reaccionado del orden de la CEC, y que dentro de la incertidumbre, permanece constante con el tiempo.
4. Referente al análisis estructural, a $T \geq 150$ °C, se forman nuevas fases cristalinas conteniendo

do Eu como consecuencia de fenómenos de precipitación y de reacción química entre la disolución de Eu y la arcilla.

5. La mayor parte del Eu^{3+} no se recupera ni en la fase sólida ni en la disolución remanente. Este europio ha reaccionado con las paredes del reactor. Se encuentra que esta reacción depende de la temperatura, del tiempo de reacción, del tipo de arcilla y por supuesto de la antigüedad del reactor. Además se encuentra una relación directa con el pH de la disolución final.
6. En reacciones con pequeñas concentraciones de ^{241}Am y ^{152}Eu (10^{-10} mmoles), el único mecanismo de reacción que actúa en este caso es la adsorción en sitios inespecíficos. El americio parece presentar menor reactividad que el europio, sin embargo, su alta reactividad con el acero del contenedor, y la competitividad entre ambos efectos, no permite obtener conclusiones definitivas a este respecto.

2.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1). Chapman N.A., Smellie J.A.T. Natural analogues to the conditions around a final repository for high-level radioactive waste. *Chemistry Geology* **55**, 167-173, (1986).
- (2). Alba M.D., Chain P. Interaction between lutetium cations and 2:1 aluminosilicates under hydrothermal treatment. *Clays and Clay Min.* **53**, 39-46, (2005).
- (3). Alba M.D., Chain P. Persistence of lutetium disilicate. *Applied Geochemistry* **22**, 192-201, (2007).
- (4). Alba M.D., Chain P., Orta M.M. Chemical reactivity of argillaceous material in engineered barrier. Rare earth disilicate formation under subcritical conditions. *Applied Clay Science* **43**, 369-375, (2009).
- (5). Alba M.D., Chain P., Orta M.M. Rare-earth disilicate formation under Deep Geological Repository approach conditions. *Applied Clay Science* **46**, 63-68, (2009).

- (6). Trillo J.M., Alba M.D., Alvero R., Castro M.A., Muñoz-Páez A., Poyato J. *Inorganic Chemistry* **33**, 3861-3862, (1994).
- (7). Becerro A.I., Naranjo M., Alba M.D., Trillo J.M. Structure-directing effect of phyllosilicates on the synthesis of $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Phase transitions in $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ *Journal of Materials Chemistry* **13**, 1835-1842, (2003).
- (8). Allen C.C., Wood M.I. Bentonite in nuclear waste disposal: a review of research in support of the basalt waste isolation project. *Applied Clay Science* **3**, 11-30, (1988)
- (9). Astudillo J., 2001. El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. Editorial ENRESA.
- (10). Tertre E., Berger G., Castet S., Loubet M., Giffaut E. Experimental sorption of Ni^{2+} , Cs^+ and Ln^{3+} onto a montmorillonite up to 150°C . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 4937-4948, (2005).
- (11). Wenming D., Xiangke W., Xiaoyan B., Aixia W., Jindzhou D., Zuyi T. Comparative study on sorption/desorption of radioeuropium and cerium, bentonite and red Earth: effect of Hopf, ionic strength, fulvic acid and iron oxides in red Earth. *Applied Radiation and Isotopes*, **54**, 603-610, (2001).
- (12). Righetto L., Bidoglio G., Azimonti G., Bologno I.R. Competitive actinide interactions in colloidal humic acid-mineral oxide systems. *Environmental Science Technology*, **25**, 1913-1919 (1991).
- (13). Ahn J., Ikeda T., Ohe T., Kanno T., Sakamoto Y., Chiba T., Tsukamoto M., Nakayama S., Nagasaki S., Banno K., Fujita T. *Journal of Atomic Energy Society of Japan*, **37**, 59, (1995).
- (14). Rabung Th., Pierret M.C., Bauer A., Geckeis H., Bradbury M.H., Baeyens B. Sorption of $\text{Eu}(\text{III})/\text{Cm}(\text{III})$ on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 1: Batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 5393-5402, (2005).
- (15). Fan Q.H., Tan X.L., Li J.X., Wang X.K., Wuand W.S., Montavon G. Sorption of $\text{Eu}(\text{III})$ on Attapulgite Studied by Batch, XPS, and EXAFS Techniques. *Environmental Science Technology*, **43**, 5776-5782, (2009).
- (16). Rahman R.O.A., Zaki A.A., El-Kamash A.M. Modeling the long-term leaching behavior of ^{137}Cs , ^{60}Co and $^{152,154}\text{Eu}$ radionuclides from cement-clay matrices. *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 372-380, (2007).
- (17). Sánchez A., Echeverría Y., Sotomayor Torres C.M., González G., Benavente E. Intercalation of Europium (III) species onto bentonite. *Materials Research Bulletin*, **41**, 1185-1191, (2006).
- (18). Tertre E., Berger G., Simoni E., Castet S., Giffaut E., Loubert M., Catalette H. Europium retention onto clay minerals from 25 to 150°C : Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 4563-4578, (2006).
- (19). Liu C., Zachara J.M., Qafoku O., Smith S.C. Effect of Temperature on Cs^+ Sorption and Desorption in Subsurface Sediments at the Hanford Site, U.S.A. *Environmental Science Technology*, **37**, 2640-2645, (2003).
- (20). Spalding B.P. Fixation of Radionuclides in Soil and Minerals by Heating. *Environmental Science Technology*, **35**, 4327-4333, (2001).
- (21). Rigol A., Camps M., De Juan, A., Rauret G., Vidal M. Multivariate soft-modeling to predict radiocesium soil-to-plant transfer. *Environmental Science Technology*, **42**, 4029-4036, (2008).
- (22). Devivier K., Devol-Brown I., Savoye S. Study of iodide sorption to the argillite of Tournemire in alkaline media. *Applied Clay Science*, **26**, 171-179, (2004).
- (23). Vejsada J., Hradil T.D., Randac Z., Jelinek E., Stulik K. Adsorption of cesium on Czech smectite-rich clays—A comparative study. *Applied Clay Science*, **30**, 53-66, (2005).
- (24). Alba M.D., Becerro A.I., Castro M.A., Perdigón A.C. Hydrothermal reactivity of Lu satu-

- rated smectites: Part I. A long-range order study. *American Mineralogist*, **86**, 115-123, (2001).
- (25). Fernández A.M., Baeyens B., Bradbury M., Rivas P. Analysis of the porewater chemical composition of a Spanish compacted bentonite used in an engineered barrier. *Physics and Chemistry of the Earth*, **29**, 105-118, (2004).
- (26). Montes-H G., Fritz B., Clement A., Michau N. Modelling of geochemical reactions and experimental cation exchange in MX80 bentonite. *Journal of Environmental Management*, **77**, 35-46, (2005).
- (27). Perdigón, A.C. Estudio del sistema saponita/Lu(NO₃)₃/H₂O en condiciones hidrotérmicas. Ph.D. Thesis, University of Seville, Spain (2002).
- (28). Hurtado S., Villa M. An intercomparison of Monte Carlo codes used for in-situ gamma-ray spectrometry, *Radiation Measurements*, **45**, Issue 8, 923-927, (2010).
- (29). Alba M.D., Castro M.A., Chain P., Hurtado S., Orta M.M., Pazos M.C., Villa M. Interaction of Eu-Isotopes with saponite as a component of the engineered barrier. *Applied Clay Science* **52**, 253-257, (2011).
- (30). Alba M.D., Becerro A.I., Castro M.A., Perdigón A.C. Hydrothermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part I. A long-range order study. *American Mineralogist* **86**, 115-123, (2001).
- (31). Grim R.E, 1968. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill Book Company: New York.
- (32). Ravina I., Low P.F. Change of b-dimension with swelling of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* **25**, 201-204, (1977).
- (33). Warren B.E. X-ray diffraction by random layers. *Physical Review* **59**, 693-69, (1941).
- (34). Galunin E., Alba M.D., Avilés M.A., Santos M.J., Vidal M. Reversibility of La and Lu sorption onto smectites: implications for the design of engineered barriers in deep geological repositories. *Journal of Hazardous Materials* **172**, 1198-1205, (2009).
- (35). Quinn K.A., Byrne R.H., Schijf J. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of solution complexation with carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 4151-4165, (2006).
- (36). Kulkik D.A., Aja S.U., Sinttsyn V.A., Wood S.A. Acid-base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K⁺-saturated Marblehead illite: II. A multisite-surface complexation modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 195-213, (2000).

3. Evaluación de la retención de Eu^{3+} por el contenedor metálico

3. EVALUACIÓN DE LA RETENCIÓN DE Eu^{3+} POR EL CONTENEDOR METÁLICO

3.1. INTRODUCCIÓN

La oxidación del acero del contenedor metálico ocurre a condiciones relativamente secas, RH menor del 70 % y temperatura de 200-250 °C, en presencia de aire. El carácter protector de las capas de óxidos desarrolladas sobre el contenedor metálico en tales condiciones depende en gran medida de la cinética de crecimiento de estas capas. Para asegurar una buena protección del contenedor frente a futuros ataques corrosivos, la velocidad de crecimiento de la capa de óxidos, que viene determinada por la difusión de especies catiónicas y aniónicas a través de ella, debe seguir una cinética lenta, generalmente de tipo parabólico (1). Es decir, la velocidad de reacción decrece conforme aumenta el tiempo, esto es, el espesor de la capa de óxidos. La protección frente a la corrosión depende de la naturaleza del metal y de la acción corrosiva a que pueda verse sometido. Sin embargo, existe la posibilidad de que dicha corrosión sea altamente localizada (2), y, por tanto sea más profunda porque tiene lugar por transporte de masa a través de la interfase entre el metal y el óxido o entre las fronteras de grano.

Cuando el contenedor se encuentra en condiciones de alta RH, condiciones próximas a la de almacenamiento de los residuos radiactivos, cabe esperar una corrosión similar, aunque con matices diferenciadores, a la corrosión atmosférica (3). Por un lado, este tipo de corrosión tendría un comportamiento irregular ya que es difícil de predecir los ciclos de humedad y sequía hasta que una monocapa de líquido se estabiliza sobre la superficie del metal, y, por otro, cabe esperar temperatura de corrosión de 100 °C, mientras que la corrosión atmosférica ocurre a 40 °C. Por último, aunque el contenedor sólo está expuesto a condiciones de humedad durante el relleno, las partículas sólidas en contacto con la superficie del metal después del llenado del contenedor aumentan la complejidad de la interfases metal: aire y afectan al comportamiento de la corrosión creando grietas y otras irregularidades. En presencia de una fase acuosa, la corrosión del acero está controlada electrolíticamente y podría ser relativamente uniforme a $\text{pH} < 7$ o localizada bajo condiciones ligeramente alcalinas.

Aunque existen numerosos estudios acerca del efecto que puede provocar dicha corrosión en las propiedades de las arcillas de relleno (se detallan en el Capítulo 4), sin embargo, son escasos los estudios acerca de cómo el contenedor metálico participa activamente en la adsorción de los residuos radiactivos y son nulas, hasta nuestro conocimiento, las investigaciones encaminadas al estudio del papel de la propia matriz arcillosa en la cinética y mecanismo de corrosión del contenedor.

Con respecto a la participación activa del contenedor metálico en la adsorción de los residuos radiactivo, en general, y del Eu^{3+} , en particular, se observa que la presencia de óxidos de hierro libre inhibe la adsorción de Eu^{3+} en la superficie de los minerales de la arcilla (4). En particular, Fairhurst et col. (5) y Rabung et col. (6) observaron que la adsorción de Eu^{3+} en hematita se inhibe a $\text{pH} > 5,0$ en presencia de materia orgánica. Es más, Quinn et col. (7) observaron que la constante de adsorción de diversos REE en la superficie de hematita además es función de la naturaleza de dichos cationes.

Por último, las investigaciones encaminadas al estudio de la interacción de U^{6+} con fases ricas en Fe^{2+} , como magnetita, mostraron que el U^{6+} puede simplemente adsorberse pero también puede reducirse a U^{4+} y precipitar como UO_{2+x} (8-10).

Atendiendo a los antecedentes expuestos y a los resultados mostrados en el Capítulo 2, en este capítulo se tiene como objetivo el estudio del efecto competitivo entre las bentonitas y el contenedor metálico en la adsorción de ^{152}Eu . Entre los materiales específicos seleccionados en este estudio para la fabricación de los contenedores donde vayan a alojarse los residuos de alta reactividad se destaca el acero inoxidable austenítico 316 L.

3.2. EXPERIMENTAL

En esta sección se detallan las técnicas de caracterización, los materiales y el instrumental utilizados en el presente trabajo. En primer lugar se expone una breve introducción de las bases teóricas para cada técnica, entendiendo que esto se hace a título meramente informativo, sin pretender profundizar en ellas.

3.2.1. MATERIALES

El silicato utilizado en los tratamientos hidrotermales es la bentonita FEBEX suministrado por la empresa ENRESA. El material de partida utilizado como fuente de los elementos de tierras raras es el nitrato de europio disponible comercialmente en la casa SIGMA-ALDRICH. El metal estudiado es el acero inoxidable AISI 316L cuya composición química viene dada por fluorescencia, **Tabla 3.1**.

3.2.2. TRATAMIENTOS HIDROTERMALES

Los reactores usados en los tratamientos hidrotermales se fabricaron de acero inoxidable (AISI 316L) que presenta una elevada resistencia a la corrosión para la serie de ciclos de calentamientos necesarios para este estudio. En cada tratamiento hidrotermal se controló la temperatura (300 °C), la concentración de las disoluciones ($7,9 \cdot 10^{-2}$ M), el tiempo de tratamiento (4,5 días), la cantidad to-

tal de silicatos (300 mg) y la rampa de calentamiento (10 °C/min.). Con el objetivo de entender el papel competitivo del reactor en el proceso de la retención de los RRAA por la bentonita, se ha diseñado un minireactor del mismo material que el reactor en donde se introduce la bentonita, formando un conjunto (minireactor-bentonita). Este conjunto se compacta mediante una matriz de compactación, se prensa a 4 toneladas durante 5 minutos y por ultimo se introduce dentro del reactor hidrotermal y se trata a la temperatura de 300 °C durante 4,5 días, **Figura 3.1**.

3.2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROANÁLISIS (SEM/EDX)

Para el estudio de la capa de óxidos formada sobre la superficie del contenedor metálico, se ha utiliza-

Tabla 3.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA (% EN PESO) PARA EL ACERO INOXIDABLE AISI 316 L EMPLEADO EN EL PRESENTE TRABAJO.

Co	V	Si	S	P	Mn	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo	Cl
0,14	0,11	0,38	0,03	0,04	1,74	16,53	68,29	10,57	0,29	1,87	0,01

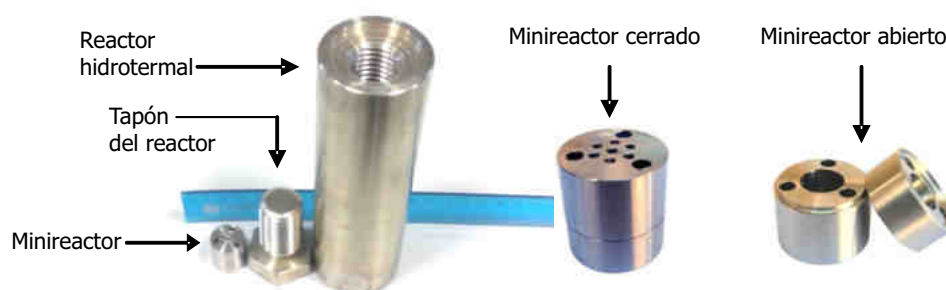


Figura 3.1. Fotografía del minireactor y el reactor hidrotermal empleados en el presente trabajo

do la microscopía electrónica de barrido que permite suministrar información sobre la morfología y la composición química de dicha capa a la escala de micras.

En la realización de las observaciones mediante microscopía electrónica de barrido se empleó un microscopio equipado con detectores de electrones secundarios, retrodispersados y de rayos-x. En este trabajo se ha empleado un equipo SEM-FEG HITACHI S- 4800.

En las condiciones generales de trabajo se empleó un voltaje de 20 keV, y se trabajó con los detectores de electrones secundarios y retrodispersados utilizando distintos aumentos.

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

La difracción de rayos-x es una técnica no destructiva de análisis que es capaz de proporcionar información sobre las fases cristalinas presentes en la muestra que se está analizando, aunque tal información puede hacerse de forma cuantitativa, en este trabajo, la técnica sólo se ha utilizado de forma cualitativa.

En todos los experimentos de difracción se ha utilizado un difractómetro X'Pert Pro PANALYTICAL utilizando la radiación $K\alpha$ del cobre (1,5418 Å) en un tubo de rayos-x operando a 45 kV y 40 mA, el barrido se ha realizado para valores de 2θ comprendidos entre 3° y 70° (silicatos) y entre 10° y 80° (minireactor). La toma de datos se hace cada $0,05^\circ$ con un tiempo de adquisición de 2 s para cada ángulo.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se detallan los resultados obtenidos durante la observación superficial mediante SEM/EDX y DRX de las muestras de Bentonita y acero 316 L con y sin tratamiento hidrotermal a 300°C durante 4,5 días. Por último, al sobrenadante antes y después del tratamiento se le midió el pH, la conductividad y el potencial redox utilizando un pHmetro PC 700 de EUTECH. El elec-

trodo redox de referencia usado en este trabajo es el electrodo plata/cloruro de plata: Ag/AgCl.

3.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

MINIREACTOR TRATADO HIDROTERMALMENTE, EN AUSENCIA DE BENTONITA Y EUROPIO, A 300°C , 4,5 DÍAS

El análisis visual del minireactor tras el tratamiento hidrotermal en ausencia de bentonita y europio no muestra ningún cambio, sin embargo, estos cambios se evidencian bajo la microscopía electrónica de barrido. En la [Figura 3.2](#) se hace evidente que toda la superficie aparece cubierta de una capa de granos finos homogénea.

Los resultados de microanálisis de la cascarilla formada en esta muestra a partir del espectro de rayos-x obtenido [Figura 3.3](#), indican la aparición del pico de oxígeno y el mantenimiento de la proporción Cr/Fe lo que indicaría que dicha capa es de óxido y evidencia su escaso crecimiento.

ANÁLISIS DE LA BENTONITA PREVIA AL TRATAMIENTO

Las imágenes del SEM de la bentonita sin tratar, [Figura 3.4a](#), muestran un aspecto laminar bien definido. El espectro EDX, asociado, [Figura 3.4b](#), muestra claramente las señales $K\alpha 1$ del Si, Mg, Al y Ca composición típica de la montmorillonita.

BENTONITA COMPACTADA EN EL MINIREACTOR Y TRATADA HIDROTERMALMENTE A 300°C DURANTE 4,5 DÍAS EN CONTACTO CON UNA DISOLUCIÓN $7,9 \cdot 10^{-2}\text{M}$ DE Eu^{3+}

Tras el tratamiento hidrotermal, un análisis visual del minireactor y de la bentonita muestra en pri-

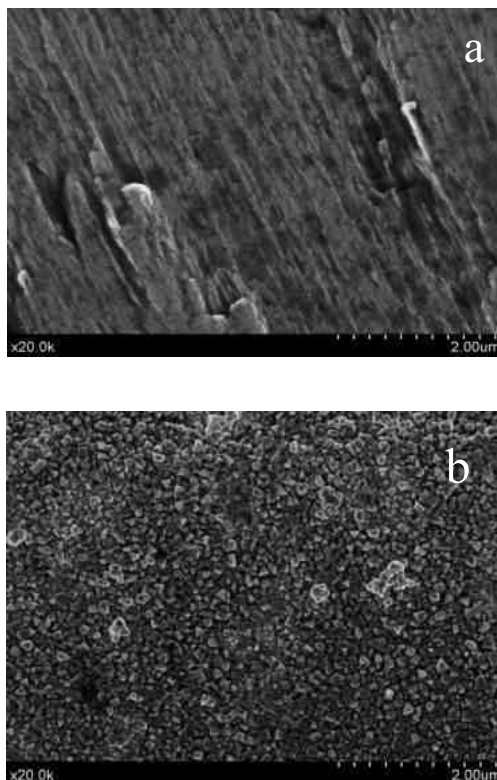


Figura 3.2. Micrografías de la muestra de acero 316 L. a) Sin tratamiento. b) Tratada hidrotermalmente, en ausencia de bentonita y de europio, a 300 °C durante 4,5 días.

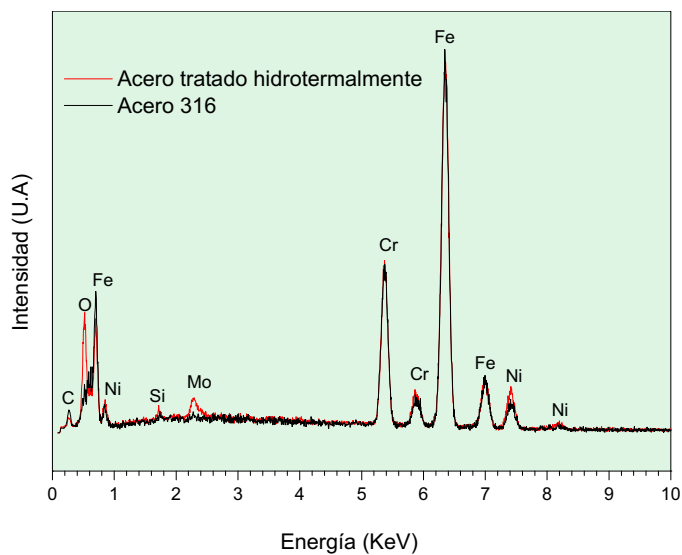


Figura 3.3. EDX correspondiente a muestra de acero 316L con y sin tratamiento hidrotermal, en ausencia de bentonita y de europio, a 300 °C durante 4,5 días.

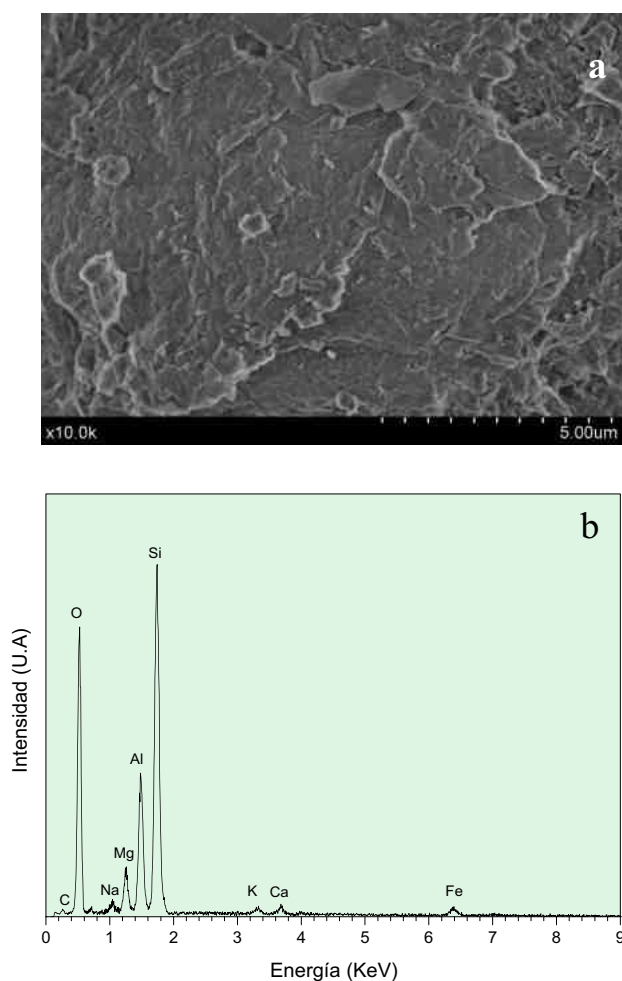


Figura 3.4. a) Micrografía representativa de la bentonita sin tratar .b) EDX correspondiente.

mer lugar un aspecto esponjoso en la bentonita y un estado de ataque superficial del mnireactor, ver Figura 3.5.

En la Figura 3.6, se presentan las imágenes de electrones secundarios y retrodispersados de la bentonita tratada hidrotermalmente a 300 °C durante 4,5 días en contacto con una disolución $7,9 \cdot 10^{-2}$ M de Eu^{3+} . Como puede apreciarse la mayor parte de la muestra es de aspecto laminar (Figura 3.6a) y muestran espectro EDX (Figura 3.7. puntos ② y ③) compatible con esmectita intercala-

da con Eu^{3+} . Se aprecia también mediante el análisis con electrones retrodispersados una aglomeración de pequeñas partículas minoritarias (Figura 3.6.b) cuyo espectro es similar al de la esmectita intercalada con Eu^{3+} .

Otras partículas muestran una morfología tipo tablón, brillantes bajo electrones retrodispersados y constituidas principalmente por silicatos de europio como pueden observarse en Figura 3.6d, punto ①. La presencia de los picos de Mg, Al en estos espectros se debe a contribuciones de electrones que

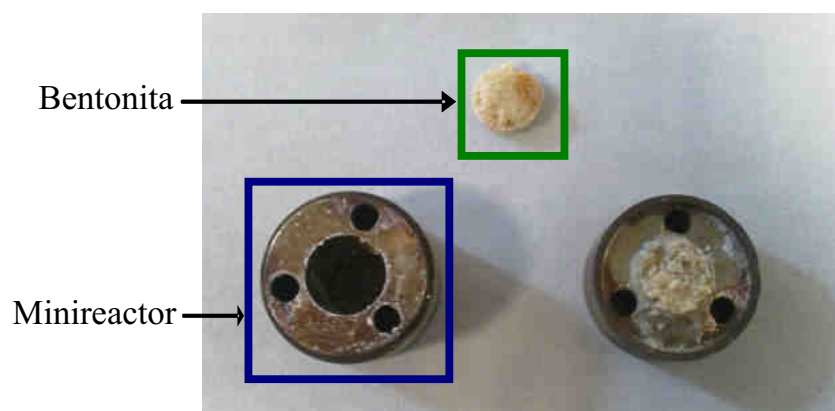


Figura 3.5. Fotografía del conjunto minireactor-bentonita después de haber sido tratado hidrotermalmente a 300 °C durante 4,5 días en contacto con una disolución $7,9 \cdot 10^{-2}$ M de Eu^{3+} .

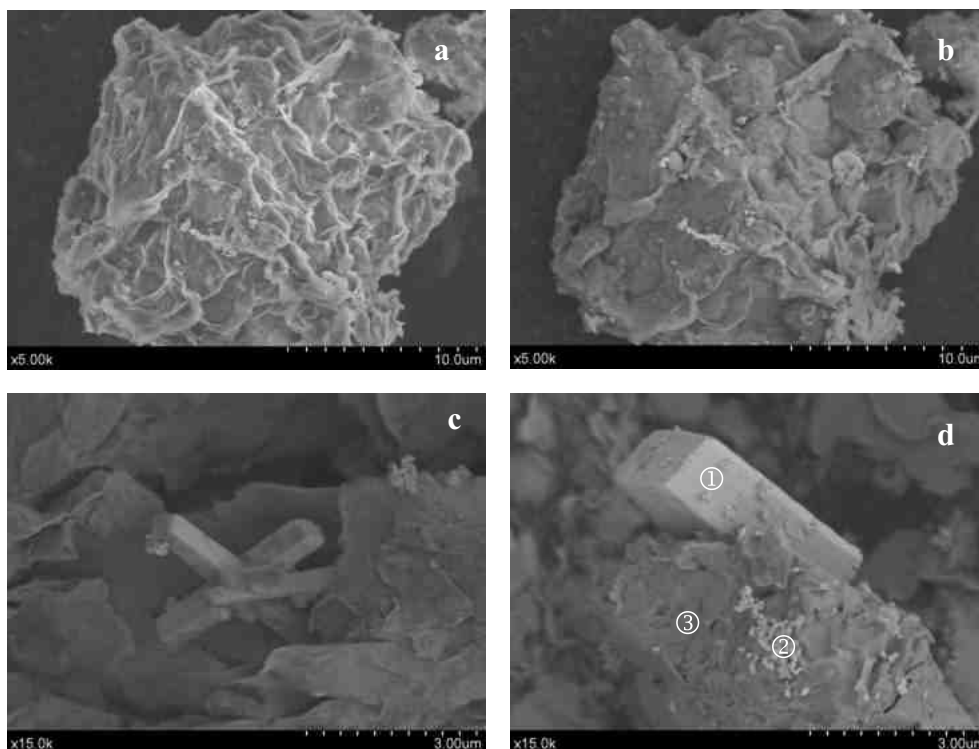


Figura 3.6. a) Imagen general de electrones secundarios de la bentonita tratada hidrotermalmente a 300 °C durante 4,5 días en contacto con una disolución $7,9 \cdot 10^{-2}$ M de Eu^{3+} . b) Retrodispersado de a). c) y d) distintas zonas de la muestra.

llegan desde las partículas de bentonita. No se ha detectado un espectro dispersivo libre de los picos Mg y Al.

Las imágenes del SEM del minireactor en contacto con la bentonita después del tratamiento térmico a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4,5 días en contacto con una disolución de $7,9 \cdot 10^{-2}\text{M}$ Eu^{3+} , **Figura 3.8**, ponen de manifiesto la generación de una capa de óxidos constituida por cristales de diversos tamaños, unos más finos sobre los que crecen otros de grano más grueso orientados en distintas direcciones (**Figura 3.8b**). Los cristales grandes, así como los pequeños, presentan, por espectroscopía EDX, una composición similar (**Figura 3.9**) pudiendo deberse las pequeñas diferencias detectadas al distinto tamaño de ambos. El haz de electrones atraviesa el cristal pequeño con lo cual se distinguen a través de este más europio y silicio (relación: Eu/Si muy elevada, puntos ② y ③) que se detectan en menor proporción en el cristal de mayor tamaño, punto ①. En general, los óxidos crecidos sobre el minireactor son ricos en silicatos de europio como se deduce

del análisis de los espectros EDX mostrados en la **Figura 3.9**.

Para evaluar la difusión del europio en el minireactor metálico e identificar la distribución de las distintas especies oxidadas que forman parte de la capa de óxidos, se han hecho análisis en sección transversal del minireactor. El estudio en sección transversal de los distintos elementos de la capa de óxidos a lo largo de la zona señalada por la línea amarilla en la micrografía SEM de la **Figura 3.10a**, revela mayor presencia de silicatos de europio en la interfase oxido-atmosfera, presentando un espesor en torno a $5\text{ }\mu\text{m}$, **Figura 3.10b**. A medida que nos aproximamos a la matriz del minireactor, las señales de silicatos de europio decrecen progresivamente. No hay indicios de difusión de europio en el acero. Esto concuerda como ya se describió anteriormente con los análisis de la observación superficial sobre el minireactor.

De la información proporcionada mediante SEM/EDX, podemos concluir que tanto el minireactor metálico como la bentonita participan activamente

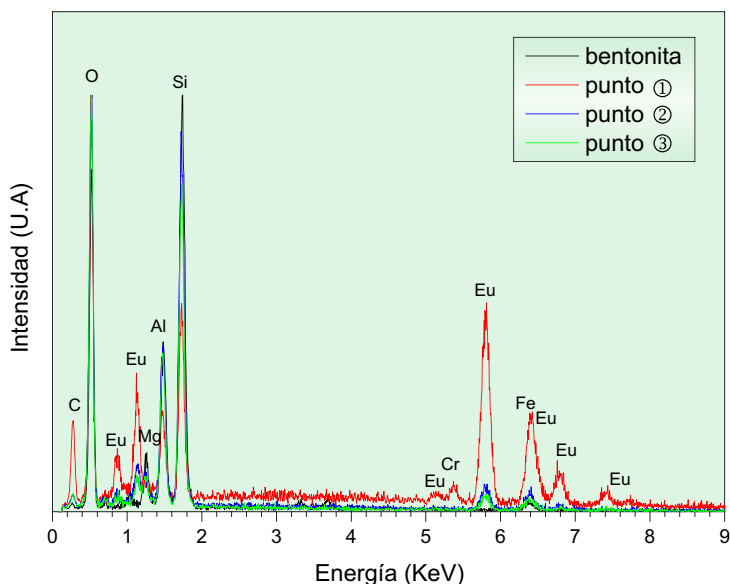


Figura 3.7. EDX correspondientes a la bentonita con y sin tratamiento hidrotermal a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4,5 días en contacto con una disolución $7,9 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ de Eu^{3+} .

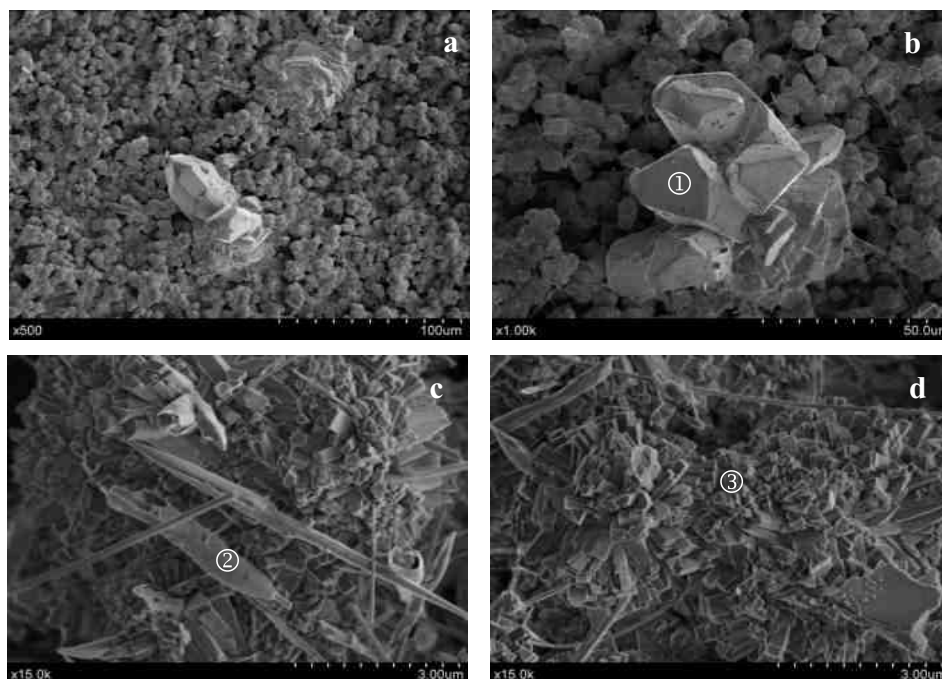


Figura 3.8. Imágenes de electrones secundarios del minireactor tratado hidrotermalmente en presencia de la bentonita a 300 °C durante 4,5 días en contacto con una disolución $7,9 \cdot 10^{-2}$ M de Eu^{3+} . a) Imagen general. b) detalle de un cristal grande. c) y d) detalles de la zona constituida por cristales pequeños.

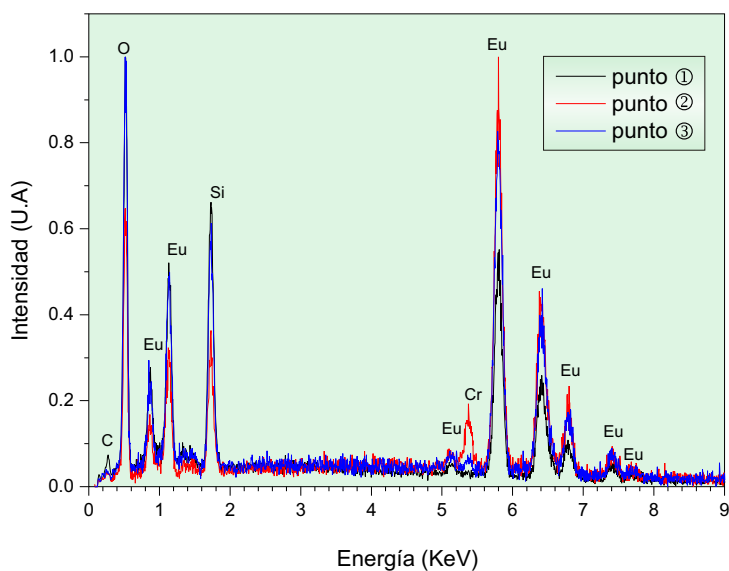


Figura 3.9. EDX correspondientes al del minireactor tratado hidrotermalmente en presencia de la bentonita a 300 °C durante 4,5 días en contacto con una disolución $7,9 \cdot 10^{-2}$ M de Eu^{3+} .

en el mecanismo de absorción/desorción del europio. Esto constata las observaciones del [Capítulo 2](#) de un efecto competitivo arcilla-contenedor metálico.

3.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

MINIREACTOR TRATADO HIDROTERMALMENTE, EN AUSENCIA DE BENTONITA Y EUROPIO, A 300 °C, 4,5 DÍAS

En la [Figura 3.11](#) se muestran los resultados de difracción de rayos-x del minireactor con y sin tratamiento hidrotermal a 300 °C durante 4,5 días. Como puede apreciarse en la figura, ambos diagramas son similares, los picos dominantes son los de la fase austenítica característica del material base lo que pone de manifiesto que la microestructura de la matriz del minireactor no sufrió ningún cambio como consecuencia del tratamiento hidrotermal.

BENTONITA COMPACTADA EN EL MINIREACTOR Y TRATADA HIDROTERMALMENTE A 300 °C DURANTE 4,5 DÍAS EN CONTACTO CON UNA DISOLUCIÓN $7,9 \cdot 10^{-2} \text{M}$ DE Eu^{3+}

La [Figura 3.12](#) muestra el diagrama de difracción de la bentonita antes y después del tratamiento hidrotermal a 300 °C durante 4,5 días. Como puede apreciarse, el diagrama de difracción revela que la montmorillonita es la principal arcilla constituyente de la bentonita estudiada en el presente trabajo, acompañada de fases de cristobalita. Cabe mencionar que no se detectan fases provenientes de la degradación del minireactor en la porción arcillosa tratada hidrotermalmente en presencia de europio. Tampoco se detectan silicatos de europio debido al pequeño tamaño de los cristales de europio como se vio anteriormente con SEM.

En la [Figura 3.13](#) se ofrece el diagrama de difracción del minireactor después de haber sido tratado hidrotermalmente a 300 °C en bentonita compactada durante 4,5 días y en contacto con una

disolución $7,9 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de Eu^{3+} . La señal de la fase austenita es menos intensa respecto a las muestras anteriores, este hecho puede atribuirse al poco espesor de la capa de óxidos, se aprecia también en el diagrama la existencia de una porción considerable de fases de silicatos de europio, provenientes de la disolución de la bentonita en nitrato de europio.

3.3.3 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL SOBRENADANTE

Para caracterizar las diferentes especies del ion de europio en las diferentes fases formadas, se calcularon los PH, FEM de las disoluciones acuosas iniciales y recuperadas tras el tratamiento hidrotermal a 300°C durante 4,5 días. Tras el tratamiento hidrotermal, [Tabla 3.2](#), el valor del pH disminuye de 4,72 (disolución inicial) a pH más bajo, 1,96 y por consiguiente la acidez es tanto mas fuerte y tiende a aumentar la concentración de cationes Eu^{3+} liberados en la disolución y su conductividad iónica como se deduce de la [Tabla 3.2](#).

La [Figura 3.14](#) muestra el rango de estabilidad de las especies químicas de europio en disolución acuosa en función del pH y del potencial redox de las disoluciones. En la gráfica se han marcado los puntos iniciales y finales de la disolución de europio y los resultados muestran que los sitios activos del europio se encuentran mayoritariamente en su forma Eu^{3+} .

3.4. CONCLUSIONES

Se deduce de todos los resultados expuestos que tanto la bentonita como el contenedor metálico compiten activamente en el mecanismo de adsorción/absorción del elemento reactivo europio. La porción de europio retenida por el contenedor metálico es superficial, no habiéndose detectado en las condiciones de reacción difusión al interior de la matriz metálica.

Mediante DRX se han detectado en la superficie del minireactor, después del tratamiento hidrotermal,

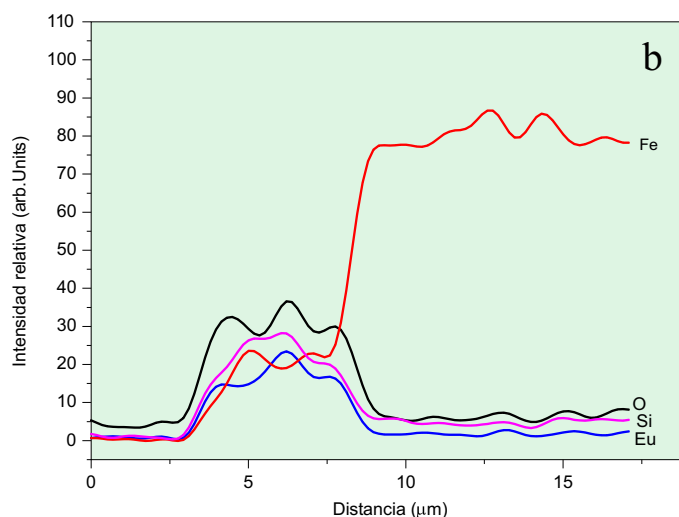
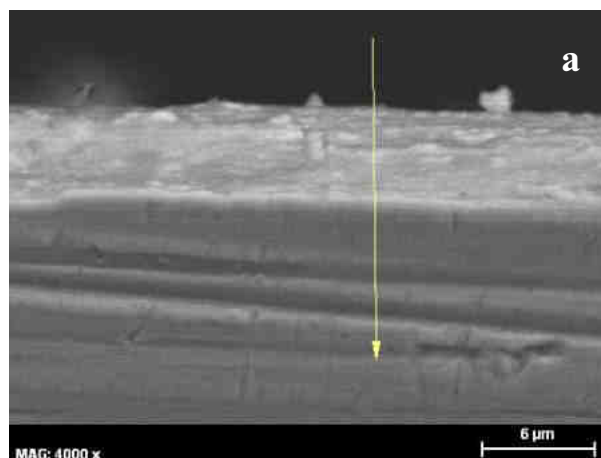


Figura 3.10. a) Micrográfrica SEM en sección transversal del minireactor tratado hidrotermalmente en presencia de la bentonita a 300 °C durante 4,5 días en contacto con una disolución $7,9 \cdot 10^{-2}$ M de Eu^{3+} . b) Perfiles de intensidad de la capa de óxidos formada.

TABLA 3.2.
VALORES DE PH, FEM Y CONDUCTIVIDAD DE LAS DISOLUCIONES INICIALES Y RECUPERADAS TRAS EL TRATAMIENTO HIDROTHERMAL EN PRESENCIA DE BENTONITA A 300°C DURANTE 4,5 DÍAS EN CONTACTO CON UNA DISOLUCIÓN $7,9 \cdot 10^{-2}$ M DE Eu^{3+} .

Disolución	pH	FEM	Conductividad
Inicial	4,72	381 mV	10,89 mS
Final	1,96	615 mV	24,1 mS

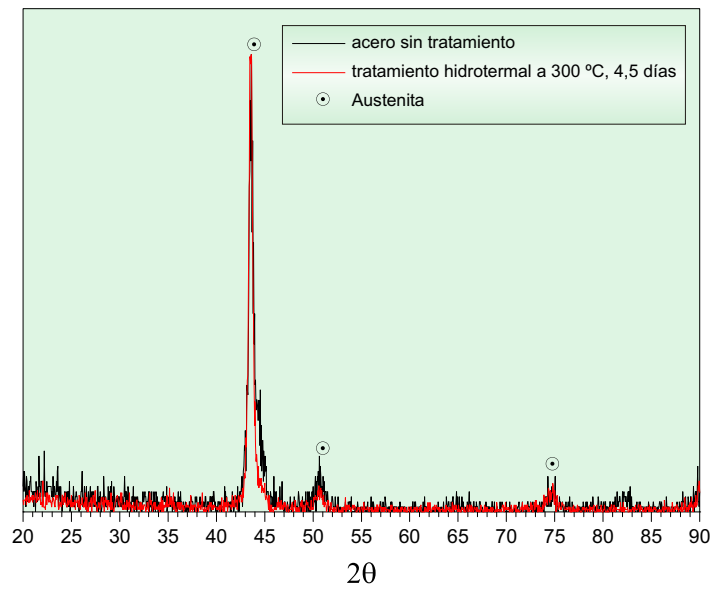


Figura 3.11. XRD correspondientes a la muestra de acero 316 con y sin tratamiento hidrotermal a 300 °C, durante 4,5 días.

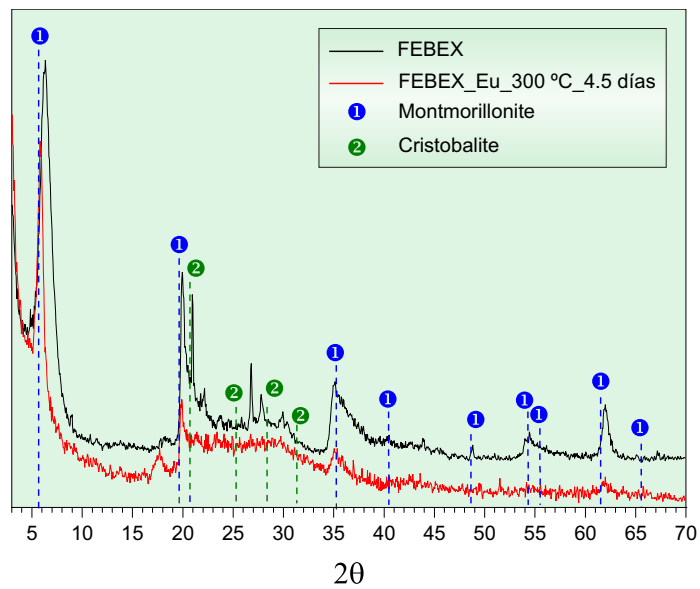


Figura 3.12. XRD correspondientes a la bentonita con y sin tratamiento hidrotermal a 300 °C durante 4,5 días en contacto con una disolución $7,9 \cdot 10^{-2}$ M de Eu^{3+} .

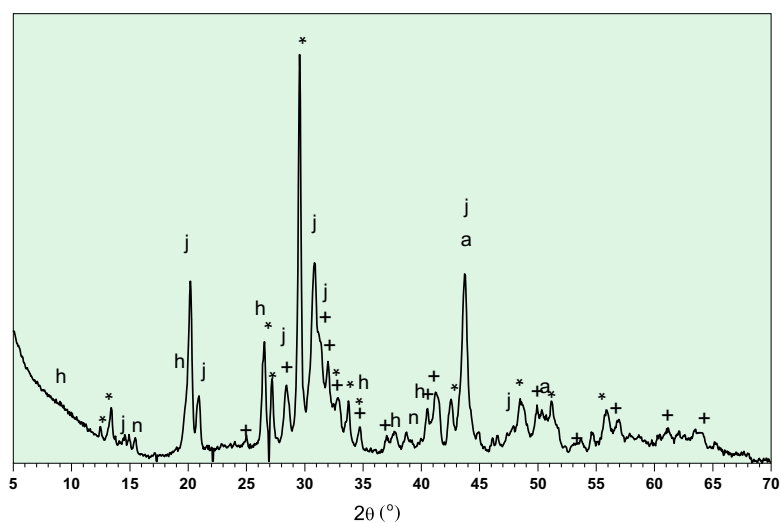


Figura 3.13. XRD correspondiente al minireactor con tratamiento hidrotermal a 300 °C durante 4,5 días en contacto con una disolución $7,9 \cdot 10^{-2}$ M de Eu^{3+} . *= $\text{Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (PDF 87-2475), += Eu_3SiO_5 (PDF 20-403), a=austenita (PDF 33-397), h=halloisita (PDF 2-43), n= $\text{NaAl}_7\text{O}_{11}$ (PDF 21-1095), j=jadeita (PDF 22-1338).

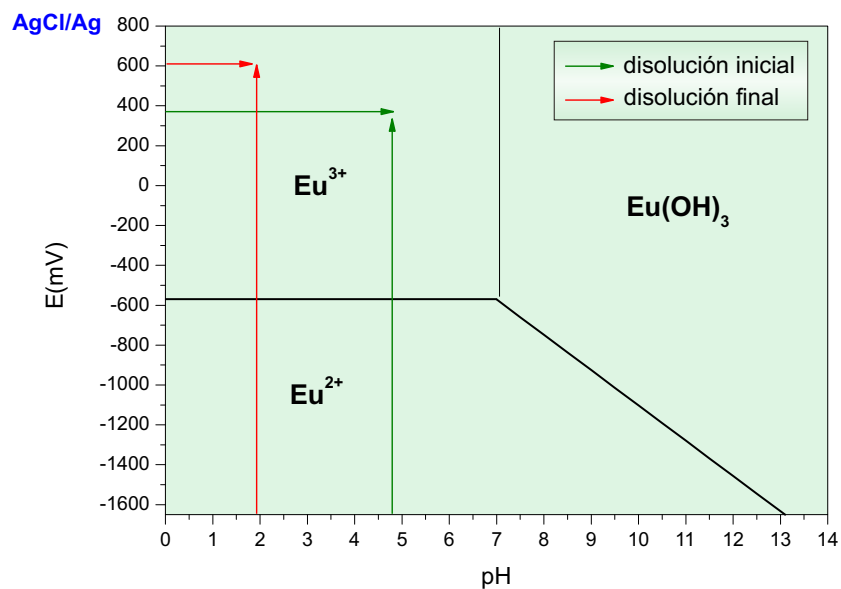


Figura 3.14. Variación de PH en función del potencial redox de las disoluciones iniciales y recuperadas tras el tratamiento hidrotermal en presencia de bentonita a 300 °C durante 4,5 días en contacto con una disolución $7,9 \cdot 10^{-2}$ M de Eu^{3+} .

fases de silicatos de europio tales como Eu_2SiO_4 y $\text{Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ provenientes de la disolución (bentonita + Eu^{3+} + ACERO) que no se detectan en la bentonita debido al pequeño tamaño de las partículas después del tratamiento hidrotérmico, pero con SEM se aprecia la formación de estos silicatos de europio. La formación de la fase insoluble de silicatos de europio $\text{Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pone de manifiesto la adsorción de Eu^{3+} , como simulador de los RRAA trivalentes, por el contenedor metálico (minireactor).

3.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1). Larose S., Rapp R.A., Review of low temperature oxidation of carbon steel and low-alloy steels for use as high-level radioactive waste package materials. CNWRA 97-003, Center for Nuclear Waste Regulatory Analyses, San Antonio, TX, (1997).
- (2). Ahn T.M., Dry Oxidation of Waste Package Materials, NUDOC Accession Number 9607290014, Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC, (1996).
- (3). TRW Environmental Safety Systems Inc. Total System Performance Assessment — 1995, An Evaluation of the Potential Yucca Mountain Repository, B00000000-01717-2200-00136, Rev. 01, TRW Environmental Safety Systems Inc., Las Vegas, NV, (1995).
- (4). Parfitt R.L., Chemical properties of variable charge soils In: Theng, B.K.G. (ed.). Soils. with Variable Charge. New Zealand Soc. Soil Sci., Bureau, Lower Hutt, pp. 167–194, (1980).
- (5). Fairhurst A.J., Warwick P., Richardson S. The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects*, **99**, 187–199, (1995).
- (6). Rabung T., Geckeis H., Kim J.I., Beck H.P. The influence of anionic ligands on the sorption behaviour of Eu(III) on natural hematite. *Radiochim. Acta*, **82**, 243–248, (1998).
- (7). Quinn K.A., Byrne R.H., Schijf J. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of solution complexation with carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 4151–4165, (2006).
- (8). Grambow B., Smailos E., Geckeis H., Müller R., Hentschel H. Sorption and reduction of uranium(VI) on iron corrosion products under reducing saline conditions. *Radiochim. Acta*, **74**, 149–154, (1996).
- (9). Scott T.B., Allen G.C., Heard P.J., Randell M.G. Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 5639–5646, (2005).
- (10). El Aamrani S., Gimenez J., Rovira M., Seco F., Grive M., Bruno J., Duro L., de Pablo J. A spectroscopic study of uranium(VI) interaction with magnetite. *Applied Surface Science*, **253**, 8794–8797, (2007).

4. Estabilidad de las fases
 $\text{REE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (REE=Sc, Y, Lu)
en disolución simuladora
de la degradación
del contenedor metálico

**4. ESTABILIDAD DE LAS FASES
REE₂Si₂O₇ (REE=Sc, Y, Lu)
EN DISOLUCIÓN SIMULADORA
DE LA DEGRADACIÓN
DEL CONTENEDOR METÁLICO**

4.1. INTRODUCCIÓN

La degradación del contenedor metálico (formado por Fe y Cu) puede afectar la seguridad de las barreras protectoras de los residuos radiactivos, debido a la presencia de hierro y óxidos de hierro como productos de corrosión (1, 2).

El contenedor metálico se puede corroer anaeróbicamente (3-5) siendo los principales productos de corrosión la magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3) y goetita ($FeO(OH)$) (6, 7). Se ha observado que estos productos de corrosión junto al aumento inherente de pH debido al propio proceso afectan al material arcilloso de relleno (2), de modo que se ha detectado además de una degradación del mismo, la formación de fases cristalinas nuevas (8-11). La esmectita alterada muestra un aumento en la conductividad hidráulica, una menor capacidad de hinchamiento y menor CEC (7, 5). Los productos de reacción dependen en gran medida de la naturaleza del material arcilloso de partida y de la temperatura, siendo el producto mayoritario una serpentina rica en hierro, en el gradiente de temperatura de 80-300 °C (12). Lantenois y col. (10) han establecido el grado de estabilidad de las esmectitas a 80 °C en función de su naturaleza, de modo que, las esmectitas dioctaédricas se desestabilizan en gran medida dando lugar a magnetita y a filosilicatos 1:1 ricos en hierro (9). Las esmectitas se degradan sistemáticamente en el rango de $pH > 7$, pero a pH desde ligeramente ácido a neutro el contenedor se corroe precipitando magnetita sin degradación de la esmectita.

Los numerosos estudios encontrados en la bibliografía respecto al efecto de la corrosión del contenedor metálico en la estabilidad del material arcilloso de relleno demuestran que éste depende del pH, la temperatura, la naturaleza de la bentonita, la relación agua/sólido y de la fracción en peso del Fe/arcilla (13).

Como se indicó en la sesión introductoria general del informe (Capítulo 1), las fases de disilicatos de tierras raras ($REE_2Si_2O_7$) son los principales productos de la interacción química, en condiciones subcríticas de presión y temperatura, entre elementos de tierras raras (simuladores químicos de actínidos trivalentes) y las bentonitas de rellenos. Los distintos disilicatos de tierras raras presentan un

amplio intervalo de estabilidad en los diagramas de fase correspondientes (14), por lo que, se predice una alta inercia química y mecánica de estas fases en las condiciones hidrotermales de trabajo. Se postula que dichas fases son estables, una vez formadas, en las condiciones de presión y temperatura del almacenamiento, lo que supondría un medio de inmovilización definitivo de los elementos que las compongan. Sin embargo, hasta el momento no existen datos experimentales de la estabilidad que presentan estas fases minerales frente a la corrosión del contenedor metálico. Por tanto, es el objetivo de este capítulo el estudio de la estabilidad del $REE_2Si_2O_7$ ($REE= Sc, Y, Lu$) en presencia de hierro en condiciones de baja RH (ambiente anaeróbico y aeróbico) y en un medio acuoso en condiciones subcríticas de presión y temperatura.

4.2. EXPERIMENTAL

4.2.1. MATERIALES

Los disilicatos de tierras raras estudiados se sintetizaron a partir de los siguientes precursores suministrados por Sigma Aldrich:

- TEOS (ref. 13,190-3, 99%).
- $Sc(NO_3)_3 \cdot 3,51H_2O$ (ref. 52978-8, Lot. 069503JH, 99,999% con base en trazas de metales).
- $Lu(NO_3)_3 \cdot 4,87H_2O$ (ref. 542067, Lot. 06503JH, 99,999%).
- $Y(NO_3)_3 \cdot 6,10 H_2O$ ref. 237957 Lot. MKBB2864, 99,8%).
- Etanol absoluto (Analar Normapur).

Se prepararon mezclas de los disilicatos de tierras raras $REE_2Si_2O_7$ ($REE = Sc, Lu$ o Y) con hierro metálico en polvo (Ref. 12310, Lot. 90280 de Sigma-aldrich, > 99%) en proporciones de hierro del 0,3 y 1 % en peso.

4.2.2. SÍNTESIS DE LOS DISILICATOS DE TIERRAS RARAS

La síntesis de los disilicatos de tierras raras se realizó mediante método sol-gel, en el que una disolu-

ción en etanol del nitrato del elemento de tierras raras $\text{REE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\text{REE} = \text{Sc}, \text{Lu}$ o Y) se adicionó sobre una disolución de TEOS en etanol (relación en volumen 1:3). Los cationes de elementos de tierras raras elegidos son Sc, Y y Lu porque, en general, los REE actúan como sus simuladores químicos de los actínidos y, en particular, estos REE originan un polimorfo de disilicato común, el polimorfo- β , en las condiciones de síntesis utilizadas y por tanto permitirá evaluar el efecto del tamaño del catión en la estabilidad de dicha fase. La disolución se calentó a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y se agitó de forma constante hasta la formación de un gel. El gel se secó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. El sólido en polvo se desnitrificó mediante un tratamiento térmico que consistió en calentar a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora; la rampa de calentamiento utilizada fue de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El sólido desnitrificado se calentó en un pocillo de platino a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, en esta ocasión la rampa de calentamiento fue de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los análisis de DRX de los sólidos sintetizados indican que se obtuvo la fase β de los disilicatos $\text{REE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Y}, \text{Sc}$ y Lu) con alto grado de pureza (entre 82,7 y 92,8%). La composición de las fases cristalinas de los productos obtenidos se resume en la [Tabla 4.1](#).

4.2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se muestran las diferentes técnicas utilizadas en la caracterización de los sólidos sintetizados.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Para el análisis de DRX se utilizó un difractómetro polvo $\theta:2\theta$ marca Bruker (modelo D8 Advance) de anticátodo de Cu. Las medidas se realizaron en un rango 2θ entre 10° y 120° , con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y tiempo de adquisición de 10 s. En esta medida se utilizó monocromador de grafito para disminuir el background de los difractogramas. En todos los casos se procedió al refinamiento de las estructuras a partir de los difractogramas usando el método Rietveld (15) a través del paquete informático Diffac Plus TOPAS (16). La bondad del ajuste en relación con el proceso de refinamiento de los datos de difracción está expresado por medio del factor de refinamiento Rwp (se espera un valor mínimo) y GOF (se espera un valor mínimo cercano a uno).

DIFRACCIÓN DE RAYOS X A TEMPERATURA VARIABLE (DRX-TV)

Se hicieron análisis de difracción de rayos-X a temperatura variable (DRX-TV) utilizando un difractómetro D8 de Bruker que posee una geometría $\theta:\theta$ combinada con una configuración de espejos Göbel. Este difractómetro está equipado con una cámara de alta temperatura (Anton Paar XRK 900, Austria) que permite registrar “in situ” los difractogramas durante el calentamiento. Las medidas de DRX-TV se registraron entre $20\text{ }^\circ\text{C}$ y $450\text{ }^\circ\text{C}$, a una velocidad controlada de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Se analizaron los cambios de fase in situ, adquiriendo difractogramas cada $10\text{ }^\circ\text{C}$, en atmósferas tanto de aire como de Argón. El

TABLA 4.1.
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS DISILICATOS DE TIERRA RARAS SINTETIZADOS.

Catión REE	Fase principal	Otras fases
Sc	$\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (82,75%)	ScO_3 (17,25%)
Y	$\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (80,97%)	$\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (8,63%) Y_2SiO_5 (10,40%)
Lu	$\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (94,10 %)	Lu_2SiO_5 (5,90%)

análisis de los difractogramas individuales se llevó a cabo con el paquete informático Diffrac Plus EVALUATION (17).

ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAYOS X (SEM Y EDX)

Los análisis se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI S-4800 FEG-SEM (field emission scanning electron microscope) equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X de Bruker Xflash 4010. El pretratamiento de las muestras consistió en el montaje de éstas sobre portamuestras de cobre y el recubrimiento con oro para la correcta visualización de la superficie conductora.

ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS-X (XPS)

Las medidas de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X se realizaron con un equipo SPECS que posee un detector Phoibos 150MCD con un ánodo de Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ eV). Los espectros se registraron con una energía de paso de 25 eV y una potencia de 300 W. Las muestras se desgasificaron previamente durante una noche en la cámara de preparación de muestras del espectrómetro a 5×10^{-9} mbar. La energía de enlace (BE) se referenció al C1s en 284,8 eV. Los ajustes de las señales de los espectros se obtienen usando el programa Casa XPS (18).

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. ESTABILIDAD DE LOS DISILICATOS EN AUSENCIA DE AGUA EN AMBIENTE AERÓBICO Y ANAERÓBICO

El hierro metálico se utiliza como modelo del material de acero de baja aleación utilizado en los contenedores metálicos de los residuos radiactivos. La degradación del contenedor metálico se produce en diferentes condiciones atmosféricas y de hu-

medad durante el período de almacenamiento (19). En este apartado se estudió la estabilidad de los disilicatos de tierras raras frente al hierro (como modelo del material de contenedores metálicos) en condiciones de corrosión seca. Para ello se prepararon mezclas de hierro/ disilicato utilizando dos relaciones en peso de 0,3 y 1, a partir de los disilicatos $REE_2Si_2O_7$ ($REE= Sc$ y Lu).

Sobre cada una de las mezclas se realizaron tratamientos térmicos a velocidad controlada de 10 °C/min en el rango de temperaturas entre 25 °C y 400 °C en seco, tanto en atmósfera de aire como argón.

Los tratamientos térmicos se realizaron por la técnica de difracción de rayos-X a temperatura variable (DRX-TV) utilizando la cámara de calentamiento que posee el equipo D8C. La cuantificación de las fases cristalinas tras el calentamiento se realiza utilizando el método de ajuste Rietveld de DRX (16) y la espectroscopia electrónica de barrido (SEM). Los estados de las especies químicas del hierro formadas tras el calentamiento se estudiaron mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X.

La nomenclatura utilizada para la identificación de las diferentes muestras obtenidas se describe en la [Tabla 4.2](#).

ANÁLISIS DE RESULTADOS DRX-VT

Se adquirieron “in situ” los diagramas de difracción de rayos X durante el tratamiento térmico de las mezclas de hierro/disilicatos en seco tanto en atmósferas de aire como de argón. El comportamiento que mostraron los diferentes disilicatos de tierras raras ensayados, fueron similares y a modo de ejemplo se muestran los resultados de las mezclas Fe/ β - $Lu_2Si_2O_7$, que contienen hierro en una fracción en peso igual a 0,3. En las [Figuras 4.1](#) y [4.2](#), se muestran las señales de DRX más intensas de las fases cristalinas presentes en la mezcla Lu-0.3-O y Lu-0.3-A en algunas etapas del calentamiento. La reflexión (021) de la fase β - $Lu_2Si_2O_7$ ([Figura 4.2a](#)) no sufrieron cambios, ni se obtuvieron nuevas fases. La reflexión (011) del hierro ([Figura 4.2b](#)) es una señal ancha que se corresponde con la fase alfa del hierro metálico. Las fases cristalinas de hierro detectadas durante estos trata-

TABLA 4.2.
NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS PARA EL ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE LOS DISILICATOS DE TIERRAS RARAS FRENTE AL HIERRO EN SECO.

Nombre de la muestra	Composición química	Tratamiento térmico
Sc ₂ Si ₂ O ₇ Lu ₂ Si ₂ O ₇	Disilicato de escandio Disilicato de lutecio	Sin tratamiento
Sc-0.3, Lu-0.3	Mezcla hierro metálico y disilicato en relación en peso igual a 0,3.	Sin tratamiento
Sc-1, Lu-1	Mezcla hierro metálico y disilicato en relación en peso igual a 1.	
Sc-0.3-0, Lu-0.3-0	Mezcla hierro metálico y disilicato en relación en peso igual a 0,3.	Calentamiento desde 25 °C a 400 °C en atmósfera de oxígeno
Sc-0.3-A, Lu-0.3-A		Calentamiento desde 25 °C a 400 °C en atmósfera de argón.
Sc-1-0, Lu-1-0	Mezcla hierro metálico y disilicato en relación en peso igual a 1.	Calentamiento desde 25 °C a 400 °C en atmósfera de oxígeno
Sc-1-A, Lu-1-A		Calentamiento desde 25 °C a 400 °C en atmósfera de argón.

mientos (en ambiente aeróbico y anaeróbico) no ponen de manifiesto cristalización de fases que impliquen oxidación del hierro metálico. Similares resultados se observaron para el resto de las mezclas analizadas en cualquier ambiente.

ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA POR MÉTODO RIETVELD AL FINALIZAR EL TRATAMIENTO

La composición química de las mezclas de Fe/disilicato después del tratamiento térmico se determinó mediante el método Rietveld del análisis de DRX utilizando el programa TOPAS (Bruker) (16). Los resultados se resumen en la [Tabla 4.3](#) y la [Tabla 4.4](#) para los disilicatos de escandio y lutecio respectivamente.

La [Tabla 4.3](#) muestra la composición química de las mezclas Fe/disilicato de escandio después del tratamiento térmico calculada a partir del análisis cuantitativo realizado por difracción por rayos-X. Las mezclas que contienen hierro en menor proporción (fracción inicial en peso igual a 0,3) presentan un aumento en los dominios cristalinos de

la fase alfa del hierro después tratamiento térmico principalmente en condiciones anaeróbicas. Las mezclas que contienen hierro en mayor proporción (fracción inicial en peso igual a 1) presentan el mismo comportamiento, en cuanto que muestran el aumento del porcentaje en peso en los dominios cristalinos de la fase alfa del hierro en este caso ligeramente superior cuando se realiza en condiciones aeróbicas. Respecto a las fases conteniendo Sc se observa que independientemente del ambiente aeróbico o anaeróbico la fase Sc₂Si₂O₇ permanece inalterable mientras que se observa una disminución en la proporción de la fase Sc₂O₃, que es mayor a medida que aumenta el contenido en Fe en la mezcla.

En comparación con los anteriores resultados, la composición química de las mezclas Fe/disilicato de lutecio después del tratamiento térmico se presenta en la [Tabla 4.4](#). Se observa que las mezclas Fe/Lu₂Si₂O₇ se caracterizan por presentar el aumento en el porcentaje en peso de la fase alfa del hierro con un comportamiento similar a las mezclas de Fe/Sc₂Si₂O₇. En este caso, se observa que para todas las mezclas (fracción inicial de hierro 0,3 y 1) el aumento de los dominios cristalinos de la fase al-

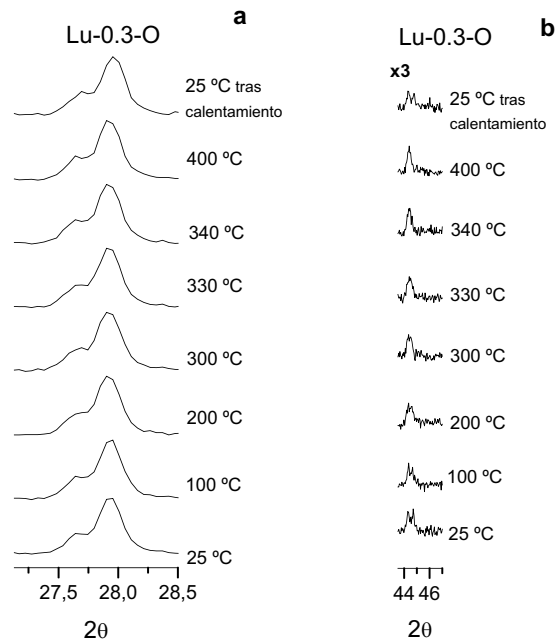


Figura 4.1. Difracción de rayos-X a temperatura variable de las mezclas Fe/ β -Lu₂Si₂O₇ en relación en peso 0,3. Atmósfera de aire (a) $2\theta = 28^\circ$ Reflexión de β -Lu₂Si₂O₇, (b) $2\theta = 44^\circ$ Reflexión de Fe (la intensidad de las señales están multiplicadas por un factor de 3).

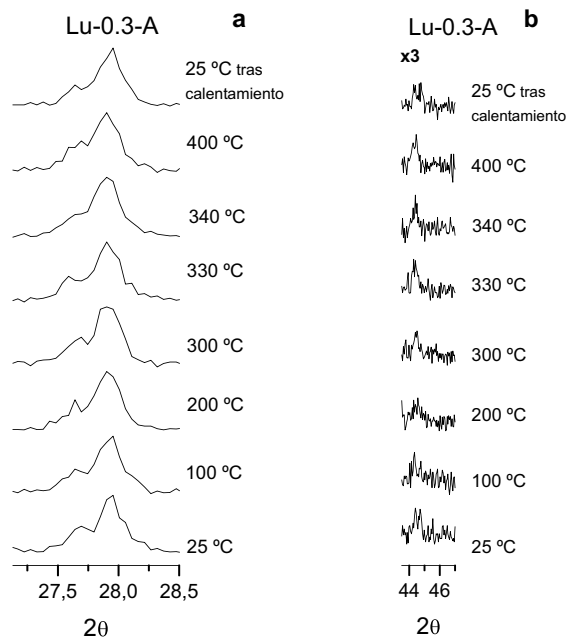


Figura 4.2. Difracción de rayos-X a temperatura variable de las mezclas Fe/ β -Lu₂Si₂O₇ en relación en peso 0,3, atmósfera de argón (a) $2\theta = 28^\circ$ Reflexión de β -Lu₂Si₂O₇, (b) $2\theta = 44^\circ$ Reflexión de Fe (la intensidad de las señales están multiplicadas por un factor de 3).

Tabla 4.3.
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS MEZCLAS DE Fe/ DISILICATO DE ESCANDIO DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO Y ARGÓN.

Nombre de la muestra	Tratamiento térmico	Composición Química Fase principal	Rwp GOF	Relación Fe/REE REE = β -Sc ₂ Si ₂ O ₇ + Sc ₂ O ₃ (Rietveld)
Sc ₂ Si ₂ O ₇	Sin tratamiento Sin Fe	β -Sc ₂ Si ₂ O ₇ (82,75%)	14,97	0
		Sc ₂ O ₃ (17,25%)	1,17	
Sc-0.3-0	Calentamiento TR-400°C 10°C/min Atmósfera: oxígeno	β -Sc ₂ Si ₂ O ₇ (83,84%)	16,40	0,009
		Sc ₂ O ₃ (15,22%)	1,20	
		Fe (0,94%)		
Sc-0.3-A	Calentamiento TR-400°C 10°C/min Atmósfera: argón	β -Sc ₂ Si ₂ O ₇ (87,11%)	17,02	0,021
		Sc ₂ O ₃ (10,82%)	1,22	
		Fe (2,07%)		
Sc-1	Sin tratamiento Mezcla con hierro	β -Sc ₂ Si ₂ O ₇ (79,02%)	19,40	0,06
		Sc ₂ O ₃ (15,51%)	1,15	
		Fe (5,47%)		
Sc-1-0	Calentamiento TR-400°C 10°C/min Atmósfera: oxígeno	β -Sc ₂ Si ₂ O ₇ (80,73%)	19,82	0,08
		Sc ₂ O ₃ (11,59%)	1,24	
		Fe (7,68%)		
Sc-1-A	Calentamiento TR-400°C 10°C/min Atmósfera: argón	β -Sc ₂ Si ₂ O ₇ (81,02%)	18,11	0,072
		Sc ₂ O ₃ (12,19%)	1,13	
		Fe (6,78%)		

fa del hierro ocurre principalmente en condiciones anaeróbicas. Respecto a las fases conteniendo Lu se observa que la fase Lu₂Si₂O₇ permanece inalterable mientras que se observa una disminución en la proporción de la fase Lu₂SiO₅, que es mayor en ambiente anaeróbico que aeróbico.

ANÁLISIS DE RESULTADOS SEM-EDX

Mediante Microscopía Electrónica de Barrido se observaron las características morfológicas y la

composición química de las mezclas hierro/disilicatos de escandio y lutecio. Se observó el efecto del calentamiento entre 25 °C y 400 °C tanto en atmósferas de aire como de argón en ausencia de agua.

En la **Figura 4.3.** se presenta una de las imágenes SEM obtenidas de las muestras de los disilicatos de escandio y lutecio antes del tratamiento. Los componentes de la muestra correspondiente al disilicato de escandio forman agregados con tama-

TABLA 4.4.
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS MEZCLAS DE Fe/DISILICATO DE LUTECIO DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO Y ARGÓN.

Lu-relación Fe/disilicato-atmosfera	Tratamiento térmico	Composición Química (método Rietveld)	Rwp GOF	Relación Fe/REE REE = β -Lu ₂ Si ₂ O ₇ + Lu ₂ SiO ₅ Experimental
Lu ₂ Si ₂ O ₇	Sin tratamiento Sin Fe	β -Lu ₂ Si ₂ O ₇ (94,10%) Lu ₂ SiO ₅ (5,90%)	15,2 1,97	0
Lu-0.3	Sin tratamiento Mezcla con hierro	β -Lu ₂ Si ₂ O ₇ (90,07%) Lu ₂ SiO ₅ (7,70%) Fe (2,22%)	11,09 1,17	0,022
Lu-0.3-0	Calentamiento TR-400°C 10°C/min Atmósfera: oxígeno	β -Lu ₂ Si ₂ O ₇ (89,62%) Lu ₂ SiO ₅ (6,70%) Fe (3,68%)	11,29 1,21	0,038
Lu-0.3-A	Calentamiento TR-400°C 10°C/min Atmósfera: argón	β -Lu ₂ Si ₂ O ₇ (88,94%) Lu ₂ SiO ₅ (5,87%) Fe (5,19%)	12,18 1,21	0,054
Lu-1	Sin tratamiento Mezcla con hierro	β -Lu ₂ Si ₂ O ₇ (84,46%) Lu ₂ SiO ₅ (7,17%) Fe (8,37%)	12,92 1,13	0,091
Lu-1-0	Calentamiento TR-400°C 10°C/min Atmósfera: oxígeno	β -Lu ₂ Si ₂ O ₇ (82,33%) Lu ₂ SiO ₅ (6,23%) Fe (11,44%)	14,76 1,21	0,1292
Lu-1-A	Calentamiento TR-400°C 10°C/min Atmósfera: argón	β -Lu ₂ Si ₂ O ₇ (81,98%) Lu ₂ SiO ₅ (5,88%) Fe (12,14%)	13,98 1,15	0,1382

ños de partículas entre 1 y 2,5 μm , se encuentran formando una superficie compacta de la cual sobresalen algunas partículas en forma de escamas. En otras zonas de la muestra Sc₂Si₂O₇ analizadas por SEM-EDX se observaron ligeras variaciones en la relación Sc/Si produciendo un efecto sutil sobre la morfología en función del contenido de silicio. De tal modo que se observó que en la medida

en que el contenido de silicio disminuye la superficie se aprecia más porosa.

Los componentes estructurales de la muestra de disilicato de lutecio forman agregados más esféricos con porosidad superficial y tamaños de partículas entre 2 y 4 μm . Los EDX de cada una de las muestras indican la composición química de las

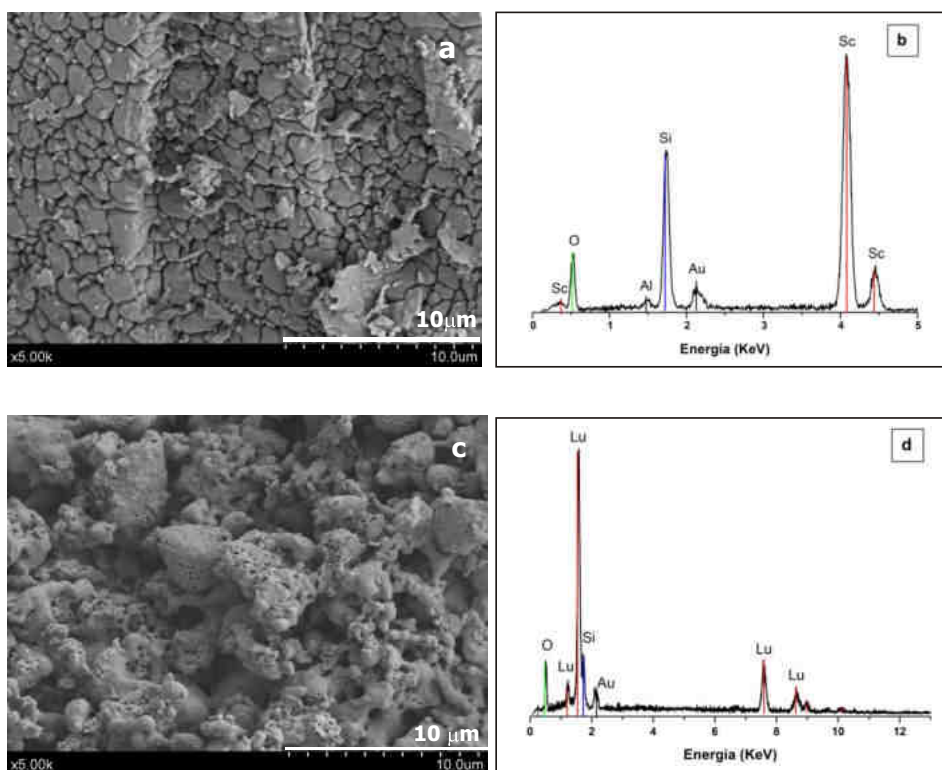


Figura 4.3 SEM-EDX muestras de disilicatos de tierras raras. (a) Imágen SEM $Sc_2Si_2O_7$ (b) EDX $Sc_2Si_2O_7$ (c) Imágen SEM $Lu_2Si_2O_7$ (d) EDX $Lu_2Si_2O_7$.

partículas analizadas y están de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX.

Se estudiaron por SEM-EDX el conjunto de mezclas Fe/REE₂Si₂O₇ obtenidas después del tratamiento. Para ello se identificaron las partículas de hierro y del disilicato por separado.

Las imágenes SEM de las partículas que corresponden a la fase dilicato de escandio de acuerdo con los EDX se muestran en la Figura 4.4. Se comparan las características después del tratamiento térmico de mezclas Fe/Sc₂Si₂O₇ con diferentes contenido de hierro tanto en atmósfera de aire como argón. La morfología del conjunto de mezclas permanece sin cambio respecto a las características del disilicato de partida, de la misma

forma que la composición química como se observa en el análisis EDX en la Figura 4.5. Únicamente se detectaron ligeros efectos sobre la porosidad y la distribución de tamaño de partículas.

En la Figura 4.6, se muestra la morfología de las partículas de hierro del conjunto de mezclas Fe/Sc₂Si₂O₇ después del tratamiento térmico a 400 °C, tanto en aire como en argón en ausencia de agua. La Tabla 4.5 resume las diferencias en las características micro estructurales observadas mediante el SEM. En general la morfología de las partículas de hierro del conjunto de mezclas Fe/Sc₂Si₂O₇ después del tratamiento térmico en seco presenta cambios morfológicos sobre la superficie en función del contenido de hierro en la mezcla. Las partículas de hierro de las mezclas Sc-0.3 se caracteri-

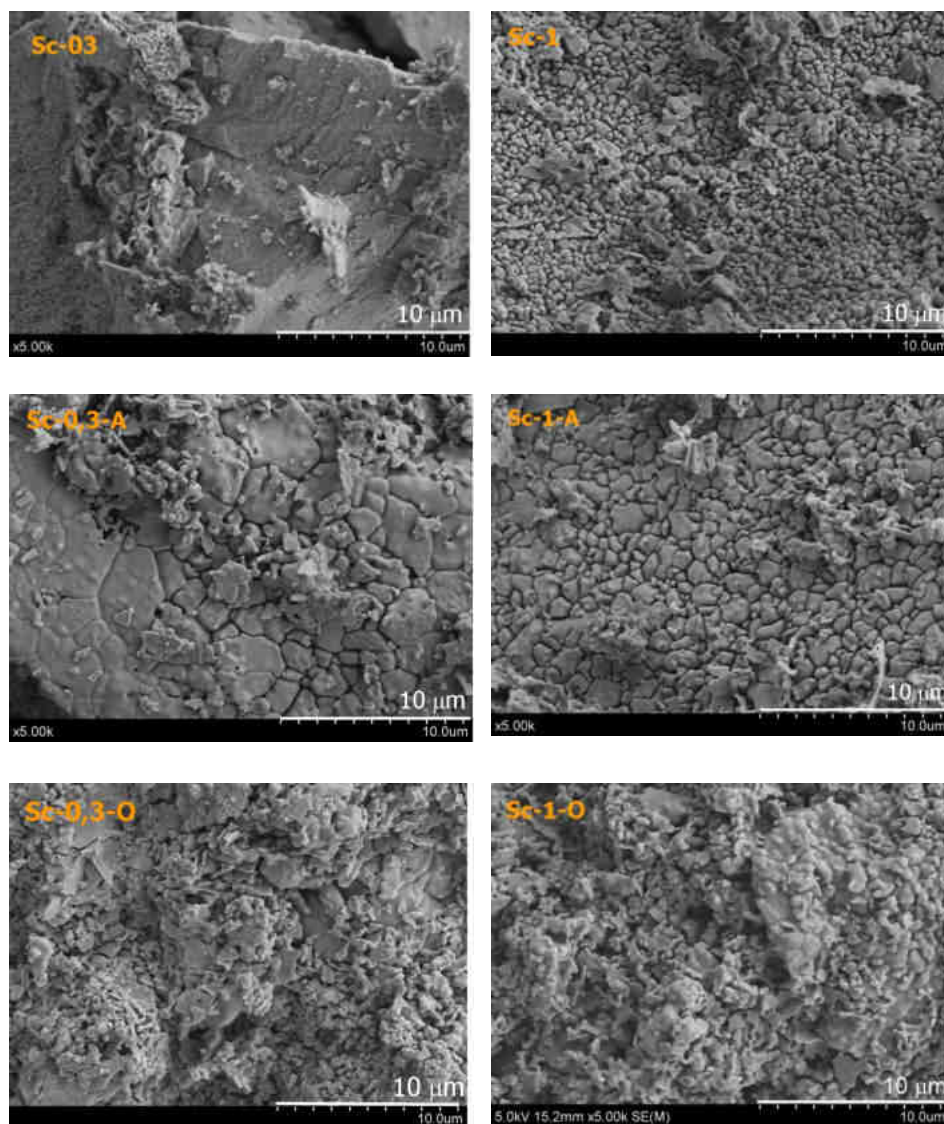


Figura 4.4. Imágenes SEM de las mezclas $Fe/Sc_2Si_2O_7$. La composición química de estas partículas corresponde al disilicato de escandio.

zan por presentar diferentes capas sobre la superficie de las partículas. Este comportamiento se observa en condiciones aeróbicas y anaeróbicas. En comparación, el efecto del tratamiento térmico en seco sobre las características morfológicas de las partículas de hierro en las mezclas Sc-1 se aprecia sobre la superficie mediante un cambio en la tex-

tura presentando mayor porosidad en lugar de la formación de capas. Para esta mezcla se observa mayor intensidad del efecto del tratamiento cuando se realiza en atmósfera de aire en comparación con el tratamiento en argón. También se pudo observar que algunas partículas de la mezcla no presentan cambios morfológicos importantes indi-

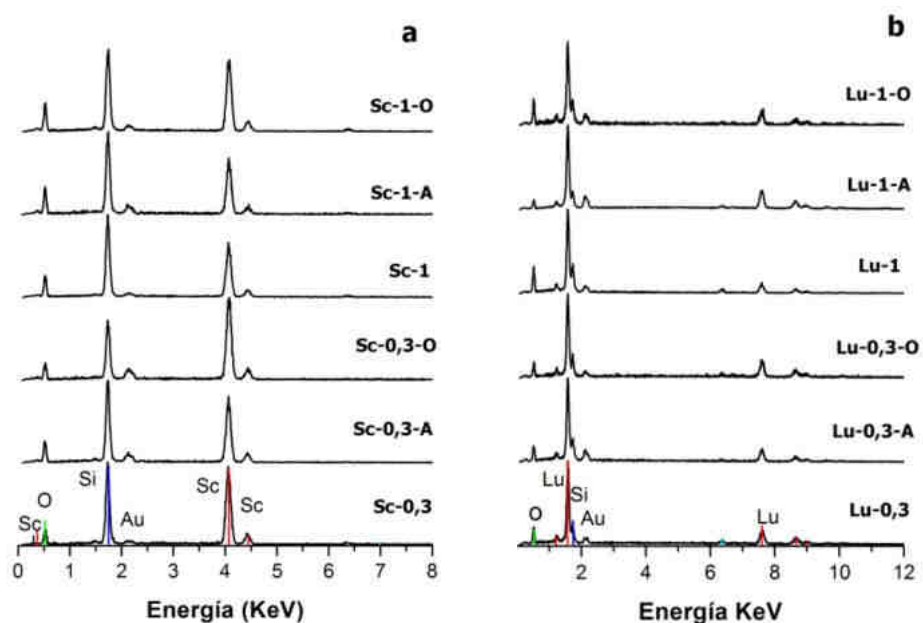


Figura 4.5. EDX de las partículas de $REE_2Si_2O_7$, $REE = Sc$ y Lu . (a) EDX de las partículas de $Sc_2Si_2O_7$ del conjunto de mezclas $Fe/Sc_2Si_2O_7$. (b) EDX de las partículas de $Lu_2Si_2O_7$ del conjunto de mezclas $Fe/Lu_2Si_2O_7$.

Tabla 4.5. CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DEL HIERRO EN LAS MEZCLAS $Fe/Sc_2Si_2O_7$. DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO Y ARGÓN.

Nombre de la muestra	Características
Sc-0.3	Las partículas de hierro presentan una superficie lisa y tamaños de partícula grandes (~22 μm)
Sc-0.3-A	Se observan 2 superficies expuestas en forma de capas, una al exterior y otra al interior de la superficie. La capa externa es más lisa y la interior más rugosa. Tamaños de partícula grandes (~18 μm)
Sc-0.3-0	Similar a la mezcla Sc-03-A. Se observan 2 superficies exterior e interior formando capas. La capa exterior es menos gruesa que en la mezcla Sc-03-A. Tamaños de partícula grandes (~25 μm)
Sc-1	Similar a la mezcla Sc-0.3. Las partículas de hierro presentan una superficie lisa y tamaños de partícula grandes (~25 μm)
Sc-1-A	Las partículas de hierro presentan una superficie lisa y tamaños de partícula grandes (~22 μm)
Sc-1-0	Las partículas presentan una superficie rugosa con apariencia ligeramente porosa. Tamaños de partículas entre 9-25 μm

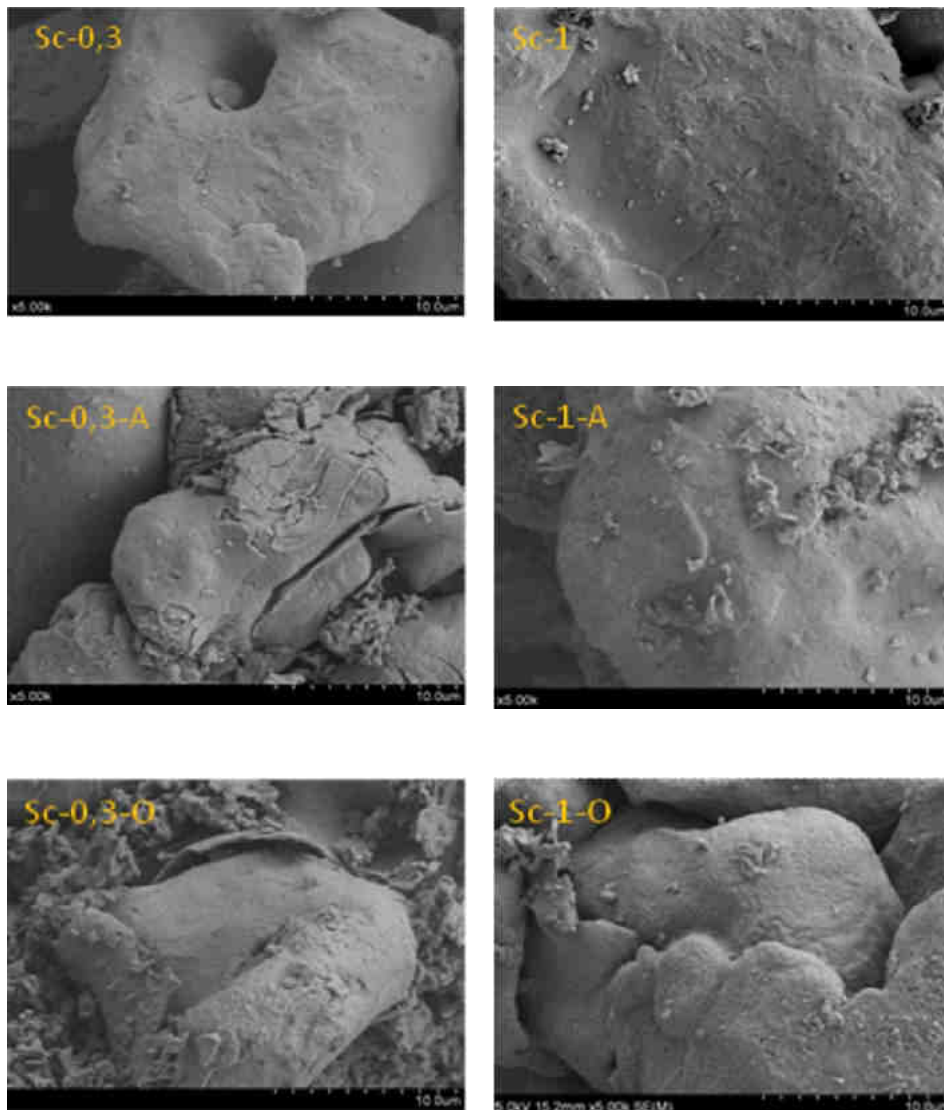


Figura 4.6. SEM de las partículas de hierro del conjunto de mezclas $Fe/Sc_2Si_2O_7$.

cando que no todo el hierro ha reaccionado en las condiciones estudiadas.

Las imágenes SEM de las partículas que tienen una composición química que corresponde a la fase de disilicato de lutecio de acuerdo con los análisis EDX se presentan en la [Figura 4.7](#). Las compo-

nentes estructurales de la muestra de disilicato de lutecio del conjunto de mezclas $Fe/Lu_2Si_2O_7$ se observaron como agregados de diferentes tamaños. En la superficie se distinguen unos ambientes más porosos y otros más lisos unidos por los bordes que tienen forma esférica. De forma similar que en el análisis SEM de la muestra de disilicato de es-

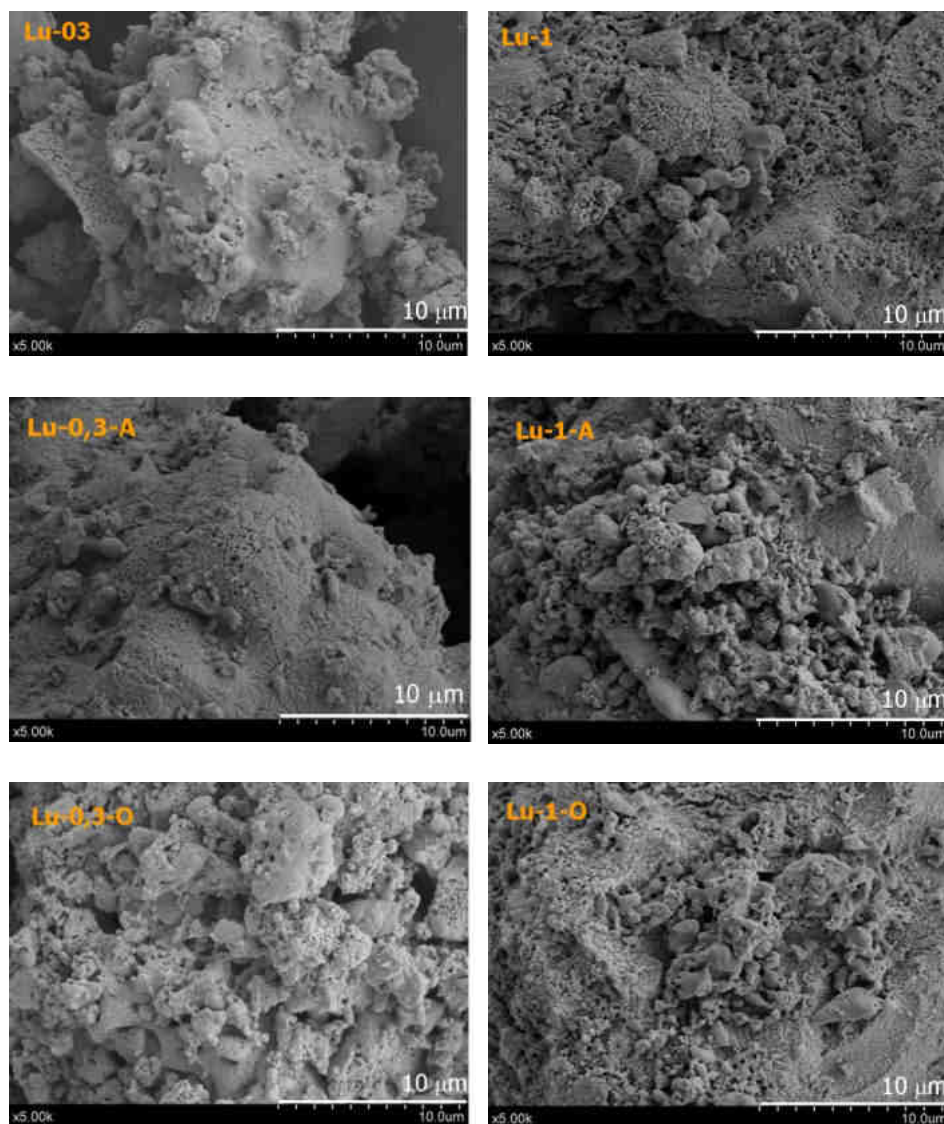


Figura 4.7. Imágenes SEM de las mezclas Fe/Lu₂Si₂O₇. La composición química de estas partículas corresponde al disilicato de lutecio.

candio, las diferentes características de la superficie de la muestra de disilicato de lutecio esta influenciadas por la relación REE/Si. Las imágenes SEM de las partículas de disilicato de lutecio con una composición química similar según análisis EDX que se muestra en la Figura 4.5 indican que la fase del disilicato de lutecio de las diferentes

mezclas no sufren cambios morfológicos después del tratamiento térmico.

En la Figura 4.8. se muestra las partículas de hierro del conjunto de mezclas Fe/Lu₂Si₂O₇ después del tratamiento térmico a 400 °C, tanto en aire como en argón en ausencia de agua. La Ta-

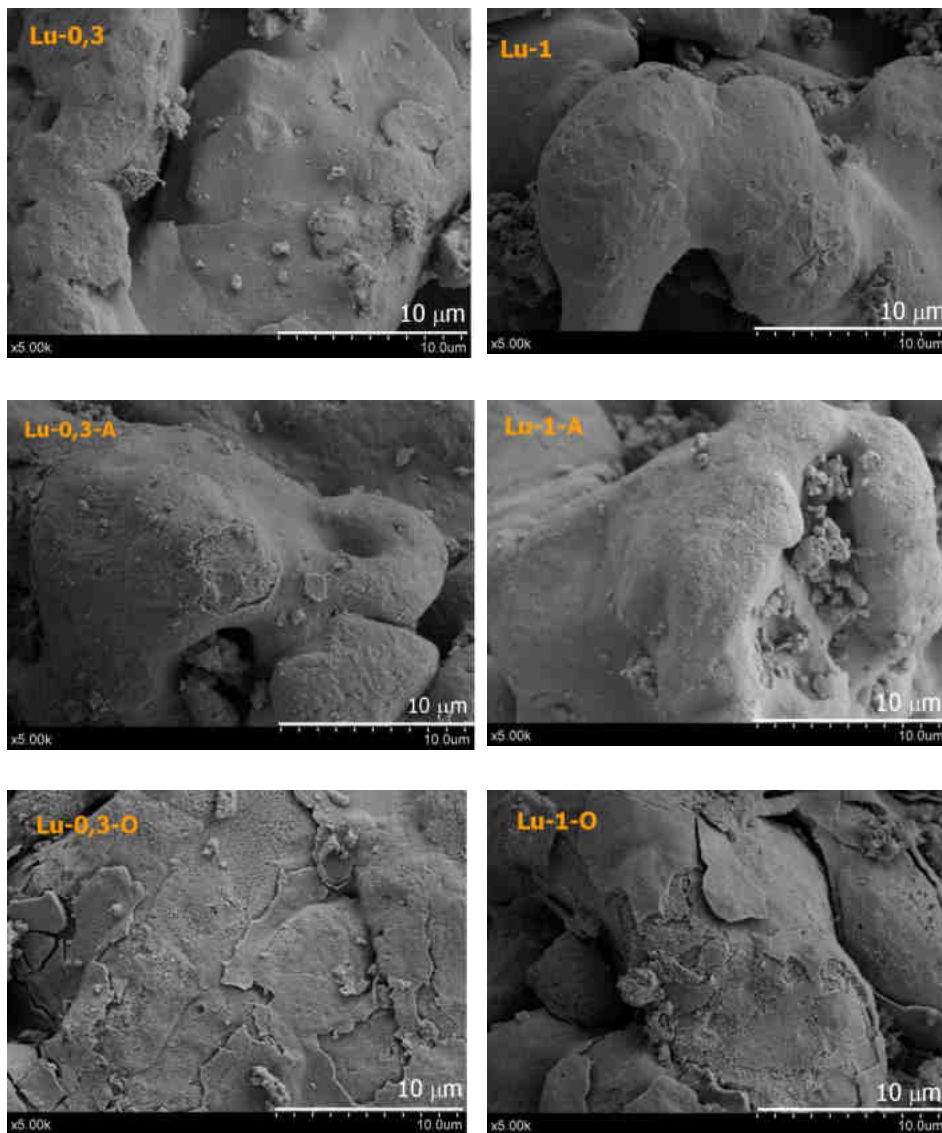


Figura 4.8. SEM de las partículas de hierro del conjunto de mezclas $Fe/Lu_2Si_2O_7$.

bla 4.6 resume las diferencias en las características micro estructurales observadas mediante el SEM.

En general, los resultados de SEM-EDX muestran que las mezclas $Fe/REE_2Si_2O_7$ ($REE = Lu, Sc$) después del tratamiento térmico en seco presentan

partículas de hierro con cambios superficiales caracterizadas por tener un aspecto rugoso y la formación de capas. Las partículas de la mezcla correspondientes al disilicato $REE_2Si_2O_7$ no presentan cambios morfológicos reseñables tras el tratamiento térmico indicando una mayor estabilidad en las condiciones del experimento.

ANÁLISIS DE RESULTADOS XPS: ESPECTROS Fe (2P)

El análisis del espectro XPS se realizó en la región del hierro (2p) de las mezclas Fe/disilicato con el objetivo de determinar la concentración relativa de las especies Fe^{3+} y Fe^{2+} . En particular el análisis de la envolvente del pico 2p(3/2) que se observa en el espectro de XPS entre 704 y 728 eV establece la contribución de los compuestos de alto espin y se encuentra ensanchado por la presencia de los compuestos férricos y ferrosos, los cuales generalmente se ajustan a señales múltiples (20).

La forma de la envolvente de la señal 2p(3/2) se utiliza para caracterizar algunos óxidos de hierro en función del desplazamiento de la energía de enlace. De igual forma se utiliza las señales satélites, que aparecen en altos valores de energía de enlace y que caracterizan el tipo de especie química de hierro presente en la señal.

La señal del Fe (2p 3/2) adquirida sobre el hierro inicial se caracteriza por presentar una envolvente asimétrica típica de ambientes que contiene iones ferrosos (Fe^{2+}) y férricos (Fe^{3+}) en la superficie. En el espectro se observa la presencia de una señal satélite centrada en 718,8 eV desplazada 8 eV de la

señal principal típica de los compuestos de hierro con cationes Fe^{3+} (21). El ajuste de la envolvente del espectro del Fe (2p 3/2) adquirido sobre la muestra de hierro inicial en el rango entre 702,64 y 717,16 eV permite identificar 3 componentes que se describen en la [Tabla 4.7](#). El ajuste de las señales del espectro del Fe medido sobre el hierro se representa en la [Figura 4.9](#). El análisis de los componentes asociados a las especies químicas indica que los compuestos de hierro con Fe^{3+} contribuyen mayoritariamente a la señal del Fe (2p) que se encuentran sobre la superficie del hierro.

Los espectros XPS del Fe 2p del hierro metálico comercial y de las mezclas de Fe/ β -REE₂Si₂O₇ (REE = Sc y Lu) en relaciones en peso 0,3 y 1 se presentan en las [Figuras 4.10 a 4.13](#) y corresponden a las mezclas después del tratamiento térmico que se realizó tanto en atmósferas de aire como en argón. El espectro del hierro inicial se midió para efectos de comparación con los espectros de las mezclas Fe/disilicatos.

En la [Figura 4.10](#) y la [Figura 4.11](#) se observa que las señales principales del espectro Fe (2p) de las mezclas Fe/ β -Sc₂Si₂O₇ se encuentran desplazadas con respecto a las componentes del hierro hacia valores más altos de la energía de enlace como

TABLA 4.6.
CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DEL HIERRO EN LAS MEZCLAS Fe/Lu₂Si₂O₇. DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO Y ARGÓN.

Nombre de la muestra	Características
Lu-0.3	Las partículas de hierro presentan una superficie de apariencia lisa. Son agregados de gran tamaño (~ 14-17 μ m)
Lu-0.3-A	La superficie de las partículas muestran un aspecto rugoso con pequeñas zonas en las cuales se ha descubierto una superficie interna. La capa exterior posee un espesor de 4,7 μ m. Se observan tamaños de partícula grandes (~22 μ m)
Lu-0.3-0	Se observan 2 superficies exterior e interior formando capas. La capa exterior es menos gruesa que en la mezcla Lu-03-A (espesor de 0,5 μ m).
Lu-1	Similar a la mezcla Lu-0.3. Las partículas de hierro presentan una superficie lisa y tamaños de partícula grandes (~15 μ m)
Lu-1-A	Las partículas de hierro presentan una superficie rugosa con algunas zonas que presentan una capa interna y tamaños de partícula grandes (~17 μ m)
Lu-1-0	Se observaron partículas con superficie que posee capas superficiales (espesor ~ 0,3 μ m). También se observan partículas de hierro que no han sufrido cambios en la morfología

TABLA 4.7.
RESULTADOS XPS-ENERGÍAS DE ENLACE DE LAS LÍNEAS PRINCIPALES DE ÓXIDOS DE HIERRO.

Fe (2p3/2)	At%	Compuesto	Referencia
707,37	2,92	Fe ⁽⁰⁾ FeO	22
710,35	35,99	Fe ³⁺ FeOOH	22
711,55	61,09	Fe ³⁺ Fe ₂ O ₃	22

consecuencia de un proceso de oxidación del hierro presente en las mezclas tanto para el tratamiento térmico en aire como en argón.

En la **Tabla 4.8** se presenta el análisis de los componentes asociados a las especies químicas que contribuyen a la señal del Fe (2p) de las mezclas de hierro/ $Sc_2Si_2O_7$ obtenidos a partir del espectro de XPS. La mezcla que contiene una

fracción en peso de hierro igual a 0,3 permite observar productos de la oxidación del hierro tanto para el tratamiento en atmósfera de argón produciendo el óxido de hierro Fe_2O_3 (24,03% de la mezcla Sc-03-A en la superficie) como para el tratamiento en aire produciendo el óxido de hierro FeO (23,44%) y la hematita Fe_2O_3 (76,56%). Estos resultados confirman los resultados obtenidos por EDX-SEM de la mezcla

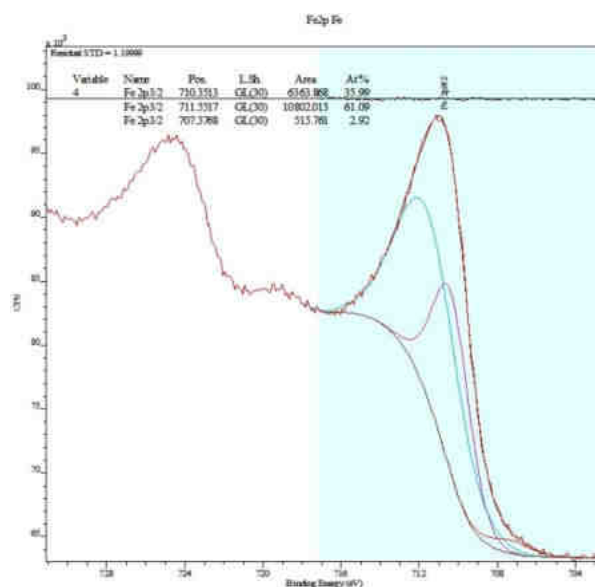


Figura 4.9. Ajuste del espectro XPS del Fe 2p adquirido sobre el hierro comercial.

TABLA 4.8.
RESULTADOS XPS-ENERGÍAS DE ENLACE DE LAS LÍNEAS PRINCIPALES DE LA MEZCLA DE DISILICATO DE ESCANDIO- HIERRO.

Experimento	Fe (2p3/2)	At%	Compuesto
Sc-03	706,41	15	Fe(0)
	713,34	85	FeOOH (Fe ³⁺)
Sc-03-A	705,28	69,03	Fe(0)
	712,45	6,93	FeOOH (Fe ³⁺)
	712,74	24,03	Fe ₂ O ₃ (Fe ³⁺)
Sc-03-0	709,44	23,44	FeO(Fe ²⁺)
	713,55	76,56	Fe ₂ O ₃ (Fe ³⁺)
Sc-1	704,79	11,51	Fe(0)
	710,98	24,59	Fe ₂ O ₃ (Fe ³⁺)
	713,23	20,12	Fe ₂ O ₃ (Fe ³⁺)
	714,34	43,78	FeOOH (Fe ³⁺)
Sc-1-A	705,08	9,82	Fe(0)
	710,29	53,10	FeOOH (Fe ³⁺)
	713,71	37,08	Fe ₂ O ₃ (Fe ³⁺)
Sc-1-0	704,83	6,85	Fe(0)
	707,54	4,01	FeO (Fe ²⁺)
	709,63	36,48	Fe ₂ O ₃ (Fe ³⁺)
	710,85	15,49	Fe ₂ O ₃ (Fe ³⁺)
	712,58	37,17	Fe ₂ O ₃ (Fe ³⁺)

Sc-03-O según los cuales la superficie contenía una mayor relación hierro/oxígeno aunque los dominios cristalinos no se identificaron con óxidos de hierro por DRX.

Los componentes que contribuyen a la señal del Fe (2p) de las mezclas de hierro/Sc₂Si₂O₇ que contienen una fracción en peso de hierro igual a 1 observa productos de la oxidación del hierro. Se obtiene óxido de hierro Fe₂O₃ (37%) durante el tratamiento en atmósfera de argón y hematita durante el tratamiento en atmósfera de aire. Estos resultados están de acuerdo con el análisis SEM según el cual se producen cambios morfológicos en las partículas de hierro asociados a procesos de oxidación en la superficie aunque en el análisis de dominios de difracción no se detecte la presencia de fases de óxidos de hierro. En la mezcla se observa la presencia de Fe⁰ que se asocia al hierro inicial.

El análisis XPS de los productos de corrosión de las mezclas disilicato de Lu₂Si₂O₇ - hierro se muestran en la [Figura 4.12](#) y la [Figura 4.13](#). Los componentes presentes en las mezclas son: la hematita (Fe₂O₃), goetita (FeOOH), hierro metálico (Fe) y carbonato de hierro (FeCO₃). En estas mezclas es de resaltar que en el espectro XPS del carbono se observa la contribución clara asociada a los carbonatos (FeCO₃; C 1s 289 eV). Los compuestos de hierro de estas mezclas son amorfos porque no se detectaron por DRX. En el análisis de los componentes por XPS de la mezcla de lutecio cuando la fracción de hierro en la mezcla es de 0,3 se observa la existencia de siderita (FeCO₃) entre los componentes de la mezcla (Ver [Tabla 4.9](#)). Sin embargo, cuando la fracción en peso de hierro en la mezcla aumenta a 1, la siderita no se encuentra entre los componentes de la mezcla sino que se forman principalmente la hematita y la goetita. De la mis-

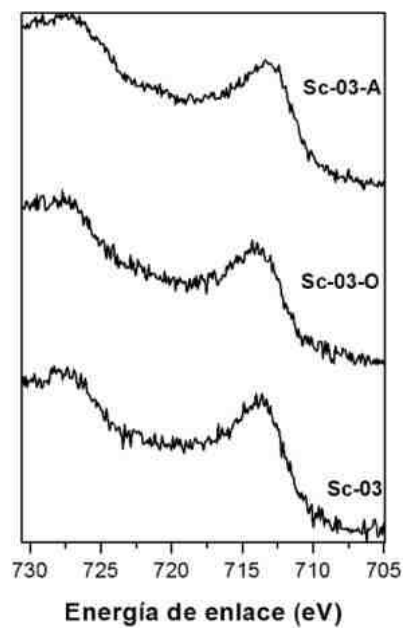


Figura 4.10. Espectro de XPS de Fe (2p) adquirido sobre las mezclas Fe/disilicato de escandio relación en peso 0,3:1.

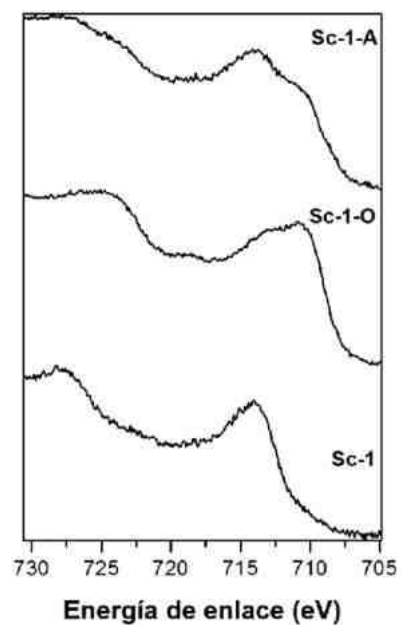


Figura 4.11. Espectro de XPS de Fe (2p) adquirido sobre las mezclas Fe/disilicato de escandio relación en peso 1:1.

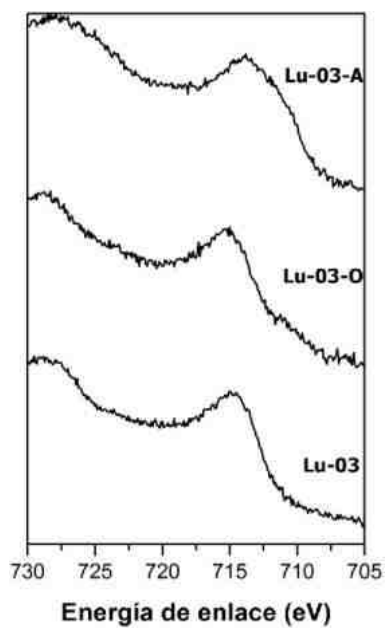


Figura 4.12. Espectro de XPS de Fe (2p) adquirido sobre las mezclas Fe/disilicato de lutecio relación en peso 0,3:1.

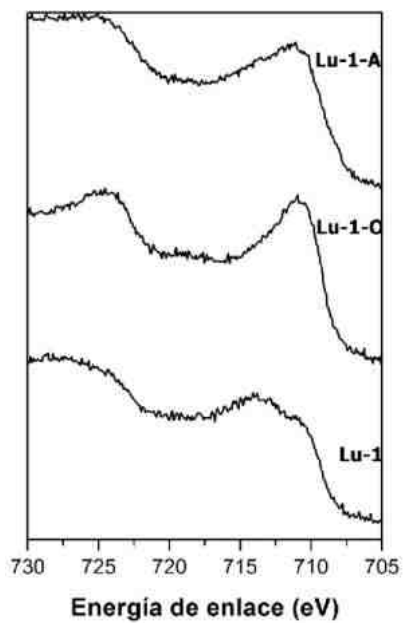


Figura 4.13. Espectro de XPS de Fe (2p) adquirido sobre las mezclas Fe/disilicato de lutecio relación en peso 1:1.

TABLA 4.9.
RESULTADOS XPS-ENERGÍAS DE ENLACE DE LAS LÍNEAS PRINCIPALES DE LA MEZCLA DE DISILICATO DE LUTECIO-HIERRO.

Experimento	Fe (2p3/2)	At%	Compuesto
Lu-03	714,09	75,31	FeOOH (Fe^{3+})
	705,47	13,14	Fe (0)
	709,59	11,55	FeCO ₃ (Fe^{2+})
Lu-03-A	712,08	92,53	FeCO ₃ (Fe^{2+})
	705,27	7,47	Fe (0)
Lu-03-0	715,62	19,15	FeCO ₃ (Fe^{2+})
	710,61	25,01	Fe ₂ O ₃ (Fe^{3+})
	705,96	11,02	Fe (0)
	714,14	44,82	Fe ₂ O ₃ (Fe^{3+})
Lu-1	710,16	33,21	FeOOH (Fe^{3+})
	712,91	59,75	FeOOH (Fe^{3+})
	706,66	7,04	Fe (0)
Lu-1-A	710,51	83,99	Fe ₂ O ₃ (Fe^{3+})
	713,8	12,28	Fe ₂ O ₃ (Fe^{3+})
	705,57	3,73	Fe (0)
Lu-1-0	711,55	50,51	Fe ₂ O ₃ (Fe^{3+})
	710,08	46,77	FeOOH (Fe^{3+})
	707,01	2,72	Fe (0)

ma forma que la mezcla cuando la fracción de hierro en la mezcla es de 0,3 las fases son amorfas porque no se detectan por DRX. Los compuestos de hierro de estas mezclas son amorfos porque no se detectaron por DRX. También se observa hierro metálico sin reaccionar.

4.3.2. ESTABILIDAD DE LOS DISILICATOS EN PRESENCIA DE AGUA

En este apartado se estudió la estabilidad de los disilicatos de tierras raras frente al hierro (como modelo del material de contenedores metálicos) en presencia de agua en condiciones subcríticas de presión y temperatura. Para ello se prepararon mezclas de hierro/disilicatos en relaciones en peso de 0,3 y 1 en un reactor de acero inoxidable. Se adicionó 40 ml de agua destilada sobre las mez-

clas. Se cerró el reactor y se calentó a 300 °C durante 48 horas y presión autógena. Como blanco se realizó un tratamiento hidrotérmico similar en ausencia de hierro.

Para estos experimentos se analizó la estabilidad de los disilicatos de ytrio y escandio ($Y_2Si_2O_7$ y $Sc_2Si_2O_7$) sintetizados de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 4.2.2. En la Tabla 4.10 se describe los experimentos que se realizaron para determinar la estabilidad de los disilicatos de β - $Sc_2Si_2O_7$ y β - $Y_2Si_2O_7$ en presencia de agua en ausencia y presencia de hierro en condiciones subcríticas.

Después del tratamiento hidrotermal se filtró el sólido, se lavó con agua destilada y secó a temperatura ambiente. Se recogió el sobrenadante de la filtración y se midieron propiedades electroquímicas de pH, conductividad y potencial REDOX.

Tabla 4.10.
TRATAMIENTOS HIDROTERMALES PARA DETERMINAR LA ESTABILIDAD DEL DISILICATO DE ESCANDIO ($\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) Y DE YTRIO ($\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) EN PRESENCIA DE AGUA FRENTE A HIERRO.

Nombre de la muestra	Condiciones	Fracción peso Fe/disilicato
Blanco- REESI300HT-AGUA REE = Sc, Y	300 mg $\beta\text{-REE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 50 mL agua, 300 °C, 48 horas	Sin hierro
REEFE03-HT300C-48H REE = Sc, Y	300 mg $\beta\text{-REE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 90 mg Fe metálica, 50 mL agua, 300 °C, 48 horas	0,3
REEFE1-HT300C-48H REE = Sc, Y	300 mg $\beta\text{-REE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 300 mg Fe metálica, 50mL agua, 300 °C, 48 horas	1

La estabilidad de las fases de los disilicatos $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y el análisis de los productos de oxidación del hierro en condiciones hidrotermales se estudiaron mediante el análisis de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para medir el pH, la conductividad y el potencial redox se utilizó un pHmetro PC 700 de EUTECH Instruments.

ANÁLISIS DE RESULTADOS DRX

La **Figura 4.14** muestra los diagramas de DRX de los sólidos obtenidos correspondientes a las mezclas Fe/ $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con diferente fracción en peso de hierro, después del tratamiento hidrotermal en comparación con el disilicato precursor sometido al mismo tratamiento y considerados como muestra-blanco.

Las reflexiones que se muestran en los diagramas de difracción de la **Figura 4.14** corresponden por un lado, a las fases cristalinas de los compuestos precursores de la mezcla, es decir, el disilicato de escandio ($\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), 82,75%, el óxido de escandio (Sc_2O_3), 17,25%, y la fase alfa del hierro metálico. Y por otra parte, se observa que debido al tratamiento hidrotermal se produce la formación

de las fases alfa y beta de la hematita (Fe_2O_3), la magnetita (Fe_3O_4) y la fase fayalita ($\text{Fe}_2+2\text{SiO}_4$).

En la **Tabla 4.11**, se describen los porcentajes en peso de los componentes de las mezclas obtenidos mediante el método de ajuste Rietveld del programa TOPAS de Bruker. En particular, estos resultados indican que cuando el hierro se encuentra en la fracción en peso de 0,3, los productos que se forman después del tratamiento hidrotermal corresponden con los productos de corrosión del hierro, hematita y en menor proporción la magnetita. También se detecta la formación minoritaria del compuesto de hierro-óxido de silicio, fayalita ($\text{Fe}_2+2\text{SiO}_4$). En comparación, el análisis de rayos-X de la mezcla que contiene una fracción en peso de hierro igual a 1, bajo las condiciones del tratamiento hidrotermal muestra que el principal producto de corrosión generado es el compuesto de hierro-óxido de silicio fayalita ($\text{Fe}_2+2\text{SiO}_4$). No se observa la formación de fases nuevas conteniendo Sc. Se observa una disminución de la fase de Sc_2O_3 en relación a la fase $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Aunque no se puede cuantificar, la fase $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ debe de haber disminuido respecto a la inicial ya que se observa la formación de una fase $\text{Fe}_2+2\text{SiO}_4$, que aumenta al aumentar Fe/silicato en la mezcla, ya que esta es la única fase que puede actuar como fuente de silicio.

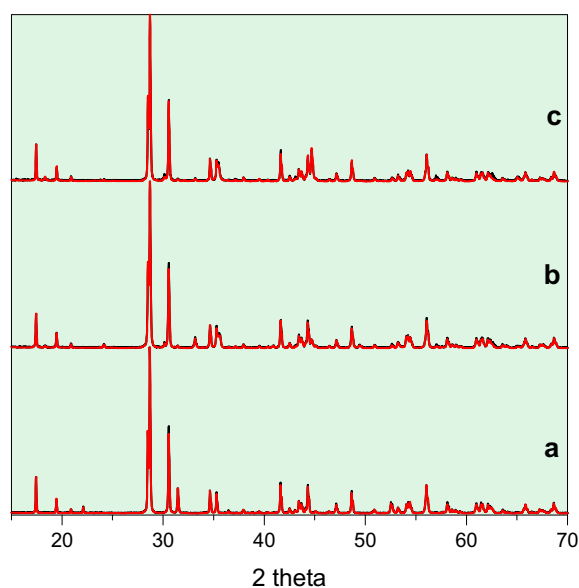


Figura 4.14. Diagramas de difracción de rayos-X de las mezclas de Fe/ β -Sc₂Si₂O₇ en diferentes relaciones en peso. (a) Sin hierro, (b) Fe/disilicato = 0,3 y (c) Fe/disilicato = 1.

TABLA 4.11.
PORCENTAJE EN PESO DE LAS FASES CRISTALINAS OBTENIDAS DESPUÉS DEL TRATAMIENTO HIDROTHERMAL DE LAS MEZCLAS Fe/ β -Sc₂Si₂O₇. ENTRE PARÉNTESIS SE EXPRESA NORMALIZADA A 100 LAS FASES CONTENIENDO Sc.

Fases (%) W/W	Fe/disilicato = 0,3	Fe/disilicato = 1
Beta-Sc ₂ Si ₂ O ₇	83,87 (95,73)	82,71 (98,00)
Sc ₂ O ₃	3,36 (3,84)	1,68 (2,00)
Beta-Fe ₂ O ₃	6,59	0,67
Alfa-Fe ₂ O ₃	4,50	4,23
Fe ₂ +2SiO ₄	0,38	5,92
Fe	1,09	4,34
Fe ₃ O ₄	0,21	0,45

Los diagramas de DRX de las mezclas Fe/ β - $Y_2Si_2O_7$ en diferentes relaciones en peso se muestran en la **Figura 4.15**. El silicato inicial está compuesto por β - $Y_2Si_2O_7$ (80,97%), γ - $Y_2Si_2O_7$ (8,63%) y Y_2SiO_5 (10,40%). Tras el tratamiento hidrotermal, la estructura de la fase disilicato de ytrio β - $Y_2Si_2O_7$ mantiene una alta cristalinidad tras los tratamientos hidrotermales. La composición en peso se encuentra entre 71% y 86% en las mezclas con una fracción en peso de hierro de 1 y 0,3 respectivamente. El análisis cuantitativo de las fases cristalinas que se presentan después del tratamiento hidrotermal se resume en la **Tabla 4.12**. Las estructuras identificadas corresponden con las fases presentes en la mezcla inicial más los productos de oxidación del hierro y como producto de la interacción del disilicato de ytrio con el hierro en condiciones subcríticas se observa la formación del silicato de hierro Fe_2SiO_4 . No se observa la formación de fases nuevas conteniendo Y. Se observa una disminución de la fase de Y_2SiO_5 (en mayor proporción) y de γ - $Y_2Si_2O_7$ (en menor proporción) en relación a la fase β - $Y_2Si_2O_7$. Se observa la formación de una fase Fe_2+2SiO_4 , en mayor proporción que cuando el disilicato de partida es Sc, que aumenta al aumentar Fe/silicato en la mezcla, tan-

to Y_2SiO_5 como γ - $Y_2Si_2O_7$ pueden actuar como fuente de silicio.

En los resultados anteriores se observa que los productos de oxidación del hierro formados en las condiciones hidrotermales en la mezcla Fe/Beta- $Y_2Si_2O_7$ dependen de la fracción en peso de hierro de la mezcla. Los nuevos productos formados por la oxidación del hierro en la mezcla con fracción en peso de hierro igual a 0,3 son la hematita (fase alfa) y en proporción minoritaria el silicato de hierro. En comparación, se observa que los principales productos de oxidación del hierro que se obtiene a partir de la mezcla que contiene una fracción en peso de hierro igual a 1 son la magnetita (Fe_2O_3), el silicato de hierro Fe_2SiO_4 y la hematita (fase alfa).

ANÁLISIS DE RESULTADOS SEM-EDX

Los cambios morfológicos de los sólidos obtenidos en el tratamiento hidrotermal se analizaron mediante el análisis SEM-EDX. Las imágenes muestran diferentes características morfológicas de las partículas de hierro y del disilicato después del tratamiento.

Tabla 4.12. PORCENTAJE EN PESO DE LAS FASES CRISTALINAS OBTENIDAS DESPUÉS DEL TRATAMIENTO HIDROTHERMAL DE LAS MEZCLAS Fe/ β - $Y_2Si_2O_7$ ENTRE PARÉNTESIS SE EXPRESA NORMALIZADA A 100 LAS FASES CONTENIENDO Y.

Fases (%) W/W	Fe/dsilicato = 0,3	Fe/dsilicato = 1
Beta- $Y_2Si_2O_7$	86,45 (93,60)	70,95 (92,90)
Y_2SiO_5	2,20 (2,38)	3,31 (4,33)
γ - $Y_2Si_2O_7$	3,71 (4,02)	5,11 (6,69)
Alfa- Fe_2O_3	5,21	5,12
Fe_2+2SiO_4	1,72	7,35
Fe	0,71	1,86
Fe_3O_4	0	6,22

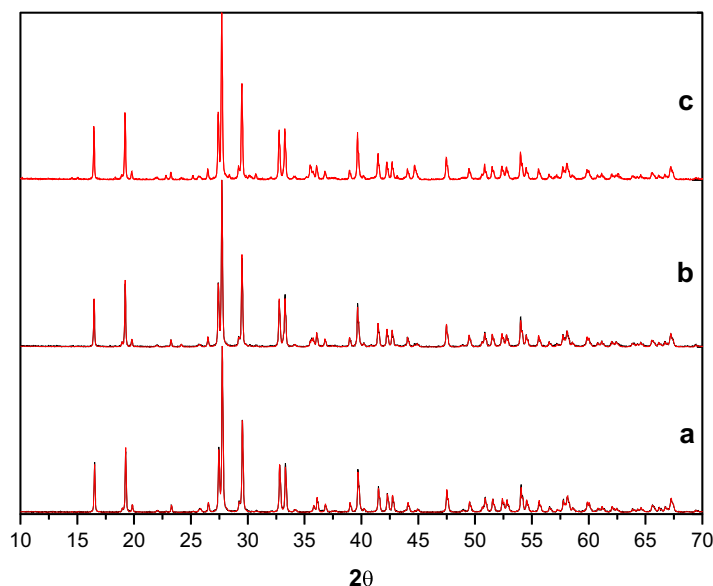


Figura 4.15. Diagramas de difracción de rayos-X de las mezclas de $Fe/\beta\text{-}Y_2Si_2O_7$ en diferentes relaciones en peso. (a) Sin hierro, (b) $Fe/disilicato = 0.3$ y (c) $Fe/disilicato = 1$.

Las componentes estructurales de la fase disilicato de escandio sin contenido de hierro después del tratamiento hidrotérmico, ScSI300HT-AGUA (Blanco), se caracterizan por presentar 2 tipos de estructuras en función del contenido de silicio de forma similar a los resultados presentados sobre las características morfológicas del disilicato de escandio del tratamiento térmico en seco. Se identificó un conjunto de estructuras que contenían menor contenido de silicio que presentaban formas irregulares y diferentes tamaños de partícula. Se observan algunas láminas ($\sim 2 \mu\text{m}$) formando bloques y una superficie más abierta (Figura 4.16a). Se observó otro conjunto de estructuras que contenían menor contenido de silicio que mostró una morfología más compacta formando agregados de diferentes tamaños (rango entre $\sim 0,3$ y $1,8 \mu\text{m}$) como puede verse en la Figura 4.16b. Los espectros de EDX indican la composición química de las partículas y están de acuerdo con los resultados de DRX.

Se observaron 2 tipos de morfología de las partículas de disilicato de escandio en las mezcla ScFE03-HT300C-48H después del tratamiento hi-

drotérmico como se puede ver en la Figura 4.17. Algunas partículas presentan una superficie rugosa, formada por agregados de diferentes tamaños y formas. Se observan pequeñas partículas redondeadas y otras poliédricas sobre la superficie de estas partículas. Se observa que los límites entre algunos agregados no están definidos generando una superficie lisa (Figura 17.a). Otro tipo de partículas del disilicato aparecen con la superficie cubierta por láminas redondeadas en algunas zonas iniciando la formación de rosetas (Figura 17.b). De acuerdo con el análisis de la composición química se confirma que las partículas de disilicato contienen hierro que se encuentra sobre la superficie.

Estos resultados están de acuerdo con los DRX donde se identificaron compuestos cristalinos como producto de la interacción hierro y disilicato (Fayalita, $FeSiO_4$). Las imágenes de las partículas de disilicato de escandio en la mezcla ScFE1-HT300C-48H después del tratamiento hidrotérmico como se puede ver en la Figura 4.18 tienen características similares a las descritas en la mezcla ScFE03-HT300C-48H. Se observan dos efec-

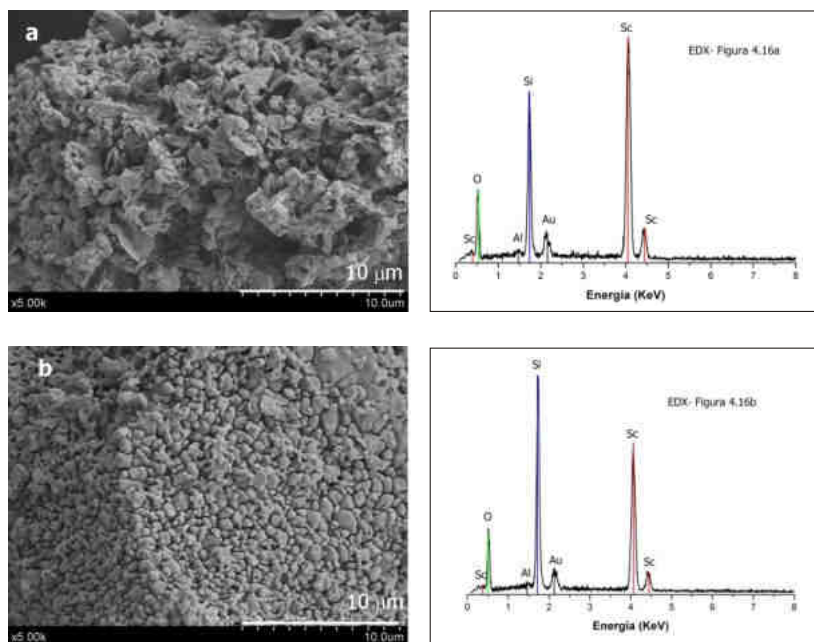


Figura 4.16 Imágenes SEM de las partículas de disilicato de escandio ScSi300HT-AGUA (Blanco) sin contenido de hierro. (a) Con mayor contenido de escandio (b) con mayor contenido de silicio.

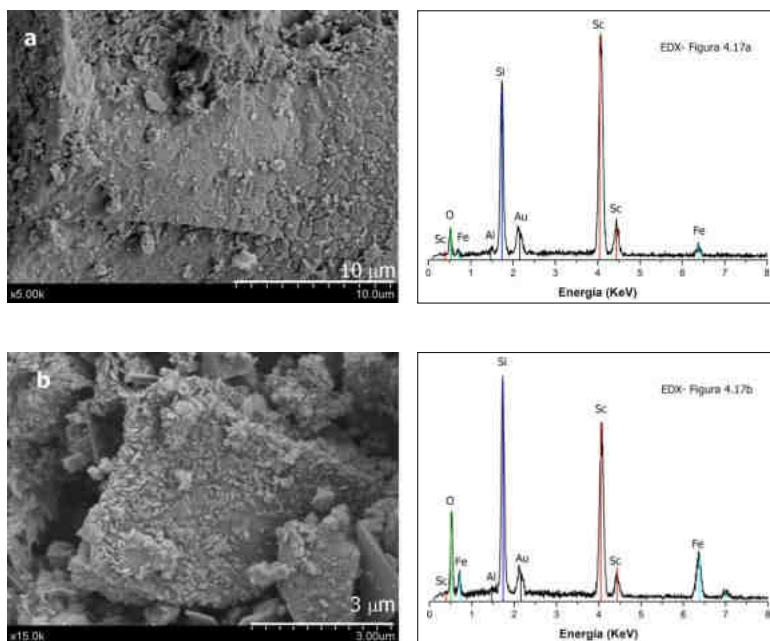


Figura 4.17 Imágenes SEM de las partículas de disilicato de escandio ScFeO3-HT 300C-48H después del tratamiento hidrotérmal (a) superficie lisa (b) superficie cubierta por compuestos de hierro.

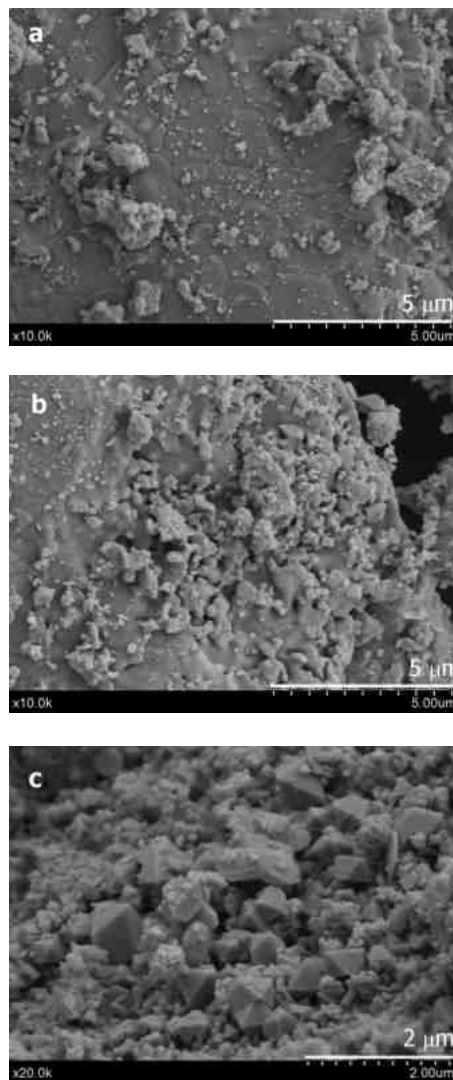


Figura 4.18 Imágenes SEM de las partículas de disilicato de escandio $ScFe_1-HT_{300C-48H}$ después del tratamiento hidrotermal (a) superficie lisa (b) superficie rugosa (c) superficie cubierta por compuestos de hierro

tos sobre la superficie de las partículas del disilicato: por un lado se observa que la superficie tiene un aspecto liso y esta formada por agregados que tienen definidos los límites entre partículas sin porosidad entre ellas (Figura 4.18a). Otras zonas más rugosas muestran la superficie cubierta por agregados redondeados que sobresalen de la superficie (Figura 4.18b). Algunas partículas de disilicato cubiertas en la superficie por una capa de compuestos

de hierro (cristales octaédricos regulares, láminas en formación de rosetas) como se muestra en la Figura 4.18c. La composición química de las partículas analizadas corresponde con la composición de la fase de disilicato de escandio aunque se observa la presencia minoritaria de hierro.

Las partículas de hierro en la mezcla $ScFeO_3-HT_{300C-48H}$ después del tratamiento hidrotermal

se caracterizan por tener diferentes tipos de morfologías como se observa en la **Figura 4.19**. En comparación con la morfología de las partículas de hierro de la mezcla Sc-0,3 sometidas al tratamiento térmico en seco se observa el efecto crítico que tiene el tratamiento hidrotermal en la formación de partículas con morfología y tamaño uniforme. En las imágenes puede distinguirse la formación de estruc-

turas ordenadas de partículas regulares poliédricas (**Figura 4.19a**), que poseen diferentes tamaños de partícula (aristas en el rango entre ~ 1 y $3,5 \mu\text{m}$). Se encuentran en la superficie formando agregados con otras partículas irregulares. También se forman estructuras desordenadas en forma de filamentos (longitud en el rango entre $\sim 0,45$ y $2 \mu\text{m}$) que se ramifican y unen a otras partículas (**Figura 4.19b**).

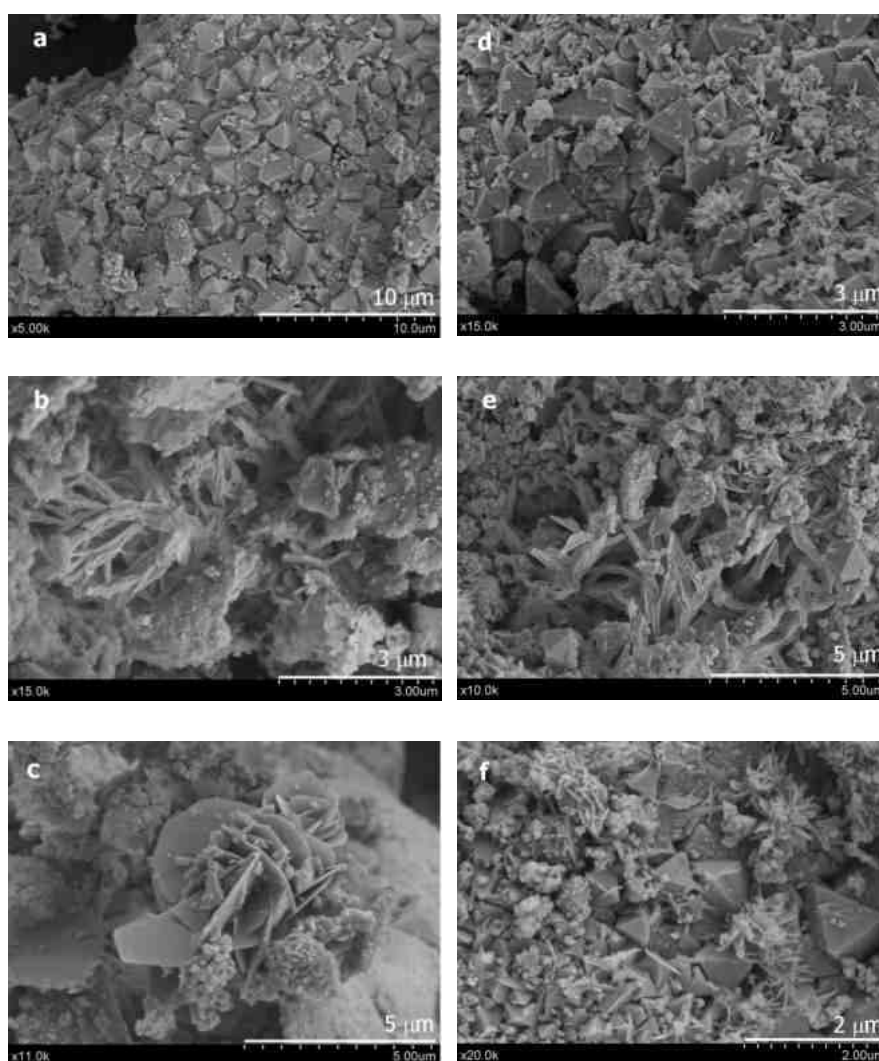


Figura 4.19. Partículas de hierro formados a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones hidrotermales en la mezcla $\text{Fe}/\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}$ con diferentes contenido de hierro. (a) $\text{Fe}/\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}=0,3$ poliedros, (b) $\text{Fe}/\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}=0,3$ filamentos (c) $\text{Fe}/\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}=0,3$ formación en rosetas (d) $\text{Fe}/\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}=1$ poliedros, (e) $\text{Fe}/\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}=1$ filamentos (f) $\text{Fe}/\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}=1$ formación en rosetas

En otros cristales se observa la formación de rosetas con láminas de diferentes tamaños (piezas de $\sim 0,1 \times 0,15 \mu\text{m}$) como se observa en la **Figura 4.19c**. Las partículas de hierro en la mezcla ScFE1-HT300C-48H después del tratamiento hidrotermal se caracterizan por presentar los mismos tipos de morfologías descritas anteriormente: estructuras poliédricas principalmente octaedros regulares ($\sim 0,4$ y $1,2 \mu\text{m}$) como se muestra en la **Figura 4.19d**, partículas en forma de filamento o tejidos que conectan sus bordes con otras partículas (**Figura 4.19e**) y láminas muy finas en formación de roseta de diferentes tamaños (longitud $\sim 0,4$ - $0,6 \mu\text{m}$) como se muestra en la **Figura 4.19f**. También se observan agregados de partículas irregulares con tamaños de $\sim 0,6 \mu\text{m}$.

Las características microestructurales de las mezclas $Fe/Y_2Si_2O_7$ después del tratamiento hidrotermal obtenidas por SEM-EDX se resumen en la **Ta-**

bla 4.13. En la **Figura 4.20** se presenta las imágenes SEM de las partículas de YSI300HT_AGUA (Blanco) correspondiente al disilicato de ytrio sin hierro tras el tratamiento hidrotermal.

Se identificaron por separado las características micro estructurales de las partículas de la mezcla que correspondían a la fase disilicato de ytrio y las partículas de hierro basados en el análisis EDX. En general, se observó que las partículas de la fase disilicato de ytrio presentaron la superficie cubierta por cristalitas relacionados con compuesto de hierro. En la **Figura 4.21** se muestra algunas partículas de disilicatos de las mezclas.

En la **Figura 4.22** y la **Figura 4.23** se muestran las imágenes SEM de los partículas de hierro de las mezcla $Fe/Y_2Si_2O_7$ y se identifican los diferentes tipo de morfologías encontrados tras el tratamiento hidrotermal.

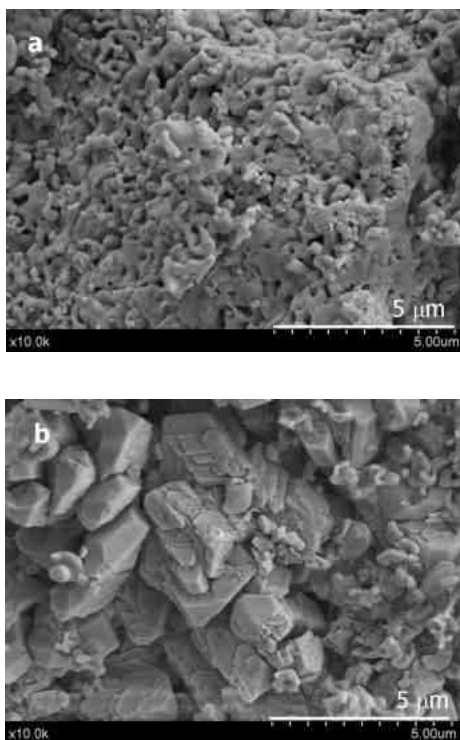


Figura 4.20 Imágenes SEM de YSI300HT_AGUA. (a) superficie porosa. (b) agregados regulares formando bloques.

Tabla 4.13.
CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DE LAS MEZCLAS Fe/Y₂Si₂O₇ DESPUÉS DE TRATAMIENTO HIDROTHERMAL.

Nombre de la muestra	Características
YSI300HT_AGUA	<p>Se observan 2 morfologías de partículas que presentan una composición química similar.</p> <ul style="list-style-type: none"> □ Partículas formadas por agregados que tienen diferentes formas: irregulares (~ 1 μm), cilíndricas (~ 0,4 x 0,9 μm) y esféricas (~ 0,4 μm). La superficie es rugosa y tiene aspecto poroso. □ Se observa otro tipo de partículas formando bloques de poliedros. Se observan bloques irregulares con alguna de sus caras rectangulares (~ 0,5 x 1,9 μm). Bloques con una de sus caras cuadradas (~ 1,1 μm). Bloques con base triangular.
YFE03-HT300C-48H	<p>Se identifican características de partículas de la fase de disilicato de ytrio y hierro por separado mediante el EDAX.</p> <ul style="list-style-type: none"> □ Partículas de disilicatos: presentan una superficie muy lisa y compacta formada por agregados unidos por los bordes. Sobre esta superficie se observan algunos cristales de forma esférica y otros poliedros (cúbicos (~ 0,25 μm) y romboédricos (~ 0,4x1 μm)). Las imágenes del SEM de estas muestras se hicieron sin metalizar. □ En las partículas de hierro se pueden identificar 3 tipos de morfologías: (1) poliedros regulares (con tamaño de partículas que varían en el rango entre ~ 0,75 x 2,5 μm). (2) Esferas (~ 0,25 μm). (3) Láminas finas en formación de rosetas (~ 0,25 μm).
YFE1-HT300C-48H	<ul style="list-style-type: none"> □ Partículas de disilicatos: Similar a YFE03-HT300C-48H. La superficie de las partículas de disilicato se encuentra cubierta por cristallitos octaédricos regulares (tamaños varían entre ~0,2 μm - 0,44 μm). Otras mostraron la superficie porosa cubierta estructuras con láminas muy finas (~0,2 μm) en formación de rosetas, algunas estructuras cilíndricas (~0,2x0,7 μm) y otras irregulares (~0,8 μm). □ En las partículas de hierro se pueden identificar 4 tipos de morfologías: poliedros regulares (tetraedros con tamaño de partículas que varían en el rango entre ~ 0,5 x 1,9 μm), agregados de partículas esféricas (~ 4 μm), láminas en formación de rosetas (~ 0,5 μm), partículas de gran tamaño con superficie homogénea (~ 22 μm).

ANÁLISIS DE PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DEL SOBRENADANTE

Se muestran a continuación los resultados de conductividad, pH y potencial redox obtenidos de las diferentes medidas realizadas a los sobrenadantes de las distintas mezclas Fe/disilicatos tras los tratamientos hidrotermales. En la [Figura 4.24](#) se muestran los resultados de pH y conductividad del sobrenante de la mezcla Fe/ Sc₂Si₂O₇ y en la [Figura](#)

[4.25](#) los de potencial redox medido respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Los valores de pH en la mezclas de disilicato de escandio se encuentran entre 6 y 8 unidades, siendo ligeramente más alcalino en las muestras con mayor proporción de Fe, no varía considerablemente tras el tratamiento hidrotermal en las mezclas con menor contenido en Fe. Los valores de conductividad aumentan considerablemente tras estos tratamientos. Este aumento de conductividad se debe a la oxidación de una parte del hierro

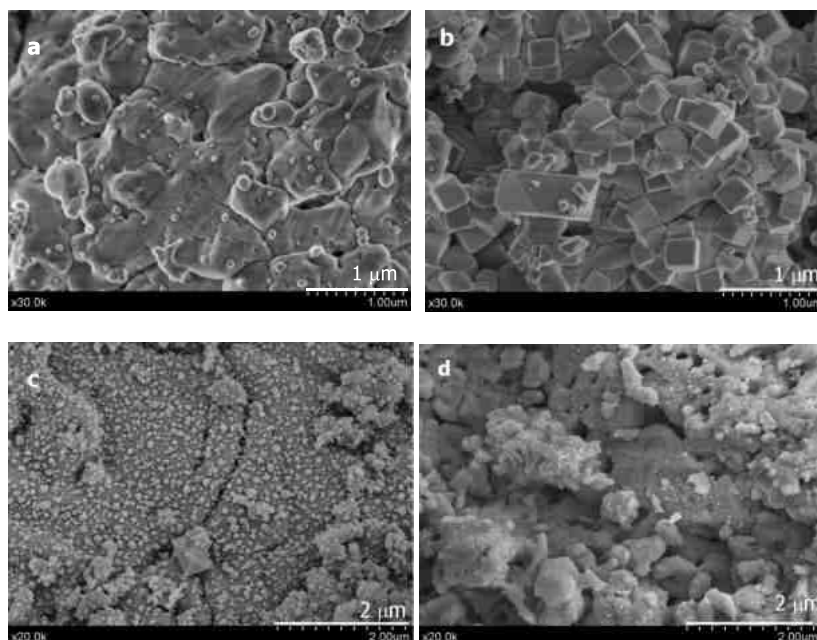


Figura 4.21 Imágenes SEM de las mezclas $Fe/Y_2Si_2O_7$ tras el tratamiento hidrotérmal. (a) y (b) FeO_3 -HT300C-48H (sin metalizar) (c) y (d) YFE_1 -HT300C-48H (metalizando muestra con oro).

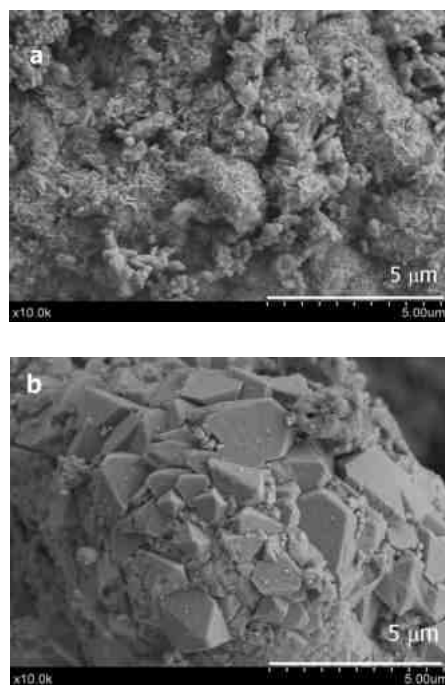


Figura 4.22 Imágenes SEM de las partículas de hierro de la mezcla $YFeO_3$ -HT300C-48H. (a) Láminas finas en formación de rosetas y esferas (b) poliedros.

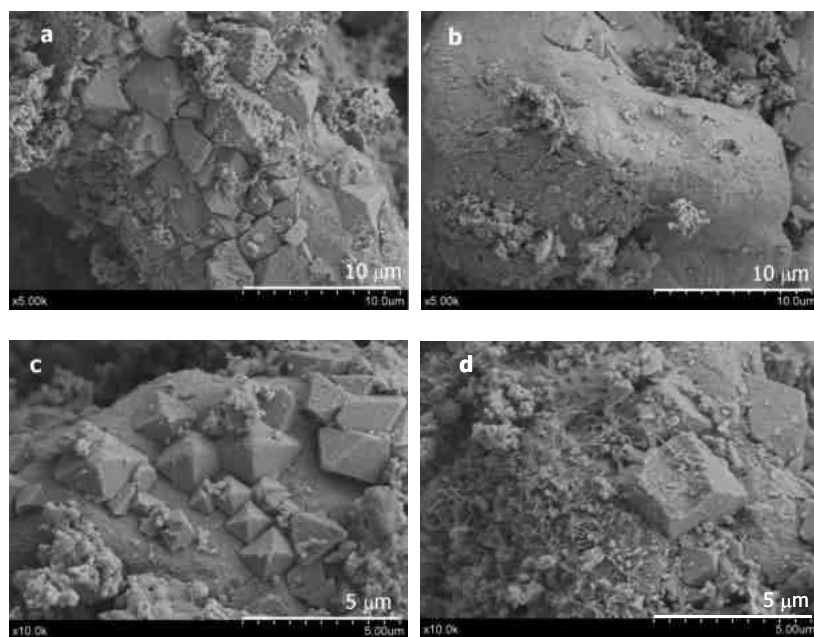


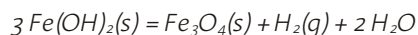
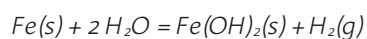
Figura 4.23 Imágenes SEM de las partículas de hierro de la mezcla YFE1-HT300C-48H. (a) poliedros y agregados esféricos (b) partículas superficie homogénea (c) tetraedros (d) láminas finas.

metálico y por otra, de la inestabilidad de la fase Sc_2O_3 , que libera especies Sc^{3+} a la disolución.

El potencial REDOX disminuye con el tratamiento hidrotermal en las muestras que contiene Fe. Esto indica el aumento de la capacidad de oxidación.

Un comportamiento similar respecto a las propiedades electroquímicas se observa en los ensayos realizados con el disilicato de ytrio, como se muestra en las Figuras 4.26 y 4.27.

Las condiciones anóxicas de nuestro experimento, es un medio adecuado para que se produzca la corrosión inicial de hierro a $\text{Fe}(\text{OH})_2$, producto metaestable que, en condiciones hidrotermales favorecería la reacción de Schikorr, formándose magnetita, hecho comprobado mediante los resultados de DRX y XPS. Las reacciones de corrosión que tienen lugar se muestran a continuación:



lo que provoca un aumento del pH y una consecuente disminución del potencial redox, debido a la generación de hidrógeno.

En la Figura 4.28 y 4.29 se muestra un diagrama de potencial redox frente a pH para el Fe, donde se resalta las condiciones iniciales y finales de nuestro ensayo para la mezcla de $\text{Fe}/\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\text{Fe}/\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ respectivamente, en proporciones 0,3 y 1. Para estas gráficas el potencial redox se referencia con respecto al electrodo estándar universal de hidrógeno (E_h). Las líneas rojas indican resultados correspondientes a las condiciones iniciales y las azules a las finales, siendo las líneas continuas los resultados de las mezclas en proporción 1 y las discontinuas en proporción 0,3. Los estados de oxidación del Fe que coexistirán en el medio en estas condiciones serán Fe^{+3} y Fe^{+2} .

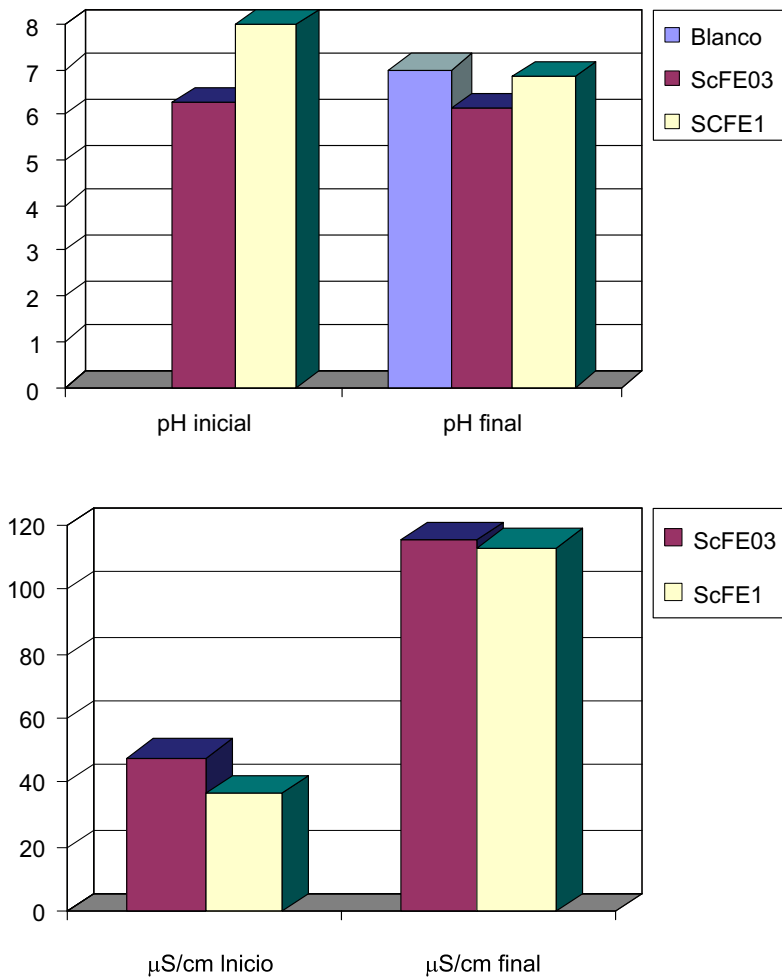


Figura 4.24. Resultados de pH y conductividad para el sobrenadante de la mezcla $Fe/Sc_2Si_2O_7$.

4.4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el estudio de la estabilidad de los disilicatos de tierras raras (Sc, Lu e Y), como simuladores de actínidos trivalentes, en presencia de hierro metálico no muestran diferencias significativas para los diferentes cationes ensayados.

El análisis de los resultados obtenidos por difracción de rayos x y microscopia electrónica de barrido ponen de manifiesto la estabilidad de los disili-

catos de tierras raras ensayados en ausencia de agua y tanto en ambiente aerobios como anaerobios, cuando se simula la corrosión del contenedor metálico por la adición de diferentes proporciones de hierro metálico.

La corrosión en seco de los contenedores metálicos requiere unas condiciones de largos períodos de tiempo en los cuales se forman los óxidos de hierro. Bajo las condiciones de este estudio se observa que en el tratamiento térmico, en el rango entre 25 °C y 400 °C, no se producen

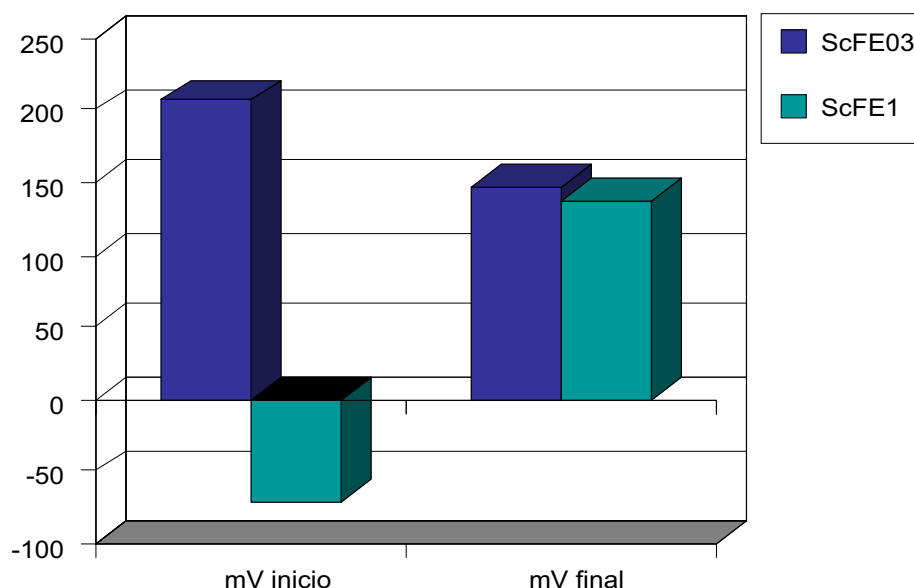


Figura 4.25. Resultados de potencial Redox para el sobrenadante de la mezcla Fe/Sc₂Si₂O₇.

óxidos de hierro cristalino durante el tiempo en el que se realiza el tratamiento térmico. Una parte del hierro presente en el sistema cristaliza en la fase alfa del hierro con mayor preferencia en una atmósfera anaeróbica. Después del tratamiento se observa el inicio de una oxidación caracterizado por efectos sobre la composición química de la superficie de las partículas de hierro. Se pudo observar una evolución de la microestructura como producto del tratamiento térmico en atmósfera de aire y argón. La fase alfa del hierro es la fase estable en la temperatura de calentamiento.

Tras los tratamientos hidrotermales se observa la formación de una fase de silicato de hierro que aunque no en gran proporción, indica la degradación de parte del disilicato de REE₂Si₂O₇, al ser éste la única fuente de silicio de las condiciones de ensayo.

La presencia de agua en el sistema Fe/disilicato influye sobre la reacción de oxidación del hierro. En condiciones subcríticas de presión y tempera-

tura, aumenta la velocidad en la reacción de oxidación del hierro, se manifiesta en la presencia de diferentes fases cristalinas. La fase relacionada con el disilicato promueve una reacción entre el silicato y el hierro hacia una fase estable de fayalita. El contenido de esta fase cristalina aumenta cuando el contenido de hierro se encuentra en una fracción en peso igual a 1 en la mezcla con el disilicato de tierras raras. La formación del silicato de hierro (fayalita) también depende del tipo de disilicato, encontrándose en mayor proporción cuando se utiliza disilicato de Ytrio. Se observan diferentes tipos de compuestos de óxidos de hierro asociados con las diferentes propiedades microestructurales.

El análisis de las propiedades electroquímicas de los sobrenadantes obtenidos tras los tratamientos hidrotermales, ponen de manifiesto la transformación del hierro metálico a otros estados de oxidación, así al aumentar la capacidad de oxidación del medio se detecta un aumento de la conductividad y una disminución del potencial redox en los mismos.

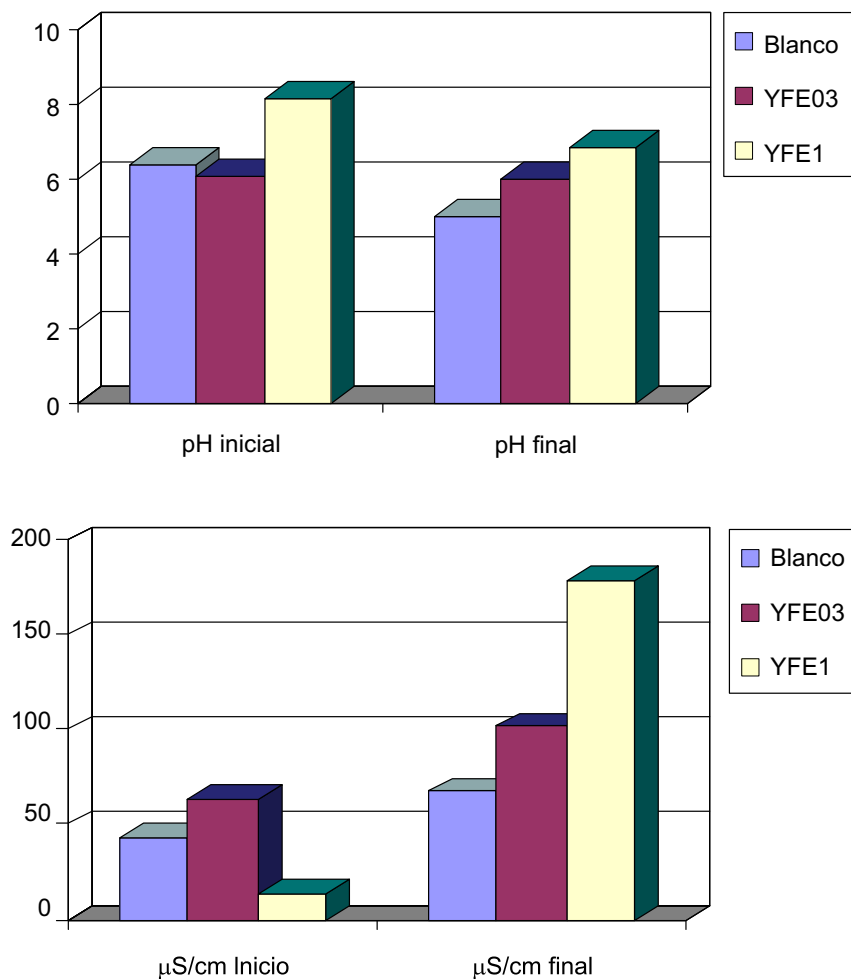


Figura 4.26. Resultados de pH y conductividad para el sobrenadante de la mezcla $Fe/Y_2Si_2O_7$.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1). Metcalfe R., Walker C. Proceedings of the international workshop on bentonite cement interactions in repository environment. NUMO-TR-04-05. Nuclear Waste Management Organization of Japan (NUMO), 2004.
- (2). Kumpulainen S., Carlson T., Muurinen A., Svensson D., Sasamoto H., Yui M., Wersin P., Snellman, M. Long-term (8-10 y) alteration of bentonite in the presence of metallic iron. Abstracts of the 4rd International Meeting "Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement", Nantes, France, 2010, 97-98.
- (3). Börgesson L., Karnland O., Hökmark H., Sellin P. Buffer and safety assessment for KBS-3H. SKB, 2002.
- (4). Hunter F.M.I., Bate F., Heath T.G., Hoch A., Werme L.O. Investigation of iron transport into bentonite from anaerobically corroding steel: A geochemical modelling study. Abs-

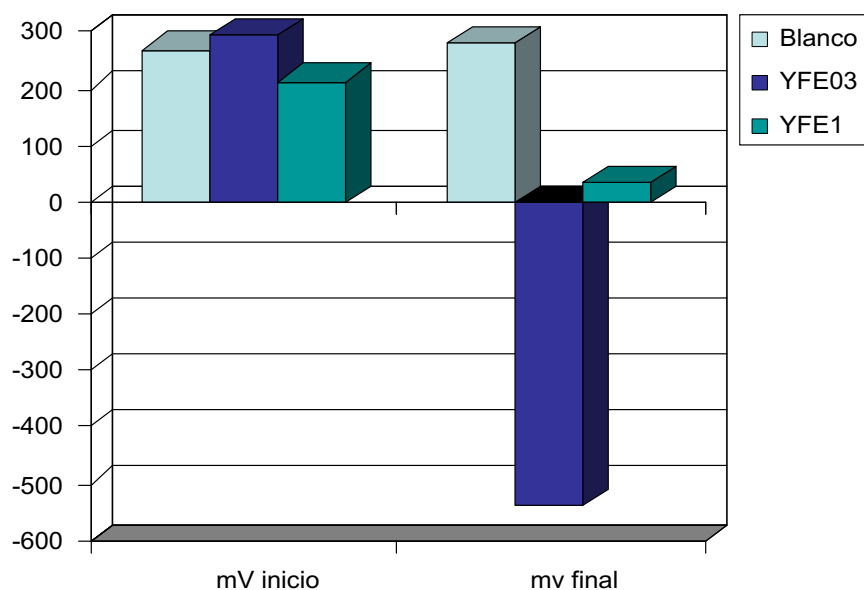


Figura 4.27. Resultados de potencial Redox para el sobrenadante de la mezcla Fe/Y₂Si₂O₇.

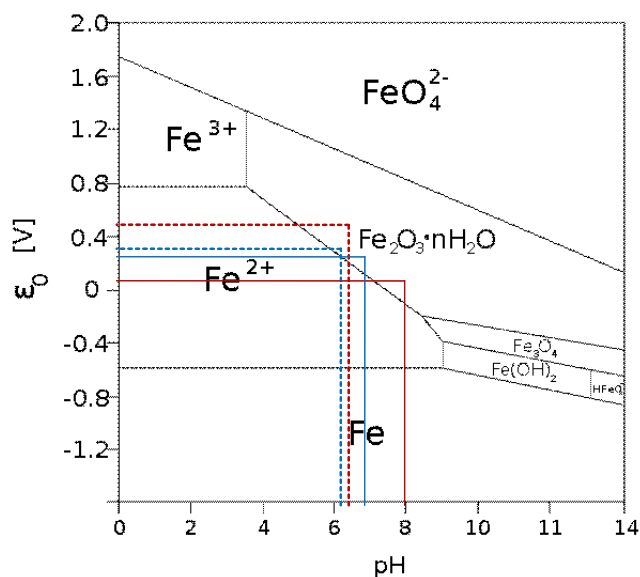


Figura 4.28. Diagrama de potencial redox frente a pH para el Fe. Resultados para las mezclas Fe/Sc₂Si₂O₇.

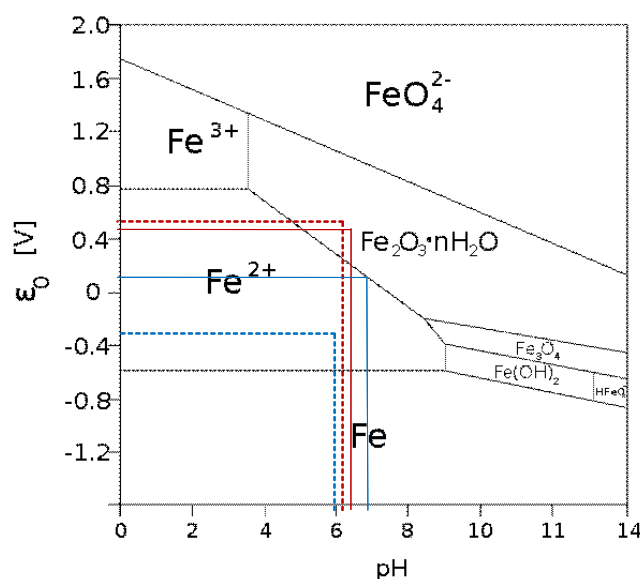


Figura 4.29. Diagrama de potencial redox frente a pH para el Fe. Resultados para las mezclas $FeY_2Si_2O_7$.

- tracts of the 3rd International Meeting "Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement", Lille, France, 2007, 29-30.
- (5). Sanders D., Kaufhold S., Hassel A.W., Dohrmann R. Smectite alteration by anaerobic iron corrosion. Abstract of the 4th International meeting "Clays in natural and Engineered Barriers of Radioactive Waste Confinement", Nantes, France, 2010, 95-96.
 - (6). Smart N.R., Blackwood D.J., Werme, L. Anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters: Part 1 – Gas generation. *Corrosion*, **58**, 627-637, (2002).
 - (7). Carlson L., Karnland O., Oversby V.M., Rance A.P., Smart N.R., Snellma M., Vähänen M., Werme L.O. Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*, **32**, 334-345, (2007).
 - (8). Guillaume D., Neaman A., Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villieras F., Baronnet A., Michau N. Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic Fe. *Clay Minerals*, **38**, 281-302, (2003).
 - (9). Lantenois S. Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C. PhD thesis, Université d'Orléans, Orléans, France, 2003.
 - (10). Lantenois S., Lanson B., Muller F., Bauer A., Jullien M., Plançon A. Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays and Clay Minerals*, **53**, 597-612, (2005).
 - (11). Wilson, J.; Cressey, G.; Cressey, B.; Cuadros, J.; Ragnarsdottir, K.V.; Savage, D.; Shibata, M. The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 323-336, (2006).

- (12). Jodin-Caumon M.C., Mosser-Ruck R., Randi A., cathelineau M., Michau N. Iron-clay interactions under a thermal gradient. Abstract of the 4th International meeting “Clays in natural and Engineered Barriers of Radioactive Waste Confinement”, Nantes, France, 2010, 103-104.
- (13). Gaudin A., Gaboreau S., Tinseau E., Bartier D., Petit S., Grauby O., Foct F, Beaufort D. Mineralogical reactions in the Tournemire argillite after in-situ interactions with steel. *Applied Clay Science*, **43**, 196-207, (2009).
- (14). Felsche J., Hirsiger W. The polymorphs of the rare-earthpyrosilicates $R.E._2Si_2O_7$ [R.E.: La, Ce, Pr, Nd, Sm]. *Journal of the Less-Common Metals*, **18**, 131-137, (1969).
- (15). [a] H.Toraya. Chaper 14. The Rietveld Method. IUCr monographs. Oxford Science Publications (1993) edited by R. Young. [b] R. Snyder. Chapter 7. The Rietveld Method. IUCr monographs. Oxford Science Publications (1993) edited by R. Young
- (16). Bruker AXS TOPAS Version 4.2. Copyright©, 1999, 2009 Bruker AXS
- (17). EVA 16.0.0.0. Copyright©, Bruker-AXS 1996-2010
- (18). N. Fairley, <http://www.casaxps.com>, ©Casa software Ltd., 2005
- (19). Bertrand N., Desgranges C., Poquillon D., Lafont M.C., Monceau D. Iron oxidation at low temperature (260-500 A degrees C) in air and the effect of water vapour. *Oxidation of Metals* **73**, 139-162, (2010).
- (20). Grosvenor A. P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis* **36**, 1564-1574, (2004).
- (21). Seshadri G., Lin T.C., Ballinger C.A., Kelber J.A. Combined UHV-electrochemical study of polycrystalline iron electrodes in borate and sulphate media. *Langmuir* **13**, 3219-3225, (1997)
- (22). Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau LWM, Gerson A.R., Smart R.S. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science* **257**, 2717-2730, (2011).
- (23). McIntyre N.S., Zetaruk D.G. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron-oxides. *Analytical Chemistry* **49**, 1521-1529, (1977).

5. Anexos

5. ANEXOS

A.I. BIBLIOGRAFÍA ADICIONAL

INTERACCIÓN ARCILLA-ACTÍNIDOS

- (1). Frysinger G.R., Thomas H.C. Adsorption studies on clay minerals. VII. Yttrium-cesium and cerium (III)-cesium on montmorillonite. *Journal of the Physical Chemistry* **64**, 224-228, (1960).
- (2). Gupta A.R., Venkataramani B. Sorption of uranyl ions on hydrous oxides. A new surface hydrolysis model. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **61**, 1357-1362, (1988).
- (3). Rigoletto L., Bidoglio G., Azimonti G., Bellobo I.R. Competitive actinide interactions in colloidal humic acid-mineral oxide system. *Environmental Science Technology* **25**, 1013-1019, (1991).
- (4). Nagasaki S., Tanaka S., Suzuki A. Affinity of finely dispersed montmorillonite colloidal particles for americium and lanthanide. *Journal of Nuclear Materials* **244**, 29-35, (1997).
- (5). Tsukamoto M., Fujita T., Ohe T. Surface complexation modeling for description of actinide sorption at the buffer materials/water interface. *Journal of Nuclear Materials* **248**, 333-337, (1997).
- (6). Coppin F., Castet S., Berger G., Loubet M. Microscopy reversibility of Sm and Yb sorption onto smectite and kaolinite: Experimental evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 2515-2527, (2003).
- (7). Takashashi Y., Tada A., Shimizu H. Distribution pattern of rare Earth ions between water and montmorillonite and its relation to the sorbed species of the ions. *Analytical Sciences* **20**, 1301-1306, (2004).
- (8). Tournassat C., Ferrage E., Poinssignon C., Charlet L. The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science* **273**, 234-246, (2004).
- (9). Tertre E., Berger G., Castet S., Loubet M., Giffaut E. Experimental sorption of Ni²⁺, Cs⁺ and Ln³⁺ onto a montmorillonite up to 150° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 4937-4948, (2005).
- (10). Brandt H., Bosbach D., Panak P.J., Fanghänel T. Structural incorporation of Cm(III) in trioctahedral smectite hectorite: A time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 145-154, (2007).
- (11). Pathak P.N., Choppin G.R. Sorption of neptunyl (V) cations on suspended silicate: Effect of pH, ionic strength, complexing anions, humic acid, and metal ions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **274**, 53-60, (2007).
- (12). Altmann S. Geochemical research: A key building block for nuclear waste disposal safety cases. *Journal of Contaminant Hydrology* **102**, 174-179, (2008).
- (13). Geckeis H., Rabung T. Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system. *Journal of Contaminant Hydrology* **102**, 187-195, (2008).
- (14). Alba M.D., Chain P., Orta M.M. Chemical reactivity of argillaceous material in engineered barrier. Rare earth disilicate formation under subcritical conditions. *Applied Clay Science* **43**, 369-375, (2009).
- (15). Alba M.D., Chain P., Orta M.M. Rare-earth disilicate formation under deep geological repository approach conditions. *Applied Clay Science* **46**, 63-68, (2009).
- (16). Brandbury M.H., Baeyens B. Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 1004-1013, (2009).
- (17). Galunin E., Alba M.D., Avilés M.A., Santos M.J., Vidal M. Reversibility of La and Lu sorption onto smectites: Implications for the de-

sign of engineered barriers in deep geological repositories. *Journal of Hazardous Materials* **172**, 1198-1205, (2009).

- (18). Galunin E., Alba M.D., Santos M.J., Abrao T., Vidal M. Lanthanide sorption on smectite clays in presence of cement leachates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 862-875, (2010).

ABSORCIÓN/DESORCIÓN DE EUROPIO Y/O AMERICIO POR ARCILLAS

- (1). Adeleye S.A., Clay P.G., Oladipo M.O.A. Sorption of caesium, strontium and europium ions on clay minerals. *Journal of Materials Science* **29**, 954-958, (1994).
- (2). Takahashi Y., Minai Y., Kimura T., Tominaga T. Adsorption of europium (III) and americium (III) on kaolinite and montmorillonite in the presence of humic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **234**, 277-282, (1998).
- (3). Takahashi Y., Kimura T., Kato Y., Minai Y. Speciation of europium (III) sorbed on a montmorillonite surface in the presence of polycarboxylic acid by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Environmental Science Technology* **33**, 4016-4021, (1999).
- (4). Benes P., Stamberg K., Siroky L., Mizera J. Radiotracer study of sorption of europium on Gorleben and from aqueous Solutions containing humic substances. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **254**, 231-239, (2002).
- (5). Wang X., Chen Y., Wu Y. Diffusion of Eu(III) in compacted bentonite-effect of pH, solution concentration and humic acid. *Applied Radiation and Isotopes* **60**, 963-969, (2004).
- (6). Wang X., Du J., Tao Z., Li Z. Evaluation of Eu (III) migration in compacted bentonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **260**, 69-73, (2004).
- (7). Kowal-Fouchard A., Drot R., Simoni E., Marmier N., Fromage F., Ehrhard J.J. Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite. *New Journal of Chemistry* **28**, 864-869, (2004).
- (8). Bauer A., Rabung T., Claret F., Schäfer T., Buckau G., Fanghänel T. Influence of temperature on sorption of europium onto smectite: The role of organic contaminants. *Applied Clay Science* **30**, 1-10, (2005).
- (9). Xu D., Ning Q.L., Zhou X., Chen C.L., Tan X.L., Wu A.D., Wang X. Sorption and desorption of Eu(III) on alumina. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **266**, 419-424, (2005).
- (10). Tertre E., Berger G., Simoni E., Castet S., Giffaut E., Loubet M., Catalette H. Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 4563-4578, (2006).
- (11). Takahashi Y., Murata M., Kimura T. Interaction of Eu(III) ion and non-porous silica: Irreversible sorption of Eu(III) on silica and hydrolysis of silica promoted by Eu(III). *Journal of Alloys and Compounds* **408-412**, 1246-1251, (2006).
- (12). Sánchez A., Echeverría Y., Sotomayor Torres C.M., González G., Benavente E. Intercalation of europium (III) species into bentonite. *Materials Research Bulletin* **41**, 1185-1191, (2006).
- (13). Fink N., Stumpf T., Walther C., Bosbach D. TRLFS characterization of Eu(III)-doped synthetic organo-hectorite. *Journal of Contaminant Hydrology* **102**, 253-262, (2008).
- (14). Fan Q.H., Tan X.L., Li J.X., Wang X.K., Wu W.S., Montavon G. Sorption of Eu(III) on Attapulgit studied by batch, XPS, and EXAFS techniques. *Environmental Science Technology* **43**, 5776-5782, (2009).
- (15). Guerra D.L., Viana R.R., Airoidi C. Use of raw and chemically modified hectorites as adsorbents for Th(IV), U(VI) and Eu(III) uptake from aqueous solutions. *Desalination* **260**, 161-171, (2010).

- (16). Kautenburger R., Beck H.P. Influence of geochemical parameters on the sorption and desorption behaviour of europium and gadolinium onto kaolinite. *Journal of Environmental Monitoring* **12**, 1295-1301, (2010).
- (17). Hurel C., Marmier C. Sorption of europium on a MX-80 bentonite sample: experimental and modelling results. *Journal of Radioanalytical Chemistry* **284**, 225-230, (2010).

ESTABILIZACIÓN E INMOVILIZACIÓN DE REE POR MINERALES

- (1). Matsuda T., Yamanaka C., Ikeya M. Adsorption of Gd^{3+} into sediments: simulation of actinide adsorption on a clay mineral and hydroxyapatite. *Radiation Measurements* **37**, 371-375, (2003).
- (2). Alba M.D., Chaín P. Persistente of lutetium disilicate. *Applied Geochemistry* **22**, 192-201, (2007).
- (3). Omel'yanenko B.I., Livshits T.S., Yudintsev S.V., Nikonov B.S. Natural and artificial minerals as matrices for immobilization of actinides. *Geology of ore Deposits* **49**, 173-193, (2007).
- (4). Galunin E., Alba M.D., Vidal M. Stability of rare-earth disilicates: Ionic radius effect. *Journal of the American Ceramic Society*, en prensa, (2011).
- (5). Galunin E., Alba M.D., Vidal M. The effect of polymorphic structure on the structural and chemical stability of yttrium disilicates. *American Mineralogists*, en prensa, (2011).

CORROSIÓN DEL CONTENEDOR METÁLICO

- (1). Cragnolino A.G., Mohanty S., Dunn D.S., Sridhar N., Ahn T.M. An approach to the assessment of high-level radioactive waste containment. I: Waste package degradation. *Nuclear Engineering and Design* **201**, 289-306, (2000).

- (2). Stampella R.S., Ruiz E.R., Mendez C.M. Evaluación de ataque corrosivo localizado en aceros inoxidable de alto cromo expuestos a medios oxidantes clorurados. *Jornadas SAM-CONAMET-ASS 2001*, 607-616, (2001).
- (3). Ferón D., Crusset D., Gras J.M. Corrosion issues in nuclear waste disposal. *Journal of Nuclear Materials* **379**, 16-23, (2008).
- (4). Bennett D.G., Gens R. Overview of European Concepts for high-level waste and spent fuel disposal with special reference waste container corrosion. *Journal of Nuclear Materials* **379**, 1-8, (2008).

EFFECTO DEL HIERRO EN LA ADSORCIÓN DE REE

- (1). Wenming D., Xiangke W., Xiaoyan B., Aixia W., Jingzhou D., Zuyi T. Comparative study on sorption/desorption of radioeuropium on alumina, bentonite and red Earth: effects of pH, ionic strength, fluvic acid, and iron oxides in red Earth. *Applied Radiation and Isotopes* **54**, 603-610, (2001).
- (2). Stipp S.L.S., Hansen M., Kristensen R., Hochella Jr M.F., Bennedsen L., Dideriksen K., Balic-Zunic T., Léonard D., Mathieu H.J. Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment. *Chemical Geology* **190**, 321-337, (2002).
- (3). Tao Z., Wang X., Guo Z., Chu T. Is there a tetrd effect in the adsorption of lanthanides (III) at solid-water interfaces?. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineered Aspects* **251**, 19-25, (2004).
- (4). Quinn K.A., Byrne R.H., Schijf J. Sorption of yttrium and rare Earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of solution complexation with carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 4151-4165, (2006).
- (5). Descostes M., Schlegel M.L., Eglizaud N., Descamps F., Miserque F., Simoni E. Uptake of uranium and trace elements in pyrite (FeS_2) suspension. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 1551-1562, (2010).

EFFECTO DEL HIERRO EN LA ESTABILIDAD DE LA BARRERA DE BENTONITA

- (1). Montes-H G., Marty N., Fritz B., Clemant A., Michau N. Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement. *Applied Clay Science* **30**, 181-198, (2005).
- (2). Montes-H G., Marty N., Fritz B., Clemant A., Michau N. A simplified method to evaluate the swelling capacity evolution of a bentonite barrier related to geochemical transformations. *Applied Geochemistry* **20**, 409-422, (2005).
- (3). Montes-H G., Marty N., Fritz B., Clemant A., Michau N. Modelling of geochemical reactions and experimental cation exchange in MX80 bentonite. *Journal of Environmental Management* **77**, 35-46, (2005).
- (4). Wilson J., Savage D., Cuadros J., Shibata M., Ragnarsdottir K.V. The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 306-322, (2006).
- (5). Wilson J., Cressey G., Cressey B., Cuadros J., Ragnarsdottir K.V., Savage D., Shibata M. The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 323-336, (2006).
- (6). Bildstein O., Trotignon L., Perronnet M., Jullien M. Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. *Physics and Chemistry of the Earth* **31**, 618-625, (2006).
- (7). Perronnet M., Villiéras F., Jullien M., Razafitianamaharavo A., Raynal J., Bonnin D. Towards a link between the energetic heterogeneities of the Edge faces of smectites and their stability in the context of metallic corrosion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1463-1479, (2007).
- (8). Anastácio A.S., Aouad A., Sellin P., Fabris J.D., Bergaya F., Stucki J.W. Characterization of a redox-modified clay mineral with respect to its suitability as a barrier in radioactive waste confinement. *Applied Clay Science* **39**, 172-179, (2008).
- (9). Arcos D., Grandia E., Domènech C., Fernández A.M., Villar M.V., Muurinen A., Carlsson T., Sellin P., Hernán P. Long-term geochemical evolution of the near field repository: Insights from reactive transport modelling and experimental evidences. *Journal of Contaminant Hydrology* **102**, 196-209, (2008).
- (10). Samper J., Lu C., Montenegro L. Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth* **33**, S306-S316, (2008).
- (11). Manjanna J., Kozaki T., Satp S. Fe(III)-montmorillonite: Basic properties and diffusion of tracers relevant to alteration of bentonite in deep geological disposal. *Applied Clay Science* **43**, 208-217, (2009).
- (12). Osacký M., Sucha V., Czímerová A., Medejová J. Reaction of smectites with iron in a nitrogen atmosphere at 75° C. *Applied Clay Science* **50**, 237-244, (2010).

A.II. ACRÓNIMOS EMPLEADOS

ATD	Análisis Térmico Diferencial
BE	Energía de enlace
CEC	Capacidad de intercambio catiónico
DRX	Difracción de Rayos X
DRX-TV	Difracción de Rayos X a Temperatura variable
EDX	Energía Dispersiva de Rayos-X
ENRESA	Empresa Nacional de Residuos Radiactivos
ICS	Complejo de esfera interna
OCS	Complejo de esfera externa
REE	Elementos de tierras raras
RH	Humedad relativa
RRAA	Residuos radiactivos de alta actividad
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
XPS	Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X
XRD	X-ray Diffraction
XRD-VT	X-ray Diffraction at temperature variable

PUBLICACIONES TÉCNICAS

1991

- 01 REVISIÓN SOBRE LOS MODELOS NUMÉRICOS RELACIONADOS CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 02 REVISIÓN SOBRE LOS MODELOS NUMÉRICOS RELACIONADO CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS. ANEXO I. Guía de códigos aplicables.
- 03 PRELIMINARY SOLUBILITY STUDIES OF URANIUM DIOXIDE UNDER THE CONDITIONS EXPECTED IN A SALINE REPOSITORY.
- 04 GEOSTADÍSTICA PARA EL ANÁLISIS DE RIESGOS. Una introducción a la Geostatística no paramétrica.
- 05 SITUACIONES SINÓPTICAS Y CAMPOS DE VIENTOS ASOCIADOS EN "EL CABRIL".
- 06 PARAMETERS, METHODOLOGIES AND PRIORITIES OF SITE SELECTION FOR RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL IN ROCK SALT FORMATIONS.

1992

- 01 STATE OF THE ART REPORT: DISPOSAL OF RADIOACTIVE WASTE IN DEEP ARGILLACEOUS FORMATIONS.
- 02 ESTUDIO DE LA INFILTRACIÓN A TRAVÉS DE LA COBERTERA DE LA FUA.
- 03 SPANISH PARTICIPATION IN THE INTERNATIONAL INTRAVAL PROJECT. CARACTERIZACIÓN DE ESMECTITAS MAGNÉSICAS DE LA CUENCA DE MADRID COMO MATERIALES DE SELLADO. Ensayos de alteración hidrotermal.
- 05 SOLUBILITY STUDIES OF URANIUM DIOXIDE UNDER THE CONDITIONS EXPECTED IN A SALINE REPOSITORY. Phase II
- 06 REVISIÓN DE MÉTODOS GEOFÍSICOS APPLICABLES AL ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE EMPLAZAMIENTOS PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD EN GRANITOS, SALES Y ARCILLAS.
- 07 COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN ENTRE RADIONUCLEIDOS.
- 08 CONTRIBUTION BY CTN-UPM TO THE P5ACON LEVEL-5 EXERCISE.
- 09 DESARROLLO DE UN MODELO DE RESUSPENSIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS. APLICACIÓN AL ÁREA DE PALOMARES.
- 10 ESTUDIO DEL CÓDIGO FFSM PARA CAMPO LEJANO. IMPLANTACIÓN EN VAX.
- 11 LA EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD DE LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS. UTILIZACIÓN DE MÉTODOS PROBABILISTAS.
- 12 METODOLOGÍA CANADIENSE DE EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 13 DESCRIPCIÓN DE LA BASE DE DATOS WALKER.

Publicaciones no periódicas

PONENCIAS E INFORMES, 1988-1991.
SEGUNDO PLAN DE I+D, 1991-1995. TOMOS I, II Y III.
SECOND RESEARCH AND DEVELOPMENT PLAN, 1991-1995, VOLUME I.

1993

- 01 INVESTIGACIÓN DE BENTONITAS COMO MATERIALES DE SELLADO PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD. ZONA DE CABO DE GATA, ALMERÍA.
- 02 TEMPERATURA DISTRIBUTION IN A HYPOTHETICAL SPENT NUCLEAR FUEL REPOSITORY IN A SALT DOME.
- 03 ANÁLISIS DEL CONTENIDO EN AGUA EN FORMACIONES SALINAS. Su aplicación al almacenamiento de residuos radiactivos
- 04 SPANISH PARTICIPATION IN THE HAW PROJECT. Laboratory Investigations on Gamma Irradiation Effects in Rock Salt.
- 05 CARACTERIZACIÓN Y VALIDACIÓN INDUSTRIAL DE MATERIALES ARCILLOSOS COMO BARRERA DE INGENIERÍA.
- 06 CHEMISTRY OF URANIUM IN BRINES RELATED TO THE SPENT FUEL DISPOSAL IN A SALT REPOSITORY (I).
- 07 SIMULACIÓN TÉRMICA DEL ALMACENAMIENTO EN GALERÍA-TSS.
- 08 PROGRAMAS COMPLEMENTARIOS PARA EL ANÁLISIS ESTOCÁSTICO DEL TRANSPORTE DE RADIONUCLEIDOS.
- 09 PROGRAMAS PARA EL CÁLCULO DE PERMEABILIDADES DE BLOQUE.
- 10 METHODS AND RESULTS OF THE INVESTIGATION OF THE THERMOMECHANICAL BEHAVIOUR OF ROCK SALT WITH REGARD TO THE FINAL DISPOSAL OF HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTES.

Publicaciones no periódicas

SEGUNDO PLAN DE I+D. INFORME ANUAL 1992.
PRIMERAS JORNADAS DE I+D EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. TOMOS I Y II.

1994

- 01 MODELO CONCEPTUAL DE FUNCIONAMIENTO DE LOS ECOSISTEMAS EN EL ENTORNO DE LA FÁBRICA DE URANIO DE ANDÚJAR.
- 02 CORROSION OF CANDIDATE MATERIALS FOR CANISTER APPLICATIONS IN ROCK SALT FORMATIONS.
- 03 STOCHASTIC MODELING OF GROUNDWATER TRAVEL TIMES
- 04 THE DISPOSAL OF HIGH LEVEL RADIOACTIVE WASTE IN ARGILLACEOUS HOST ROCKS. Identification of parameters, constraints and geological assessment priorities.
- 05 EL OESTE DE EUROPA Y LA PENÍNSULA IBÉRICA DESDE HACE -120.000 AÑOS HASTA EL PRESENTE. Isostasia glacial, paleogeografías paleotemperaturas.
- 06 ECOLOGÍA EN LOS SISTEMAS ACUÁTICOS EN EL ENTORNO DE EL CABRIL.
- 07 ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD (AGP). Conceptos preliminares de referencia.
- 08 UNIDADES MÓVILES PARA CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA
- 09 EXPERIENCIAS PRELIMINARES DE MIGRACIÓN DE RADIONUCLEIDOS CON MATERIALES GRANÍTICOS. EL BERROCAL, ESPAÑA.
- 10 ESTUDIOS DE Desequilibrios isotópicos de series radiactivas naturales en un ambiente granítico: PLUTÓN DE EL BERROCAL (TOLEDO).
- 11 RELACIÓN ENTRE PARÁMETROS GEOFÍSICOS E HIDROGEOLÓGICOS. Una revisión de literatura.
- 12 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COBERTURA MULTICAPA DEL DIQUE DE ESTÉRILES DE LA FÁBRICA DE URANIO DE ANDÚJAR.

Publicaciones no periódicas

SEGUNDO PLAN I+D 1991-1995. INFORME ANUAL 1993.

1995

- 01 DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD DE FORMACIONES ARCILLOSAS PROFUNDAS.
- 02 UO₂ LEACHING AND RADIONUCLIDE RELEASE MODELLING UNDER HIGH AND LOW IONIC STRENGTH SOLUTION AND OXIDATION CONDITIONS.
- 03 THERMO-HYDRO-MECHANICAL CHARACTERIZATION OF THE SPANISH REFERENCE CLAY MATERIAL FOR ENGINEERED BARRIER FOR GRANITE AND CLAY HLW REPOSITORY: LABORATORY AND SMALL MUCK UP TESTING.
- 04 DOCUMENTO DE SÍNTESIS DE LA ASISTENCIA GEOTÉCNICA AL DISEÑO AGP-ARCILLA. Concepto de referencia.
- 05 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA ACUMULADA EN LAS ROCAS SALINAS FUERTEMENTE IRRADIADAS MEDIANTE TÉCNICAS DE TERMOLUMINISCENCIA. Aplicación al análisis de repositorios de residuos radiactivos de alta actividad.
- 06 PREDICCIÓN DE FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN CAMPO PRÓXIMO Y LEJANO. Interacción en fases sólidas.
- 07 ASPECTOS RELACIONADOS CON LA PROTECCIÓN RADIOLÓGICA DURANTE EL DESMANTELAMIENTO Y CLAUSURA DE LA FÁBRICA DE ANDÚJAR.
- 08 ANALYSIS OF GAS GENERATION MECHANISMS IN UNDERGROUND RADIOACTIVE WASTE REPOSITORIES. (Pagose Project).
- 09 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DE EMISORES BETA PUROS DE LARGA VIDA.
- 10 2º PLAN DE I+D. DESARROLLOS METODOLÓGICOS, TECNOLÓGICOS, INSTRUMENTALES Y NUMÉRICOS EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 11 PROYECTO AGP- ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO. FASE 2.
- 12 IN SITU INVESTIGATION OF THE LONG-TERM SEALING SYSTEM AS COMPONENT OF DAM CONSTRUCTION (DAM PROJECT). Numerical simulator. Code-Bright.

Publicaciones no periódicas

TERCER PLAN DE I+D 1995-1999.
SEGUNDAS JORNADAS DE I+D. EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. TOMOS I Y II.

1996

- 01 DESARROLLO DE UN PROGRAMA INFORMÁTICO PARA EL ASESORAMIENTO DE LA OPERACIÓN DE FOCOS EMISORES DE CONTAMINANTES GASEOSOS.
- 02 FINAL REPORT OF PHYSICAL TEST PROGRAM CONCERNING SPANISH CLAYS (SAPONITES AND BENTONITES).
- 03 APORTACIONES AL CONOCIMIENTO DE LA EVOLUCIÓN PALEOCLIMÁTICA Y PALEOAMBIENTAL EN LA PENÍNSULA IBÉRICA DURANTE LOS DOS ÚLTIMOS MILLONES DE AÑOS A PARTIR DEL ESTUDIO DE TRAVERTINOS Y ESPELEOTEMAS.
- 04 MÉTODOS GEOESTADÍSTICOS PARA LA INTEGRACIÓN DE INFORMACIÓN.
- 05 ESTUDIO DE LONGEVIDAD EN BENTONITAS. ESTABILIDAD HIDROTERMAL DE SAPONITAS.
- 06 ALTERACIÓN HIDROTERMAL DE LAS BENTONITAS DE ALMERÍA.

- 07 MAYDAY. UN CÓDIGO PARA REALIZAR ANÁLISIS DE INCERTIDUMBRE Y SENSIBILIDAD. Manuales.

Publicaciones no periódicas

EL BERROCAL PROJECT. VOLUME I. GEOLOGICAL STUDIES.
EL BERROCAL PROJECT. VOLUME II. HYDROGEOCHEMISTRY.
EL BERROCAL PROJECT. VOLUME III. LABORATORY MIGRATION TESTS AND IN SITU TRACER TEST.
EL BERROCAL PROJECT. VOLUME IV. HYDROGEOLOGICAL MODELLING AND CODE DEVELOPMENT.

1997

- 01 CONSIDERACIÓN DEL CAMBIO MEDIOAMBIENTAL EN LA EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD. ESCENARIOS CLIMÁTICOS A LARGO PLAZO EN LA PENÍNSULA IBÉRICA.
- 02 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE RIESGO SÍSMICO EN SEGMENTOS DE FALLA.
- 03 DETERMINACIÓN DE RADIONUCLEIDOS PRESENTES EN EL INVENTARIO DE REFERENCIA DEL CENTRO DE ALMACENAMIENTO DE EL CABRIL.
- 04 ALMACENAMIENTO DEFINITIVO DE RESIDUOS DE RADIOACTIVIDAD ALTA. Caracterización y comportamiento a largo plazo de los combustibles nucleares irradiados (I).
- 05 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS DE LA BIOSFERA EN LA EVALUACIÓN DE ALMACENAMIENTOS GEOLÓGICOS PROFUNDOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD ESPECÍFICA.
- 06 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO Y DE LA SEGURIDAD DE UN ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO EN GRANITO. Marzo 1997
- 07 SÍNTESIS TECTOESTRATIGRÁFICA DEL MACIZO HESPÉRICO. VOLUMEN I.
- 08 IIIª JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGÍAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Pósters descriptivos de los proyectos de I+D y evaluación de la seguridad a largo plazo.
- 09 FEBEX. ETAPA PREOPERACIONAL. INFORME DE SÍNTESIS.
- 10 METODOLOGÍA DE GENERACIÓN DE ESCENARIOS PARA LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 11 MANUAL DE CESARR V.2. Código para la evaluación de seguridad de un almacenamiento superficial de residuos radiactivos de baja y media actividad.

1998

- 01 FEBEX. PRE-OPERATIONAL STAGE. SUMMARY REPORT.
- 02 PERFORMANCE ASSESSMENT OF A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY IN GRANITE. March 1997.
- 03 FEBEX. DISEÑO FINAL Y MONTAJE DEL ENSAYO "IN SITU" EN GRIMSEL.
- 04 FEBEX. BENTONITA: ORIGEN, PROPIEDADES Y FABRICACIÓN DE BLOQUES.
- 05 FEBEX. BENTONITE: ORIGIN, PROPERTIES AND FABRICATION OF BLOCKS.
- 06 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGÍAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. Volumen I
- 07 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGÍAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. Volumen II
- 08 MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN DE BARRERAS CAPILARES.
- 09 FEBEX. PREOPERATIONAL THERMO-HYDRO-MECHANICAL (THM) MODELLING OF THE "IN SITU" TEST.
- 10 FEBEX. PREOPERATIONAL THERMO-HYDRO-MECHANICAL (THM) MODELLING OF THE "MOCK UP" TEST.
- 11 DISOLUCIÓN DEL UO₂(S) EN CONDICIONES REDUCTORAS Y OXIDANTES.
- 12 FEBEX. FINAL DESIGN AND INSTALLATION OF THE "IN SITU" TEST AT GRIMSEL.

1999

- 01 MATERIALES ALTERNATIVOS DE LA CÁPSULA DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD.
- 02 INTRAVAL PROJECT PHASE 2: STOCHASTIC ANALYSIS OF RADIONUCLIDES TRAVEL TIMES AT THE WASTE ISOLATION PILOT PLANT (WIPP), IN NEW MEXICO (U.S.A.).
- 03 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO Y DE LA SEGURIDAD DE UN ALMACENAMIENTO PROFUNDO EN ARCILLA. Febrero 1999.
- 04 ESTUDIOS DE CORROSIÓN DE MATERIALES METÁLICOS PARA CÁPSULAS DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD.
- 05 MANUAL DEL USUARIO DEL PROGRAMA VISUAL BALAN V. 1.0. CÓDIGO INTERACTIVO PARA LA REALIZACIÓN DE BALANCES HIDROLÓGICOS Y LA ESTIMACIÓN DE LA RECARGA.
- 06 COMPORTAMIENTO FÍSICO DE LAS CÁPSULAS DE ALMACENAMIENTO.
- 07 PARTICIPACIÓN DEL CIEMAT EN ESTUDIOS DE RADIOECOLOGÍA EN ECOSISTEMAS MARINOS EUROPEOS.

- 08 PLAN DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS 1999-2003. OCTUBRE 1999.
- 09 ESTRATIGRAFÍA BIOMOLECULAR. LA RACEMIZACIÓN/EPIMERIZACIÓN DE AMINOÁCIDOS COMO HERRAMIENTA GEOCRONOLÓGICA Y PALEOTERMOMÉTRICA.
- 10 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 1: VERIFICATION EXERCISES.
- 11 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 2: VALIDATION EXERCISES AT LABORATORY SCALE.
- 12 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 3: VALIDATION EXERCISES AT LARGE "IN SITU" SCALE.

2000

- 01 FEBEX PROJECT. FULL-SCALE ENGINEERED BARRIERS EXPERIMENT FOR A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY FOR HIGH LEVEL RADIOACTIVE WASTE IN CRYSTALLINE HOST ROCK. FINAL REPORT.
- 02 CÁLCULO DE LA GENERACIÓN DE PRODUCTOS RADIONUCLEOSOS EN AGUA POR RADIACIÓN α . DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE ALTERACIÓN DE LA MATRIZ DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR GASTADO.
- 03 LIBERACIÓN DE RADIONUCLEOSOS E ISÓTOPOS ESTABLES CONTENIDOS EN LA MATRIZ DEL COMBUSTIBLE. MODELO CONCEPTUAL Y MODELO MATEMÁTICO DEL COMPORTAMIENTO DEL RESIDUO.
- 04 DESARROLLO DE UN MODELO GEOQUÍMICO DE CAMPO PRÓXIMO.
- 05 ESTUDIOS DE DISOLUCIÓN DE ANÁLOGOS NATURALES DE COMBUSTIBLE NUCLEAR IRRADIADO Y DE FASES DE (IV)-SI-LICHO REPRESENTATIVAS DE UN PROCESO DE ALTERACIÓN OXIDATIVA.
- 06 CORE2D. A CODE FOR NON-ISOTHERMAL WATER FLOW AND REACTIVE SOLUTE TRANSPORT. USERS MANUAL VERSION 2.
- 07 ANÁLOGOS ARQUEOLÓGICOS E INDUSTRIALES PARA ALMACENAMIENTOS PROFUNDOS: ESTUDIO DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS METÁLICAS.
- 08 PLAN DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS 1999-2003. REVISIÓN 2000.
- 09 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. POSTERS DIVULGATIVOS.
- 10 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. POSTERS TÉCNICOS.
- 11 PROGRAMA DE INVESTIGACIÓN PARA ESTUDIAR LOS EFECTOS DE LA RADIACIÓN GAMMA EN BENTONITAS CÁLCICAS ESPAÑOLAS.
- 12 CARACTERIZACIÓN Y LIXIVIACIÓN DE COMBUSTIBLES NUCLEARES IRRADIADOS Y DE SUS ANÁLOGOS QUÍMICOS.

2001

- 01 MODELOS DE FLUJO MULTIFÁSICO NO ISOTERMO Y DE TRANSPORTE REACTIVO MULTICOMPONENTE EN MEDIOS POROSOS.
- 02 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. RESÚMENES Y ABSTRACTS.
- 03 ALMACENAMIENTO DEFINITIVO DE RESIDUOS DE RADIACIÓN ALTA. CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO A LARGO PLAZO DE LOS COMBUSTIBLES NUCLEARES IRRADIADOS (II).
- 04 CONSIDERATIONS ON POSSIBLE SPENT FUEL AND HIGH LEVEL WASTE MANAGEMENT OPTIONS.
- 05 LA PECHBLANDA DE LA MINA FE (CIUDAD RODRIGO, SALAMANCA), COMO ANÁLOGO NATURAL DEL COMPORTAMIENTO DEL COMBUSTIBLE GASTADO. Proyecto Matrix I.
- 06 TESTING AND VALIDATION OF NUMERICAL MODELS OF GROUNDWATER FLOW, SOLUTE TRANSPORT AND CHEMICAL REACTIONS IN FRACTURED GRANITES: A QUANTITATIVE STUDY OF THE HYDROGEOLOGICAL AND HYDROCHEMICAL IMPACT PRODUCED.
- 07 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Volumen I.
- 08 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Volumen II.
- 09 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Volumen III.
- 10 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Volumen IV.

2002

- 01 FABRICACIÓN DE BLANCOS PARA LA TRANSMUTACIÓN DE AMERICIO: SÍNTESIS DE MATRICES INERTES POR EL MÉTODO SOL-GEL. ESTUDIO DEL PROCEDIMIENTO DE INFILTRACIÓN DE DISOLUCIONES RADIACTIVAS.
- 02 ESTUDIO GEOQUÍMICO DE LOS PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA-ROCA SOBRE SISTEMAS GEOTERMALES DE AGUAS ALCALINAS GRANITOIDES.

- 03 ALTERACIÓN ALCALINA HIDROTÉRMICA DE LA BARRERA DE BENTONITA POR AGUAS INTERSTICIALES DE CEMENTOS.
- 04 THERMO-HYDRO-MECHANICAL CHARACTERISATION OF A BENTONITE FROM CABO DE GATA. A study applied to the use of bentonite as sealing material in high level radioactive waste repositories.
- 05 ESTUDIOS GEOLÓGICO-ESTRUCTURALES Y GEOFÍSICOS EN MINA RATONES (PLUTÓN DE ALBALÁ).
- 06 IMPACTO DE LA MINA RATONES (ALBALÁ, CÁCERES) SOBRE LAS AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS: MODELIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA.
- 07 CARACTERIZACIÓN PETROLÓGICA, MINERALÓGICA, GEOQUÍMICA Y EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO GEOQUÍMICO DE LAS REE EN LA FASE SÓLIDA (GRANITOIDES Y RELLENOS FISURALES) DEL SISTEMA DE INTERACCIÓN AGUA-ROCA DEL ENTORNO DE LA MINA RATONES.
- 08 MODELLING SPENT FUEL AND HLW BEHAVIOUR IN REPOSITORY CONDITIONS. A review of the state of the art.
- 09 UN MODELO NUMÉRICO PARA LA SIMULACIÓN DE TRANSPORTE DE CALOR Y LIBERACIÓN DE MATERIA EN UN ALMACENAMIENTO PROFUNDO DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 10 PROCESOS GEOQUÍMICOS Y MODIFICACIONES TEXTURALES EN BENTONITA FEBEX COMPACTADA SOMETIDA A UN GRADIENTE TERMOHIDRÁULICO.

2003

- 01 CONTRIBUCIÓN EXPERIMENTAL Y MODELIZACIÓN DE PROCESOS BÁSICOS PARA EL DESARROLLO DEL MODELO DE ALTERACIÓN DE LA MATRIZ DEL COMBUSTIBLE IRRADIADO.
- 02 URANIUM(VI) SORPTION ON GOETHITE AND MAGNETITE: EXPERIMENTAL STUDY AND SURFACE COMPLEXATION MODELLING.
- 03 ANÁLOGOS ARQUEOLÓGICOS E INDUSTRIALES PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS: ESTUDIO DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS METÁLICAS (ARCHEO-II).
- 04 EVOLUCIÓN PALEOAMBIENTAL DE LA MITAD SUR DE LA PENÍNSULA IBÉRICA. APLICACIÓN A LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS REPOSITARIOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 05 THE ROLE OF COLLOIDS IN THE RADIONUCLIDE TRANSPORT IN A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY. Participation of CIEMAT in the CRR project.
- 06 V^o JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Resúmenes de ponencias.
- 07 V^o JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Sinopsis de pósters.
- 08 V^o JORNADAS DE INVESTIGACIÓN, DESARROLLO TECNOLÓGICO Y DEMOSTRACIÓN EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Pósters técnicos.
- 09 DISMANTLING OF THE HEATER 1 AT THE FEBEX "IN SITU" TEST. Descriptions of operations.
- 10 GEOQUÍMICA DE FORMACIONES ARCILLOSAS: ESTUDIO DE LA ARCILLA ESPAÑOLA DE REFERENCIA.
- 11 PETROPHYSICS AT THE ROCK MATRIX SCALE: HYDRAULIC PROPERTIES AND PETROGRAPHIC INTERPRETATION.

2004

- 01 PLAN DE INVESTIGACIÓN, DESARROLLO TECNOLÓGICO Y DEMOSTRACIÓN PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS 2004-2008.
- 02 ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN DE LA CÁPSULA Y SU INTERACCIÓN CON LA BARRERA ARCILLOSA DE BENTONITA "CORROBEN".
- 03 EFECTO DE LA MAGNETITA EN LA RETENCIÓN DE LOS RADIONUCLEOSOS EN EL CAMPO PRÓXIMO: CESIO, ESTRONCIO, MOLIBDENO Y SELENIO.
- 04 V^o JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Volumen I.
- 05 V^o JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Volumen II.
- 06 V^o JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Volumen III.
- 07 V^o JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Volumen IV.
- 08 FEBEX PROJECT. POST-MORTEM ANALYSIS: CORROSION STUDY.
- 09 FEBEX II PROJECT. THG LABORATORY EXPERIMENTS.
- 10 FEBEX II PROJECT. FINAL REPORT ON THERMO-HYDRO-MECHANICAL LABORATORY TEST.
- 11 FEBEX II PROJECT. POST-MORTEM ANALYSIS EDZ ASSESSMENT.

2005

- 01 DEVELOPMENT OF A MATRIX ALTERATION MODEL (MAM).
- 02 ENGINEERED BARRIER EMPACEMENT EXPERIMENT IN OPALINUS CLAY FOR THE DISPOSAL OF RADIOACTIVE WASTE IN UNDERGROUND REPOSITORIES.
- 03 USE OF PALAEOHYDROGEOLOGY IN RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT.
- 04 METODOLOGÍAS DE CARACTERIZACIÓN RADIOLÓGICA DE BULTOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS DESARROLLADAS POR ENRESA

- 05 ANÁLOGOS NATURALES DE LA LIBERACIÓN Y MIGRACIÓN DEL UO, Y ELEMENTOS METÁLICOS ASOCIADOS
- 06 FLUJO RADIAL EN MEDIOS HETEROGÉNEOS
- 07 VENTILATION EXPERIMENT IN OPALINUS CLAY FOR THE MANAGEMENT OF RADIOACTIVE WASTE
- 08 INFORME FINAL. IMPACTO ECONÓMICO DEL DESMANTELAMIENTO DE LA CENTRAL NUCLEAR VANDELLOS I

2006

- 01 PLAN DE INVESTIGACIÓN, DESARROLLO TECNOLÓGICO Y DEMOSTRACIÓN PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS 2004-2009. REVISIÓN 2006.
- 02 SEPARACIÓN DE ELEMENTOS TRANSURÁNICOS Y ALGUNOS PRODUCTOS DE FISIÓN PRESENTES EN LOS COMBUSTIBLES NUCLEARES IRRADIADOS. PROGRAMA 2005.
- 03 CONTRIBUCIÓN A LA SELECCIÓN Y EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL MATERIAL DE RELLENO INTERNO DEL CONTENEDOR DE RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD. INFORME FINAL. FASE 1.
- 04 INVENTARIO DE RESIDUOS RADIACTIVOS Y COMBUSTIBLE GASTADO. EDICIÓN 2004.
- 05 FEBEX. FULL-SCALE ENGINEERED BARRIERS EXPERIMENT. UPDATED FINAL REPORT.
- 06 EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD ALIMENTARIA Y RADIOLÓGICA EN LA APLICACIÓN DEL FOSFOYESO COMO ENMIENDA DE SUELOS AGRÍCOLAS RECUPERADOS EN LAS MARISMAS DEL GUALDQUIVIR. INFORME FINAL.

2007

- 01 ESTUDIO GEOLÓGICO DE LA CELDA 29 DEL CENTRO DE ALMACENAMIENTO DE EL CABRIL.
- 02 ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO SOBRE SORCIÓN Y DIFUSIÓN DE RADIONUCLEOSOS EN CEMENTOS, HORMIGONES Y PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN PRESENCIA DE CEMENTOS.
- 03 CENTRO TECNOLÓGICO MESTRAL. TRES AÑOS DE ACTIVIDADES (2004-2006).
- 04 SÍNTESIS DE TECNOLOGÍAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEDIOS CRISTALINOS.
- 05 MODELO DE TRANSPORTE REACTIVO SOBRE LA LIXIVIACIÓN DEL HORMIGÓN POR AGUA SUBTERRÁNEA EN LA CELDA 16 DE EL CABRIL.

2008

- 01 TRANSMUTACIÓN DE ELEMENTOS TRANSURÁNICOS PRESENTES EN LOS COMBUSTIBLES NUCLEARES IRRADIADOS.
- 02 MODELO DE COMPORTAMIENTO DE BARRERAS DE HORMIGÓN PARA EL AISLAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE BAJA ACTIVIDAD.
- 03 NF-PRO. SYNTHESIS REPORT OF THE CHEMICAL EVOLUTION OF THE BARRIERS.
- 04 NF-PRO. SENSITIVITY ANALISES FOR RADIONUCLIDE RELEASE
- 05 NF-PRO. ESTUDIO DE LA ZONA ALTERADA DE LA BENTONITA DE REFERENCIA DURANTE LA DEGRADACIÓN DEL HORMIGÓN.
- 06 FORMACIÓN DE FASES SECUNDARIAS SOBRE UO₂. FOSFATOS DE URANILIO Y PERÓXIDOS DE URANIO.

2009

- 01 EVALUACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE LOS ANÁLOGOS DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR IRRADIADO.
- 02 ESDRED. TEMPORAL SEALING TECHNOLOGY. FINAL TECHNICAL REPORT.
- 03 FUNDAMENTAL PROCESSES OF RADIONUCLIDE MIGRATION. UPSCALED SOLUTE TRANSPORT MODELS AS A TOOL FOR PERFORMANCE ASSESSMENT.
- 04 EFFECT OF BURN-UP AND HIGH BURN-UP STRUCTURE ON SPENT NUCLEAR FUEL ALTERATION.
- 05 STUDY OF DIFFERENT ARGILLACEOUS FORMATIONS PERFORMED IN THE CONTEXT OF THE FUMING PROJECT.
- 06 PLAN DE I+D 2009-2013.

2010

- 01 DESARROLLO Y RESULTADOS DEL 5º PLAN DE I+D DE ENRESA 2004-2009. ÁREA 1: TECNOLOGÍA DEL RESIDUO.
- 02 DESARROLLO Y RESULTADOS DEL 5º PLAN DE I+D DE ENRESA 2004-2009. ÁREA 2: ALMACENAMIENTO TEMPORAL.
- 03 DESARROLLO Y RESULTADOS DEL 5º PLAN DE I+D DE ENRESA 2004-2009. ÁREA 3: EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LARGO PLAZO.
- 04 DESARROLLO Y RESULTADOS DEL 5º PLAN DE I+D DE ENRESA 2004-2009. ÁREA 4: APOYO A INSTALACIONES - ÁREA 5: COORDINACIÓN E INTEGRACIÓN.
- 05 INTEGRIDAD ESTRUCTURAL DE VAINAS DE COMBUSTIBLE NUCLEAR EN CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO TEMPORAL EN SECO.

Caracterización
de mecanismos
de retención de actínidos
en materiales silicatados



Para más información, dirigirse a:

ENRESA

Departamento de Soportes de Información

C/Emilio Vargas, 7

28043 MADRID

<http://www.enresa.es>

Enero 2011