

Evolución mineralógica de recubrimientos de residuos radiactivos confinados en medio arcilloso

Ana Nicolás del Peral (1*), Mercedes Regadío García (1), Jaime Cuevas Rodríguez (1)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

* corresponding author: ana.nicolas@estudiante.uam.es

Palabras Clave: Residuos radiactivos, Envejecimiento de morteros. **Key Words:** Radioactive waste, Mortar aging.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la gestión de residuos radiactivos se fundamenta en su actividad y vida media. Generalmente se utiliza el almacenamiento en superficie, o subsuperficie, para residuos con periodo de semidesintegración de unos 30 años (baja y media actividad) y repositorios geológicos profundos para los de vida más larga (alta actividad) (Garamszeghy y Eng, 2021). Para su aislamiento se emplea un sistema de múltiples barreras: fisicoquímicas, de ingeniería y geológicas. Los materiales cementantes son fundamentales en las barreras de ingeniería ya que actúan como matrices de inmovilización en los contenedores y sellados de estos residuos, además de proporcionar soporte estructural, baja permeabilidad y un entorno alcalino que limita la migración de radionucleidos a largo plazo. Estas barreras deben ser capaces de mantener sus propiedades de aislamiento durante siglos para garantizar la seguridad de las instalaciones, protegiendo así la salud y el medioambiente. Por ello, estudios recientes investigan la degradación de estos materiales mediante experimentos en laboratorios subterráneos reales y simulaciones de laboratorio (Tyupina et al., 2023). El presente trabajo tiene como objetivo estudiar las posibles transformaciones y la degradación de morteros de cemento para su uso como recubrimiento de residuos radiactivos confinados con coberturas arcillosas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para analizar el envejecimiento de mortero no reforzado, se ha caracterizado una muestra expuesta a condiciones reales de enterramiento durante un periodo de 10 años en Villar de Cañas (Cuenca). El mortero estudiado (CEM II, compuesto por cemento con cenizas volantes) fue enterrado en dicha ubicación al haber sido designado como emplazamiento del Almacenamiento Temporal Centralizado (ENRESA, 2015), proyecto aprobado en 2011 aunque posteriormente cancelado. Durante el periodo de exposición, las muestras permanecieron en contacto con un sustrato arcilloso bajo condiciones hidrogeoquímicas de carácter salino, por la presencia de sulfatos magnésicos. La mineralogía se estudió por Difracción de Rayos X (DRX, barrido θ -2 θ de 30 ° a 70 °, Cu α , 40 kV y 40 mA, incrementos de 2 ° y 2 s/incremento) tanto en la zona exterior de la muestra (5 mm de grosor) como en la zona interior, tras moler y tamizar a <0,125 mm. Se utilizó el software BGMN-Profex para la cuantificación mediante el método de refinamiento Rietveld, incluyendo ZnO como patrón cristalino interno con el objeto de cuantificar amorfos (Doebelin y Kleeberg, 2015). Además, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), se hizo un análisis elemental, haciendo filas de varios puntos, desde la zona en contacto con el exterior hacia la zona más interna (muestra encapsulada en resina, pulida y metalizada con 15 nm de Au). Los materiales empleados en este trabajo han sido preparados en colaboración con CIEMAT (M^a Jesús Turrero) y IET-CC CSIC (M^a Cruz Alonso). Co-funded by the European Union under Grant Agreement n° 101166718. EURAD2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El mortero analizado consta de distintas fases minerales, principalmente: cuarzo, portlandita, calcita magnesiana, moscovita, etringita y ortoclasa (Fig. 1 y Tabla 1). La parte exterior, más afectada por la exposición que la interior, presenta mayor cantidad de calcita a la vez que se reducen la portlandita, la calcita magnesiana y el gel CSH (silicato cálcico hidratado, no detectado en la muestra exterior). Éstos son signos de carbonatación externa, estabilización de calcita magnesiana y descalcificación del CSH (Wang et al., 2023), de forma que se puede percibir envejecimiento superficial a raíz de la interacción fisicoquímica con el entorno. Paralelamente, se observa una pérdida de cristalinidad reflejada en un ligero aumento de la fase amorfa por la interacción del suelo arcilloso y con las sales

disueltas de SO_4^{2-} y Mg^{2+} (Wang et al., 2023). Además, el aumento de fases como la moscovita y ortoclasa en la parte exterior concuerda con la presencia de restos del sustrato natural circundante en la muestra analizada.

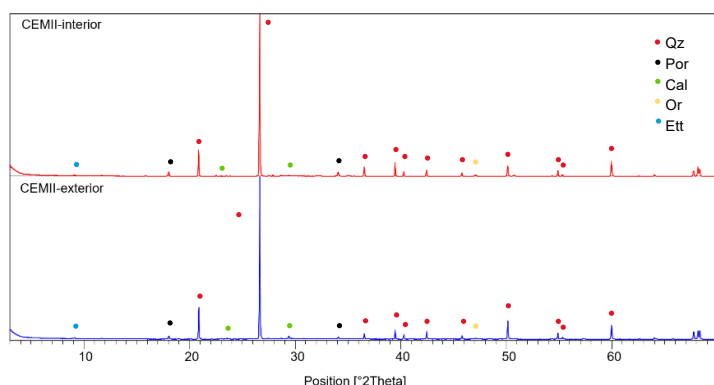


Fig 1. DRX de la parte interior y exterior del mortero.
Qz: cuarzo, Por: portlandita, Cal: calcita, Or: ortoclasa, Ett: etringita.

FASE	Interior (%)	Exterior (%)
Cuarzo	73,0	68,7
Calcita-Magnesiana	3,5	1,4
Portlandita	3,3	1,9
Moscovita	3,4	9,5
Etringita	2,6	2,6
Ortoclasa	1,4	2,1
Brownmillerita	1,3	0,7
Plagioclasa	0,9	0,4
Alita	0,7	<0,1
Calcita	0,3	1,1
CSH	0,1	<0,1
Amorfos	8,7	11,2

Tabla 1. Cuantificación de la parte interior y exterior del mortero por refinamiento Rietveld ($\chi^2 < 2,5$).

Los perfiles de SEM-EDX muestran la evolución de los distintos elementos frente a la distancia hacia el interior de la muestra (Fig. 2). El porcentaje de Ca y Si de la matriz cementante se mantiene constante, indicando un mortero estable, aunque con las transformaciones en las fases cristalinas señaladas anteriormente. El ligero aumento de Al, Fe y Mg hasta aproximadamente 2,5 mm hacia el interior podría indicar cierto grado de infiltración y precipitación de minerales de arcilla en los poros de la matriz.

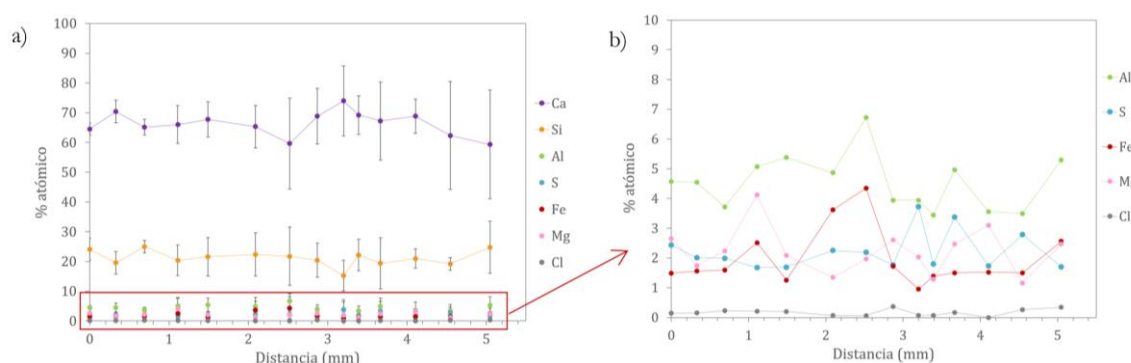


Fig 2. Evolución del % atómico desde la zona de contacto exterior (0) hacia el interior del mortero (SEM-EDX). a) Elementos mayoritarios (medias por fila y desviaciones estándar), b) Elementos minoritarios (desviación estándar entre 0,2 y 4 % atómico, se omiten por claridad).

CONCLUSIONES

Los resultados muestran que el mortero CEM II experimenta envejecimiento superficial tras su enterramiento prolongado, evidenciado por las variaciones en su mineralogía. Sin embargo, la degradación se limita a la zona externa más en contacto con el entorno sin afectar de forma significativa al interior del mortero estudiado.

REFERENCIAS

- Doebelin, N., Kleeberg, R. (2015): Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. J. Appl. Crystallogr., **48**, 1573-1580. DOI: 10.1107/S1600576715014685
- Enresa (2015): El Almacenamiento Temporal Centralizado (ATC). Estratos, **101**, 68 p.
- Garamszeghy, M., Eng, P. (2021): Disposal of Low-and Intermediate-Level Waste: International experience. Nuclear Waste Management Organization, 74 p.
- Tyupina, E.A., Kozlov, P.P., Krupskaya, V.V. (2023): Application of cement-based materials as a component of an engineered barrier system at geological disposal facilities for radioactive waste: a review. Energies, **16**(2), 605. DOI: 10.3390/en16020605.
- Wang, D., Zhang, Y., Li, Z., Shi, J., Liu, Z., Wu, M., Liu, C., Chen, Y., Liu, G., Yang, Y., Pang, B. (2023): Degradation of mortar fully buried in saline soil containing sodium sulfate or magnesium sulfate. Constr. Build. Mat., **369**, 130620. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130620.