

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
Facultad de Ciencias
Departamento de Geología y Geoquímica

**TRANSPORTE REACTIVO DE DISOLUCIONES
ALCALINAS EN LA INTERFASE
MORTERO DE CEMENTO - BENTONITA**



Raúl Fernández Martín
MADRID 2006

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Facultad de Ciencias

Departamento de Geología y Geoquímica

TRANSPORTE REACTIVO DE DISOLUCIONES
ALCALINAS EN LA INTERFASE MORTERO DE
CEMENTO - BENTONITA

MEMORIA

Que presenta Raúl Fernández Martín

Para optar al Grado de

DOCTOR EN QUÍMICA

Directores: Dr. Jaime Cuevas Rodríguez

Dra. Raquel Vigil de la Villa Mencía



MADRID 2006

Agradecimientos

Acknowledgements

Reconnaissance

En primer lugar debo agradecerle a Laura Sánchez que un buen día se cruzara en mi camino brindándome la oportunidad de trabajar con el grupo con el que hoy presento esta tesis doctoral. No sólo por esta primera oportunidad sino por todo el tiempo que hemos pasado juntos y en el que ha crecido una fuerte amistad.

Gracias, como no, a mis directores de tesis, Raquel Vigil de la Villa y Jaime Cuevas, de los que he recibido su atención en todo momento y en todos los sentidos. De ellos me siento muy orgulloso y profundamente agradecido.

Mi gratitud también a todos los demás componentes de mi grupo y entorno en el trabajo: Santiago Leguey, Rosario García, David Ruiz de León y Juan Limia. A cada uno le debo más de cuatro años de buenos momentos y su apoyo en las situaciones difíciles.

Por extensión agradezco a todos aquellos profesores del departamento que en uno u otro momento han colaborado conmigo, ya sea en los cursos de doctorado u otras actividades.

Thanks to Urs Mäder for his time and dedication to me. Many things I have learned from him, and surely many more I will learn.

Je voudrais remercier à Emilie Janots et leur dire que c'est grâce à son amitié j'ai pu profiter pleinement de Berne (non tellement pour son vélo, qui restera toujours dans le souvenir).

A Pepe Sánchez Ollero le debo su atención y su ayuda totalmente desinteresada desde que comencé a estudiar Química. A él le debo gran parte de la motivación que me ha llevado a terminar este trabajo.

La otra gran parte de la motivación, sin duda, se la debo a mis padres y a mi hermana. A ellos les debo todo lo que soy.

No me olvido de mis tíos, mis abuelos y mis primos, siempre pendientes de mí.

Agradezco también a mis amigos más cercanos su interés por mi "autotest", especialmente al *Pequeño Saltamontes*.

Gracias a Inma, que ha compartido conmigo todos los momentos desde que comencé este trabajo y con la que espero compartir todos los demás. Sin tu alegría, tu serenidad y tus consejos no podría haber llegado hasta aquí.

Por último, gracias a *Pedro* y a *Juan*.

ENRESA y la Unión Europea (contrato nº F14W-CT-2000-00028) han financiado este trabajo.

A mi padre.

Resumen

En esta tesis doctoral se evalúa el comportamiento del sistema mortero de cemento-bentonita (relevante en un Almacenamiento Geológico Profundo de Residuos Radiactivos de Alta Actividad) mediante técnicas experimentales y códigos geoquímicos de simulación.

Una columna de bentonita compactada se puso en contacto con un mortero de cemento. Dos disoluciones alcalinas (Ca(OH)_2 saturada y NaOH 0.25 M) fueron inyectadas desde el lado del mortero de cemento a 25, 60 y 120 °C durante un año.

La disolución de Ca(OH)_2 saturada no altera la mineralogía en la escala de tiempo experimental. La disolución de NaOH produce cambios menores a 60-25 °C, pero a 120 °C se produce una alteración heterogénea repartida por toda la probeta de bentonita.

Los códigos de transporte reactivo PHREEQC y CRUNCHFLOW, reproducen la reactividad observada experimentalmente en la interfase mortero de cemento - bentonita, sin embargo, no son capaces aún de representar correctamente algunos de los procesos que ocurren en el sistema.

Palabras clave: *Reacción alcalina; Transporte reactivo; Bentonita.*

Abstract

The investigation performed in this doctoral thesis evaluates the cement mortar-bentonite system behaviour (relevant in a Deep Geological Repository for High Activity Radioactive Waste) by means of experimental techniques and geochemical modelling codes.

A compacted bentonite column was held in contact with a cement mortar disk. Two alkaline solutions (saturated Ca(OH)_2 and NaOH 0.25 M) were injected from the mortar side at 25, 60 and 120 °C for one year.

The Ca(OH)_2 solution do not alter the mineralogy within the experimental time scale. The NaOH solution produces minor changes at 60-25 °C, but at 120 °C a heterogeneous alteration is produced in the whole column of compacted bentonite.

The reactive transport codes PHREEQC and CRUNCHFLOW, reproduces the observed reactivity in the cement mortar-bentonite interface, however, they are not able to represent some processes correctly.

Key words: *Alkaline reaction; Reactive transport; Bentonite.*

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	1
2. OBJETIVOS	4
Capítulo I	
EL PROBLEMA DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS	7
I.1. LOS RESIDUOS RADIATIVOS.....	7
I.1.1. Centrales nucleares en España	8
I.1.2. Gestión de los residuos radiactivos	8
I.2. BARRERAS DE INGENIERÍA.....	10
Capítulo II	
FORMULACIÓN DEL TRANSPORTE REACTIVO	13
II.1. EL TRANSPORTE REACTIVO.....	13
II.1.1. Conceptos básicos en la simulación de transporte reactivo	13
II.1.2. Formulación matemática en la simulación del transporte reactivo.....	14
<i>II.1.2.1. Aspectos básicos de los códigos de transporte reactivo</i>	<i>14</i>
<i>II.1.2.2. Ecuaciones de transporte</i>	<i>15</i>
<i>II.1.2.3. Formulación química de la interacción sólido-disolución.....</i>	<i>16</i>
II.1.3. Reacciones de equilibrio termodinámico	17
II.1.4. Reacciones con control cinético	19
<i>II.1.4.1. Disolución/precipitación mineral.....</i>	<i>19</i>
II.1.5. Escala espacial y temporal	20
<i>II.1.5.1. Tiempos característicos para los procesos de transporte y reacción.....</i>	<i>20</i>
<i>II.1.5.2. El número de Damköhler y la aproximación de equilibrio local</i>	<i>21</i>
<i>II.1.5.3. Condiciones de contorno y movimiento de la disolución</i>	<i>23</i>
II.1.6. Métodos acoplados de transporte y reacción.....	23
<i>II.1.6.1. Método global implícito</i>	<i>23</i>
<i>II.1.6.2. Métodos secuenciales.....</i>	<i>23</i>
<i>II.1.6.3. Ventajas e inconvenientes de los métodos acoplados</i>	<i>24</i>
II.1.7. Estado actual de los códigos de transporte reactivo	25
<i>II.1.7.1. Aplicabilidad en el concepto de AGP.....</i>	<i>28</i>
II.1.8. Códigos usados para simular la interfase hormigón - bentonita FEBEX	29

Capítulo III	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
<hr/>	
III.1. DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS.....	31
III.1.1. Ensayos en celdas de permeabilidad	31
III.2. MATERIALES.....	32
III.2.1. Bentonita FEBEX	32
<i>III.2.1.1. Preparación y compactación de las pastillas de bentonita</i>	<i>33</i>
III.2.2. Mortero de cemento	33
III.2.3. Disoluciones alcalinas	34
<i>III.2.3.1. Disolución NaOH 0.25 M</i>	<i>34</i>
<i>III.2.3.2. Disolución saturada en Ca(OH)₂</i>	<i>34</i>
III.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	34
III.3.1. Presión	34
III.3.2. Tiempo	35
III.3.3. Temperatura	35
III.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	35
III.4.1. Etapa pre-experimental. Montaje de ensayos	35
III.4.2. Etapa experimental. Mantenimiento de ensayos	36
III.4.3. Etapa post-experimental. Retirada de ensayos	37
III.5. MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZACIÓN.....	38
III.5.1. Caracterización de la fase acuosa	38
<i>III.5.1.1. Determinación del pH y la alcalinidad</i>	<i>38</i>
<i>III.5.1.2. Determinación de sílice</i>	<i>39</i>
<i>III.5.1.3. Determinación de aluminio</i>	<i>39</i>
<i>III.5.1.4. Determinación de sulfatos</i>	<i>39</i>
<i>III.5.1.5. Determinación de cloruros</i>	<i>39</i>
<i>III.5.1.6. Determinación de calcio y magnesio</i>	<i>39</i>
<i>III.5.1.7. Determinación de sodio y potasio</i>	<i>39</i>
III.5.2. Caracterización de la fase sólida	40
<i>III.5.2.1. Humedad</i>	<i>40</i>
<i>III.5.2.2. Granulometría</i>	<i>40</i>
<i>III.5.2.3. Extracción y determinación de los componentes amorfos</i>	<i>40</i>
<i>III.5.2.4. Extracción y determinación de los cationes de cambio (CC)</i>	<i>41</i>
<i>III.5.2.5. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)</i>	<i>41</i>
<i>III.5.2.6. Superficie específica (BET) y distribución del tamaño de poro</i>	<i>41</i>
<i>III.5.2.7. Difracción de rayos X (DRX)</i>	<i>41</i>
<i>III.5.2.8. Análisis químico total y cálculo de la fórmula estructural de la esmectita</i>	<i>42</i>
<i>III.5.2.9. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDX)</i>	<i>43</i>
<i>III.5.2.10. Microscopía óptica</i>	<i>44</i>
Capítulo IV	
RESULTADOS EXPERIMENTALES	45
<hr/>	
IV.1. PERMEABILIDAD Y EFLUENTES.....	45
IV.1.1. Permeabilidad	45
IV.1.2. Conductividad y velocidad	48

IV.1.2.1. Conductividad hidráulica.....	48
IV.1.2.2. Velocidad del fluido.....	49
IV.1.3. Caracterización de los efluentes.....	50
IV.1.3.1. pH y Alcalinidad.....	51
IV.1.3.2. Sílice y Aluminio.....	53
IV.1.3.3. Sulfatos y Cloruros.....	53
IV.1.3.4. Calcio y Magnesio.....	55
IV.1.3.5. Sodio y Potasio.....	55
IV.2. FASE SÓLIDA.....	56
IV.2.1. Granulometría.....	56
IV.2.2. Componentes amorfos.....	58
IV.2.3. Cationes de Cambio (CC).....	62
IV.2.4. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	65
IV.2.5. Superficie específica y porosidad.....	65
IV.2.6. Difracción de rayos X (DRX).....	68
IV.2.7. Modificaciones cristalquímicas en la esmectita.....	73
IV.2.7.1. Fórmula estructural de la esmectita.....	73
IV.2.8. Microscopía electrónica de Barrido (MEB).....	76
IV.2.8.1. Mineralogía de la bentonita en ensayos con disolución NaOH 0.25 M.....	76
IV.2.8.1.1. Microestructura de la interfase.....	76
IV.2.8.1.2. Perfiles de composición.....	79
IV.2.8.2. Mineralogía de la bentonita en ensayos con disolución saturada en Ca(OH) ₂	84
IV.2.8.2.1. Microestructura de la interfase.....	84
IV.2.8.2.2. Perfiles de composición.....	85
IV.2.9. Microscopía Óptica.....	89
IV.2.10. Consideraciones finales.....	91
IV.2.10.1. Balances de masa.....	91
IV.2.10.2. Resumen de los resultados más relevantes.....	92

Capítulo V

RESULTADOS DE SIMULACIÓN.....	93
--------------------------------------	-----------

V.1. SIMULACIÓN DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO LOCAL (PHREEQC).....	93
V.1.1. Consideraciones iniciales.....	93
V.1.2. División de la columna.....	95
V.1.3. Elección de la base de datos.....	95
V.1.4. Composición de las celdas de bentonita.....	96
V.1.4.1. Disolución intersticial.....	96
V.1.4.2. Composición mineral.....	97
V.1.4.3. Inclusión de montmorillonita-FEBEX como fase mineral.....	98
V.1.4.4. Intercambio iónico.....	103
V.1.4.5. Propiedades superficiales.....	104
V.1.5. Composición de las celdas de hormigón.....	104
V.1.5.1. Disolución intersticial.....	105
V.1.5.2. Composición mineral.....	105
V.1.6. Condiciones de transporte.....	106
V.1.7. Modelos y resultados.....	106

Índice

V.1.7.1. Modelo 0	108
V.1.7.2. Modelo 1	110
V.1.7.3. Modelo 2	112
V.1.7.4. Modelo 3	114
V.1.7.5. Modelo 4	116
V.1.7.6. Modelo 5	118
V.2. SIMULACIÓN CONTROLADA POR CINÉTICA (CRUNCHFLOW)	120
V.2.1. Consideraciones iniciales	120
V.2.2. División de la columna	121
V.2.3. Condiciones de transporte	122
V.2.4. Elección de la base de datos	122
V.2.5. Situación inicial	123
V.2.5.1. Modelo 6	124
V.2.5.2. Modelo 7	126
V.2.5.3. Modelo 8	128
V.2.5.4. Modelo 9	130
V.2.6. Modificaciones cinéticas	132
V.2.6.1. Modelo 10	133
V.2.6.2. Modelo 11	133

Capítulo VI

DISCUSIÓN	139
------------------------	-----

VI.1. TRANSPORTE	139
VI.2. REACTIVIDAD DE LA BENTONITA	140
VI.2.1. Cuantificación del proceso de intercambio catiónico avance espacial	140
VI.2.2. Cuantificación y distribución espacial de los minerales de nueva formación	141
VI.2.3. Evolución temporal y espacial de la porosidad	142
VI.3. EVOLUCIÓN DE LA BARRERA DE BENTONITA A LARGO PLAZO	143
VI.3.1. Descripción de los modelos a largo plazo	145
VI.3.1.1. Evolución de la barrera después de un año	145
VI.3.1.2. Evolución de la barrera después de diez años	145
VI.3.1.3. Evolución de la barrera después de cien años	146
VI.3.1.4. Evolución de la barrera después de mil años	146
VI.3.1.5. Evolución de la barrera después de diez mil años	147
VI.3.2. Verificación y validación de los modelos	157
VI.3.2.1. Métodos de verificación	157
VI.3.3. Limitaciones de los códigos	158

CONCLUSIONES	161
---------------------------	-----

CONCLUSIONES EXPERIMENTALES	161
CONCLUSIONES DE SIMULACIÓN	161
ASPECTOS CRÍTICOS A MEJORAR EN EL FUTURO	162

BIBLIOGRAFÍA	163
--------------------	-----

ANEXOS	179
--------------	-----

INTRODUCCIÓN

1. ANTECEDENTES

Esta tesis se enmarca en las recientes investigaciones sobre la geoquímica del campo próximo en un **Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) de Residuos Radiactivos de Alta Actividad (RRAA)** construido en una formación arcillosa. La incorporación de un soporte de hormigón en las paredes de las galerías que albergarán los residuos implica estudiar la interacción entre los componentes del hormigón y la bentonita, que es el material interpuesto entre el soporte de hormigón y los contenedores metálicos con los residuos.

En la redacción de esta memoria se ha preferido dejar los planteamientos específicos en cuanto a la descripción de fases minerales y procesos geoquímicos o la presentación de modelos en detalle para los capítulos donde se analizan los resultados. En consecuencia, se aborda, en primer lugar, un resumen de las aportaciones directamente relacionadas con los procesos reactivos en medio alcalino de la bentonita española de referencia, que conducen al establecimiento de los objetivos de esta tesis. En segundo lugar, se describe el campo de aplicación del estudio realizado, y en tercer lugar, se hace mención a la estrategia de modelación empleada en la interpretación de los resultados experimentales. A partir de aquí, se describen la metodología experimental y los resultados obtenidos, para pasar a los diversos ejercicios de simulación y a la discusión de su extrapolación a largo plazo.

Como antecedentes directos a este trabajo cabe resaltar los estudios previos realizados en el grupo de investigación de *Geoquímica de Arcillas Aplicada*, en la Universidad Autónoma de Madrid. Estos estudios han dado lugar, en los últimos cinco años, a tres tesis doctorales en el mismo campo de aplicación:

“Alteración alcalina hidrotermal de la barrera de bentonita por aguas intersticiales de cementos” (Ramírez, 2000).

“Procesos geoquímicas y modificaciones texturales en bentonita FEBEX compactada sometida a un gradiente termohidráulico” (Martín, 2002).

“Reactividad geoquímica en barreras de ingeniería compuestas por hormigón y bentonita” (Sánchez, 2005).

Estos trabajos han aportado información valiosa sobre la reactividad geoquímica de la bentonita y la interacción hormigón - bentonita en función de la temperatura, la composición química de los fluidos y el grado de compactación de la barrera de arcilla. Se pueden destacar los siguientes aspectos clave en cuanto al conocimiento de la reacción alcalina de la bentonita, y en particular, de la bentonita española de referencia, denominada bentonita de “La Serrata”,

comúnmente referida también como bentonita FEBEX (Fernández y Rivas, 2003; Caballero et al., 2005):

- En estado de elevada compactación (1.6 g/cm^3 , densidad seca) la hidratación con aguas de poro graníticas en presencia de un gradiente térmico (25 - 100 °C), no produce alteraciones mineralógicas en la bentonita ni cambios perceptibles a escala cristalocómica en la montmorillonita (Martín, 2002).
- Las aguas de poro de un hormigón fabricado con pasta de cemento Portland tienen una alcalinidad muy elevada (condiciones hiperalcalinas, pH = 14 - 13), y son capaces de reaccionar y transformar la barrera de bentonita (Cuevas et al., 2002; Ramírez et al., 2002). En la composición de este agua predominan los iones K^+ (0.2 - 0.5 M), Na^+ (0.05 - 0.2 M) y OH^- (0.3 - 0.7 M), que son transportados durante la lixiviación del agua existente en las condiciones iniciales del hormigón endurecido.
- En la degradación del hormigón se han distinguido dos etapas fundamentales. Una etapa *hiperalcalina* rápida, de lixiviación de hidróxidos alcalinos (caracterizada por un pH > 13) y una etapa *alcalina* posterior, de larga duración, en la que el pH queda regulado por la disolución de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), en torno a 12.6 (Ramírez, 2000).
- Los experimentos realizados para evaluar la reactividad de la bentonita en la etapa hiperalcalina se han implementado con ensayos de reacción en 'batch' (líquido/sólido 3/1) a distintas temperaturas (25 - 200 °C), pHs (13.5 - 13) y condiciones químicas KOH/NaOH 2/1 (Ramírez, 2000) y NaOH en presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido (Sánchez, 2005). Las transformaciones mineralógicas producidas se pueden resumir en la siguiente tabla:

Tabla 1: Resumen de transformaciones mineralógicas obtenidas en trabajos anteriores.

Reacción (bentonita +)	Fases (rango de T °C)	pH de formación (rango) ^a	t (días) / % transformado ^b
KOH / NaOH	Filipsita (35 - 90 °C)	>12.0	365 días / (5 - 15 %)
	Arcilla-Mg ^c (35 - 90 °C)	>10.5	
NaOH	Analcima (60 - 90 °C)	>12.0	90 días / (1 - 10 %)
	Arcilla-Mg ^c (35 - 90 °C)	>9.5	
NaOH + portlandita	Analcima (75 - 200 °C)	>9.0 (200 °C) >12.5 (75 °C)	540 días / >50 % (200 °C) >10 % (75 - 125 °C) <10 % (25 °C)
	Girolita (200 °C)	>9.0	
	Tobermorita-11Å (125 - 200 °C)	>9.0 (200 °C) >10 (125 °C)	
	gel-CSH (<125 °C)	>11.0	
	Arcilla-Mg ^c (25 - 200 °C)	>9.0 (200 °C) >12.0 (25 °C)	

^a pH de la reacción en la que se observa crecimiento de las fases en función del tiempo.

^b grado de transformación de la montmorillonita.

^c esmectita de tipo saponítico.

- La reacción alcalina de la montmorillonita se caracteriza por el tamponamiento del pH hiperalcalino inicial (>13) hasta pHs entre 12.5 y 9 en función del incremento de la temperatura. Esto se debe a la reacción de disolución de la montmorillonita, formándose zeolitas sódico-potásicas (analcima - filipsita; [Vigil de la Villa et al., 2001](#)) y esmectita magnésica trioctaédrica. En presencia de portlandita, la reacción produce además, silicatos de calcio hidratados (geles-CSH), lo que parece influir en que las zeolitas empiecen a formarse a temperaturas más altas ([Sánchez, 2005](#)).
- En la etapa hiperalcalina se ha confirmado que la formación de zeolitas en la bentonita está limitada, espacial y temporalmente, por el aporte de Na^+ procedente del hormigón. La disponibilidad de Na^+ en el sistema mortero de cemento-bentonita es pequeña debido a la corta duración de la etapa de lixiviación de hidróxidos y a la rapidez del transporte de Na^+ a través de la bentonita ([Ramírez, 2000](#)).
- En la etapa alcalina, el catión Ca^{2+} es la especie predominante en la lixiviación del mortero de cemento. En este caso, la formación de zeolitas se inhibe, siendo el proceso reactivo fundamental la formación de esmectitas magnésicas y de fases amorfas de silicatos cálcicos hidratados (geles CSH). La formación de esmectita magnésica se ha validado en experimentos de percolación de agua granítica en la interfase mortero de cemento - bentonita a 35 - 90 °C con pHs estacionarios entre 10 y 11 ([Ramírez, 2000](#)).

Los estudios previos han caracterizado muchos aspectos de la geoquímica de interacción de esta bentonita y diversas disoluciones alcalinas. No obstante, aún quedan incertidumbres por resolver, especialmente en cuanto a los procesos de transporte reactivo cuando se incrementa la densidad seca de la bentonita compactada. En este sentido, el planteamiento de esta tesis considera las siguientes necesidades de profundizar en el estudio y validación de la reacción alcalina de la bentonita:

- En la validación de los procesos geoquímicos observados, en entornos con bentonita compactada, es necesario alcanzar un mayor grado de avance en las reacciones para lograr una mejor percepción de los procesos que condicionan el almacenamiento. El aumento de la temperatura en los experimentos es una forma realista de acelerar las reacciones (confirmado por [Sánchez, 2005](#)). Un objetivo de esta tesis será comprobar su viabilidad en medio compactado y poder abordar la predicción de los fenómenos de transporte reactivo a temperaturas más bajas.
- Es necesario modificar y ampliar la base de datos termodinámica utilizada hasta el momento para analizar el estado de equilibrio de las reacciones. Los estudios previos han calculado índices de saturación con respecto a las fases minerales observadas en las reacciones usando datos termodinámicos referidos a minerales con composiciones simplificadas y diferentes a las fases observadas, especialmente en el caso de la montmorillonita. Por otra parte, resulta importante acoplar los cálculos de reacciones químicas distintas ligadas a una misma fase, principalmente la disolución de la montmorillonita con las reacciones de intercambio catiónico. Estas dos reacciones tienen distinta naturaleza y regulación, cinética y termodinámica, respectivamente. Aunque sea una paradoja, muchas simulaciones ignoran este hecho.

- La densidad de la bentonita compactada con la que se ha trabajado hasta ahora (1.2 g/cm³ de densidad seca) es menor que la del material que se instalará en los almacenamientos. Es necesario trabajar a mayor densidad para establecer un factor de escala en cuanto a la representatividad espacial de los resultados obtenidos.

Para satisfacer estas expectativas se diseñaron los experimentos de percolación que se han llevado a cabo en este trabajo. A su vez, en una segunda parte de la tesis se abordan aspectos relativos a la simulación del transporte reactivo, habiendo modificado algunos parámetros en las bases de datos convencionales.

Parte de los resultados ofrecidos en esta tesis doctoral han sido publicados recientemente en la revista *Applied Geochemistry*. El artículo íntegro se muestra al final de la memoria.

2. OBJETIVOS

En consecuencia a lo expuesto anteriormente, los objetivos principales de la tesis son:

- **Estudiar la reactividad de la interfase mortero de cemento-bentonita y determinar el espesor de arcilla, a partir del contacto con el cemento, en el que las condiciones alcalinas producen transformaciones mineralógicas.**
- **Simular las reacciones observadas, considerando diferentes modificaciones en las bases de datos, para realizar predicciones a largo plazo.**

El trabajo se ha estructurado en dos etapas: una experimental y otra de simulación, por tanto, podemos distinguir dos tipos de objetivos específicos:

1. Etapa experimental:

Ensayos enfocados a la determinación de las transformaciones mineralógicas y de los cambios texturales producidos en la bentonita a lo largo del tiempo como consecuencia de la alteración alcalina del sistema mortero de cemento-bentonita.

Los objetivos específicos de esta etapa son:

- La cuantificación del proceso de intercambio catiónico y su avance espacial producido por la percolación de disoluciones alcalinas (NaOH 0.25 M y Ca(OH)₂ saturada) a través de la bentonita FEBEX.
- La cuantificación y el estudio de la distribución de los minerales de nueva formación en la interfase mortero de cemento-bentonita.
- Descripción de la evolución textural en la interfase mortero de cemento-bentonita.

2. Etapa de simulación:

Modelos teóricos aplicados a los ensayos experimentales, con el fin de validar las ecuaciones cinéticas y termodinámicas que definen los procesos observados y extrapolar dichos resultados a una escala de tiempo mayor, necesaria para evaluar la seguridad en un AGP.

Los objetivos específicos de esta etapa son:

- La realización de una simulación acoplada de reacción y transporte en la columna hormigón-bentonita: especiación acuosa, intercambio catiónico y cambios mineralógicos.
- La discusión de la aplicabilidad de constantes termodinámicas y leyes cinéticas que describen la reacción alcalina de la bentonita a largo plazo.

Con los resultados experimentales obtenidos en los ensayos se pretende aportar una base experimental e interpretativa para cuantificar la **evolución temporal y espacial** de los principales procesos de reacción en el sistema hormigón-bentonita.

La simulación de procesos de transporte reactivo deberá ser implementada en el futuro, a medida que se desarrollen programas geoquímicos más completos y se vean refinadas sus bases de datos.

Capítulo I

EL PROBLEMA DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS

I.1. LOS RESIDUOS RADIATIVOS

Se considera residuo radiactivo todo material o producto de desecho que presenta trazas de radiactividad y para el cual no está previsto ningún uso, incluyéndose líquidos y gases residuales contaminados. Según su actividad se clasifican en:

- ◆ **Residuos Radiactivos de Alta Actividad (RRAA):** contienen emisores beta-gamma de alta actividad específica y vida corta (con períodos de desintegración inferiores a 30 años) y radionúclidos emisores alfa en concentraciones apreciables (cuyo período de desintegración alcanza varios miles de años) y son grandes productores de calor. Se entiende que el almacenamiento de estos residuos debe ser garantizado durante decenas de miles de años hasta que la radiactividad disminuya lo suficiente para que dejen de ser peligrosos. Se incluyen en esta clasificación:
 1. Residuos sólidos generados en la fabricación del combustible nuclear, en cada una de las etapas de tratamiento del uranio (purificación, enriquecimiento, etc.).
 2. Líquidos altamente radiactivos, que contienen la mayor parte de los productos de fisión y algunos actínidos. Se producen en el primer ciclo de extracción con disolventes durante la reelaboración química del combustible irradiado, así como los efluentes relacionados con dicho proceso.
 3. El propio combustible nuclear una vez irradiado, como resultado del proceso de fisión en el reactor.
 4. Cualquier otro residuo de actividad comparable a uno de los anteriores.
- ◆ **Residuos radiactivos de media actividad:** son de menor nivel de actividad y generación de calor que los de alta actividad, pero todavía requieren de blindaje durante su transporte y manipulación. El término se usa, de manera general, para referirse a todos los residuos no definidos como de alto o de bajo nivel.
- ◆ **Residuos radiactivos de baja actividad:** aquellos que, por su bajo contenido radiactivo, no precisan blindaje durante su manipulación y transporte. Los residuos radiactivos de media y baja actividad contienen radionúclidos emisores beta-gamma y un contenido limitado en emisores alfa.

I.1.1. Centrales nucleares en España

Actualmente en España, los RRAA provienen de siete centrales nucleares en funcionamiento (nueve reactores operativos) y una central ya clausurada. Las centrales fueron construidas durante tres generaciones diferenciadas, dentro del programa nuclear: José Cabrera (Guadalajara), Santa María de Garoña (Burgos) y Vandellós I (Tarragona; en proceso de desmantelamiento) pertenecen a la primera generación de centrales nucleares, proyectadas en la década de los 60 y cuya construcción finalizó a principios de los años 70. Almaraz I y II (Cáceres), Ascó I y II (Tarragona), y Cofrentes (Valencia) pertenecen a la segunda generación, proyectadas a principios de los años 70 y puestas en funcionamiento en la década de los 80. Vandellós II (Tarragona) y Trillo (Guadalajara) pertenecen a la tercera generación, cuya construcción fue autorizada con posterioridad a la aprobación del Plan Energético Nacional (Julio 1979), entrando en funcionamiento, ambas en 1987.

En 1984, de acuerdo con el contenido del Plan Energético Nacional, fueron paralizadas las obras de cinco centrales nucleares que se hallaban entonces en fase de construcción: Lemóniz I y II (Vizcaya), Valdecaballeros I y II (Badajoz) y Trillo II (Guadalajara). Desde entonces, estas cinco unidades permanecen en moratoria, esto es, con la construcción paralizada hasta que se decida su destino final.

La aportación de la energía nuclear al total de energía eléctrica generada en España, alcanzó un 38 % en 1989 y un 27.8 % en el año 2000 (Espejo, 2002). Estos datos se mantienen dentro de los valores de energía nuclear que se genera en la Unión Europea (alrededor de un 35 % sobre el total de la energía eléctrica) (European Commission, 2004).

I.1.2. Gestión de los residuos radiactivos

En España, la gestión de los residuos radiactivos es competencia de ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos); empresa creada por el Real Decreto 1522, del año 1984. Actualmente se encuentra bajo el Real Decreto 1349, en vigor desde 2003, que regula las actividades que la misma debe desarrollar, definiendo su misión y objetivos.

Los residuos de baja y media actividad, procedentes de aplicaciones no energéticas, se almacenan en el vertedero nuclear de El Cabril (Córdoba), mientras que los de alta actividad, combustible gastado, generado en las centrales nucleares, se confinan, de manera temporal, en piscinas especiales dentro de las propias centrales. Las previsiones realizadas por ENRESA en el 5º Plan General de Residuos Radiactivos, aprobado en Julio de 1999, estiman que en España habrá que gestionar unas 6.750 toneladas de Uranio metal, lo que supone un volumen de unos 10^4 m³. En la realización de estas estimaciones se ha considerado como escenario el mantenimiento del parque nuclear actual, nueve reactores en siete emplazamientos, con un periodo de vida de cada instalación de cuarenta años, desde su puesta en marcha hasta su parada definitiva.

La decisión sobre el tratamiento definitivo que se ha de dar al combustible gastado la tomará el Gobierno, no antes del año 2010 (MITYC *et al.*, 2005), apoyándose en las investigaciones que se están llevando a cabo y que se centran en:

- La Separación y Transmutación. Método de gestión de *ciclo cerrado*: se manipula el combustible gastado (reproceso) para separar y transmutar determinados radionúclidos de vida larga, de modo que puedan ser reutilizados como materiales energéticos.
- El Almacenamiento Geológico Profundo (AGP). Método de gestión de *ciclo abierto*: los RRAA se almacenan definitivamente bajo tierra a gran profundidad (repositorio).

En la actualidad, el gobierno español ha optado por un Almacén Temporal Centralizado (ATC) y ha descartado el Almacén Geológico Profundo. Esta decisión no supone una solución final. No obstante, todos los grupos parlamentarios estuvieron de acuerdo e instaron al gobierno a optar por el ATC en una comisión del Congreso de los Diputados, celebrada a puerta cerrada, cuyas conclusiones se publicaron en Diciembre de 2004. En 2002, la Comisión Europea acordó que todos los países de la UE tenían que decidir un emplazamiento para su silo en profundidad antes de 2010 para tenerlo listo en 2008. En Europa, esta opción sigue siendo la primera considerada como viable, si bien, es probable que la construcción de los silos se retrase a la espera de una mayor confianza en el análisis del comportamiento de estos sistemas. Por esto, es imprescindible no abandonar el apuntalamiento científico del AGP.

La gestión de los residuos por ciclo abierto supone un estudio, en detalle, de todos los posibles sucesos susceptibles de producirse a corto y largo plazo, en el campo próximo y lejano al repositorio, ya que los niveles de radiactividad no alcanzarán niveles naturales, no peligrosos, hasta pasados varios miles de años (Figura 1.1). Inicialmente, se observa la contribución dominante de los productos de fisión y activación. Después de unos cientos de años, los actínidos se hacen dominantes, y en unos cientos de miles de años, la actividad total del combustible gastado es similar a la del depósito de uranio a partir del que se produjo el combustible.

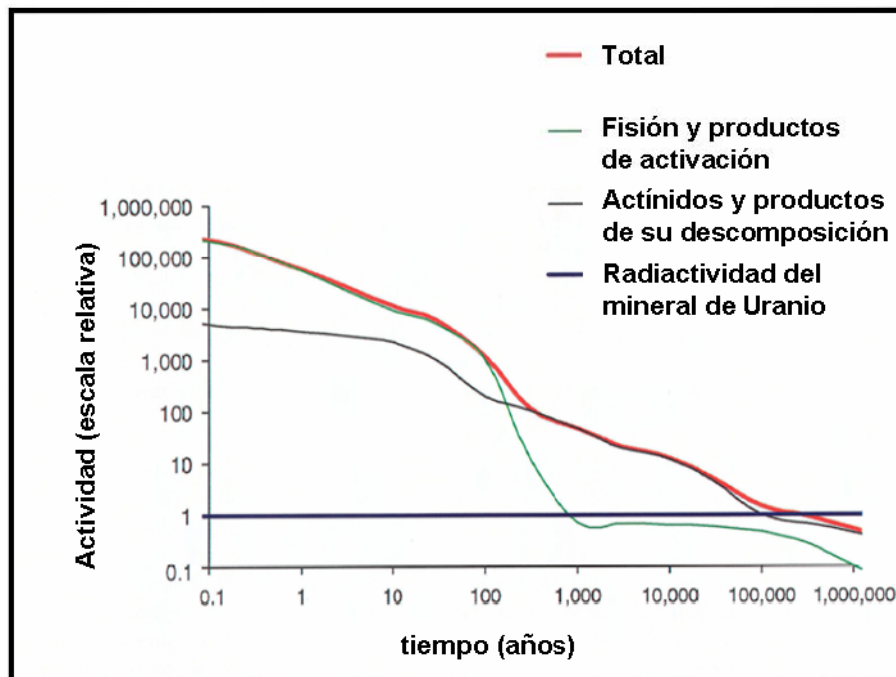


Figura 1.1: Actividad relativa del combustible gastado en función del tiempo desde la licencia del reactor (modificado de Hedin, 1997)

I.2. BARRERAS DE INGENIERÍA

El almacenamiento geológico profundo es la solución que internacionalmente está aceptada como más segura y viable para la gestión final de los residuos radiactivos de alta actividad (Astudillo, 2001). La Comisión Europea ha respaldado el AGP como la mejor estrategia para hacer frente a los residuos radiactivos de larga vida. En la actualidad, es técnicamente factible y reúne las garantías precisas de aislamiento a largo plazo (Chapman, 2006).

El concepto de AGP (Figuras 1.2a y 1.2b) se basa en un sistema de aislamiento multibarrera de los RRAA, que consiste en interponer una serie de barreras, artificiales y naturales, entre el residuo y la biosfera (Astudillo, 2001).

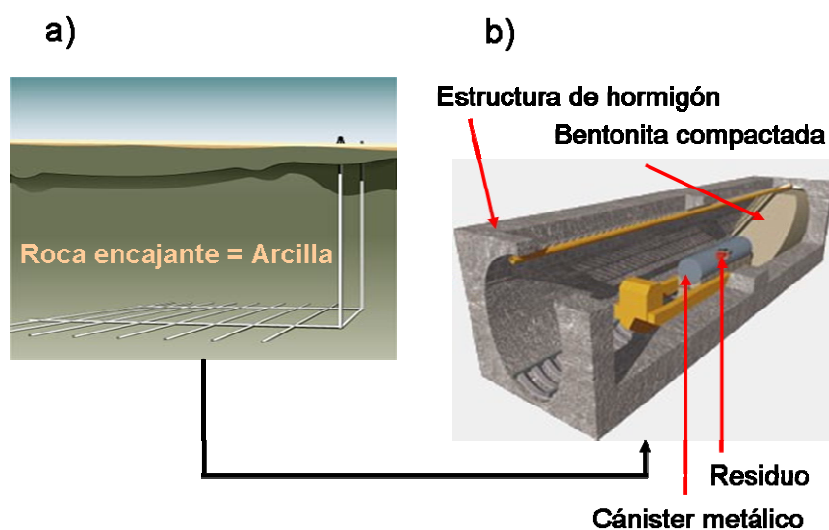


Figura 1.2: a) Modelo de AGP en una formación arcillosa. b) Disposición de los residuos en una galería. La sección muestra la serie de barreras de ingeniería a la que se someten los RRAA.

El repositorio que contiene los residuos se aloja en una formación geológica estable, que conforma la barrera natural. Según el concepto español, en esta formación deben construirse una serie de galerías, paralelas a la superficie, a 500 - 1000 m de profundidad (Goguel *et al.*, 1987; Hironaga, 1999), en las que se depositarán los residuos encapsulados en contenedores de acero al carbono. Rodeando al cánister metálico que contiene los residuos, se interpone una barrera de arcilla expansiva compactada. Los requisitos funcionales de la barrera de arcilla (bentonita) compactada son los siguientes:

- ◆ Minimizar el acceso de agua al resto de las barreras de ingeniería mediante sellado. Debido a las características del principal mineral de la arcilla de la bentonita, la montmorillonita, al hidratarse, la arcilla se hincha, sellando fracturas y fisuras generadas en la excavación (retardo en la llegada del agua al repositorio).
- ◆ Estabilizar y homogeneizar la composición química del agua que alcance a los contenedores (constancia en la química del agua).

- Soportar las tensiones mecánicas procedentes de la barrera geológica protegiendo la integridad mecánica de la cápsula (plasticidad y protección mecánica).
- Retardar el transporte de los radionúclidos que puedan liberarse del sistema combustible-cápsula y retener parte de dichos radionúclidos (intercambio catiónico).
- Disipar adecuadamente el calor de los residuos y el gas generado en la corrosión de los contenedores (disipación de calor).
- Mantener sus condiciones durante el tiempo de actuación del repositorio (longevidad).

Los emplazamientos geológicos naturales en estudio son rocas cristalinas (granitos, basaltos), formaciones arcillosas y formaciones salinas. En el supuesto de que, finalmente, se utilicen formaciones arcillosas para almacenar los RRAA, se hace necesario interponer una barrera de hormigón entre la roca encajante natural y la barrera de bentonita compactada, que actúe como soporte estructural del entramado de galerías.

Debido a sus propiedades físicas y químicas, sobre todo su carácter fuertemente alcalino, la barrera de hormigón generará una interfase reactiva en el contacto con la roca encajante, por un lado, y con la barrera de bentonita compactada, por el otro.

Resulta necesario establecer los mecanismos fundamentales que atañen al transporte reactivo incluido en los programas de simulación geoquímica, que permiten el estudio actual de problemas que implican este tipo de fenómenos.

Capítulo II

FORMULACIÓN DEL TRANSPORTE REACTIVO

II.1. EL TRANSPORTE REACTIVO

Existen dos tipos de códigos geoquímicos, empleados comúnmente para desarrollar simulaciones: estáticos e hidrodinámicos.

Los códigos estáticos se utilizan para resolver problemas de estabilidad geoquímica, como encontrar el pH y actividad iónica en una disolución en equilibrio con un mineral o calcular el estado de equilibrio de una disolución con respecto a uno o varios minerales asociados. Para ello es necesario recurrir a un programa de cálculo que contenga una base de datos termodinámicos adecuada.

Los códigos hidrodinámicos combinan reacciones geoquímicas con los procesos de transporte hidrogeológicos: advección, difusión y dispersión. Estos códigos son más complejos y deben resolver matemáticamente ecuaciones acopladas físicas y químicas. En la actualidad estos códigos se encuentran en continuo desarrollo y generan lo que se conoce como *simulación de transporte reactivo*.

II.1.1. Conceptos básicos en la simulación de transporte reactivo

La simulación es un instrumento basado en premisas matemáticas que deben cumplir una serie de requisitos e hipótesis prefijadas y cuyos resultados deben satisfacer las predicciones a medio y largo plazo en el objeto de estudio.

Desde el punto de vista del transporte reactivo, un código geoquímico estable necesita una formulación termodinámica y cinética adecuada. El programa debe ser capaz de describir reacciones de disolución-precipitación, debido a que muchos de los procesos están controlados por la interacción roca-agua. Para describir la solubilidad mineral, es necesario incluir reacciones de complejación acuosa, reacciones de hidrólisis y una corrección de actividades. Además, es necesario tener en cuenta los procesos de intercambio catiónico, que afectan a la movilidad de especies como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y diversos radionúclidos (Cs^+ , Sr^{2+} , Ra^{2+}) y son de gran importancia en mecanismos de interacción en arcillas (Sposito y LeVesque, 1985; Appelo y Postma, 1993; Charlet, 1993; Wang *et al.*, 1997).

Debido a que las condiciones geoquímicas varían significativamente de un lugar a otro, el código requiere de cierta flexibilidad. Idealmente, los datos termodinámicos y cinéticos debería definirlos externamente el usuario en el fichero de entrada de datos, además de usar una base de datos interna proporcionada por el programa. Esto permitiría estudiar diferentes modelos conceptuales con un mismo código, evitándose así, un consumo alto de tiempo y modificaciones sucesivas.

El código debe contemplar las variaciones de permeabilidad, porosidad y transporte de coloides, que afectarán a la movilidad de los radionúclidos.

Dado que, en el estudio del sistema geoquímico a largo plazo, las variables termodinámicas (P, T) y la velocidad de reacción en condiciones próximas al equilibrio cambian, es imprescindible considerar las variaciones térmicas que afectan a los procesos implicados.

En estudios de AGP, la formulación del modelo debe realizarse con variaciones extremas de tiempo (para poder realizar juicios de valor útiles son necesarias simulaciones sobre periodos de tiempo largos) y espacio (los resultados conseguidos en un laboratorio indican alteración en la escala de centímetros, mientras que la escala espacial de interés es del orden de cientos de metros) (Puigdomenech *et al.*, 2001a). Idealmente, el código debe ser capaz de tratar simultáneamente ambas escalas.

Desde un punto de vista geoquímico, debe considerarse una adecuada formulación de actividades corregidas, ya que la corrección de actividades estándar, como la de Davies o las ecuaciones extendidas de Debye-Hückel, no son aplicables a disoluciones de extrema fuerza iónica (Langmuir, 1997). Para disoluciones de alta fuerza iónica son necesarias formulaciones más sofisticadas, como las ecuaciones de Pitzer, que conllevan interacciones específicas entre iones en disolución (Grenthe *et al.*, 1997; Langmuir, 1997).

II.1.2. Formulación matemática en la simulación del transporte reactivo

El modelo conceptual y los procesos relevantes, expresados en la sección anterior, requieren de una formulación matemática capaz de simular cuantitativamente el transporte reactivo. Estos procesos deben estar integrados de tal forma que los métodos acoplados y los retroalimentados (simulación inversa) sean tratados sin introducir errores numéricos significativos.

En las últimas dos décadas se han producido numerosos avances en el campo de la simulación de transporte reactivo para sistemas subsuperficiales y existen varias revisiones asimilables sobre el tema (Steeffel y MacQuarrie, 1996; Lichtner, 1996a; van der Lee y De Windt, 2001; MacQuarrie y Mayer, 2005; Steefel *et al.*, 2005). Los códigos modernos de transporte reactivo multicomponente pueden representar procesos de advección y dispersión en fase acuosa y gaseosa, especiación acuosa, reacciones redox, reacciones controladas microbiológicamente, precipitación/disolución mineral, complejación superficial e intercambio iónico.

A continuación se revisa la formulación matemática básica (MacQuarrie y Mayer, 2005), relativa a los procesos geoquímicos de transporte reactivo aplicables a las condiciones de un AGP.

II.1.2.1. Aspectos básicos de los códigos de transporte reactivo

Los bloques clave en la construcción de un código son:

1. Ecuaciones que gobiernen el movimiento de los fluidos.

2. Ecuaciones de transporte para múltiples especies.
3. Sistema de ecuaciones (generalmente no lineal) que describa las reacciones dentro de una misma fase (reacciones homogéneas) y las que incluyan constituyentes de dos o más fases (reacciones heterogéneas) (Rubin, 1983).

En cualquier aplicación de transporte reactivo será necesario asumir que el sistema estudiado es ideal y actúa como un sistema continuo simple o continuo múltiple, de tal forma que el cálculo diferencial se emplee para describir los procesos de los submodelos (Lichtner, 1996a). Esto significa que puede tomarse un Volumen Representativo Elemental (VRE) para definir las propiedades locales del sistema (Bear, 1972; Lichtner, 1996a). Estas propiedades incluyen términos cuantificables de interés: porosidad, velocidad del fluido, concentración de los solutos, contenido mineral, velocidades de reacción, etc.

II.1.2.2. Ecuaciones de transporte

Las fases acuosa y gaseosa, normalmente, son consideradas fases móviles en sistemas subsuperficiales (Mayer *et al.*, 2002). En el concepto de AGP, la colocación del emplazamiento a profundidades superiores a 500 metros, sitúa al sistema en condiciones del medio saturado, en el que la fase gaseosa no juega un papel importante, por eso, en esta revisión se restringe la discusión a la fase acuosa.

La ecuación general que dirige el transporte de N_c componentes disueltos en fase acuosa (Mayer *et al.*, 2002) en un VRE es:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi T_j^a) - \nabla \cdot q_a T_j^a + \nabla \cdot D_a \nabla T_j^a = Q_j^{a,a} + Q_j^{a,m} \quad (1.1)$$

$j = 1, N_c$

donde: ϕ es la porosidad,

T_j^a (mol·L⁻¹ H₂O) es la concentración total de componentes acuosos,

q_a es el vector de flujo de Darcy, que puede obtenerse de la ecuación del balance de masas del fluido en disolución,

D_a es el tensor de dispersión hidrodinámico aplicable a todas las especies del sistema,

$Q_j^{a,a}$ y $Q_j^{a,m}$ (mol·L⁻¹ de medio poroso·s⁻¹) son los términos reactivos de volumen molar para las especies acuosas y reacciones minerales de disolución/precipitación.

Si es necesario, la dependencia de las especies con la difusión y la dispersión se puede considerar (Lichtner, 1996a).

Para reducir el número de ecuaciones de transporte, la ecuación (1.1) considera T_j^a como la concentración total de todas las especies acuosas (Yeh y Tripathi, 1989). Este término

(Kirkner y Reeves, 1988; Yeh y Tripathi, 1989; Steefel y Lasaga, 1994; Lichtner, 1996a) se define como:

$$T_j^a = C_j^c + \sum_{i=1}^{N_{a,eq}} v_{ij}^{a,eq} C_i^{a,eq} \quad (1.2)$$

$$j = 1, N_c$$

donde: C_j^c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O) representa las concentraciones de las especies primarias en disolución,

$C_i^{a,eq}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O) define a las concentraciones de las especies secundarias en fase acuosa,

$v_{ij}^{a,eq}$ son los coeficientes estequiométricos de los componentes,

N_c son fases primarias presentes en fase acuosa, y

$N_{a,eq}$ es el número de especies acuosas secundarias.

II.1.2.3. Formulación química de la interacción sólido-disolución

La formulación de las reacciones geoquímicas puede ser construida empleando aproximaciones cinéticas o de equilibrio termodinámico (Steefel y MacQuarrie, 1996; Mayer *et al.*, 2002). Las aproximaciones de equilibrio termodinámico se justifican cuando la escala de tiempo para el progreso de las reacciones es corta comparado con la escala de tiempo del transporte, advectivo o difusivo. Comienza a ser común que los programas de simulación permitan trabajar con ambas formulaciones cinética y de equilibrio y se permita una asignación selectiva del tipo de reacción (Parkhurst y Appelo, 1999; Steefel, 2000; Mayer *et al.*, 2002).

Las siguientes relaciones estequiométricas representan el conjunto de ecuaciones para la formulación del transporte reactivo de componentes múltiples:

$$A_i^{a,eq} = \sum_{j=1}^{N_c} v_{ij}^{a,eq} A_j^c \quad ; \quad i = 1, N_{a,eq} \quad (1.3)$$

$$0 = \sum_{j=1}^{N_c} v_{ij}^{a,kin} A_j^c \quad ; \quad i = 1, N_{a,kin}$$

$$A_i^{m,eq} = \sum_{j=1}^{N_c} v_{ij}^{m,eq} A_j^c \quad ; \quad i = 1, N_{m,eq}$$

$$A_i^{m,kin} = \sum_{l=1}^{N_l^{m,p}} \sum_{j=1}^{N_c} v_{ijl}^{m,kin} A_j^c \quad ; \quad i = 1, N_{m,kin} \quad (1.4)$$

donde: $A_i^{a,eq}$ son las especies acuosas en equilibrio termodinámico,

$A_i^{m,eq}$ son los minerales en equilibrio termodinámico,

$A_i^{m,kin}$ son los minerales dirigidos por leyes cinéticas,

A_j^c son los componentes,

$v_{ij}^{a,eq}$, $v_{ij}^{a,kin}$, $v_{ij}^{m,eq}$ y $v_{ij}^{m,kin}$ son los coeficientes estequiométricos de los A_j^c componentes,

$N_{a,eq}$ define el número de reacciones acuosas de equilibrio,

$N_{a,kin}$ define el número de reacciones acuosas cinéticas,

$N_{m,eq}$, define el número de fases minerales que reaccionan mediante equilibrio de disolución-precipitación,

$N_{m,kin}$ define el número de fases minerales que reaccionan mediante cinética de disolución-precipitación, y

N_c son las especies primarias presentes en fase acuosa.

Todas las especies unidas mediante relaciones de equilibrio, forman las especies secundarias y las unidas mediante reacciones controladas cinéticamente, actúan como especies primarias adicionales. Las reacciones cinéticas intra-acuosas mantienen una tasa de conversión controlada para formar productos a partir de los reactivos (Lichtner, 1996b).

Las especies acuosas en equilibrio se definen mediante sus productos de hidrólisis, pares iónicos, y especies secundarias redox, sujetas a reacciones en equilibrio de oxidación-reducción. Al mismo tiempo, ocurren reacciones cinéticas en medio acuoso que deben explicarse con ecuaciones distintas para cada reacción de disolución-precipitación, contenidas en los $N_j^{m,p}$ mecanismos paralelos de reacción, para cada fase mineral (ecuación (1.4)).

De esta manera, una fase mineral cualquiera puede estar definida a través de varias vías de reacción, que la llevarían a comportarse de manera distinta según hayan sido definidos los coeficientes estequiométricos, las constantes de equilibrio y las expresiones cinéticas referidas a dicha fase. El mecanismo predominante, según las condiciones puntuales establecidas, será el que dirija la reacción en cada momento. Así, por ejemplo, esta misma fase puede transformarse mediante una ley cinética en ciertas condiciones de pH y reaccionar por vía de equilibrio termodinámico en condiciones de pH distintas. También pueden tratarse procesos de intercambio catiónico y reacciones de complejación superficial (Kirkner y Reeves, 1988).

II.1.3. Reacciones de equilibrio termodinámico

Existen numerosas descripciones del funcionamiento de las reacciones químicas mediante equilibrio termodinámico (Stumm y Morgan, 1981; Langmuir, 1997). Para una reacción química concreta, la distribución entre las actividades de los reactivos y los productos en equilibrio viene determinada por una constante de equilibrio dependiente de la temperatura. Las concentraciones de las especies acuosas secundarias, $A_i^{a,eq}$, de acuerdo con la ecuación (1.3) se definen mediante la ley de acción de masas:

$$C_i^{a,eq} = (K_i^{a,eq} \gamma_i^{a,eq})^{-1} \prod_{j=1}^{N_c} (\gamma_j^c C_j^c)^{\nu_{ij}^{a,eq}}$$

$$i = 1, N_{a,eq}$$

donde: $C_i^{a,eq}$ (mol·L⁻¹ H₂O) son las concentraciones de las especies secundarias en fase acuosa,

$K_i^{a,eq}$ es la constante de equilibrio para la disociación de las especies acuosas secundarias, $A_i^{a,eq}$, en sus distintos componentes acuosos,

$\gamma_i^{a,eq}$ es el coeficiente de actividad de las especies acuosas secundarias,

γ_j^c es el coeficiente de actividad para los A_j^c componentes en disolución, y

C_j^c (mol·L⁻¹ H₂O) son las concentraciones de las especies en disolución.

Los coeficientes de actividad se determinan, normalmente, para disoluciones de baja fuerza iónica (0.1 M ≤ I ≤ 0.7 M) según las ecuaciones modificadas de Debye-Hückel o Davies. Pueden considerarse igualmente correcciones en las actividades de especies neutras o del agua (Allison *et al.*, 1991). Para concentraciones más salinas debe aplicarse el modelo de Pitzer para corregir las actividades (Grenthe *et al.*, 1997; Langmuir, 1997). Las especies acuosas secundarias contribuyen directamente a la suma total de concentraciones en fase acuosa como se describe en la ecuación (1.2).

Para las reacciones de disolución-precipitación es necesario un tratamiento más complejo (Saaltink *et al.*, 1998). En este caso, la relación entre las concentraciones de los componentes, $A_i^{m,eq}$, y los productos de solubilidad mineral, K_i^{sp} , puede expresarse como una desigualdad tal, que la velocidad con la que aparecen los productos minerales pueda ser distinta de cero, sólo si la disolución se encuentra saturada con respecto a la fase mineral (Kirkner y Reeves, 1988):

$$K_i^{sp} \geq \prod_{j=1}^{N_c} (\gamma_j^c C_j^c)^{\nu_{ij}^{m,eq}} \quad ; \quad i = 1, N_{m,eq}$$

Debido a que las concentraciones minerales no aparecen en esta ecuación, resulta más difícil incluir reacciones de equilibrio disolución-precipitación en los modelos de transporte reactivo, particularmente cuando se utiliza el método global implícito (ver apartado II.1.6.1, Yeh y Tripathi, 1989; Saaltink *et al.*, 1998).

Los códigos geoquímicos realizan los cálculos atendiendo a las bases de datos que contienen, definidas por las reacciones entre especies acuosas, minerales y sus constantes termodinámicas de equilibrio. Tales bases de datos no son siempre consistentes entre códigos diferentes, incluso pueden contener algunas incoherencias internas (Nitzsche *et al.*, 2000).

Aunque resulta conveniente, en muchos casos, considerar las reacciones de disolución-precipitación en equilibrio mineral, no es necesario adoptar esta aproximación, de hecho, resultan inapropiadas para la mayoría de los casos considerados a escalas comunes de tiempo y espacio (Appelo y Postma, 1993; Sposito, 1994). Con una formulación cinética adecuada, en la que se hayan determinado experimentalmente las velocidades de reacción (las cuales tienden a ser más rápidas que las que ocurren en procesos naturales) o en caso de carecer de datos experimentales, puedan adoptarse leyes “pseudo-cinéticas”, los códigos se pueden utilizar sin grandes problemas en la mayoría de los casos. De hecho, la aproximación cinética debería ser considerada siempre como el caso general, mientras que la aproximación de equilibrio termodinámico se consideraría como un caso particular del comportamiento del sistema. Una ventaja adicional que posee la aproximación cinética es que no necesita una medida directa de las concentraciones minerales en cada momento; en su lugar, se actualizan las concentraciones minerales al final de cada paso de reacción, aunque la fase que cambie, genere dificultades termodinámicas momentáneas. Además, pueden considerarse con esta aproximación, fases relevantes que no cumplan la regla de las fases de Gibbs.

II.1.4. Reacciones con control cinético

Aunque algunas reacciones ocurren a velocidades rápidas que garantizan una aproximación de equilibrio termodinámico, existen situaciones en las que resulta necesario operar en condiciones cinéticas (Puigdomenech *et al.*, 2001b).

II.1.4.1. Disolución/precipitación mineral

Tomando una notación genérica simplificada, la velocidad de reacción R_{ij}^m ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}\cdot\text{s}^{-1}$) para las reacciones de disolución-precipitación mineral (ecuación (1.4)) puede expresarse en función de la constante de velocidad ($k_{ij}^{m,kin}$), la constante de equilibrio termodinámico ($K_{ij}^{m,kin}$), la fuerza iónica (I) y las concentraciones totales de las especies disueltas. Además de esto, resulta conveniente relacionar el progreso de las reacciones con la presencia de fases minerales y sus áreas superficiales reactivas (que deben ser sólo una fracción de las áreas superficiales totales). Las reacciones de disolución-precipitación están controladas por las reacciones químicas en la superficie mineral, o limitadas por el transporte de los reactivos a dicha superficie.

Una expresión genérica para las reacciones de disolución-precipitación se define como:

$$R_{ij}^m = (\varphi_i^m, S_i^m, D_{ij}^m, k_{ij}^m, K_{ij}^{m,kin}, I, C_j^c, C_k^{a,eq}, T_j^a)$$

$$I = 1, N_i^{m,p} ; i = 1, N_m ; j = 1, N_c ; k = 1, N_{a,eq}$$

donde: φ_i^m ($\text{m}^3 \text{ mineral}\cdot\text{m}^{-3}$ de medio poroso) es la fracción de volumen mineral,

S_i^m ($\text{m}^2 \text{ mineral}\cdot\text{m}^{-3}$ de medio poroso) es el área superficial reactiva del mineral,

D_{ij}^m ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) son los coeficientes de difusión que describen el transporte de las especies primarias sobre la superficie mineral (Wunderly *et al.*, 1996),

k_{ij}^m son los coeficientes de velocidad dependientes del camino de reacción, y

$K_{ij}^{m,kin}$ son las constantes de equilibrio.

Los coeficientes de velocidad y otras expresiones para reacciones específicas normalmente provienen de datos experimentales.

II.1.5. Escala espacial y temporal

Una de las consideraciones más importantes, cuando se simulan condiciones de transporte reactivo multicomponente, es el rango posible en la escala espacial y temporal que caracteriza a muchos de los procesos de transporte y reacción. El avance del transporte advectivo no tiene por qué coincidir con el avance difusivo o la velocidad de las reacciones geoquímicas, sin embargo, todos estos procesos contribuyen a la evolución global del sistema y por tanto, es necesario incluirlos en el modelo.

La escala temporal puede variar significativamente dentro de los diferentes subgrupos de reacción. Las reacciones geoquímicas necesitan tiempos para alcanzar el equilibrio desde 10^{-8} s (reacciones de hidrólisis) hasta años o incluso décadas (algunas reacciones redox o de disolución-precipitación) (Pankow y Morgan, 1981). La escala temporal para procesos de transporte reactivo está directamente relacionada con la velocidad del flujo acuoso, que a su vez puede variar dentro de un rango de varios órdenes de magnitud. Para los procesos de difusión dicha escala temporal depende de los coeficientes efectivos de difusión y de la escala espacial de interés, que a su vez, varía con el tiempo.

Las escalas temporales de los procesos físico-químicos ejercen gran influencia sobre la formulación de las reacciones geoquímicas en los modelos de transporte reactivo y las ecuaciones matemáticas que rigen el comportamiento de los códigos de simulación.

II.1.5.1. Tiempos característicos para los procesos de transporte y reacción

Para facilitar una discusión sobre la comparación de la escala temporal, resulta imprescindible definir la escala de tiempos para los procesos de advección, difusión y reacción. El tiempo característico para el transporte advectivo de masa es:

$$t_a = \frac{l_a}{v} \quad (1.5)$$

donde: v ($L \cdot T^{-1}$) es la velocidad lineal del flujo advectivo, y

l_a (L) es la longitud advectiva de interés.

El tiempo característico correspondiente al transporte de masa difusivo viene dado por la expresión:

$$t_D = \frac{l_D^2}{D_{eff}} \quad (1.6)$$

donde: D_{eff} ($L^2 \cdot T^{-1}$) es el coeficiente de difusión efectivo, y

l_D (L) es la longitud de interés en la difusión.

En cuanto a las expresiones de velocidad para las reacciones geoquímicas, resulta difícil definir una escala de tiempo debido a su naturaleza diversa. Para reacciones cinéticas simples, de primer orden, el tiempo característico es inverso a la constante de velocidad efectiva $k_{eff,i}$ expresada en unidades de tiempo (T^{-1}):

$$t_{r,i} = \frac{1}{k_{eff,i}}$$

II.1.5.2. El número de Damköhler y la aproximación de equilibrio local

La mayoría de las reacciones geoquímicas simuladas asumen condiciones de equilibrio termodinámico local (Westall *et al.*, 1986; Wolery, 1992; Bethke, 1994; van der Lee, 1998). El hecho de que una reacción pueda ser tratada mediante una aproximación de equilibrio, o requiera de formulación cinética, depende sobre todo de la relación entre la escala temporal de los procesos de transporte y las reacciones geoquímicas. Esta relación puede estimarse mediante los números advectivos y difusivos de Damköhler (Damköhler, 1936).

El número advectivo de Damköhler relaciona el tiempo característico de una reacción y el relativo al transporte advectivo (Damköhler, 1936; Bahr y Rubin, 1987), y se define como:

$$Da_{r,i}^a = \frac{t_a}{t_{r,i}}$$

El número de Damköhler (Damköhler, 1936) correspondiente a la difusión se define mediante:

$$Da_{r,i}^D = \frac{t_D}{t_{r,i}}$$

Puede también definirse el número general de Damköhler como:

$$Da = \frac{t_t}{t_r}$$

donde: t_r es la escala de tiempos representativa para todas las reacciones, y

t_t es la escala de tiempos representativa para todos los procesos de transporte.

Si $Da \gg 1$, la escala temporal para las reacciones geoquímicas es mucho más corta que la del transporte físico. En estas condiciones, las reacciones geoquímicas pueden expresarse mediante aproximaciones de equilibrio termodinámico. Si $Da \ll 1$, los procesos de

transporte son más rápidos que las reacciones geoquímicas y en este caso es necesaria la utilización de expresiones cinéticas.

Las distancias características en la simulación de transporte reactivo (expresiones (1.5) y (1.6)) se determinan convenientemente mediante intervalos espaciales discretos. Para distancias cortas, puede dividirse en milímetros. Para distancias algo mayores se puede realizar un intervalo discreto en la escala milimétrica para observar los procesos difusivos y otro intervalo en la escala centimétrica para observar la alteración producida por el flujo advectivo; tomando a su vez una escala de tiempos adecuada para observar ambos procesos de transporte. El concepto de equilibrio local resulta válido si la reacción se aproxima a las condiciones de equilibrio termodinámico, esto es, antes de que las especies reactivas sean transportadas a través del intervalo discreto (Figura 2.1).

El número de Damköhler se utiliza para estimar si la formulación de equilibrio local es suficiente o si necesitan considerarse relaciones cinéticas más complejas. No obstante, este número sólo puede emplearse con rigor, si el flujo se mantiene constante y la constante de velocidad es de primer orden. En la práctica, resulta difícil calcular t_r , porque la velocidad de reacción no suele ser constante con el tiempo y el espacio, y depende de las concentraciones, los coeficientes de actividad, la fracción de volumen mineral y el área superficial reactiva. Por ejemplo, en el caso de disolución mineral, la velocidad puede variar drásticamente si el mineral se encuentra próximo al equilibrio, o no. Para justificar el equilibrio termodinámico, la disolución debe estar en condiciones próximas al equilibrio, pero bajo estas condiciones, la velocidad de reacción se reduce excesivamente, lo que lleva a un control cinético del proceso. Por tanto, la aproximación de equilibrio sólo es válida en algunas zonas del área de estudio y queda regulada por el tiempo y las condiciones de flujo. El uso del número de Damköhler sirve para determinar, en una primera estimación, si la escala de tiempo, tanto del transporte físico como de las reacciones geoquímicas, definen la escala global de tiempo. En general, puede ser difícil determinar *a priori*, las condiciones para las cuales es adecuado el concepto de equilibrio. La aproximación cinética puede utilizarse para comprobar, de manera minuciosa, si la aproximación termodinámica queda justificada, o no.

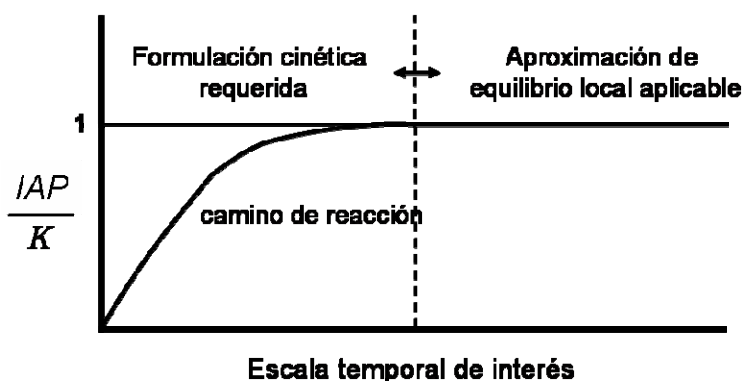


Figura 2.1: Aplicabilidad del concepto de equilibrio local. El término IAP (Producto de Actividad Iónica)/ K (constante de equilibrio) define el equilibrio termodinámico del sistema.

II.1.5.3. Condiciones de contorno y movimiento de la disolución

Los códigos de transporte reactivo con interacción sólido-disolución, desarrollan condiciones de contorno en las que la disolución se mueve linealmente. El frente reactivo, se mueve más despacio que el advectivo debido a que la fase sólida posee una capacidad tampón significativa. Los procesos de amortiguación implican un movimiento retardado o incluso la retención de algunas especies que se infiltran en la superficie mineral subyacente mediante el agua de recarga, pero simultáneamente originan la liberación de productos de reacción. Un ejemplo de este comportamiento se produce en la bentonita, donde la presencia de posiciones de alta carga en la esmectita o de superficies reactivas en oxihidróxidos de hierro y titanio permite la retención de radionúclidos (Chisholm-Brause *et al.*, 1994).

Las condiciones de contorno juegan un papel importante en la simulación respecto al movimiento de la disolución. Así, el avance lineal de un frente reactivo, como puede ser la aparición y crecimiento de una nueva fase mineral, puede considerarse retardado en comparación con la velocidad de infiltración de la disolución en una arcilla u otro medio poroso. La escala temporal de interés es, en este caso, la que permite observar el crecimiento de la nueva fase mineral y no la escala temporal de transporte advectivo en el medio poroso. Este retardo del frente reactivo tendrá repercusión en la eficacia de los métodos numéricos.

II.1.6. Métodos acoplados de transporte y reacción

Se utilizan, normalmente, dos formulaciones distintas para resolver los procesos simultáneos de transporte y reacción geoquímica (ecuación (1.1)): la formulación global implícita o método en un paso y la formulación del operador desdoblado, también conocida como método en dos pasos o secuencial (Engesgaard y Christensen, 1988; Yeh y Tripathi, 1989; Saaltink *et al.*, 2001). La diferencia principal entre ambos es que el transporte físico y las reacciones geoquímicas se resuelven simultáneamente usando el método implícito global, mientras que el operador desdoblado, considera transporte y reacciones secuencialmente, con o sin iteración entre los dos pasos (Walter *et al.*, 1994; Steefel y Lasaga, 1994).

II.1.6.1. Método global implícito

La solución del método global implícito se obtiene usando la **Aproximación de Sustitución Directa (DSA)** (Steefel y Lasaga, 1994). En este caso, las expresiones químicas (termodinámicas o cinéticas) se sustituyen directamente en las ecuaciones físicas de transporte, consiguiendo un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales, no lineales, que se resuelven simultáneamente por el método de Newton-Raphson. Este conjunto de ecuaciones se ha utilizado por varios autores (Miller y Benson, 1983; Steefel y Lasaga, 1994; Lichtner, 1996a; Xu *et al.*, 2000; Mayer *et al.*, 2002).

II.1.6.2. Métodos secuenciales

Yeh y Tripathi (1989) presentaron dos aproximaciones basadas en el método de Picard: la **Aproximación de Iteraciones Secuenciales (SIA)** y la **Aproximación de Iteraciones No Secuenciales (SNIA)**. Ambas subdividen el problema del transporte reactivo en dos sub-problemas, uno físico y otro químico (Walter *et al.*, 1994). El método SNIA resuelve la ecuación de transporte (1.1) prescindiendo de los términos reactivos, y resolviendo las ecuaciones de

reacción en un paso distinto, para obtener las nuevas concentraciones en el siguiente espacio de tiempo (Pfingsten, 1994; Schäfer *et al.*, 1998; Yabusaki *et al.*, 1998). La aproximación SIA hace lo mismo (Figura 2.2), pero incluye iteraciones entre los dos pasos. Yeh y Tripathi (1991) demostraron que la utilización de las iteraciones secuenciales mejora el modelo. La mayoría de los códigos de simulación siguen esta aproximación, ya que es más sencilla de programar y requiere una memoria computacional menor (Yeh y Tripathi, 1989; Walter *et al.*, 1994). Además, el tiempo discreto para los operadores de transporte y químicos puede elegirse independientemente (Prommer *et al.*, 2003).

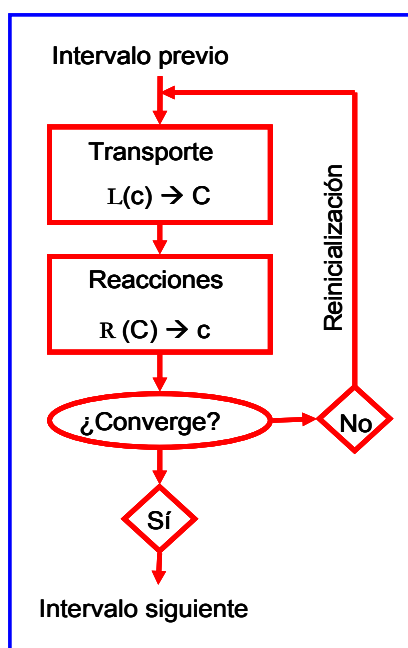


Figura 2.2: Método descrito para resolver la aproximación SIA, donde: C es la concentración total, c , la concentración móvil de todas las especies, y L y R , los operadores que definen las ecuaciones de físicas y químicas, respectivamente.

II.1.6.3. Ventajas e inconvenientes de los métodos acoplados

Varios autores han discutido las ventajas y los inconvenientes de las aproximaciones existentes para resolver las ecuaciones de transporte reactivo (Engesgaard y Christensen, 1988; Yeh y Tripathi, 1989; Mangold y Tsang, 1991; Steefel y Lasaga, 1994; Steefel y MacQuarrie, 1996; Saaltink *et al.*, 2001) que se resumen en la Tabla 2.1.

Una ventaja de los métodos secuenciales es su mayor flexibilidad en un sistema químico complejo, en el que resulta fácil añadir o quitar un proceso. Además, estos métodos permiten utilizar rutinas especiales para las ecuaciones de flujo, transporte y reacciones químicas sin necesidad de desarrollar grandes matrices (necesarias si se emplea el método global implícito).

El método global implícito permite el tratamiento simultáneo de todos los procesos en el tiempo y se llega a una convergencia global mejor de todas las propiedades (cuadrática), incluso es posible tomar tiempos de reacción más largos que con los métodos secuenciales.

Para sistemas saturados, tradicionalmente se ha aceptado que los métodos secuenciales son computacionalmente más baratos y normalmente más efectivos respecto al coste computacional para una simulación (Yeh y Tripathi, 1989). Sin embargo, Saaltink *et al.*, (2001) demostraron que no siempre se cumple, en particular si las especies químicas se encuentran fuertemente atenuadas en comparación con la velocidad conservativa de transporte (por ejemplo, si la fase sólida impone un control fuerte sobre la evolución geoquímica).

El problema más significativo que aparece usando la aproximación SNIA es la posibilidad de introducir un error en el operador de reparto. Para minimizar este error, el número de Courant ($\frac{v\Delta t}{\Delta x}$) debe ser siempre ≤ 1 , lo que implica que las especies químicas no sean transportadas mediante advección (v) una distancia superior a la longitud de una celda (Δx), en un intervalo de tiempo Δt (paso). El número de Courant establece una limitación para el tiempo a emplear en los modelos explícitos. Esta restricción limita el uso de la simulación a pasos cortos. Debe mencionarse, que la aproximación SIA, en teoría, resuelve este problema, sin embargo, no se ha demostrado claramente que este método proporcione una solución fiable para números de Courant altos.

Tabla 2.1: Comparación teórica de los métodos DSA y SIA.

Método de Newton- Raphson, DSA	Método de Picard, SIA
Resuelve a la vez transporte y química	Resuelve transporte y química por separado
Requiere mayor memoria computacional	Requiere menor memoria computacional
Programación difícil	Programación fácil
Poco utilizado	Muy utilizado
Convergencia cuadrática	Convergencia lineal
Más flexible	Menos flexible

El uso de pasos cortos, para evitar errores con la aproximación SIA, genera problemas si existen contrastes altos en la velocidad de flujo, por ejemplo, en un medio fracturado (Steeffel y Lichtner, 1998) en el que, si se emplea la restricción de pasos cortos (número de Courant ≤ 1) los cálculos se hacen virtualmente intratables.

II.1.7. Estado actual de los códigos de transporte reactivo

Existe actualmente un elevado número de códigos geoquímicos de transporte reactivo, capaces de actuar en una, dos o incluso tres dimensiones. Unos son de carácter general y otros están diseñados para usarse en la simulación de procesos de carácter específico. Destacan, entre los más modernos:

- ARASE (Grindrod y Takase, 1996): desarrollado para simular procesos de transporte reactivo en barreras de ingeniería. Su formulación matemática está basada en el método global implícito. Permite trabajar con reacciones termodinámicas y cinéticas. Es capaz de modificar la permeabilidad mediante cambios volumétricos minerales. Ha sido usado para investigar la formación de caminos preferentes de circulación en medios porosos (comportamiento de la barrera de bentonita en emplazamientos de residuos radiactivos (Grindrod y Takase, 1996)).

- ◆ BIO-CORE (Samper *et al.*, 2003): versión extendida del código CORE-LE-2D (Samper *et al.*, 1998a). La formulación matemática está escrita mediante la aproximación SIA, basada en elementos finitos bidimensionales. Incluye formulación cinética de disolución/precipitación mineral, reacciones redox y fenómenos de sorción en fase acuosa. La versión anterior, CORE-LE-2D fue aplicada a casos reales (Xu *et al.*, 2000) y al estudio e interpretación de diferentes ensayos de laboratorio y de campo en el marco de la gestión de residuos radiactivos (proyectos FEBEX y CERBERUS).
- ◆ CRUNCHFLOW (Steeffel y Yabusaki, 1996; Steefel, 2001): código actualizado de la versión anterior (CRUNCH). Programa para la simulación multicomponente y multidimensional (1D, 2D o 3D) de transporte reactivo en medio poroso. Incorpora en un solo código las características encontradas en el paquete GIMRT/OS3D (Steeffel y Yabusaki, 1996) junto con un alto número de características nuevas. Permite trabajar utilizando el método global implícito (opción GIMRT en este programa) o el método secuencial de transporte y reacción (opción OS3D). Actualmente se encuentran en desarrollo nuevas propiedades:
 - Transferencia de calor acoplado al flujo.
 - Tratamiento de correcciones de actividad en simulaciones con alta fuerza iónica, mediante las ecuaciones de Pitzer.
 - Extensión a tres dimensiones para la opción GIMRT.
- ◆ DART (Freedman e Ibaraki, 2002): combina las características del código de transporte MITSU3D (Ibaraki, 1998), que trabaja en condiciones isoterma 2 y 3D, con el módulo reactivo del programa GIMRT (Steeffel y Yabusaki, 1996) discutido anteriormente. Este código ha sido usado para simular procesos de transporte reactivo en los que la densidad depende del flujo.
- ◆ FLOTRAN (Lichtner, 1999): código capaz de describir condiciones no isoterma de sistemas multifásicos y multicomponentes en medios saturados. Ha sido aplicado a multitud de problemas de transporte reactivo.
- ◆ FRAC3DVS (Therrien y Sudicky, 1996): código comercial 3D. Emplea el método de iteraciones secuenciales acoplado a un paquete que resuelve directamente las ecuaciones químicas, sin necesidad de utilizar una base de datos termodinámica. Simula procesos de transporte de flujo advectivo-dispersivo en medios porosos o fracturados. Ha sido empleado para ilustrar procesos de transporte reactivo en escenarios fracturados sobre carbonatos (Stafford *et al.*, 1998).
- ◆ HYTEC (van der Lee y De Windt, 2001; van der Lee *et al.*, 2003): código reactivo bidimensional de elementos finitos que combina geoquímica (mediante el módulo CHESS (van der Lee, 1998)) y transporte, usando la aproximación SIA. Es capaz de evaluar caminos de reacción preferentes de flujos superficiales y migración de material móvil (iones, coloides, materia orgánica) sujeta a reacciones geoquímicas. Ha sido empleado en el estudio de contaminación de aguas superficiales, aislamiento de

residuos radiactivos e interpretación de experimentos de laboratorio en columnas de transporte.

- LEHGC 2 (Yeh *et al.*, 2000): código desarrollado para simular transporte reactivo de soluto acoplado con flujo de fluido dependiente de la densidad en medios porosos saturados e insaturados. Aplica el método SIA para resolver las funciones acopladas no lineales de transporte y reacción. Este código ha sido usado para ilustrar el efecto de retardo de la difusión durante el transporte reactivo en una fractura y en la matriz adyacente de una roca porosa.
- MIN3P (Mayer *et al.*, 2002): código de transporte reactivo multicomponente. Aplicable para resolver problemas generales de transporte en medios porosos. El código se ha empleado en numerosos estudios de campo en los que tienen relevancia procesos redox (Mayer *et al.*, 2002).
- NUFT-C (Non-isothermal, Unsaturated Flow and Transport with Chemistry) (Glassley *et al.*, 2003): desarrollado para simular movimiento acoplado de fluidos (múltiples líquidos y gases) y reacciones químicas en medios porosos saturados e insaturados. Considera interacciones químicas capaces de modificar propiedades físicas. Ha sido aplicado a estudios del comportamiento a largo plazo de formaciones geológicas próximas a un repositorio de RRAA. La utilización de 1200 procesadores conectados en paralelo, de modo masivo, permitió la primera simulación tridimensional de alta resolución entre las interacciones mineralógicas y los cambios químicos que se producen sobre los túneles que albergarán los RRAA en el AGP propuesto en Yucca Mountain (EEUU) (Glassley *et al.*, 2003).
- PHAST (Parkhurst *et al.*, 2004): código de transporte reactivo multicomponente que utiliza la aproximación SIA. La simulación de transporte se realiza empleando el paquete HST3D (Kipp, 1997) y los cálculos geoquímicos los resuelve el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999).
- PHT3D (Prommer *et al.*, 2003): código de transporte reactivo en medios porosos saturados. Este código incorpora también al programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) para resolver cálculos geoquímicos, por lo que su módulo de reacción no difiere del código PHAST. Sin embargo, los módulos de flujo y transporte están basados en los códigos MODFLOW y MT3DMS (Prommer *et al.*, 2003), ampliamente usados en el estudio de acuíferos.
- PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999): es el único código de todos los expuestos en este apartado incapaz de realizar simulaciones en 2 y 3 dimensiones. Es por tanto un código de transporte reactivo 1D, sin embargo, es uno de los códigos mejor documentados y más extendidos. Se desarrolló a partir de versiones anteriores: PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980) y PHREEQM (Appelo y Postma, 1993). Actualmente existen versiones “batch” (módulo geoquímico, sin transporte) para trabajar bajo distintos sistemas operativos (Windows, Linux y Macintosh) e incluso una versión interactiva Phreeqcl para Windows que acopla geoquímica y transporte. Ha sido aplicado en numerosos y diversos estudios (intercambio catiónico, contaminación por

metales pesados, experimentos de transporte reactivo en columnas, procesos redox, estudio de acuíferos, etc.).

- **RETRASO (REactive TRANsport of SOLutes)** (Saaltink *et al.*, 2004): utiliza el método global implícito y considera equilibrio termodinámico y cinética. El código se ha empleado para estudiar un gran número de procesos de transporte reactivo, incluyendo un estudio de comparación entre el modelo de simulación y los datos analíticos tomados de análogos naturales, en los depósitos de uranita de Okélobondo (Gabón) (Salas *et al.*, 2000; Salas y Ayora, 2004).
- **TOUGHREACT** (Xu y Pruess, 2001): simulador que incorpora transporte reactivo y química en medios porosos o fracturados. El código ha sido empleado para investigar interacciones roca-agua en medios fracturados susceptibles de almacenar RRAA en EEUU (Yucca Mountain, Nevada) (Dobson *et al.*, 2003).

II.1.7.1. Aplicabilidad en el concepto de AGP

Los resultados obtenidos mediante simulación son útiles cuando existe una verificación y validación de los mismos (Lecomte, 2003). La verificación supone una coherencia interna entre las especificaciones introducidas en el programa y la forma de operar del sistema. La validación consiste en construir la representación correcta, asegurando que los resultados del modelo son acertados en relación al comportamiento del sistema estudiado. Entre los distintos criterios de validación, el más consistente es la comparación con resultados experimentales (Godoy y Dardati, 2001). En el concepto de AGP se acepta la validación comparando con análogos naturales y experimentos de laboratorio. Côme y Chapman (1986) definieron el término *análogo natural* como un suceso producido de forma natural semejante a aquellos procesos propuestos en un repositorio de residuos radiactivos. Este término fue matizado con posterioridad por McKinley (1989): “La esencia de un análogo natural radica en comprobar modelos, tanto conceptuales como matemáticos, y no atributos particulares del sistema”. La ventaja de los análogos naturales con respecto a experimentos de laboratorio, de corto plazo, consiste en que permiten estudiar sistemas de tipo repositorio, evolucionados en la escala de tiempos geológicos, de relevancia en la evaluación de seguridad de un emplazamiento de RRAA. El inconveniente radica en que las condiciones de contorno son frecuentemente desconocidas y pobremente controladas.

El tiempo máximo establecido para desarrollar predicciones a largo plazo, alcanza los 10^5 años, que corresponde al tiempo necesario para que se produzcan cambios climáticos significativos, ciclos de hielo/deshielo, desarrollo de las condiciones temporales del nivel permanente de la capa de hielo en el planeta o cambio de la línea de playa por modificación en el nivel del mar y elevación/compresión isostática (Guimerà *et al.*, 1999; Puigdomenech *et al.*, 2001a; Peltier, 2002). En cuanto a las predicciones sobre la estabilidad de un AGP, los tiempos de simulación más pesimistas se sitúan en torno a los 1000 años. En este tiempo se estima que el material radiactivo puede llegar a la biosfera si el agua de la roca circundante alcanza el cánister metálico, y además, éste se encuentra abierto por corrosión. Después de este periodo, la actividad de los residuos se producirá, principalmente, por actínidos cuyo periodo de semidesintegración es de 10^4 - 10^6 años (Bucher y Mueller-Vonmoos, 1989; Hedin, 1997).

Como ya se ha visto, los modelos de transporte reactivo han sido usados en numerosos estudios de almacenamiento de residuos radiactivos (Glynn *et al.*, 1997; Guimerà *et al.*, 1999; Savage *et al.*, 2002; Dobson *et al.*, 2003; Glassley *et al.*, 2003; Spycher *et al.*, 2003; Xu *et al.*, 2003; De Windt *et al.*, 2004; Yokozeki *et al.*, 2004) alcanzándose un elevado índice de aceptación.

La aplicación de los modelos geoquímicos en la evaluación de un AGP debe seguir, por tanto, los siguientes objetivos:

- Recopilar y actualizar, de manera sistemática, la información sobre los modelos conceptuales y matemáticos, así como las bases de datos, aplicables a la evaluación del comportamiento de todos y cada uno de los componentes de un AGP.
- Identificar el nivel de aplicación, representatividad y limitaciones de las bases de datos y de los modelos existentes en cada área de la evaluación de la seguridad (procesos, subsistemas y sistema de almacenamiento en su conjunto).
- Definir las bases conceptuales y los criterios para elaborar la estrategia de actuación futura en cuanto a la simulación, evaluación del comportamiento y seguridad de las instalaciones de AGP.

II.1.8. Códigos usados para simular la interfase hormigón - bentonita FEBEX

En esta tesis doctoral se ha optado por el uso de dos códigos de uso extendido en este campo de aplicación. Como primera aproximación, se ha empleado el código PHREEQC, basado en una aproximación SIA, y que ha sido utilizado exclusivamente en su aspecto termodinámico, es decir, considerando la situación de equilibrio químico, tanto para las reacciones de disolución/precipitación como las de intercambio catiónico. En realidad, las constantes de velocidad de las reacciones minerales y su función dependiente de la temperatura son parámetros y variables poco conocidas para la mayor parte de los minerales. Sólo esto, justifica una primera interpretación en clave termodinámica. Además existen ejemplos recientes de simulaciones en bentonita compactada o en el campo próximo de una barrera de hormigón en contacto con arcilla realizadas a largo plazo con estos minerales (Arcos *et al.*, 2000; Gaucher *et al.*, 2004).

Para la simulación a largo plazo hemos empleado el código CRUNCHFLOW, el cual se ha comparado con PHREEQC para la simulación de los experimentos antes de realizar los cálculos a largo plazo empleados en la discusión. CRUNCHFLOW, por otro lado, también es un programa que se ha empleado en la simulación de transporte reactivo de disoluciones alcalinas en rocas (Adler *et al.*, 2001; Maeder y Traber, 2004; Soler y Maeder, 2005). Finalmente, CRUNCHFLOW incorpora obligatoriamente el tratamiento cinético de las reacciones y sigue una aproximación de tipo global implícita, lo que facilita la convergencia de las soluciones en los cálculos a largo plazo. Se ha comprobado, durante el trabajo de esta tesis, la dificultad en el acoplamiento de ecuaciones cinéticas de minerales complejos, como la montmorillonita, en la resolución de simulaciones de transporte reactivo con PHREEQC. Existe una gran dificultad en las simulaciones a largo plazo por problemas de convergencia. Esto ha sido otra de las razones por las cuales se ha preferido utilizar CRUNCHFLOW en la discusión.

Capítulo III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III.1. DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS

Los ensayos de percolación simulan condiciones de interacción entre el hormigón y la bentonita similares a las producidas en un AGP de RRAA. Para alcanzar un progreso de la reactividad evaluable en el tiempo experimental es necesario aplicar un flujo acelerado de disolución alcalina cuya composición simule las aguas intersticiales de cementos. La disolución atraviesa el sistema mortero de cemento-bentonita, alterando las propiedades físicas y químicas de la bentonita. Estas propiedades son estudiadas para poder establecer la idoneidad de este material como barrera geoquímica en el aislamiento de residuos de este tipo.

III.1.1. Ensayos en celdas de permeabilidad

Para llevar a cabo los ensayos de percolación, se diseñaron y construyeron 12 celdas de permeabilidad de dimensiones cilíndricas. Cada celda está formada por un reactor de teflón, en cuyo interior se sitúa un disco de mortero de cemento en contacto con una pastilla de bentonita compactada. A través de esta columna compuesta se hacen pasar las disoluciones alcalinas.

Mediante una bomba de pistón, se mantiene una presión constante de inyección de 1.1 MPa que bombea agua. El agua llega al reactor en el que se almacena la disolución alcalina. El reactor contiene una membrana de caucho, elástica e impermeable, de modo que los dos fluidos no entren en contacto. La presión de inyección crea un flujo advectivo, permitiendo que la disolución alcalina se introduzca en el sistema mortero de cemento-bentonita a través de un tubo de teflón. Antes de tomar contacto con el mortero se distribuye uniformemente mediante un plato de teflón poroso, generando una hidratación homogénea en la superficie circular del anillo de cemento. La parte inferior de la columna está conectada, mediante un racor, a un tubo de salida del efluente. El conjunto de teflón se protege con una carcasa de acero inoxidable y se cierra mediante un juego de tornillos.

El tubo de salida del efluente se conecta a un depósito de recogida de disoluciones, con características muy similares a las celdas de permeabilidad en cuanto a los materiales empleados se refiere: acero inoxidable AISI 316 y teflón. El depósito posee un orificio en la parte superior de su tapa que permite la entrada del efluente. Es necesario realizar un análisis periódico de esta fase acuosa para controlar la reactividad que se está produciendo en el sistema. Este análisis se realiza aproximadamente una vez al mes, que es cuando se ha recogido un volumen de muestra suficiente para su determinación cuantitativa. En la [Figura 3.1](#) se muestra un esquema del diseño experimental de los ensayos de percolación.

Todos los ensayos se realizaron en reactores de teflón, dado que este material es químicamente inerte y resistente a las temperaturas experimentales. Los reactores utilizados

constan de un vaso y una tapa de teflón que se cierra mediante una junta tórica de vitón, asegurándose la total estanqueidad. El conjunto se introduce en una carcasa de acero inoxidable para evitar su deformación.

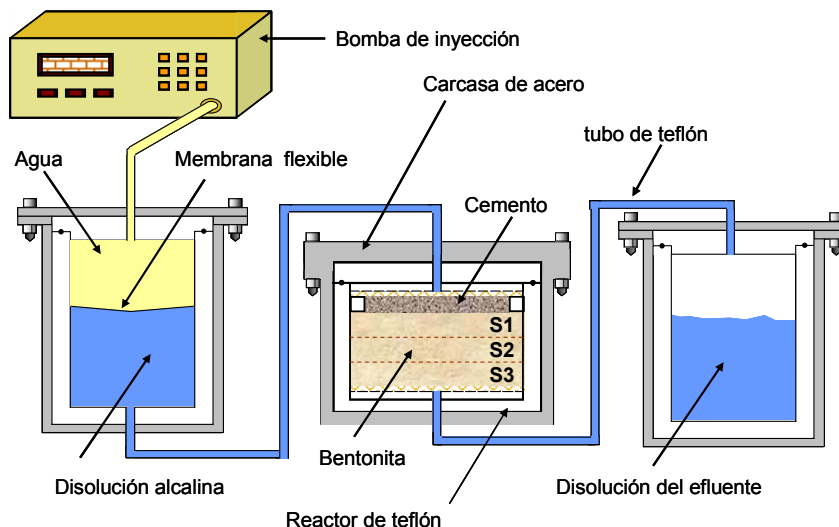


Figura 3.1: Diseño esquemático, no escalado, de los ensayos de percolación.

III.2. MATERIALES

III.2.1. Bentonita FEBEX

La bentonita utilizada en estos ensayos, denominada bentonita FEBEX, es el material de referencia seleccionado por ENRESA como barrera geoquímica para un posible AGP. Este material arcilloso es de carácter montmorillonítico, procede del yacimiento del Cortijo de Archidona (Serrata de Níjar, Almería), y es propiedad de Minas de Gador, S.A.

El nombre **FEBEX** que identifica a esta bentonita (Huertas, 1997; CIEMAT *et al.*, 1998; Fuentes-Cantillana y García-Siñeriz, 1998; Gens *et al.*, 1998; Huertas y Santiago, 1998; Samper *et al.*, 1998b), lo toma del proyecto europeo “Full-Scale Engineered Barriers **EX**periment in Crystalline Host Rock” durante el cual, este material se ha emplazado en una galería cilíndrica, en disposición horizontal, construida en roca granítica a la escala real de un almacenamiento de RRAA (1997) en Grimsel (Suiza). El eje de la galería está ocupado por dos calentadores, también cilíndricos, que alcanzan en su superficie una temperatura de 100 °C. Esta temperatura impone un gradiente térmico desde el contacto interior de la bentonita hacia el contacto con la superficie de la galería granítica. Uno de los calentadores fue desmantelado en 2002 y el otro continúa aún en funcionamiento por un periodo de tiempo todavía indeterminado.

El material de partida para la realización de los ensayos de percolación es una muestra de bentonita de 25 Kg, homogénea, tamizada a 5.0 mm y con una humedad media del 14.4 %. Este material fue suministrado por el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) con la referencia 70-IMA-3-4-0 (Ruiz y Villar, 1996).

La bentonita de partida fue homogeneizada, cuarteada y almacenada en bolsas. El contenido de cada bolsa (aproximadamente 400 g) fue molido en un molino de martillos hasta un tamaño inferior a 1.0 mm.

III.2.1.1. Preparación y compactación de las pastillas de bentonita

Dadas las dimensiones de la pastilla de bentonita (2.2 cm de altura y 7.0 cm de diámetro) el *volumen* de la celda resulta ser de 84.67 cm³. Para alojar la bentonita compactada a 1.40 cm³ de *densidad seca*, se pesaron 138.47 g de *bentonita húmeda*, de los cuales se asume que 118.53 g corresponden a *bentonita seca*. Conociendo el valor del *peso específico* de la bentonita (2.7 g/cm³) se puede deducir el *espacio* que ocupa seca

($\frac{118.53 \text{ g}}{2.7 \text{ g/cm}^3} = 43.90 \text{ cm}^3$) y calcular la *porosidad total* de la pastilla:

$$\text{Porosidad (40.76 cm}^3\text{)} = \text{dimensión de la columna (84.67 cm}^3\text{)} - \text{espacio ocupado (43.90 cm}^3\text{)}$$

Asumiendo que la humedad intrínseca (14.4%) de la bentonita supone un peso de 19.94 g, se añadieron 20.82 g de agua destilada para saturar los poros del material y eliminar así el espacio vacío. Aunque el agua total alojada en la columna (19.94 g + 20.82 g = 40.76 g) ocupa casi tanto volumen como la bentonita seca, se debe considerar que todo el agua retenida hasta alcanzar un 20 % de humedad, es *agua inmóvil* (Cuevas *et al.*, 1997; Fernández *et al.*, 1999; 2001; 2004) o *porosidad inmóvil* (29.63 g) dejando, por tanto, una cantidad de *agua libre* o *móvil* de 11.13 g.

Las pastillas de bentonita se realizaron mezclando homogéneamente las cantidades anteriormente indicadas de bentonita húmeda y agua destilada y compactando uniaxialmente la columna cilíndrica en un molde de metacrilato con un pistón, hasta alcanzar las dimensiones deseadas.

III.2.2. Mortero de cemento

Se estableció el uso de dos tipos de cemento Pórtland en relación con la composición de las disoluciones alcalinas percolantes. La disolución 0.25 M en NaOH es inyectada a través de un mortero de cemento de tipo CEM-I, rico en aluminato tricálcico, compatible con un medio altamente alcalino. Por otro lado, la disolución saturada en Ca(OH)₂, se inyecta a través de un mortero de cemento de tipo CEM-I-SR, más rico en portlandita y de carácter menos alcalino. En ambos casos y dado que las disoluciones a percolar son similares a las intersticiales de los morteros, se busca una degradación mínima en el cemento para poder estudiar la reactividad característica de la interfase con la bentonita.

El disco de mortero de cemento empleado posee una relación árido (arena de cuarzo) / pasta de 3/1 y una proporción de agua / cemento de 0.45. La preparación y la caracterización de las pastillas de mortero se realizaron en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja del Centro Superior de Investigaciones Científicas (IETcc-CSIC). Los morteros de cemento se fraguaron sobre anillos de teflón de 0.7 cm de altura con un diámetro interior y exterior de 5.0 cm y 7.0 cm, respectivamente. Este material debe actuar como medio poroso para introducir las disoluciones y a la vez poder estudiar el contacto mortero de cemento-bentonita.

III.2.3. Disoluciones alcalinas

Las disoluciones empleadas son aguas de composición simple, representativas de varios estados de lixiviado y degradado de morteros de cemento. Esto nos permite disponer de un sistema sencillo a la hora de realizar ejercicios de simulación.

El agua destilada empleada en estos ensayos fue desgasificada mediante ciclos de sonicación-ebullición. Asimismo, el hidróxido de calcio sólido (polvo) empleado para elaborar la disolución saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, fue descarbonatada por calcinación a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, en crisol cerámico. La disolución NaOH 0.25 M “de trabajo”, se prepara a partir de otra disolución de mayor concentración (disolución de reserva).

Una vez preparadas las disoluciones, fueron aisladas de la atmósfera, en cámara de guantes, para evitar su contaminación por CO_2 atmosférico.

III.2.3.1. Disolución NaOH 0.25 M

La disolución hiperalcalina de hidróxido sódico, 0.25 M (pH = 13.40), mantiene una concentración en hidróxidos alcalinos que está en el entorno de las primeras etapas de degradación del hormigón a base de cemento Pórtland. Se utilizó exclusivamente sodio, con el objetivo de facilitar la formación de silico-aluminatos sódicos, principalmente zeolitas, características de la reacción alcalina de la bentonita (Leguey *et al.*, 2002).

III.2.3.2. Disolución saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La disolución saturada en hidróxido de calcio posee una concentración 0.02 M a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y un pH de 12.60. La solubilidad del hidróxido cálcico disminuye con la temperatura, pero dado que los dos depósitos de disoluciones alcalinas se mantienen a temperatura ambiente, esta propiedad no ha significado ninguna consideración adicional. La disolución $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada representa el agua de poro de un cemento en una etapa madura de degradación y larga duración.

III.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Para poder hacer un estudio completo de los procesos de transporte y reacción que tienen lugar durante la percolación de disoluciones básicas procedentes del mortero a través de la bentonita, se diseñaron un total de 18 experimentos en función de las disoluciones percolantes, el tiempo y la temperatura.

III.3.1. Presión

Un diseño experimental eficiente requiere utilizar una presión de inyección del mismo orden de magnitud a los utilizados en experimentos a escala real y que permita obtener un volumen de efluente suficiente para ser analizado mientras dure el ensayo.

La presión de inyección considerada en los ensayos de hidratación de la bentonita en el proyecto FEBEX fue de 0.4 - 3.0 MPa. El volumen de efluente está condicionado por la

densidad seca de la bentonita, que a su vez regula la permeabilidad del sistema. La densidad de la bentonita se ha fijado a 1.4 g/cm^3 (densidad seca), siendo su conductividad hidráulica del orden de 10^{-13} m/s . En una etapa pre-experimental se realizó un experimento de permeabilidad con la celda prototipo, sin mortero, utilizando un espesor de bentonita de 2.0 cm y una presión de 1.1 MPa en el puerto de inyección. La conductividad hidráulica obtenida a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con agua destilada fue de $3 \times 10^{-13} \text{ m/s}$, lo que supone un tiempo de 40 días para obtener 20 cm^3 , que es el volumen mínimo necesario para realizar un análisis en nuestro laboratorio.

III.3.2. Tiempo

El tiempo máximo programado para el desarrollo de los experimentos fue de un año. Sin embargo, para poder caracterizar el sólido en etapas intermedias, se programaron también experimentos a tiempos de 30 y 180 días para todas las temperaturas y las dos disoluciones.

III.3.3. Temperatura

La temperatura que se prevé en la barrera de bentonita en un AGP puede alcanzar los $100 \text{ }^\circ\text{C}$ en el contacto con el cánister metálico que contiene los residuos. De este modo, la arcilla se mantendrá a $90 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante, al menos, varios cientos de años (ENRESA, 1997). Las temperaturas esperadas en el contacto hormigón-bentonita son ligeramente más bajas ($< 60 \text{ }^\circ\text{C}$).

Los experimentos de percolación se han realizado a 3 temperaturas distintas ($25, 60$ y $120 \text{ }^\circ\text{C}$). El hecho de realizar ensayos a temperatura superior a las esperadas en un AGP ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) se justifica por la búsqueda de resultados de alteración cuantificables en bentonita, ya que a temperaturas bajas ($60 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$) los cambios esperados, incluso después de un año, son mínimos.

Para mantener una temperatura constante en las celdas de percolación se introdujeron los reactores dentro de estufas (120 y $60 \text{ }^\circ\text{C}$). Los ensayos programados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, se mantuvieron en realidad, a la temperatura ambiente del laboratorio, climatizado a $20 - 26 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todos los ensayos de percolación se realizaron a cargo del proyecto europeo **ECOCLAY II** (Effects of Cement On CLAY barrier performance - phase II) en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) durante los años 2001 - 2004.

III.4.1. Etapa pre-experimental. Montaje de ensayos

El diseño de celdas y la elección de materiales idóneos para el desarrollo de los experimentos fueron concebidos por el grupo de la UAM. Los reactores se fabricaron en los talleres de **SERVICIOS GENERALES DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL (SEGAINVEX)** de la UAM.

Antes de llevar a cabo el experimento se realizaron dos ensayos piloto con el objetivo de comprobar el rendimiento de los efluentes en las diversas condiciones químicas en las que funciona el sistema. Los dos ensayos se realizaron a 25 °C, empleando los fluidos alcalinos de precolación (NaOH 0.25 M y Ca(OH)₂ saturado) introduciendo únicamente una pastilla de bentonita (densidad 1.4 g/cm³) en el reactor, ya que es el material que limita la permeabilidad del ensayo. Una vez comprobado tanto el equipo experimental como la permeabilidad de las dos líneas de ensayo propuestas se comenzó con los experimentos programados a un mes para analizar los primeros resultados que dieran idea de las concentraciones y reactividad esperada. La [Figura 3.2](#) ilustra fotográficamente la disposición de estos ensayos.



Figura 3.2: Fotografía de los ensayos de percolación.

III.4.2. Etapa experimental. Mantenimiento de ensayos

Durante el transcurso del tiempo programado para cada ensayo, se vigiló que las celdas no tuvieran fugas y mantuvieran una temperatura constante. Cada 30 días aproximadamente se muestreó el depósito de efluentes analizando las especies mayoritarias, según se refleja en la [Figura 3.3](#).

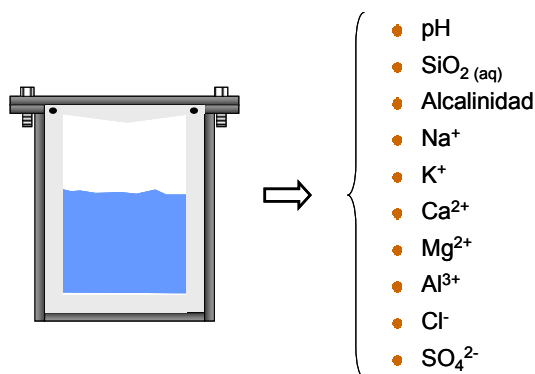


Figura 3.3: Caracterización de la fase acuosa en el depósito de efluentes.

III.4.3. Etapa post-experimental. Retirada de ensayos

Al término de los ensayos el disco compuesto por el mortero de cemento y bentonita se extrae y se impermeabiliza con parafina inmediatamente después de su extracción para evitar el contacto con la atmósfera. Se corta inicialmente una sección longitudinal de la columna para realizar un estudio microscópico (submuestra L) obteniendo así dos mitades semicirculares, que a su vez se dividen y cortan en tres secciones de igual espesor (0.7 cm aproximadamente) paralelas a la base de la probeta, con objeto de realizar una determinación completa de las propiedades mineralógicas y fisicoquímicas en función de la distancia al plano de la interfase (submuestras S: S1, S2 y S3). Una vez cortadas, las secciones se introducen en una cámara de guantes conectada a una bomba de vacío que retira progresivamente la humedad. La arcilla seca se muele a tamaño < 1 mm para su posterior análisis. Se muestrea además un fragmento de la interfase mortero de cemento-bentonita para su caracterización por microscopía electrónica. La submuestra L se liofiliza para deshidratarla, conservando en lo posible su textura. A continuación se embebe en una resina de metacrilato de baja viscosidad (LRWhite[®]). La muestra endurecida se prepara para su caracterización mediante microscopía óptica de polarización y microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX). En la [Figura 3.4](#) se expone un esquema del muestreo y la caracterización después del desmontaje. Este procedimiento fue descrito detalladamente por [Cobeña *et al.* \(1999\)](#).

Fase sólida: pretratamiento, muestreo y caracterización.

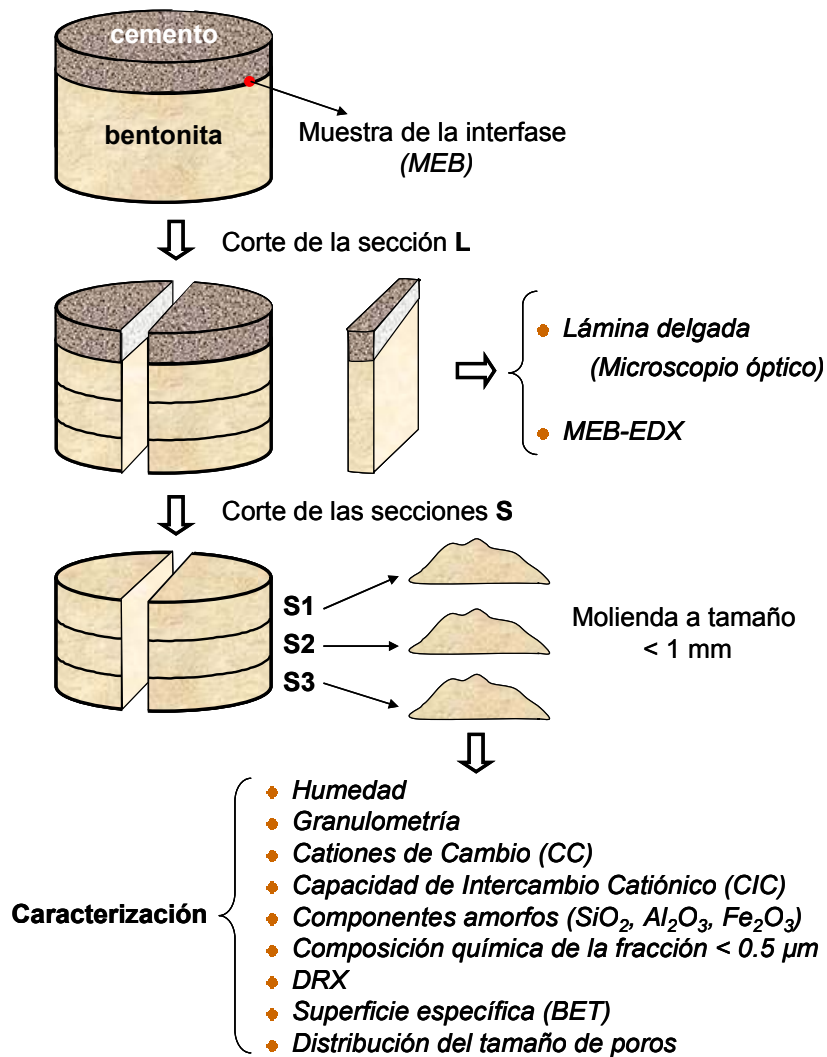


Figura 3.4: Caracterización mineralógica y físico-química de la fase sólida.

III.5. MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZACIÓN

III.5.1. Caracterización de la fase acuosa

III.5.1.1. Determinación del pH y la alcalinidad

Valoración potenciométrica con ácido sulfúrico diluido (0.01 - 0.001 M), empleando un electrodo de pH en un valorador automático ORION modelo 960. La valoración se realiza sobre 5 cm³ de la disolución, inmediatamente después de su extracción y sin filtrado.

III.5.1.2. Determinación de sílice

Análisis espectrofotométrico por el método de reducción del complejo silicomolibdico descrito por Jeffery y Hutchison (1981). La determinación se realiza a una longitud de onda de 650 nm en un espectrofotómetro MILTON ROY modelo 1201. Se filtra una pequeña cantidad de disolución (< 500 µl) todavía caliente (60 - 120 °C), a través de un filtro de membrana de PVDF. Después se toman dos alícuotas de 100 µl y se diluye con agua destilada hasta 50 cm³. Esto es necesario para prevenir la precipitación de la sílice, a veces muy concentrada, en medio alcalino. Posteriormente se lleva a cabo el desarrollo colorimétrico.

III.5.1.3. Determinación de aluminio

La determinación del aluminio se lleva a cabo mediante análisis por espectrometría de plasma por acoplamiento inducido y masas, empleando un espectrómetro ICP Masas ELAN 6000, de PERKIN ELMER.

La muestra que no ha sido empleada para la determinación de alcalinidad se acidifica a pH < 4 (diluyendo la muestra de 2 a 5 veces) con HNO₃ diluido. Posteriormente se determinan el resto de los componentes que se indican a continuación.

III.5.1.4. Determinación de sulfatos

Valoración potenciométrica con una disolución de perclorato de plomo (II) 1 mM a pH = 4 en 70 % de metanol, según el método descrito por Rhoades (1982). La detección del punto final de la valoración se realiza con un electrodo selectivo de plomo (II), en valorador automático ORION modelo 960.

III.5.1.5. Determinación de cloruros

Análisis potenciométrico con electrodo selectivo de cloruros en valorador automático ORION modelo 960.

III.5.1.6. Determinación de calcio y magnesio

Los cationes alcalinos (Ca⁺² y Mg⁺²) se determinan mediante análisis por espectrometría de plasma por acoplamiento inducido y masas, empleando un espectrómetro ICP-MS ELAN 6000, de PERKIN ELMER.

III.5.1.7. Determinación de sodio y potasio

Análisis por fotometría de llama en un aparato BUCK, PFP-7.

III.5.2. Caracterización de la fase sólida

III.5.2.1. Humedad

Se pesan 0.50 g de muestra y se introducen en la estufa a 110 °C durante 24 horas. La humedad de la muestra se calcula por la pérdida de peso mediante la ecuación:

$$\%Humedad = \left(\frac{P_{inicial} - P_{final}}{P_{inicial}} \right) \times 100$$

Esta determinación se emplea para corregir la medida de cationes de cambio y capacidad de intercambio catiónico cuyos datos se referencian a la muestra seca.

III.5.2.2. Granulometría

Se toman 2.0 g de muestra y 400 ml de agua destilada. Se mantiene la mezcla en humectación durante 24 horas. Al cabo de ese tiempo se dispersa la muestra mediante 5 ciclos de 5 minutos de agitación con batidora de eje en baño de ultrasonidos y 5 minutos de agitación mecánica con batidora de eje. A continuación se separa y cuantifica la fracción arena (> 50 μm) mediante tamizado. Las fracciones limo (50 - 2 μm) y arcilla (< 2 μm) se determinan en una balanza de sedimentación SHIMADZU SA-2.

La curva experimental que relaciona la masa de partículas sedimentadas en la suspensión acuosa (y) y el tiempo de sedimentación (x) se ajusta mediante un programa informático a la curva $y = P_1 - \left(P_1 e^{-P_2 \{x^{P_3}\}} \right)$ (Stawinski *et al.*, 1990), siendo P_1 , P_2 y P_3 los parámetros ajustables. Los resultados se ordenan según los rangos de fracciones: > 50; 50 - 20; 20 - 5; 5 - 2 y < 2 μm.

III.5.2.3. Extracción y determinación de los componentes amorfos

La extracción de los componentes amorfos se ha realizado siguiendo los métodos descritos por Smith y Mitchell (1987).

La sílice y la alúmina se extraen por digestión de la muestra en una disolución de carbonato sódico 0.5 M durante 48 horas a temperatura ambiente y agitación continua. La extracción de los óxidos, oxihidróxidos e/o hidróxidos de hierro se realiza por el método CBD (citrato-bicarbonato-ditionito).

La sílice se determina por el método de reducción del complejo silicomolibdico y el hierro por el método de la 1,10-fenantrolina, ambos descritos por Jeffery y Hutchison (1981). La determinación de sílice y hierro se realiza por análisis espectrofotométrico a una longitud de onda de 650 y 508 nm, respectivamente, siempre en un espectrofotómetro Milton ROY modelo 1201. El aluminio se determina por ICP de masas en espectrómetro ELAN 6000 de PERKIN ELMER.

III.5.2.4. Extracción y determinación de los cationes de cambio (CC)

La determinación de la concentración de los cationes de cambio se realiza, previa extracción del complejo de cambio de la arcilla, utilizando el método descrito por [Thomas, 1982](#). Para ello, se trata la arcilla con una disolución tampón de acetato amónico a pH = 7. Se produce un intercambio entre el catión amonio y los cationes presentes en el complejo de cambio de la arcilla, que pasan a la disolución, determinándose su concentración según las técnicas analíticas descritas anteriormente, excepto Ca^{2+} y Mg^{2+} , que se determinan mediante valoración potenciométrica con una disolución de AEDT.

III.5.2.5. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La determinación de la capacidad de intercambio catiónico se ha realizado empleando una modificación del método propuesto por [Rhoades \(1982\)](#). El procedimiento consiste en saturar las posiciones de intercambio de la arcilla con Na^+ mediante lavados con una disolución de acetato sódico 1 M a pH = 8.2. El exceso de sal se elimina con lavados de etanol. Después del lavado se desplaza el Na^+ adsorbido en el complejo de cambio por Mg^{2+} añadiendo una disolución nitrato magnésico 1 M. La capacidad de intercambio catiónico se determina a partir de la concentración de Na^+ extraída.

III.5.2.6. Superficie específica (BET) y distribución del tamaño de poro

La distribución de tamaño de poros y la superficie específica de las muestras, se determinaron mediante la adsorción y desorción de N_2 a 77 K en un equipo ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) 2000 de MICROMERITICS. La distribución de tamaño de poros se determina en la rama de desorción de la isoterma mediante el método BJH ([Webb y Orr, 1997](#)). La superficie específica, aplicando el método BET, según la norma ASTM D 3663-84 "Surface Area of Catalysis" de la "American Society for Testing Materials" ([Sing et al., 1985](#)). En primer lugar, se realizó la limpieza de la superficie de las muestras con He (pureza 99.9 %) a 90 °C, posteriormente se introducen las muestras en estufas a 95 °C durante 20 horas para desgasificarlas. Al comienzo, la velocidad de vacío es muy lenta (inferior a 250 mm Hg por minuto), pero al alcanzar una presión residual de 500 μm Hg, el vacío se hace a mayor velocidad hasta conseguir las condiciones de análisis a 6-10 μm Hg. Este proceso se realiza a 90 °C para no producir alteraciones estructurales por deshidratación en la arcilla. De esta manera se evitan pérdidas en materiales de baja densidad ([Cuevas et al., 1999](#)).

Las limitaciones de estos análisis radican en que no determinan tamaños de poros mayores de 1500 Å de diámetro y que para tamaños de poros menores de 20 Å de diámetro sólo se obtiene el volumen de N_2 adsorbido. Los valores aportados para el volumen de macroporos o microporos sólo se deben tener en cuenta a la hora de explicar las diferencias entre las muestras y no como un valor absoluto.

III.5.2.7. Difracción de rayos X (DRX)

Para la caracterización de la muestra total se utiliza el método de polvo desorientado y para la fracción < 0.5 μm , el método de agregado orientado solvatado con etilenglicol.

El difractómetro utilizado es un SIEMENS D-5000. En el tubo generador de Rayos X se utiliza como cátodo un filamento de wolframio y como ánodo una placa de cobre (Cu K α). La intensidad de corriente y voltaje aplicados al tubo generador de rayos X ha sido de 30 mA y 40 kV y las rendijas de divergencia y recepción de 1 y 0.18 grados respectivamente. El registro es de 2 a 70 grados con una velocidad de barrido de 2 grados por minuto para la muestra total y de 2 a 50 grados con una velocidad de barrido de 1 grado por minuto para el orientado solvatado en etilenglicol.

La semicuantificación de los componentes se ha realizado siguiendo el método de los poderes reflectantes que figuran en la [Tabla 3.1 \(Sánchez, 2005\)](#).

En la muestra total se midieron las áreas correspondientes a filosilicatos (4.45 - 4.50 Å); cristobalita (4.07 Å); cuarzo (3.34 Å); feldespatos (3.24 Å - K-feldespato y 3.19 Å - Na-Ca-feldespato) y calcita (3.04 Å); ([Brindley, 1980](#)) divididas por los poderes reflectantes tomados de [Schultz \(1969\)](#) y [Barahona \(1974\)](#).

Tabla 3.1. Reflexiones y poder reflectante de los minerales que se encuentran asociados a la esmectita, susceptibles de ser cuantificados en este tipo de experimentos.

Mineral	Reflexión (Å)	Poder reflectante
Filosilicatos	4.48-4.45	0.10
Plagioclasa / Feldespatos / Albita	3.24-3.19	1
Cristobalita	4.07	1
Cuarzo	3.34	1.50
Calcita	3.03	1
Analcima	3.42-3.40	0.80

Las áreas de los picos donde se cuantifica cada mineral se han determinado mediante el ajuste a una gaussiana y sustracción de la línea base. Utilizando el programa DRXWIN[®] ([Primo, 1999](#)). Los datos obtenidos son de carácter semicuantitativo, pero permiten establecer una comparación entre las muestras. En este sentido, el método de cuantificación se ha modificado ligeramente en función de la dificultad en la detección de algunas fases minerales. Las particularidades de esta modificación, se describen en el capítulo de resultados.

La mineralogía de la arcilla se ha estudiado a partir de la fracción < 0.5 μ m. Esta fracción se ha extraído mediante varios ciclos de dispersión y centrifugación en agua destilada. Se ha aplicado la ley de Stokes para calcular la velocidad de sedimentación. Seguidamente la muestra ha sido homoionizada en calcio. Sobre la muestra homoionizada se ha realizado un agregado orientado y solvatado en etilenglicol. El análisis de las reflexiones basales de sus espectros de DRX, en cuanto a la posición y anchura de los picos, proporciona información sobre la estructura y cristalinidad de la montmorillonita ([Moore y Reynolds, 1989](#)).

III.5.2.8. Análisis químico total y cálculo de la fórmula estructural de la esmectita

Los elementos mayoritarios (excepto el Na) se determinan mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) en un equipo Philips PW-1404 con un tubo de escandio/molibdeno a 30 kV y 80 mA. Mediante una perladora PERLEX se prepara la muestra en pastillas mediante fusión con

tetraborato de litio en crisol de Pt/Au. El sodio se determina tras digestión de la muestra en medio ácido y a presión por plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES) en un equipo ICAP-61. La pérdida por calcinación se calcula por diferencia de pesada después de calentar la muestra a 950 °C durante dos horas.

La fórmula estructural de la esmectita se calcula a partir de la composición química de la fracción < 0.5 μm , similar a la forma descrita por [Sawhney y Jackson \(1958\)](#):

- ◆ Los elementos contenidos en el resto de los minerales han de sustraerse del análisis.
- ◆ Todos los silicios han de colocarse en la capa tetraédrica.
- ◆ Se suponen 44 cargas negativas (20 átomos de O y cuatro de OH) por media celda unidad.
- ◆ Parte del Al se sitúa en la capa tetraédrica junto al Si para llegar a ocho átomos en esta capa por media celda unidad.
- ◆ El resto de los cationes, generalmente Al^{3+} , Fe^{3+} y Mg^{2+} se colocan en la capa octaédrica.
- ◆ Los cationes intercambiables Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ se usan para satisfacer la carga negativa producida por sustituciones isomórficas.

Puesto que la fracción < 0.5 μm , está prácticamente constituida en su totalidad por minerales de la arcilla, se puede obviar el primer apartado. Aunque hay que tener en cuenta que generalmente el Ti incluido en las fórmulas estructurales de minerales de la arcilla son impurezas de anatasa o rutilo ([Raman y Jackson, 1965](#)).

III.5.2.9. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDX)

El estudio de la fábrica del material arcilloso se realizó utilizando la microscopía electrónica de barrido en un equipo PHILIPS modelo XL 30 con fuente de wolframio. Las muestras de polvo, pequeños fragmentos de la interfase mortero de cemento - bentonita, se fijaron al portamuestras metálico mediante una lámina biadhesiva de grafito, posteriormente se metaliza con oro la superficie para garantizar su conductividad, en un equipo BIO-RAD modelo SC502. Asimismo, se realizó análisis químico puntual por **Energía Dispersiva de rayos X (EDX)** con detector de silicio/litio y analizador DX4i de EDAX.

Por otro lado, las secciones pulidas correspondientes al corte longitudinal de la probeta fueron analizadas mediante un barrido secuencial. Los análisis de las muestras se realizaron empleando una ventana de 552 μm de longitud y 470 μm de anchura. El barrido longitudinal de la pastilla necesitó unos 40 campos y las medidas se promediaron formando tres perfiles contiguos. La sección total analizada corresponde a 1.41 mm de anchura y 22.08 mm de longitud. El tiempo de exposición de la radiación en cada campo fue de 30 segundos. Se analizaron en forma de óxidos los elementos siguientes: silicio, aluminio, magnesio, hierro, potasio, calcio, sodio, titanio y manganeso, utilizando para su calibración el patrón DIABASA-W2.

III.5.2.10. Microscopía óptica

La elaboración de lámina delgada se prepara a partir de la submuestra L según el método descrito por [Leguey *et al.* \(2002\)](#). La observación dichas láminas se realizó con un microscopio petrográfico de polarización Carl Zeiss 65040. Las fotos presentadas se han realizado con la cámara de video SPOT conectada al microscopio.

Capítulo IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Dadas las condiciones experimentales (propagación de la pluma alcalina desde el hormigón hacia la bentonita inducida mediante experimentos de transporte advectivo en celdas), las reacciones esperadas incluyen cambios en la porosidad, en la mineralogía y en la capacidad de sorción (Savage, 1997).

Las condiciones experimentales se han debido adaptar a las necesidades reales de operación en el laboratorio. Por ello, antes de abordar este capítulo de resultados, y con objeto de facilitar su comprensión, es necesario anotar algunas particularidades de los ensayos realizados.

Los tiempos programados inicialmente (30, 180 y 365 días) no se corresponden exactamente con los tiempos de reales. Los ensayos programados a 30 días hubo que mantenerlos durante casi dos meses para poder obtener una cantidad suficiente de fluido percolado, susceptible de ser analizado mediante nuestras técnicas de laboratorio (10 - 20 cm³). Por otra parte, los ensayos programados a 180 y 365 días fueron desmantelados antes de los tiempos establecidos, debido a problemas inesperados, principalmente fugas en los experimentos realizados a 120 °C. De todas formas, la mayoría de los ensayos funcionaron durante periodos de tiempo similares a los planeados y por tanto la nomenclatura que hace referencia a estos ensayos (1, 6 y 12 meses) se ha mantenido por motivos de claridad.

En cada periodo de recogida de efluentes, los reactores sometidos a temperaturas altas son retirados del sistema mediante el cierre de las llaves de paso y enfriados exteriormente con agua fría hasta alcanzar la temperatura ambiente. En estas condiciones, más seguras para trabajar en el laboratorio, se extrae y analiza la fase acuosa. Debemos considerar que el pH y la solubilidad de las especies acuosas son dependientes de la temperatura. Los datos analíticos aportados en esta tesis han sido medidos a temperatura ambiente; esto debe ser tenido en cuenta cuando sean comparados con los resultados obtenidos mediante programas de simulación, que devuelven los resultados a la temperatura a la que se introducen los datos.

IV.1. PERMEABILIDAD Y EFLUENTES

IV.1.1. Permeabilidad

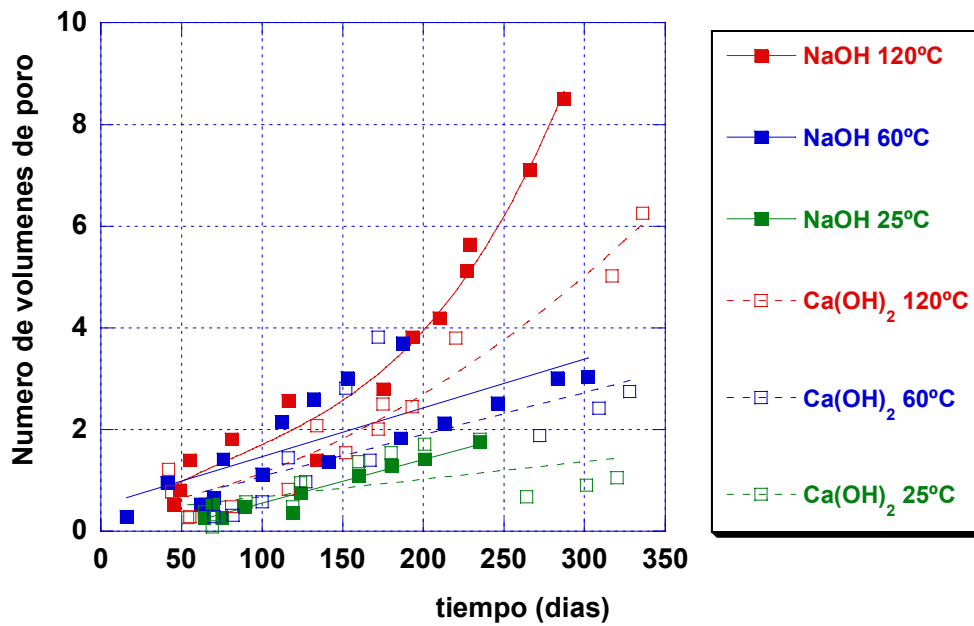
Se define la permeabilidad como el ritmo de migración de disolución a través del medio poroso (bentonita) cuando la disolución se encuentra inmersa en un gradiente de presión. Por otra parte, también se considera como la capacidad del medio de resistir la penetración de dicha disolución. La permeabilidad de la columna mortero de cemento-bentonita aumenta al

incrementarse la temperatura para ambos fluidos, NaOH 0.25M y Ca(OH)₂, como se observa en la [Figura 4.1](#).

Todos los ensayos se han agrupado en función de la disolución que atraviesa la columna y la temperatura, y se ha representado el volumen adquirido en cada recogida de efluente frente al tiempo acumulado de reacción. El volumen percolado queda reflejado como número de volúmenes de poro, siendo éste el cociente entre el volumen de agua que atraviesa el sistema y el volumen de agua inicial en el sistema (40.76 cm³). Esto nos proporciona un número de datos suficiente para ajustar, mediante una función matemática, la evolución de la permeabilidad. Al tratarse de un sistema anisótropo y complejo, los ajustes matemáticos realizados alcanzan coeficientes de correlación bajos y, por tanto, son poco precisos, sin embargo, nos dan idea de la tendencia de permeabilidad que siguen los ensayos, pudiéndose extrapolar para tiempos ligeramente superiores.

A medida que transcurre el tiempo de percolación se produce un incremento en la permeabilidad a 120 °C. Este efecto es fácilmente apreciable en los ensayos con NaOH. Algo menor es la permeabilidad de la bentonita percolada por Ca(OH)₂, aunque las dos curvas se han ajustado mediante ecuaciones polinómicas, de 3^{er} grado en el caso de NaOH y 2^o grado para Ca(OH)₂.

A 60 - 25 °C la permeabilidad ha seguido una evolución casi lineal, tanto en los experimentos con NaOH, como en los de Ca(OH)₂.



NaOH 120°C	
$Y = M0 + M1*x + M2*x^2 + M3*x^3$	
M0	2,08e-02
M1	2,39e-02
M2	-1,2e-04
M3	4,91e-07
R	9,86e-01

Ca(OH) ₂ 120°C	
$Y = M0 + M1*x + M2*x^2$	
M0	3,73e-01
M1	3,89e-03
M2	3,87e-05
R	9,71e-01

- NaOH 60°C: $y = 5,09e-01 + 9,61e-03x$ $R = 7,97e-01$
 — NaOH 25°C: $y = -2,97e-01 + 8,56e-03x$ $R = 9,6e-01$
 - - - Ca(OH)₂ 60°C: $y = 2,54e-01 + 8,28e-03x$ $R = 6,64e-01$
 - - - Ca(OH)₂ 25°C: $y = 3,4e-01 + 3,43e-03x$ $R = 5,57e-01$

Figura 4.1: Evolución del número de volúmenes de poro con el tiempo y ajustes matemáticos de la tendencia de permeabilidad.

En el ensayo realizado a 120 °C con disolución NaOH 0.25 M, el ritmo de flujo se incrementa con el tiempo. Si tratamos con detalle la curva de permeabilidad en este ensayo, podemos diferenciar dos tramos en la pendiente de permeabilidad y lanzar una primera hipótesis sobre su comportamiento. El primer tramo, de menor pendiente, se correspondería con la interacción reactiva de la disolución alcalina (disolución de materiales arcillosos). La pendiente cambia al alcanzar 3 - 3.5 volúmenes de poro (~175 días), haciéndose la bentonita más permeable (Figura 4.2). Esta inflexión puede producirse al haberse creado caminos preferentes de circulación del fluido a través del medio y, por tanto, haber disminuido el tiempo de tránsito del fluido a través de la matriz arcillosa (menor interacción de la disolución con la arcilla). Como se verá más adelante, esta predicción se puede confirmar con la evolución del pH y la caracterización de la bentonita.

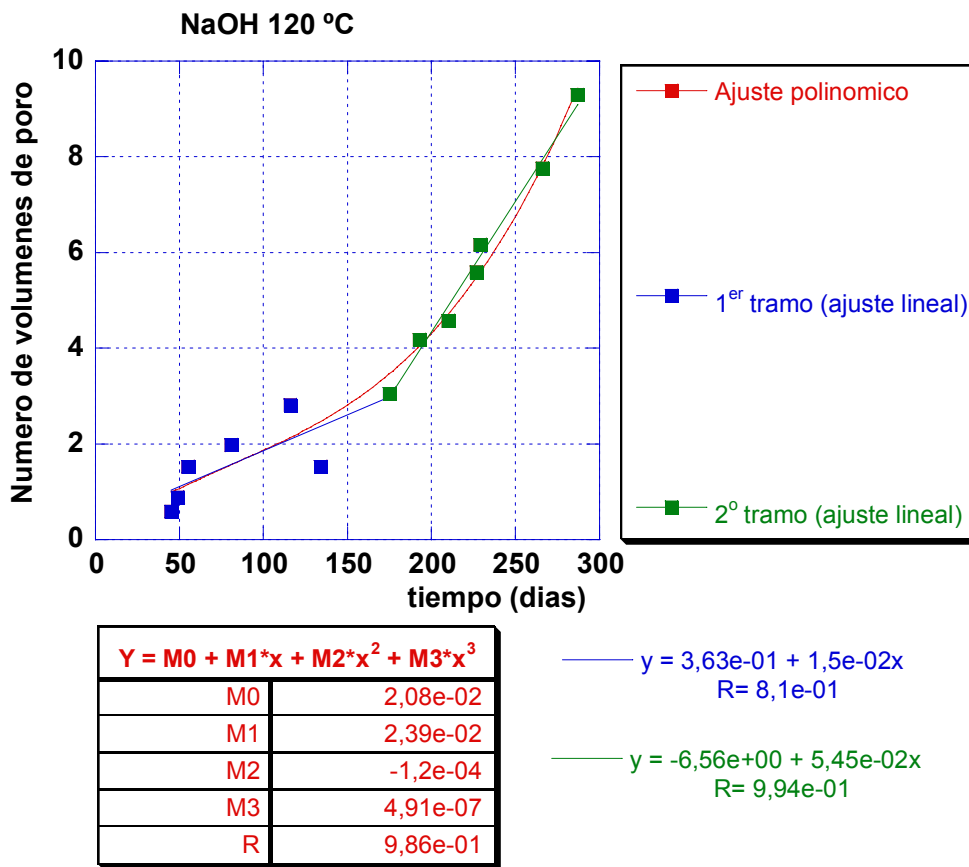


Figura 4.2: Detalle de la curva de permeabilidad NaOH 0.25 M, 120 °C. Incremento en el número de volúmenes de poro con el tiempo.

Se han producido anomalías en algunos ensayos, así como fugas o pérdidas de efluente en ensayos a alta temperatura u oclusión en algunos puntos del cableado del sistema debido a la precipitación de fases en ensayos realizados a baja temperatura. Podemos asumir ciertos errores operacionales, sin embargo, es posible afirmar que la permeabilidad aumenta con la temperatura y a su vez que ésta es mayor cuando la disolución inyectada es NaOH.

IV.1.2. Conductividad y velocidad

IV.1.2.1. Conductividad hidráulica

La conductividad hidráulica representa la mayor o menor facilidad con que el medio deja pasar el agua a través de él por unidad de área transversal a la dirección del flujo. Los valores de conductividad hidráulica se han calculado aplicando la ley de Darcy:

$$q = -K \left(\frac{\Delta h}{\Delta l} \right)$$

donde: q es la velocidad de Darcy = Q (caudal) / A (seccion),

K es la conductividad hidráulica,

$\frac{\Delta h}{\Delta l}$ es el gradiente hidráulico,

Δh (m) es la diferencia de altura entre los puntos inicial y final, calculada por su equivalencia con la diferencia de presión, y

Δl es la longitud de la celda.

Tras finalizar los experimentos programados, se analizaron todos los datos calculados de conductividad hidráulica, agrupando los experimentos por disolución y temperatura. La conductividad se mantiene en todos los casos, dentro de los valores normales de la bentonita compacta a 1.4 g/cm^3 : 10^{-13} m/s (Villar y Rivas, 1994) (Tabla 4.1).

Tabla 4.1: Valores medios de la conductividad hidráulica, K ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

Disolución / T(°C)	25	60	120
NaOH 0.25 M	$(1.59 \pm 0.46) \cdot 10^{-13}$	$(4.10 \pm 1.33) \cdot 10^{-13}$	$(5.57 \pm 1.53) \cdot 10^{-13}$
Ca(OH) ₂ sat.	$(1.52 \pm 0.68) \cdot 10^{-13}$	$(2.58 \pm 1.50) \cdot 10^{-13}$	$(3.77 \pm 1.72) \cdot 10^{-13}$

Paralelamente al trabajo desarrollado en esta tesis doctoral, se realizaron ensayos de permeabilidad, en condiciones similares, en el Instituto Eduardo Torroja del CSIC (ENRESA, 1999). Estos ensayos muestran que la conductividad hidráulica de los morteros de cemento es superior a la bentonita (10^{-11} m/s), por lo que será la bentonita el material que limite el paso de fluido a través del sistema.

IV.1.2.2. Velocidad del fluido

Para cualquier fluido dentro de un conducto:

$$\text{Caudal (L}^3/\text{T)} = \text{Sección (L}^2) \times \text{Velocidad (L/T)}$$

Si aplicamos esta consideración a una sección cilíndrica en un medio poroso e intentamos calcular la velocidad usando el caudal y la sección, obtendremos una velocidad aparente, ya que la disolución no circula en toda la sección. Esta velocidad es conocida como 'velocidad de Darcy' o velocidad de flujo y quedó definida en la sección anterior (q).

Para calcular la velocidad real, es necesario conocer la porosidad del medio:

$$\text{velocidad real} = \text{velocidad de Darcy} / \theta \text{ (porosidad)}$$

La porosidad inicial en la columna de bentonita es 0.48 (volumen ocupado por espacio vacío y disolución / dimensión de la celda). Aunque la velocidad varía con el tiempo, en función de los procesos de disolución/precipitación que ocurren en la arcilla, que a su vez harán aumentar o disminuir el espacio ocupado por la disolución y la forma en la que el fluido atraviese la columna, se considerará constante a la porosidad para poder hallar valores de velocidad en este medio (Tabla 4.2). En general, se puede pensar que la velocidad a altas temperaturas será algo menor a los valores mostrados en la tabla 4.2 ya que la porosidad del medio aumenta con la temperatura (prevalecen los efectos de disolución de la bentonita). A

temperaturas bajas la arcilla se disuelve con mayor dificultad, y aunque la precipitación de nuevas fases minerales sólo se observa en los primeros milímetros de interfase, esto provocará una oclusión de poros, disminuyendo así la porosidad y por lo tanto aumentando la velocidad con respecto a los valores ofrecidos en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Valores medios de velocidad ($m \cdot s^{-1}$), considerando la porosidad constante durante todo el tiempo experimental.

Disolución / T(°C)	25	60	120
NaOH 0.25 M	$(1.50 \pm 0.44) \cdot 10^{-9}$	$(3.63 \pm 1.26) \cdot 10^{-9}$	$(5.26 \pm 1.44) \cdot 10^{-9}$
Ca(OH) ₂ sat.	$(1.44 \pm 0.65) \cdot 10^{-9}$	$(2.44 \pm 1.42) \cdot 10^{-9}$	$(3.56 \pm 1.63) \cdot 10^{-9}$

En general, podemos observar que la velocidad aumenta con la temperatura y que el fluido circula más rápido por el sistema cuando la disolución percolada es NaOH. Estos dos parámetros, temperatura y disolución, nos dan idea de la reactividad que se produce en el sistema, siempre mayor para el ensayo realizado a 120 °C con NaOH 0.25 M.

IV.1.3. Caracterización de los efluentes

En estos experimentos de percolación de fluidos alcalinos a través de un medio poroso, se ha estudiado el transporte de solutos mediante el análisis de la evolución de concentración de las especies mayoritarias, en función del volumen de poro percolado. De esta manera se evalúa el desplazamiento del soluto a través del medio, el cual depende de los procesos de interacción física y/o química entre el soluto y la matriz sólida y de los procesos hidrodinámicos de transporte de masas (advección, difusión y dispersión).

Se pueden distinguir tres etapas en esta evolución:

1. Una primera **etapa de lixiviación**, donde se liberan los solutos de las aguas intersticiales de la bentonita, fundamentalmente Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- , debido a la neutralización de la disolución alcalina en la zona de interfase y el transporte de los iones característicos del agua de poro de la bentonita. Esta etapa de lixiviación es rápida y se produce durante los primeros días de tratamiento.
2. Una **etapa reactiva**, donde se producen el intercambio catiónico en la bentonita y la disolución-precipitación de fases minerales en el sistema mortero de cemento-bentonita. Estos procesos determinan las variaciones de concentración de solutos en el efluente durante los tratamientos.
3. Una **etapa de estabilización**. La evolución de los procesos anteriores está controlada por el volumen de agua que atraviesa el sistema y su naturaleza alcalina, por tanto, observaremos distintos efectos en cada ensayo particular.

Las concentraciones de todas las especies analizadas en fase acuosa quedan recogidas en el [Anexo IV-1](#) en función de la disolución percolante y la temperatura.

IV.1.3.1. pH y Alcalinidad

Los pHs iniciales, medidos experimentalmente, de las disoluciones inyectadas, NaOH 0.25 M y Ca(OH)₂ saturada, son 13.40 y 12.60 a 25 °C, respectivamente, mientras que el pH que posee la bentonita FEBEX, compactada y saturada según las condiciones descritas para estos ensayos, es de aproximadamente 7.4 (Fernández *et al.*, 2004). La evolución del pH en los experimentos de percolación vendrá dada por la interacción entre las disoluciones de entrada al sistema y la bentonita, por tanto, los pHs se verán más afectados cuanto más disolución alcalina haya entrado al sistema (Figura 4.3).

A 25 °C, el volumen máximo de disolución NaOH que atraviesa la columna es de 72 cm³ (casi 2 volúmenes de poro en 235 días) elevándose el pH hasta 8.3. Cuando la disolución es Ca(OH)₂, los resultados obtenidos a 25 °C son muy parecidos. También se parecen entre sí los resultados obtenidos a 60 °C, para las dos disoluciones. En ambos casos la disolución atraviesa un volumen equivalente a 4 volúmenes de poro, elevándose el pH a 9.2 - 9.1. Este incremento de pH es muy moderado y está determinado por la regulación de pH que ejerce la bentonita.

El ensayo con NaOH a 120°C es el más reactivo, alcanzándose un pH de 12 - 12.2 en ~175 días (1^{er} tramo). A partir de este punto, la permeabilidad adquiere una pendiente mayor y el pH medido en el depósito de recogida de efluentes, siempre por encima de 12, varía poco del de la disolución introducida, por lo que observamos la pérdida del efecto tampón de la bentonita.

Por el contrario, en los experimentos realizados a 120 °C con la disolución saturada en Ca(OH)₂, si bien se incrementa significativamente la permeabilidad (7 volúmenes de poro en 336 días), se mantiene la capacidad tampón de la bentonita y los valores de pH se sitúan por debajo de 9.5.

La alcalinidad total medida en los efluentes, varía entre 1 y 9 mmol/l (Anexo IV-1) en todos los experimentos, compensando el alto contenido en sílice y Na⁺ disueltos, salvo en el ensayo de NaOH 120 °C, en el que se alcanzan valores > 700 mmol/l.

La alcalinidad total determinada en ensayos realizados con Ca(OH)₂ depende de la temperatura (Figura 4.4), mostrando un mínimo en torno a 2.5 mmol/l (120 - 60 °C), debida a la lixiviación de los bicarbonatos procedentes de la disolución de calcita y disueltos en las aguas intersticiales de la bentonita.

A partir de aquí, la evolución de la alcalinidad se encuentra muy amortiguada en su reacción con la matriz arcillosa.

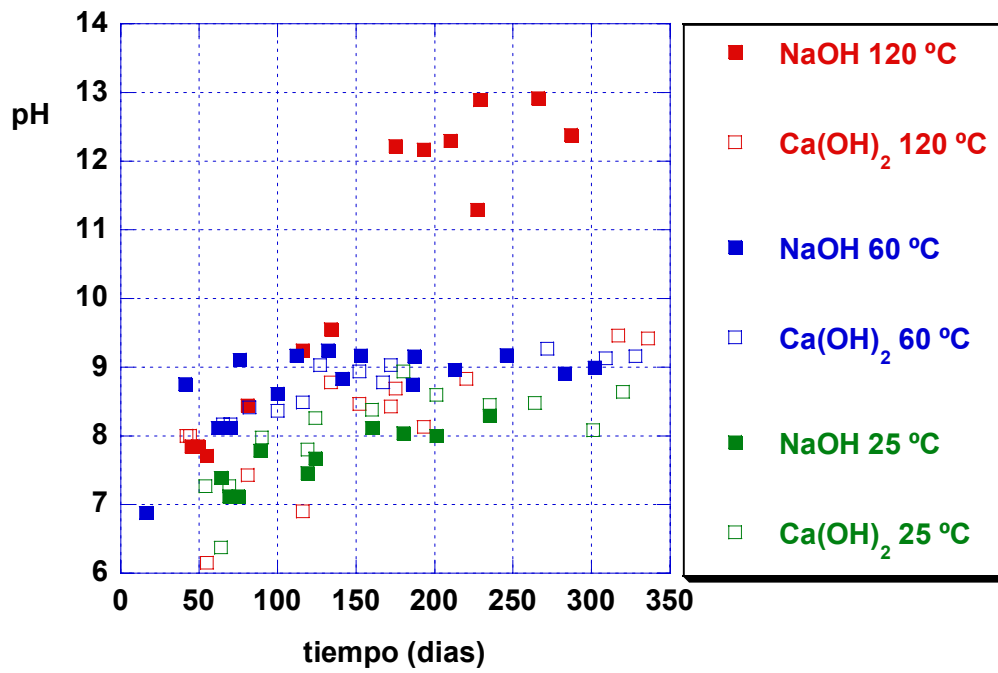


Figura 4.3: Caracterización de pH en fase acuosa, en función del tiempo.

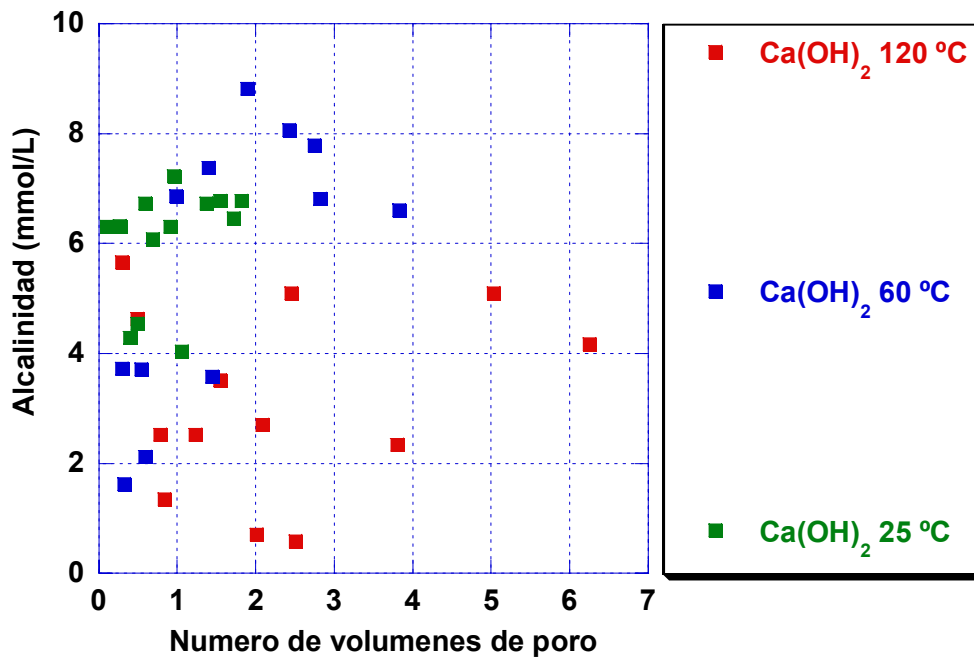


Figura 4.4: Caracterización de la alcalinidad en los ensayos con Ca(OH)₂ en función del número de volúmenes de poro.

IV.1.3.2. Sílice y Aluminio

La alteración alcalina (NaOH y KOH 0.25 M) de vidrios silicatados, usados como matriz para inmovilizar residuos radiactivos tras el reprocesamiento del Uranio gastado como combustible en centrales nucleares ha sido estudiada dentro del contexto del almacenamiento geológico profundo. [Gin y Mestre, 2001](#), establecen un mecanismo de 5 pasos en la alteración de estos cristales:

1. El vidrio se disuelve de manera significativa a pH 11.4 dada la alta solubilidad de la sílice a este pH. La concentración de aluminio, también altamente soluble a este pH, puede exceder 50 mg/l.
2. El aluminio disuelto es consumido por la nucleación de zeolitas en la interfase gel-disolución. Estas condiciones son compatibles con la formación de una capa de gel protector sobre el cristal.
3. Cuando no hay más aluminio en disolución, la capa de gel se disuelve parcialmente, con la consiguiente disolución de sílice, para permitir el crecimiento de zeolitas.
4. Al mismo tiempo, la capa de gel pierde sus propiedades protectoras y la alteración termina (algunos análisis **EDX (Energía Dispersiva de Rayos-X)** revelan la total desaparición de aluminio en la capa de gel).
5. La precipitación de zeolitas continúa en tanto que el pH se mantiene próximo a 11.

Este mecanismo es extrapolable a nuestros experimentos, en cuanto a que es capaz de explicar algunos de los datos analíticos observados. A pH > 12 (ensayo con NaOH a 120 °C) encontramos valores altos de sílice disuelta y concentraciones puntuales de Al^{3+} de hasta 17.9 mg/l (193 días de reacción). Obviamente no encontramos concentraciones de aluminio de 50 mg/l ya que nuestros análisis son realizados sobre la disolución que ha atravesado totalmente la columna. Es necesario suponer que el aluminio presente en el agua de poro de la bentonita, así como el proveniente de la disolución de la esmectita, es consumido en la formación de fases sólidas en el conjunto de la columna. Asimismo, observamos concentraciones crecientes de aluminio en la fase acuosa, incluso a 60 °C, que decrecen posteriormente.

Finalmente, una vez que disminuye la concentración de aluminio, la sílice alcanza su valor máximo (disolución de geles), para descender bruscamente en el periodo final del experimento (NaOH, 120 °C). Este descenso confirmaría la apertura de caminos preferenciales a través de los cuales pasa la disolución alcalina y disminuye la interacción con la matriz arcillosa.

IV.1.3.3. Sulfatos y Cloruros

El comportamiento de Cl^- y SO_4^{2-} es similar ([Figuras 4.5a y 4.5b](#)), ya que los dos aniones se lixivian del sistema, independientemente del fluido percolado y la temperatura.

El transporte de ambas especies a través del sistema está determinado por una etapa advectiva rápida, en la que se reducen drásticamente las concentraciones iniciales de los dos iones, y una etapa posterior dispersiva, en la que ambos iones se lixivian lentamente quedando concentraciones < 10 mmol/l. Debemos considerar que en el caso del SO_4^{2-} , el transporte está también determinado por la disolución de la etringita, que es la fuente principal de este anión en el cemento, y por tanto será más lento su proceso de lixiviado.

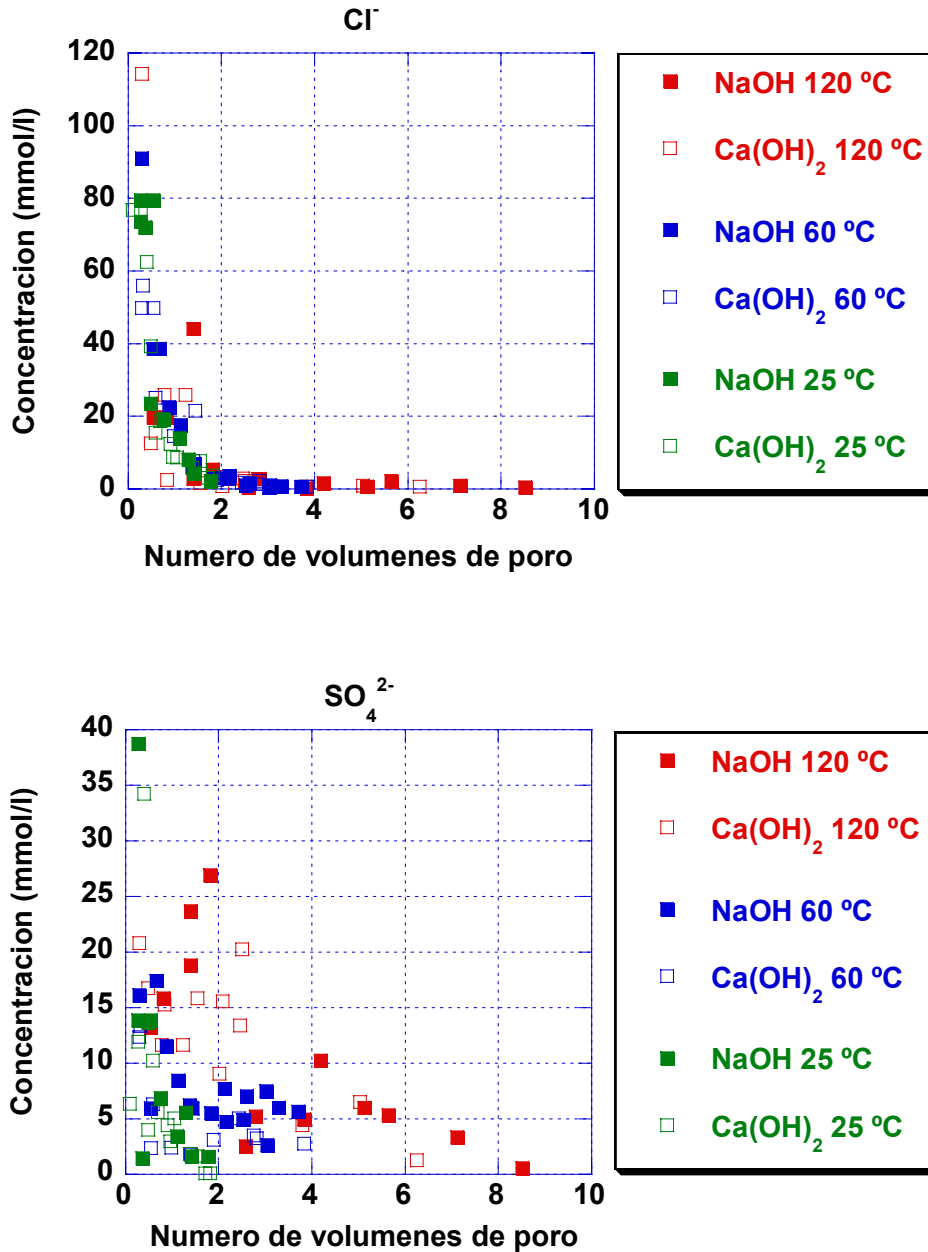


Figura 4.5: Curvas de lixiviado de a) Cl^- y b) SO_4^{2-} , en fase acuosa.

En cualquier caso, los ensayos no han sido lo suficientemente largos como para llegar a lixiviar totalmente ninguna de las dos especies (ver concentraciones en el [Anexo IV-1](#)).

IV.1.3.4. Calcio y Magnesio

La concentración de las especies de Ca^{2+} y de Mg^{2+} medidas en el depósito de recogida de efluentes es prácticamente nula, lo que indica que ambas especies se retienen en el sistema. Las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} determinadas en los efluentes durante los ensayos de percolación se muestran en el [Anexo IV-1](#).

No se detecta Ca^{2+} en el efluente, ni siquiera en los ensayos en los que inyectamos disolución saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, debido a su incorporación progresiva en el complejo de cambio de la bentonita. Paralelo al proceso en el que la esmectita se satura en Ca^{2+} , también es de esperar la precipitación de geles CSH (Silicato Cálcico Hidratado).

El Mg^{2+} se puede incorporar a la estructura de la esmectita, o bien inmovilizarse mediante la formación de una fase rica en Mg^{2+} (brucita, estevensita, saponita-Mg) en la bentonita.

IV.1.3.5. Sodio y Potasio

Las curvas de K^+ no muestran una tendencia clara de lixiviación o enriquecimiento en fase sólida de esta especie. Las concentraciones medidas, varían continuamente dentro de límites bajos de concentración (1 - 0.2 mmol/l). Sólo en el ensayo NaOH, 120 °C observamos un aumento de K^+ en fase acuosa, una vez alcanzados pHs > 12. En experimentos realizados en 'batch', en condiciones de pH elevados (>13), y cuando se alcanza un grado de disolución significativo en la esmectita, se ha comprobado como la fase residual se enriquece en potasio ([Sánchez et al., 2006](#)). El aumento de potasio, podría corresponder a la disolución de estos residuos, lógicamente concentrados en los caminos con máxima alteración.

En ensayos con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el Na^+ se lixivia lentamente sin mostrar gran repercusión en el cambio de composición del efluente. Lo que es más llamativo es la escasa diferencia que hay entre estos ensayos y los de NaOH a baja temperatura. Debido a la baja tasa de percolación de la disolución alcalina, en el extremo efluente se recoge una muestra que representa la composición de disolución intersticial de la bentonita sin alterar.

Muy distinto resulta el ensayo con NaOH a alta temperatura. Las concentraciones medidas de Na^+ en el depósito de efluentes alcanzan valores puntualmente superiores a los de la disolución inyectada (0.25 mol/l). Aunque estos valores se encuentran compensados en el balance de cargas por fases aniónicas de sílice, no podemos descartar que las disoluciones se hayan concentrado, en parte, debido a la pérdida de agua en fugas puntuales del sistema a alta temperatura. Debemos considerar los datos analíticos de concentraciones referentes a este ensayo desde un punto de vista cualitativo, que nos permita confirmar los procesos descritos. No obstante, la recogida de efluentes con composición y pHs similares a la disolución inyectada, implica que la bentonita ha perdido su capacidad reguladora y que la pluma alcalina ha atravesado el espesor de la columna.

IV.2. FASE SÓLIDA

En primer lugar se analizan los resultados que competen a la detección de posibles procesos de cementación de partículas (granulometría; fases amorfas), con el objeto de aportar información sobre la naturaleza de las variaciones potenciales en las propiedades mecánicas de la arcilla. Posteriormente, se analizan las propiedades fisicoquímicas relativas a la modificación de propiedades superficiales (intercambio catiónico, superficie específica) y comportamiento de la mesoporosidad. Estas propiedades sirven para interpretar los procesos de transporte. A continuación se describen los cambios mineralógicos inducidos y la redistribución que sufren los componentes químicos como consecuencia de los mismos. La cuestión que se trata de resolver es si se pueden achacar todos los cambios físicos o fisicoquímicos a las transformaciones de fase.

IV.2.1. Granulometría

El análisis de la distribución de tamaño de partículas de las muestras de bentonita tratadas con las disoluciones básicas proporciona información sobre los procesos de agregación y/o desagregación como consecuencia de las reacciones originadas durante los tratamientos. Las reacciones de intercambio catiónico de la esmectita, los procesos de disolución de minerales de baja cristalinidad o la formación de nuevos minerales, modifican la distribución granulométrica y, por tanto, afectan a las propiedades del material.

La distribución granulométrica de las muestras sometidas a los diferentes ensayos de percolación se muestra en el [Anexo IV-2](#) en función de la temperatura de tratamiento y la disolución inyectada. A baja temperatura (60 - 25 °C), después de 1 mes de tratamiento (69 - 44 días según ensayo) se observa un proceso de desagregación de las partículas, debido a la disolución-lixiviación de fases amorfas en la bentonita, que actúan como agentes cementantes primarios. El resultado es un incremento del 4 % en el porcentaje de partículas de tamaño arcilla (< 2 µm) desde el 37% en la bentonita inicial, hasta un valor medio de 41.4 ± 9.3 % ([Figura 4.6](#)) y un descenso en el contenido medio de la fracción limo (2 - 50 µm) que disminuye su porcentaje desde el 55.4 % en la muestra inicial hasta el 51.29 ± 13.1 % ([Figura 4.7](#)). Este fenómeno se amortigua con el tiempo y es independiente de la temperatura y del fluido de percolación para el rango 25 - 60 °C.

A 120 °C, disminuye ligeramente la fracción arcilla cuando se emplea la disolución cálcica. Sin embargo, la granulometría en las muestras tratadas con la disolución sódica presenta incrementos importantes en la fracción arcilla a largo plazo, hasta un 65 % en la sección S3 (más alejada de la fuente alcalina).

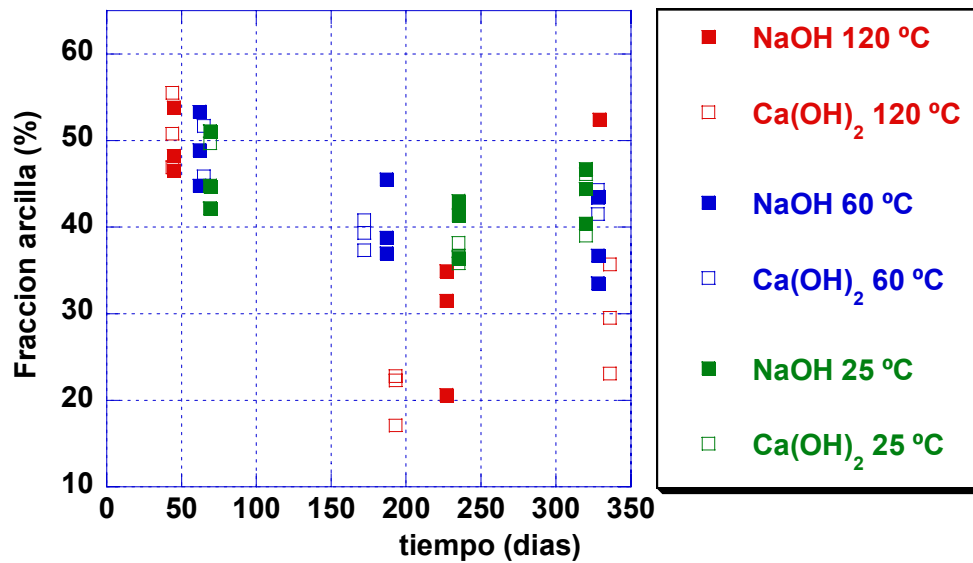


Figura 4.6: Evolución de la fracción arcilla (< 2 μm) con el tiempo en los ensayos de percolación.

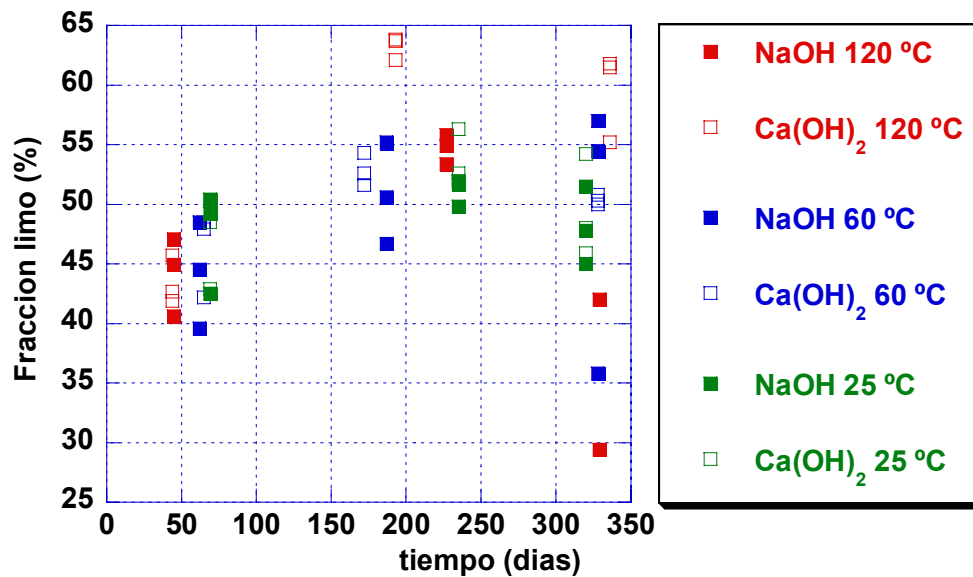


Figura 4.7: Evolución de la fracción limo (50-2 μm) con el tiempo en los ensayos de percolación.

En el caso de la disolución cálcica cabe destacar la existencia de una muy buena correlación lineal, entre la magnitud del sodio intercambiable y la fracción arcilla (Figura 4.8). Esto implica que la incorporación de Ca^{2+} en el complejo de cambio produce una estabilización en el grado de agregación de partículas. Esta misma correlación no es significativa en los ensayos con la disolución sódica. Esto se debe, a que la muestra de interfase (S1), a pesar de incorporar sodio en el complejo de cambio, también sufre fenómenos de reactividad

característicos de la alteración alcalina: formación de zeolitas y cristalización de gel CSH, los cuales, van acompañados de una importante aglomeración de partículas que inducen notables incrementos de permeabilidad. En contraposición, las secciones S3, más apartadas de la interfase, incorporan sodio intercambiable y no experimentan fenómenos reactivos de cambios de fase. Por tanto, sufren una importante desagregación en función de la mayor capacidad de dispersión e hinchamiento que presentan las esmectitas saturadas en Na^+ . Esto hace que exista la correlación mencionada y que los resultados, en su conjunto, diverjan.

Se puede decir que, desde el punto de vista textural, existe un impacto importante a largo plazo a causa de la percolación de fluidos saturados en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, lo que contrasta con la mayor reactividad inferida de los ensayos con NaOH .

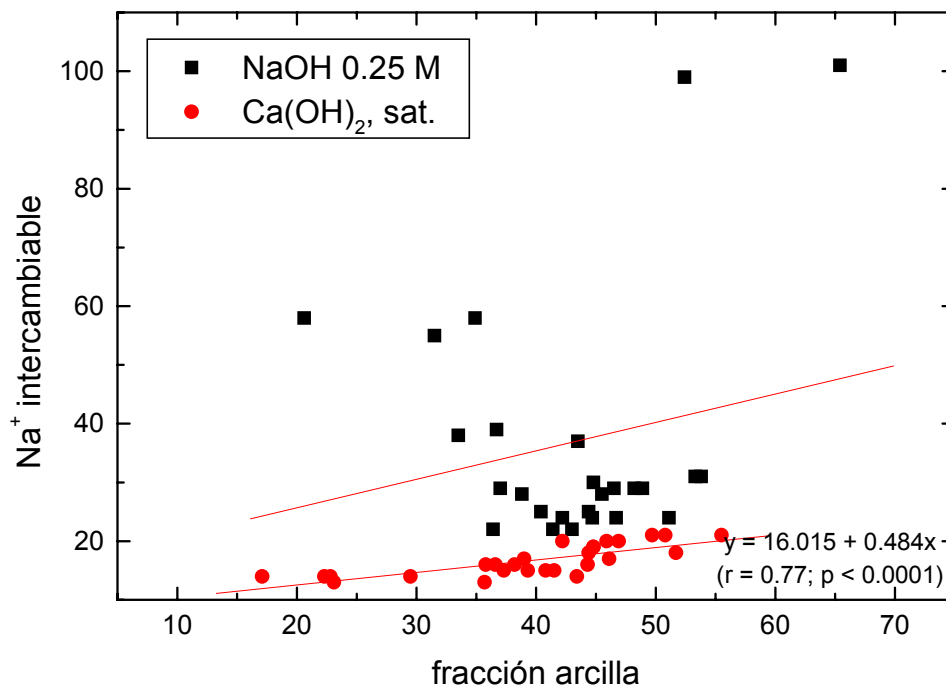


Figura 4.8: Relación entre el porcentaje de fracción arcilla ($< 2 \mu\text{m}$) y la concentración de Na^+ (cmol/Kg) en el complejo de cambio de las muestras sometidas a los ensayos de alteración de bentonita.

IV.2.2. Componentes amorfos

En general, como consecuencia de los tratamientos, se produce una disminución de la concentración de sílice amorfa, más acusado en las muestras tratadas con la disolución sódica. Los datos muestran valores más bajos que los obtenidos en la muestra inicial, lo que implica que, bajo la influencia del ambiente alcalino, la sílice se disuelve en las fases desordenadas y se incorpora en fases más estables y ordenadas. Las Figuras 4.9 y 4.10, muestran que la temperatura no influye de forma significativa en la disminución de la sílice amorfa. La proximidad a la interfase tampoco es un factor determinante, cabe destacar el hecho de que las concentraciones más bajas se presenten en la sección intermedia (S2), en la mayoría de los ensayos. Finalmente, parece ser el tiempo, el factor decisivo respecto al comportamiento de la

sílice amorfa, lo que indica que la tendencia observada se debe al envejecimiento o recristalización de fases desordenadas.

Si se analiza globalmente el resultado de sílice amorfa de todos los experimentos de percolación, la concentración extraída en las bentonitas en los ensayos de 1 mes disminuye respecto al valor de la bentonita sin tratar, desde 1.04 % hasta 0.39 ± 0.05 %, siendo la concentración al cabo de 12 meses de 0.21 ± 0.06 %. Considerando, por otro lado, el incremento de sílice en el efluente durante los ensayos y el descenso de concentración de la sílice total sólida en las bentonitas tratadas, se deduce que las fases más inestables de la bentonita se disuelven y son lixiviadas en condiciones alcalinas.

La concentración de fases amorfas de aluminio y de hierro extraídas en las bentonitas tratadas, disminuye con el tiempo y con la temperatura en función de la producción de nuevas fases cristalinas. No obstante, estas fases son minoritarias.

Cualquiera de los tres componentes analizados presenta evidentes dependencias con el tiempo, como se puede observar en las Figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14. Los componentes amorfos muestran una relación polinómica con el tiempo de tratamiento. La disminución paulatina de fases amorfas está de acuerdo con la mayor resistencia a la disolución de las fases más cristalinas y con el reordenamiento de fases amorfas para constituir otros minerales cristalinos. El efecto de disminución de componentes amorfos con el tiempo es más acusado para la alúmina y los oxihidróxidos de hierro que para la sílice.

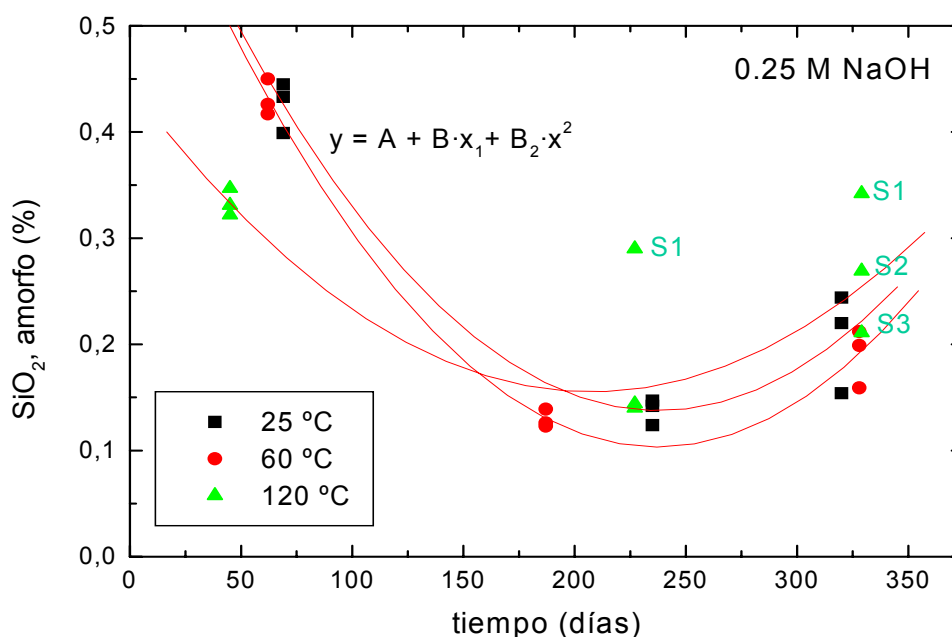


Figura 4.9: Evolución de la sílice amorfa con el tiempo bajo la disolución NaOH 0.25 M.

$$\text{SiO}_2 (25^\circ\text{C}) = 0.709 \pm 0.045 - 0.005 \pm 6.049 \cdot 10^{-4} x + 1.011 \cdot 10^{-5} \pm 1.7581 \cdot 10^{-6} x^2$$

($r = 0.95923$, $p < 0.0001$).

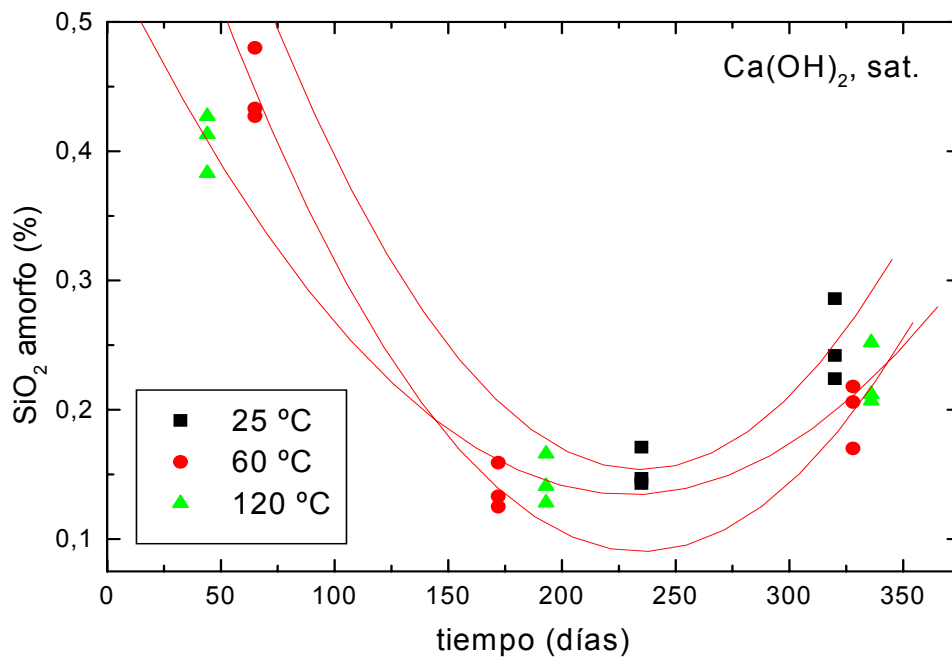


Figura 4.10: Evolución de la sílice amorfa con el tiempo bajo la disolución Ca(OH)₂ saturada.
 $SiO_2 (25\text{ °C}) = 0.889 \pm 0.031 - 0.006 \pm 4.133 \cdot 10^{-4} x + 1.335 \cdot 10^{-5} \pm 1.081 \cdot 10^{-6} x^2$
 ($r = 0.98773$, $p < 0.0001$).

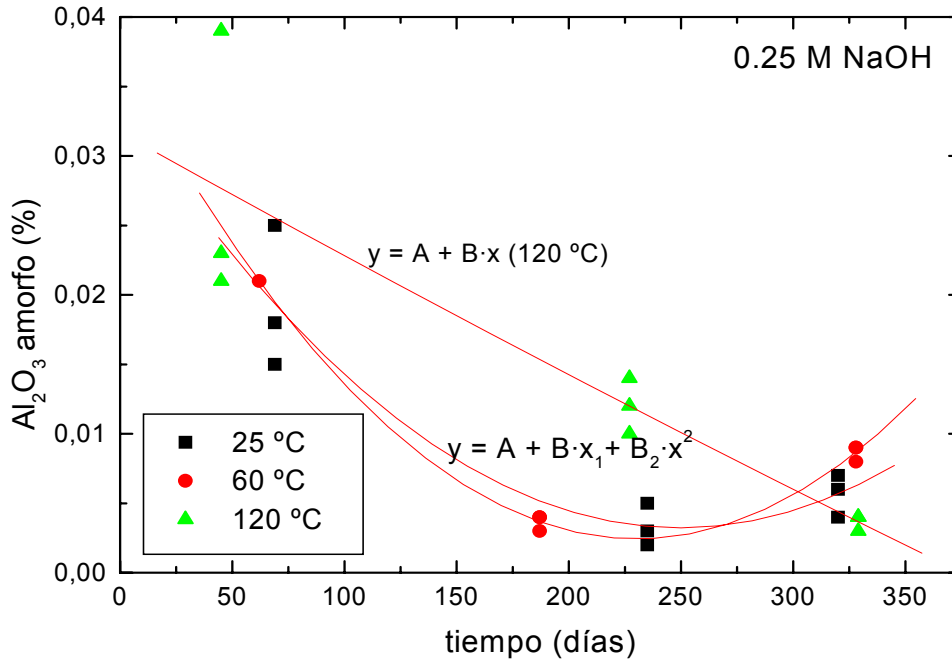


Figura 4.11: Evolución de la alúmina amorfa con el tiempo bajo la disolución NaOH 0.25 M.
 $Al_2O_3 (25\text{ °C}) = 0.034 \pm 0.004 - 2.464 \cdot 10^{-4} \pm 6.268 \cdot 10^{-5} x + 4.934 \cdot 10^{-7} \pm 1.639 \cdot 10^{-7} x^2$
 ($r = 0.878$, $p = 0.0018$).
 $Al_2O_3 (120\text{ °C}) = 0.031 \pm 0.003 - 8.469 \cdot 10^{-5} \pm 1.530 \cdot 10^{-5} x$ ($r = 0.902$, $p = 8.733 \cdot 10^{-4}$).

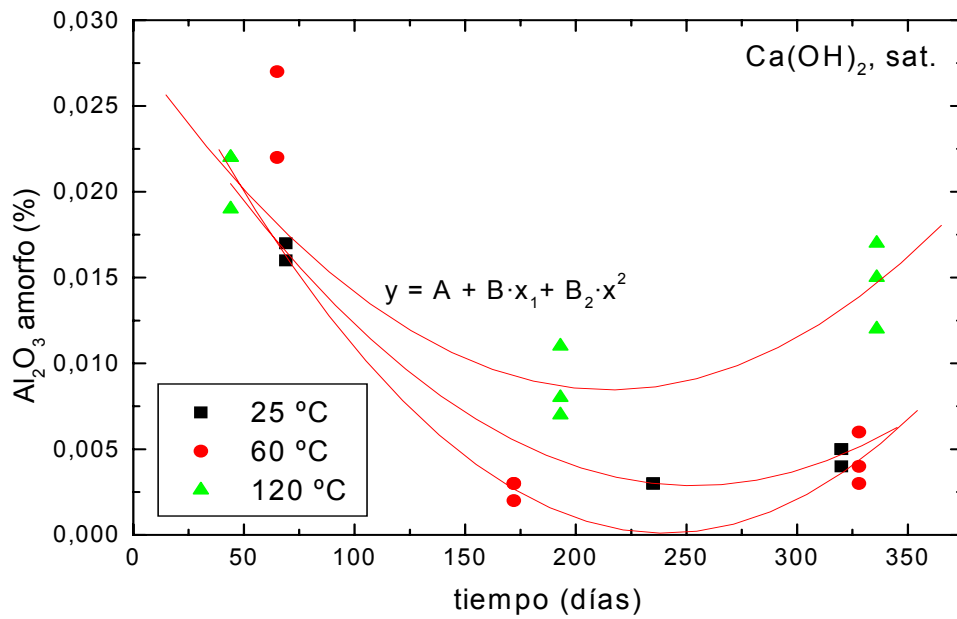


Figura 4.12: Evolución de la alúmina amorfa con el tiempo bajo la disolución Ca(OH)_2 saturada.
 Al_2O_3 (25 °C) = $0.028 \pm 7.845 \cdot 10^{-4} - 2.036 \cdot 10^{-4} \pm 9.778 \cdot 10^{-6} x + 4.021 \cdot 10^{-7} \pm 2.507 \cdot 10^{-8} x^2$
 ($r = 0.99526$, $p < 0.0001$).

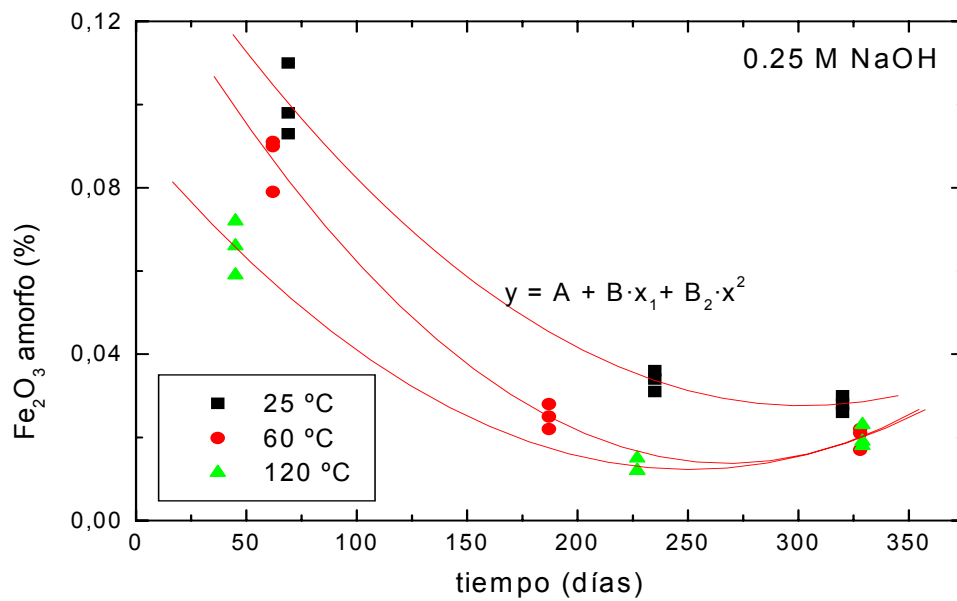


Figura 4.13: Evolución de los oxihidróxidos de hierro amorfo con el tiempo bajo la disolución NaOH 0.25 M.
 Fe_2O_3 (25 °C) = $0.149 \pm 0.008 - 8.073 \cdot 10^{-4} \pm 1.048 \cdot 10^{-4} x + 1.334 \cdot 10^{-6} \pm 2.739 \cdot 10^{-7} x^2$
 ($r = 0.98246$, $p < 0.0001$).

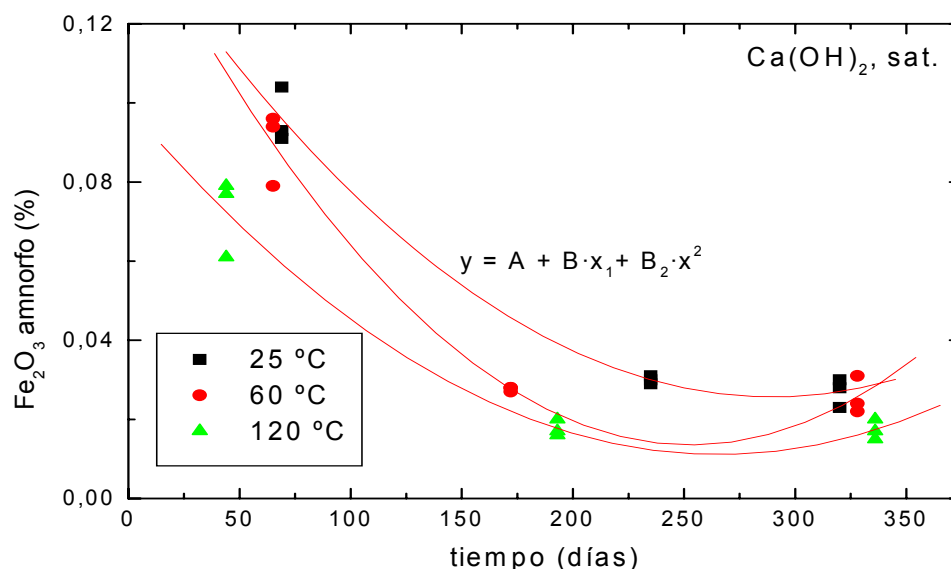


Figura 4.14: Evolución de los oxihidróxidos de hierro amorfos con el tiempo bajo la disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 (25\text{ °C}) = 0.147 \pm 0.007 - 8.364 \cdot 10^{-4} \pm 8.935 \cdot 10^{-5} + 1.443 \cdot 10^{-6} \pm 2.336 \cdot 10^{-7} x^2$$

($r = 0.98638$, $p < 0.0001$).

La concentración de fases amorfas de silicio, aluminio y hierro se muestran en el [Anexo IV-3](#).

IV.2.3. Cationes de Cambio (CC)

El complejo de cambio aumenta ligeramente su contenido en sodio o calcio según sea la disolución inyectada, sin embargo, sólo se detectan cambios significativos a 120 °C, coincidiendo con una mayor permeabilidad y con una mayor cantidad de fluidos reaccionantes, percolados a través de la probeta de bentonita.

En primer lugar, debemos destacar que se ha determinado la existencia sistemática de un exceso de calcio en la extracción de los Cationes de Cambio (CC) con respecto al valor de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) en todos los experimentos (CC – CIC). Hay que tener en cuenta, que la CIC se determina mediante la homoionización en Na^+ , y su posterior extracción, y que en los casos donde la muestra está virtualmente homoionizada en Na^+ (120 °C; 1 año, S2 y S3), la suma de cationes de cambio CC, es similar a la CIC. Si se tiene en cuenta además, que este exceso afecta también a las zonas de interfase mortero-bentonita cuando se inyecta disolución NaOH, es inequívoco que no se trata de una forma de calcio intercambiable. Se atribuye este exceso, al calcio que se disuelve de los silicatos cálcicos hidratados amorfos (geles CSH) al aplicar la metodología experimental de extracción de CC descrita en el [apartado III.5.2.4](#). La formación de geles CSH es una característica demostrada en la reacción alcalina de la bentonita en presencia de portlandita, en la zona de interfase ([Sánchez et al., 2006](#)). La diferencia fundamental con respecto a la extracción de CIC es el pH de las disoluciones con las que se lava la arcilla: pH 7 para extraer CC y pH 8.2 en el caso de CIC. No obstante, cuando el exceso no es muy importante, también puede ser debido a la

disolución parcial de la calcita presente en las muestras. El exceso de calcio en los ensayos de percolación se ha calculado para los dos tipos de experimentos realizados.

Cuando la disolución inyectada es cálcica calculamos el exceso de calcio extraído como:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ exceso} = \text{CC} - \text{CIC}$$

No existe una disminución gradual en el exceso de calcio extraído al aumentar el tiempo de reacción, debido a la lenta recristalización de los geles CSH. Esto está de acuerdo con la persistencia, en experimentos 'batch' utilizando bentonita y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pHs > 13, de gel-CSH amorfo a temperaturas por debajo de los 125 °C (Sánchez *et al.*, 2006).

Cuando la disolución es NaOH, se ha estimado el exceso en Ca^{2+} teniendo en cuenta que el complejo de cambio de la esmectita, en este caso, sí se enriquece en Na^+ . Por lo tanto, es necesario calcular previamente el aumento en Na^+ intercambiable respecto al valor original en la bentonita FEBEX:

$$\Delta\text{Na}^+ = [\text{Na}^+ \text{ en CC}] - [\text{Na}^+ \text{ en bentonita FEBEX inicial (27 cmol (+)/Kg)}]$$

$$\text{Ca}^{2+} \text{ exceso} = \text{CC} - \Delta\text{Na}^+ - \text{CIC}$$

La distribución espacial de este exceso en calcio con disolución sódica, se observa a lo largo de la probeta de bentonita (Figura 4.15). A 60 - 25 °C, el calcio en exceso se distribuye en las tres secciones, disminuyendo desde la sección 1 hacia la sección 3. Dado que la permeabilidad del sistema disminuye drásticamente a 25 °C, la movilidad del calcio sólo puede explicarse por difusión, que probablemente sea el fenómeno de transporte predominante en el sistema. Al elevar la temperatura a 120 °C, el sodio consigue desplazar parte del calcio. Sin embargo, tanto a corto (45 días) como a largo plazo, medimos exceso de calcio, tan sólo en la sección 1, en contacto con el mortero de cemento, cuya magnitud va en aumento con el tiempo.

Otro hecho destacable en relación con la distribución de cationes intercambiables es que el magnesio intercambiable llega a desaparecer del complejo de cambio a medida que avanza el tiempo y se incrementa la temperatura (ensayos NaOH 120 y 60 °C y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 120 °C). Esto implica que el Mg^{2+} es desplazado del complejo de cambio y debe precipitar en forma de silicato o de hidróxido (brucita), muy insolubles a pHs básicos.

El potasio intercambiable no sufre variaciones importantes en ningún ensayo con respecto a la bentonita FEBEX.

Los resultados obtenidos en las medidas de cationes de cambio y los excesos de calcio calculados se detallan en el [Anexo IV-4](#).

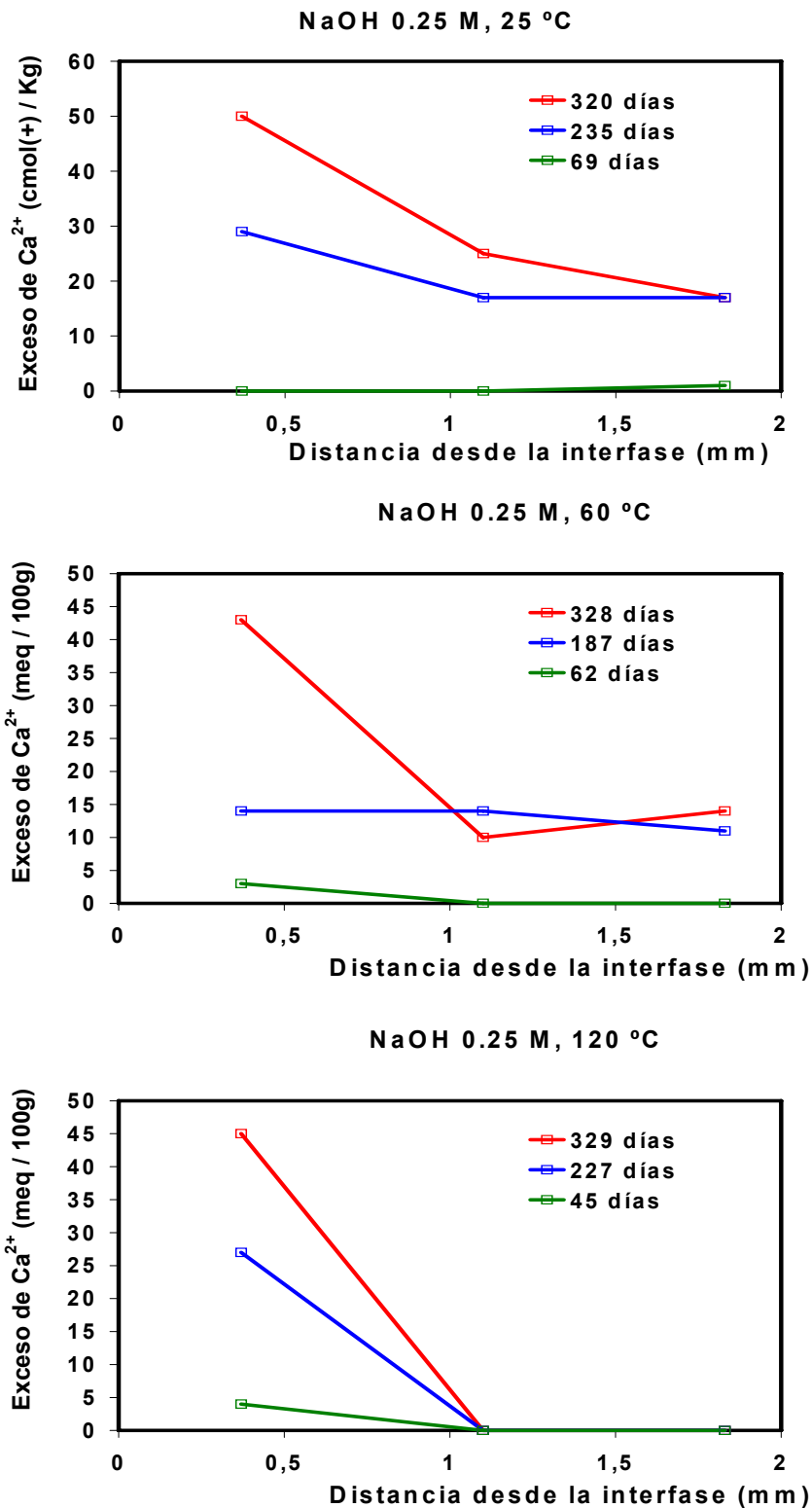


Figura 4.15: Representación del exceso de Ca^{2+} medido en los cationes de cambio de la bentonita, con respecto a la distancia desde la interfase con el mortero de cemento en ensayos percolados con NaOH 0.25 M a 25, 60 y 120 °C.

IV.2.4. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico, medida a pH neutro, no se ve afectada, en general, por los efectos de la interacción entre los fluidos alcalinos y la bentonita. El valor medio después de los ensayos es de 86.5 ± 8.3 y 83.2 ± 5.3 meq/100 g de bentonita seca, para los ensayos de NaOH y Ca(OH)_2 , respectivamente.

La CIC, no obstante, se reduce en el ensayo con NaOH a 120 °C, en la sección 1 hasta 58.7 meq/100 g. A menor temperatura, y en las mismas condiciones experimentales, (60 - 25 °C) y 12 meses de reacción, también existe un descenso, aunque de menor proporción, en la CIC del 12 - 10 % con respecto a la bentonita sin alterar. Esto implica que, solamente en estos ensayos, se ha producido algún tipo de reacción que afecte a las propiedades de la esmectita.

En los ensayos realizados con Ca(OH)_2 la CIC se mantiene en un rango de valores próximos a los de la bentonita inicial.

Los resultados obtenidos en la determinación de la capacidad de intercambio catiónico se detallan en el [Anexo IV-5](#).

IV.2.5. Superficie específica y porosidad

La porosidad en la bentonita FEBEX es principalmente micro (< 2 nm) y mesoporosidad (20 - 50 nm). Las isotermas de adsorción de nitrógeno se realizan sobre una muestra en polvo seca, y no reflejan la porosidad real cuando la bentonita está saturada y expandida. No obstante, la superficie específica, porosidad (volumen de nitrógeno adsorbido), y las distribuciones de tamaño de poro obtenidas, si reflejan determinadas “patologías” sufridas por las muestras. Los resultados son capaces de expresar:

- Pérdidas acopladas de porosidad y superficie específica (cuando existen fenómenos de cementación y oclusión de poros).
- Disminución de superficie específica (disolución de la arcilla y/o crecimiento cristalino).
- Incremento de la superficie específica y disminución de la mesoporosidad (hinchamiento, individualización de láminas y aumento de la microporosidad).

Evidentemente, las hipótesis sobre el significado de los cambios en superficie y porosidad, han de confirmarse con datos mineralógicos y microestructurales.

Al término de los ensayos realizados durante 12 meses, se observa que las curvas de distribución de tamaño de poros en los ensayos realizados a 60 - 25 °C con Ca(OH)_2 exhiben formas similares a las de la bentonita FEBEX inicial ([Figura 4.16a](#)). El ligero decaimiento de superficie específica puede deberse a un reordenamiento coherente de láminas de arcilla (crecimiento cristalino) producido por el incremento de cationes divalentes en la región interlamina, lo que ya se ha visto que afecta a la distribución granulométrica. Aunque a 120 °C se mantiene la misma forma de distribución en el tamaño de poros, la curva muestra un volumen de N_2 adsorbido significativamente menor (menor porosidad). Este efecto está ligado a una pérdida severa de poros con diámetro comprendido entre 20 y 30 Å y de superficie

específica (hasta 15 m²/g) e implica que parte de la matriz arcillosa ha sido aislada por procesos de cementación, y sólo penetra el nitrógeno en una parte de material cuya distribución de tamaño de poro es muy semejante a la muestra inicial.

El efecto descrito para la bentonita alterada con Ca(OH)₂ se ve amplificado cuando se estudian las muestras en donde se ha percolado NaOH durante 12 meses. A 60 - 25 °C, en las secciones próximas al hormigón (S1), se observa un descenso importante de la porosidad y una disminución en la superficie BET (Figura 4.16b). En este caso se hace patente la pérdida de porosidad de pequeño tamaño (20 - 30 Å). Esto ha de ser producido por la precipitación de nuevas fases en estos poros.

En el ensayo NaOH 120 °C, la distribución del tamaño de poros de la sección 1 indica la oclusión, casi total, de la micro- y meso- porosidad inicial. Este proceso, mucho más crítico que los casos anteriores, se debe a una transformación importante de la mineralogía inicial, o bien a un proceso de aglomeración generalizado que impida el acceso del nitrógeno a la matriz. Así, los incrementos de permeabilidad observados en este ensayo han debido producirse mediante la formación de caminos preferentes (macroporos) para el paso de la disolución disminuyendo, de esta manera, la interacción con las fases arcillosas presentes en la bentonita. Debemos pensar que los procesos de transformación de la arcilla producen una unión física de partículas de distinto tamaño que se asocian formando un contorno que impide el paso de nitrógeno y de disolución hacia el interior (Figura 4.17).

En algunas muestras analizadas a 25 y 60 °C de los ensayos retirados tras 1 y 6 meses, las secciones analizadas presentan un mayor número de poros distribuidos en la región de menor tamaño, con respecto al material original. Es lógico pensar que se deba a la individualización de partículas laminares. Esto se observa con independencia de la disolución percolada. Por consiguiente, la superficie externa de estas muestras aumenta con respecto a la FEBEX, siendo esto, como hemos visto, una etapa intermedia, ya que en los ensayos de 12 meses tanto la distribución de poros como la superficie específica se ve reducida con respecto a la bentonita inicial.

El Anexo IV-6 muestra los valores de superficie específica BET (m²/g) y el diámetro de poro medio (Å) de todas las secciones analizadas. El Anexo IV-7 ilustra las curvas de distribución del tamaño de poros en función de la disolución inyectada y la temperatura de reacción.

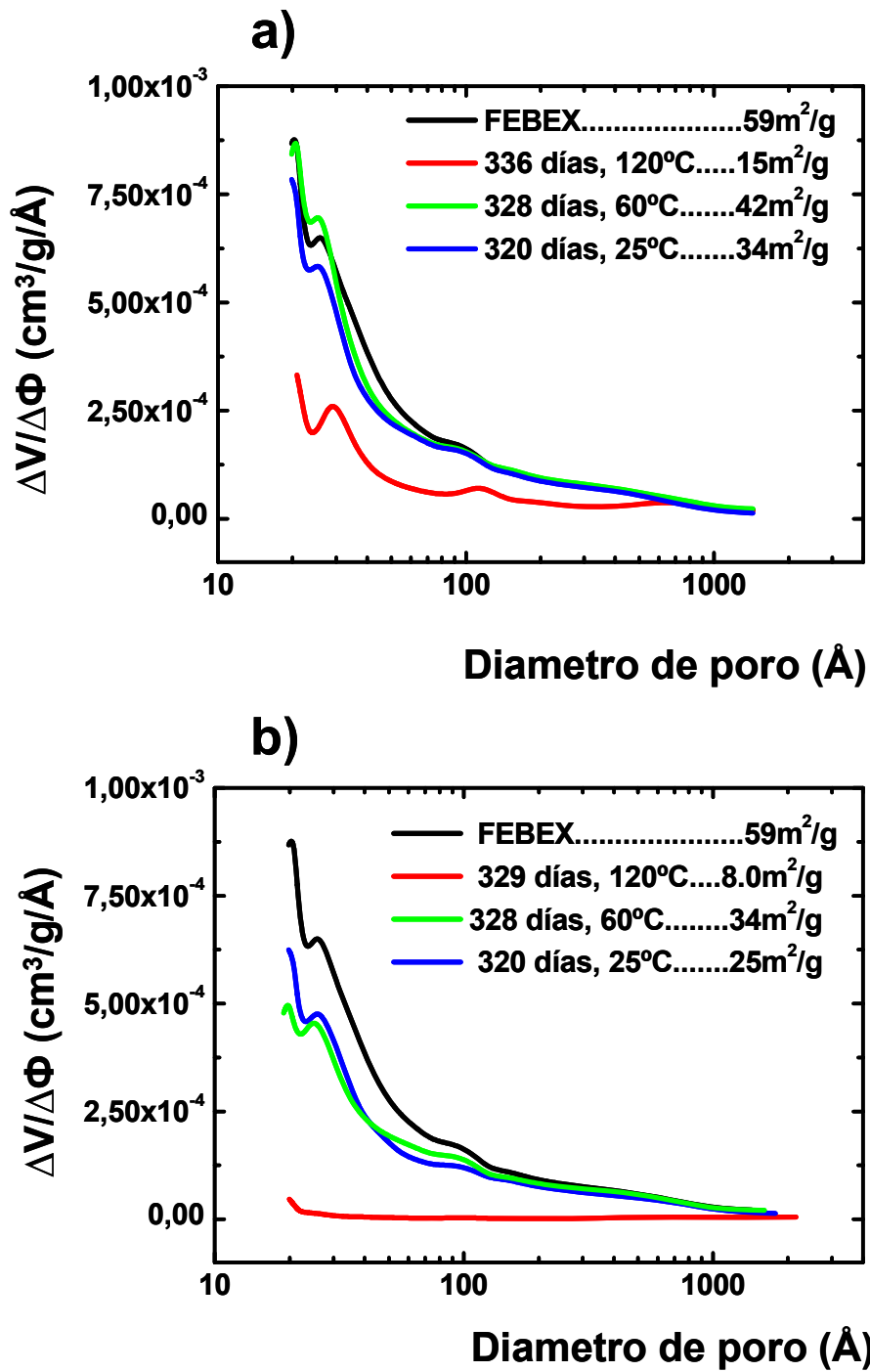


Figura 4.16: Distribución del tamaño de poro y superficie BET en la sección 1 (más cercana al mortero de cemento). **a)** Ensayos con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 120, 60, 25 °C y 12 meses. **b)** Ensayos con NaOH , 120, 60, 25 °C y 12 meses.

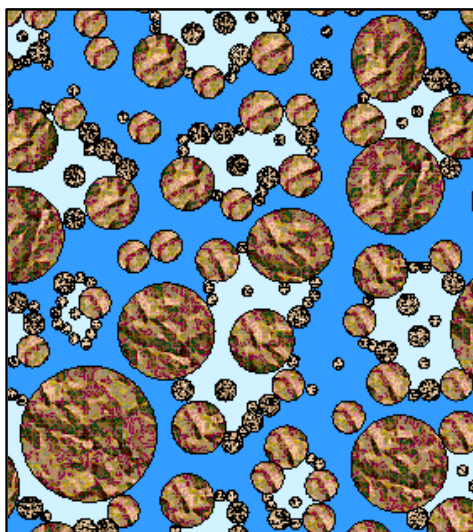


Figura 4.17. Representación esquemática de la unión de agregados de diferente tamaño, encerrando un espacio de poro interno y creando caminos preferentes de circulación de los fluidos alcalinos.

IV.2.6. Difracción de rayos X (DRX)

Como regla general no existen cambios significativos en la mineralogía de la bentonita a la escala de las secciones S1, S2 y S3, de 7 mm de espesor, analizadas. La única excepción la encontramos en el ensayo NaOH 120 °C y un año de duración. Este experimento presenta un incremento crítico de la alcalinidad asociado con un aumento paralelo en la permeabilidad a partir de los primeros 6 meses de duración. En el ensayo específico desarrollado a seis meses no se llegó a observar este cambio brusco en la tendencia.

La [Figura 4.18](#) muestra los difractogramas que caracterizan este experimento comparados con una muestra sin evidencias de alteración (S3, NaOH, 25 °C). La formación de analcima (17 % en peso en la primera sección, S1) se desarrolla en toda la probeta. Aunque se detectan pequeños picos en la región de 3.08 - 3.12 Å, la suma de esmectita y analcima explica el 98 % del total de la muestra, lo que implica que no se han formado cantidades significativas de gel CSH. Es más, el contenido en cuarzo y feldspatos disminuye debido a su disolución parcial. Este hecho presenta un interés especial, ya que las interfases de la matriz arcillosa con los minerales accesorios constituyen vías preferentes de transporte, hecho que justifica su potencial disolución.

Los perfiles de DRX de los experimentos con Ca(OH)₂ a 120 °C y 12 meses, demuestran la ausencia de alteración en la bentonita en estas condiciones ([Figura 4.19](#)).

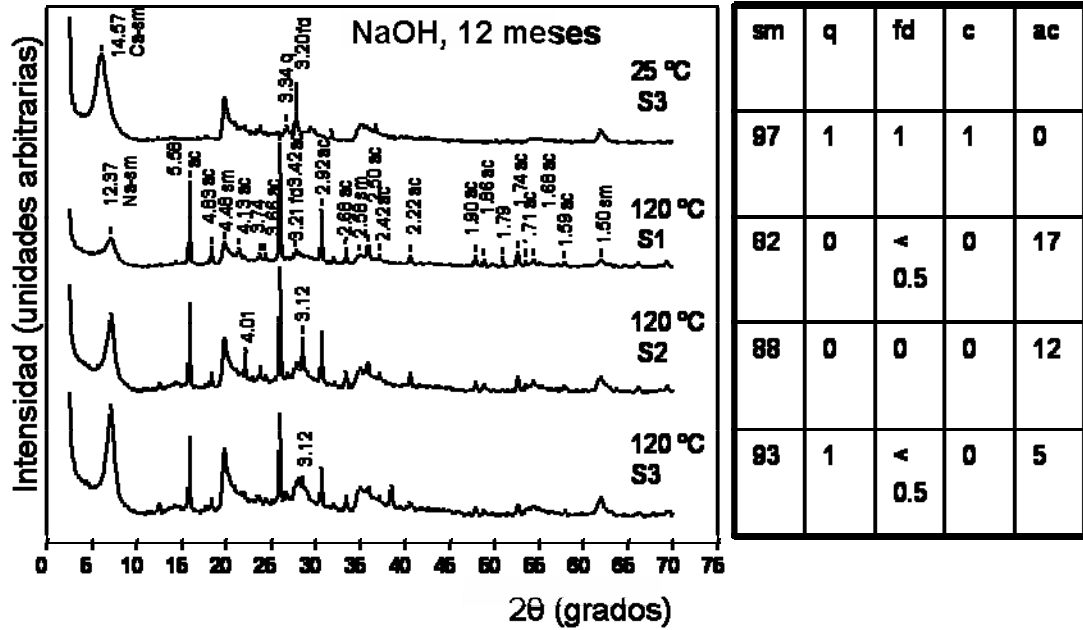


Figura 4.18: DRX-polvo desorientado de las secciones de bentonita compactada en los experimentos en celdas de permeabilidad. NaOH, 120 °C, 12 meses. Ca-sm: Ca-esmectita, Na-sm: Na-esmectita, ac: analcima, q: cuarzo, fd: feldspatos, c: calcita. La posición de los picos se expresa en angstroms. La tabla adjunta presenta la cuantificación mineralógica en porcentaje en peso.

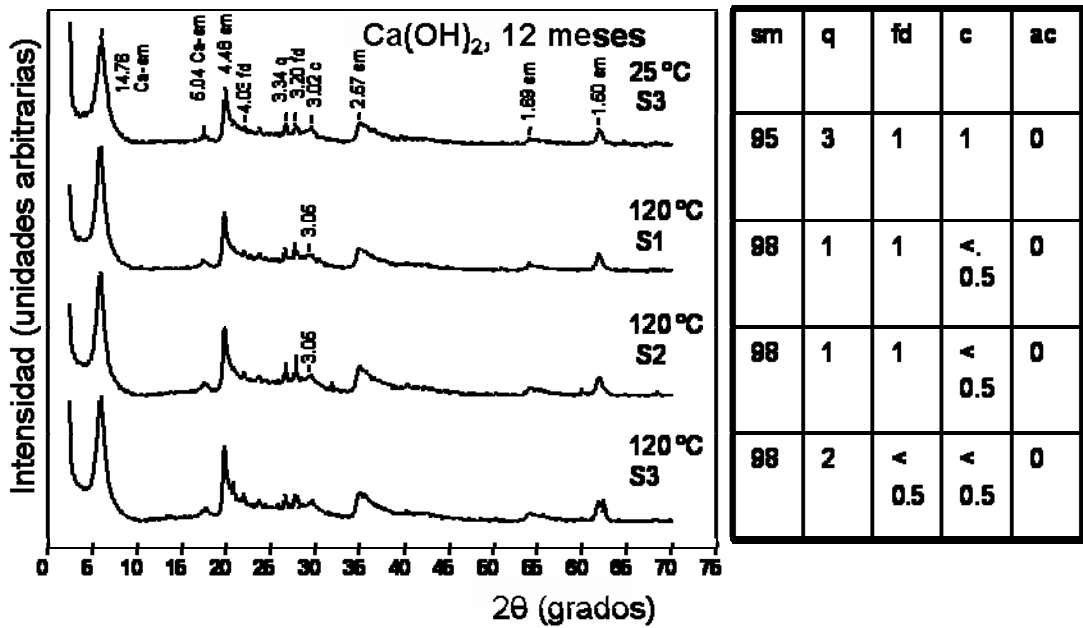


Figura 4.19: DRX-polvo desorientado de las secciones de bentonita compactada en los experimentos en celdas de permeabilidad, Ca(OH)₂, 120 °C, 12 meses. Ca-sm: Ca-esmectita, Na-sm: Na-esmectita, ac: analcima, q: cuarzo, fd: feldspatos, c: calcita. La posición de los picos se expresa en angstroms.

Dado que, en general, el análisis de los 7 primeros milímetros de interfase no aporta signos alteración, se ha procedido al análisis de pequeñas muestras obtenidas mediante el

rascado de la arcilla adherida a la pastilla del mortero de cemento. Los difractogramas obtenidos presentan la interferencia de los efectos de difracción del metacrilato usado como portamuestras, si bien se ha corregido parcialmente para observar mejor los resultados (se ha pretendido que las muestras fueran pequeñas (< 0.5 g), por lo que resulta necesario localizar la muestra en un pequeño alojamiento en el portamuestras). Los portamuestras metálicos presentaban mayores alteraciones de los perfiles de difracción. Otro hecho a tener en cuenta, a la hora de interpretarlos, es la presencia importante de cuarzo procedente de la pasta de cemento.

Estos análisis confirman que la producción de analcima en cantidades detectables mediante DRX (> 0.5 %) se limita al ensayo NaOH 120 °C (Figura 4.20). En este mismo ensayo también se detecta la presencia de tobermorita en la interfase, hecho que no se había detectado en el análisis global de la sección S1. Además, coincidiendo con la formación de analcima, se hace patente la formación de esmectita trioctaédrica a 120 °C (Figura 4.21). Este dato coincide con las características de reactividad, en condiciones hiperalcalinas de la bentonita FEBEX, desarrolladas de forma más importante en ensayos dedicados a estudiar la reactividad en reactores 'batch' (Ramírez, 2000; Sánchez *et al.*, 2006).

La identificación de nuevos minerales a temperatura más baja, aún contando con estas muestras de interfase, se hace más difícil. A 60 °C se detecta un incremento en la proporción de albita y a 25 °C, la presencia de brucita (Mg(OH)₂), sin que se detecten geles CSH cristalinos. Este dato implica que la temperatura condiciona la fase sólida a la que se asocia el magnesio, favoreciéndose su incorporación en forma de silicato a medida que se incrementa la temperatura.

Los difractogramas de interfase para los ensayos con Ca(OH)₂ se muestran en la Figura 4.22. También aportan la confirmación del escaso impacto que tiene este componente sobre la bentonita a la escala de tiempo ensayada. En este caso sólo se detecta el incremento puntual de la presencia de plagioclasa (albita) a 120 °C, sin que se aprecie un efecto significativo que indique la formación de esmectita trioctaédrica (Figura 4.23). No obstante, a 60 y 120 °C se aprecian efectos entre 10 - 11Å (9 - 10° 2 theta) que se corresponden con la presencia de tobermorita.

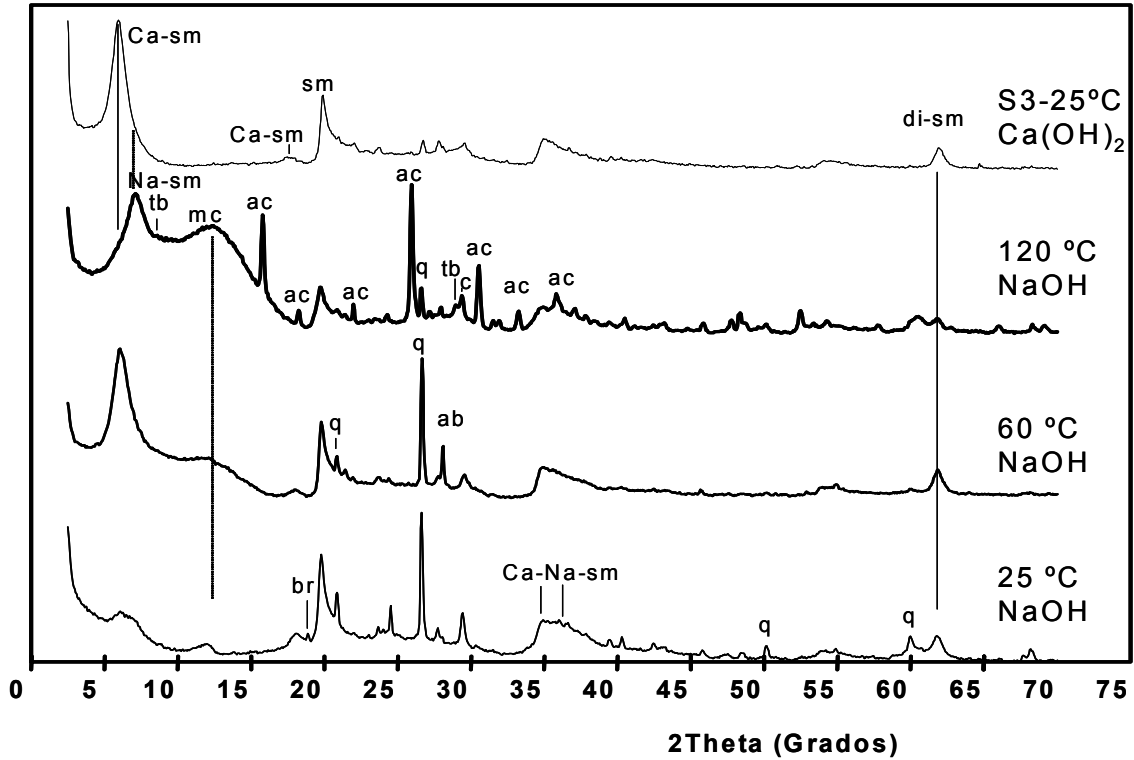


Figura 4.20: Difractogramas de polvo desorientado de interfase S1, para los ensayos NaOH 0.25 M (12 meses). mc: metacrilato, Ca-sm: Ca-esmectita, Na-sm: Na-esmectita, ac: analcima, q: cuarzo, ab: albita, c: calcita, br: brucita, tb: tobermorita.

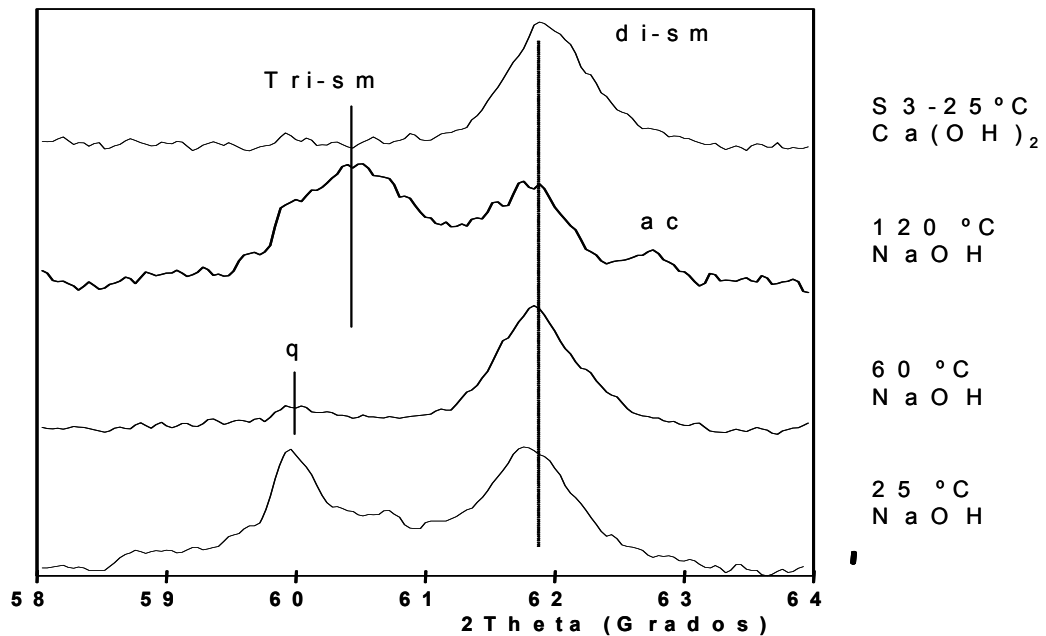


Figura 4.21: Difractogramas de polvo desorientado de interfase S1, para los ensayos NaOH 0.25 M (12 meses), región (060). q: cuarzo, ac: analcima, tri-sm: esmectita trioctaédrica, di-sm: esmectita dioctaédrica.

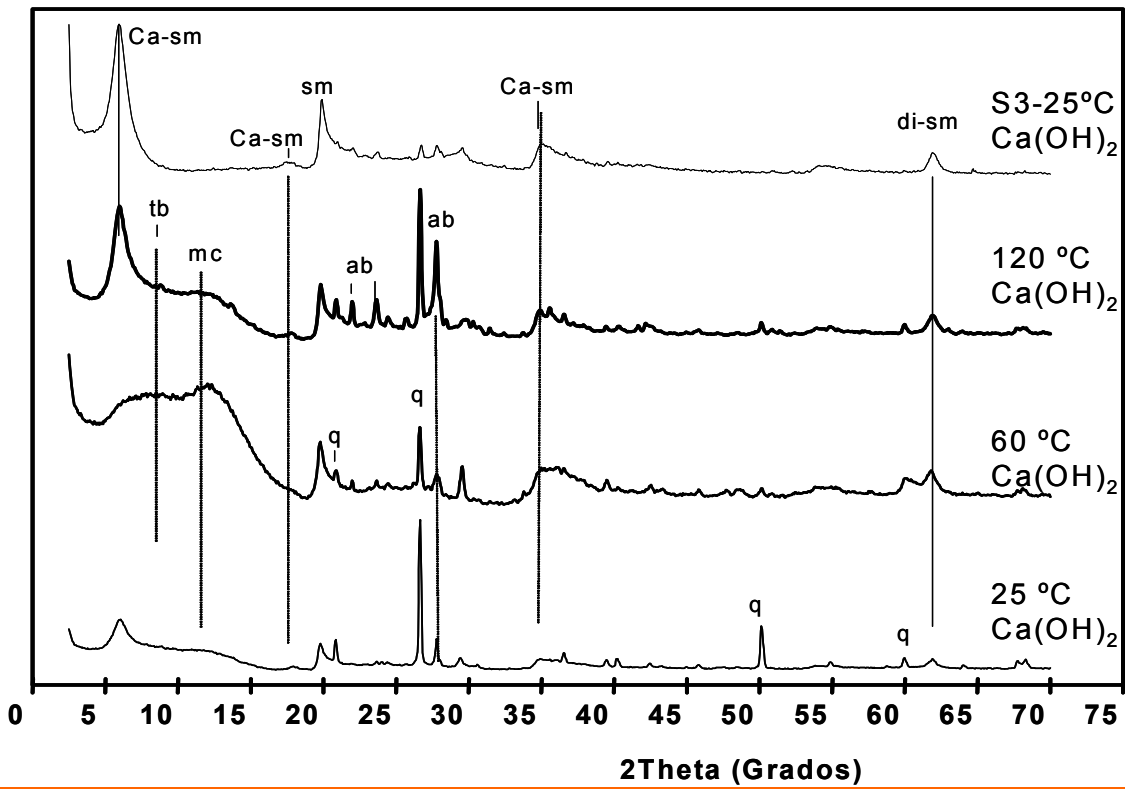


Figura 4.22: Difractogramas de polvo desorientado de interfase S1, para los ensayos Ca(OH)₂ (12 meses). mc: metacrilato, Ca-sm: Ca-esmectita, q: cuarzo, ab: albita, c: calcita, tb: tobermorita.

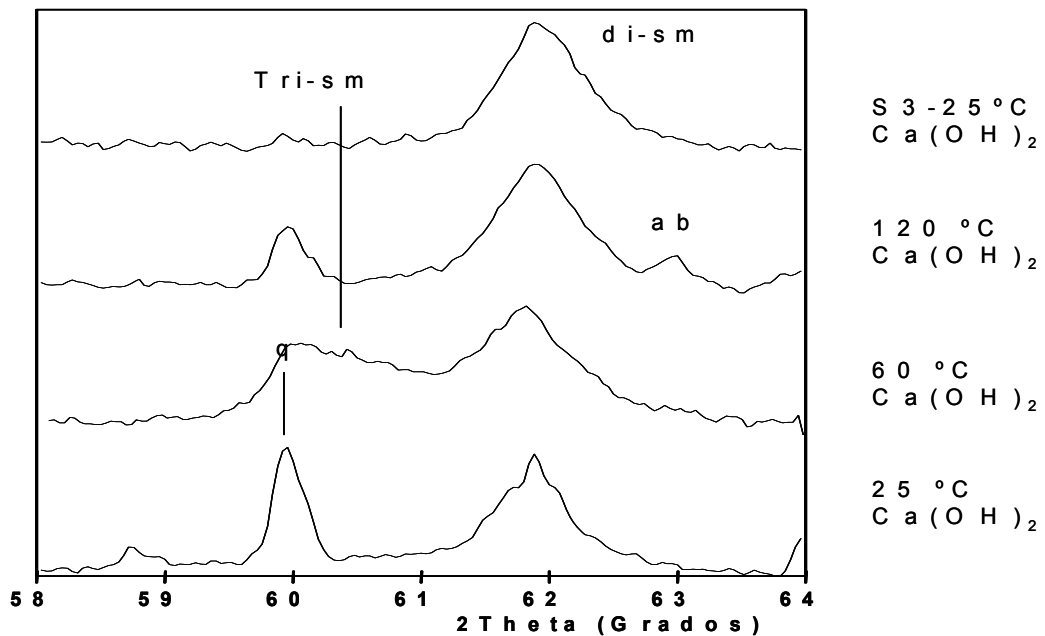


Figura 4.23: Difractogramas de polvo desorientado de interfase S1, para los ensayos Ca(OH)₂ (12 meses), región (060). q: cuarzo, ab: albita, tri-sm: esmectita trioctaédrica, di-sm: esmectita dioctaédrica.

Los perfiles de difracción de rayos-X en muestras de polvo desorientado correspondientes a todos los ensayos de permeabilidad se pueden consultar en el [Anexo IV-8](#).

IV.2.7. Modificaciones cristalquímicas en la esmectita.

La montmorillonita es la fase mineral más abundante en la bentonita. Por tanto, aún no habiéndose detectado importantes cambios mineralógicos a la escala global de los ensayos, se debe investigar si se han podido producir reajustes en la composición de esta esmectita que confirmen o rechacen la existencia de fenómenos reactivos en términos cristalquímicos. Esto es importante para ayudar a definir las fases minerales a tener en cuenta en la interpretación de los resultados a partir de modelos de transporte reactivo.

La composición química total de la bentonita tratada en los ensayos de percolación se detalla en el [Anexo IV-9](#).

IV.2.7.1. Fórmula estructural de la esmectita

El cálculo de la fórmula estructural de las esmectitas se realiza a partir del análisis químico de la fracción $< 0.5 \mu\text{m}$ homoionizada en calcio, de las bentonitas tratadas en los ensayos de percolación ([Anexos IV-10 y IV-11](#)). Se sabe que la composición de esta fracción concentra este mineral, y que en la reacción alcalina de la bentonita FEBEX, en condiciones incluso más agresivas a las empleadas en estos ensayos, el único componente de esta fracción es una esmectita ([Ramírez, 2000; Sánchez et al., 2006](#)). Las fórmulas estructurales se ajustan al término montmorillonita, lo que indica que, desde el punto de vista cristalquímico, la esmectita no sufre variaciones significativas importantes como consecuencia de los tratamientos.

La carga laminar se debe fundamentalmente a sustituciones en capa octaédrica, siendo el catión mayoritario de esta capa el Al^{3+} . En los ensayos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se observa un claro enriquecimiento de Mg^{2+} en la interfase a alta temperatura ($120 \text{ }^\circ\text{C}$). El contenido de Mg^{2+} en la esmectita aumenta desde 0.85 a 0.98 cationes de Mg^{2+} /fórmula en la sección 1 (interfase) y 0.86 cationes de Mg^{2+} /fórmula en la sección 3 (más alejada del mortero de cemento) tras 336 días. En el caso de los ensayos sometidos a la disolución de NaOH, el aumento de Mg^{2+} es más pronunciado con el tiempo y con la temperatura ([Figura 4.24](#)).

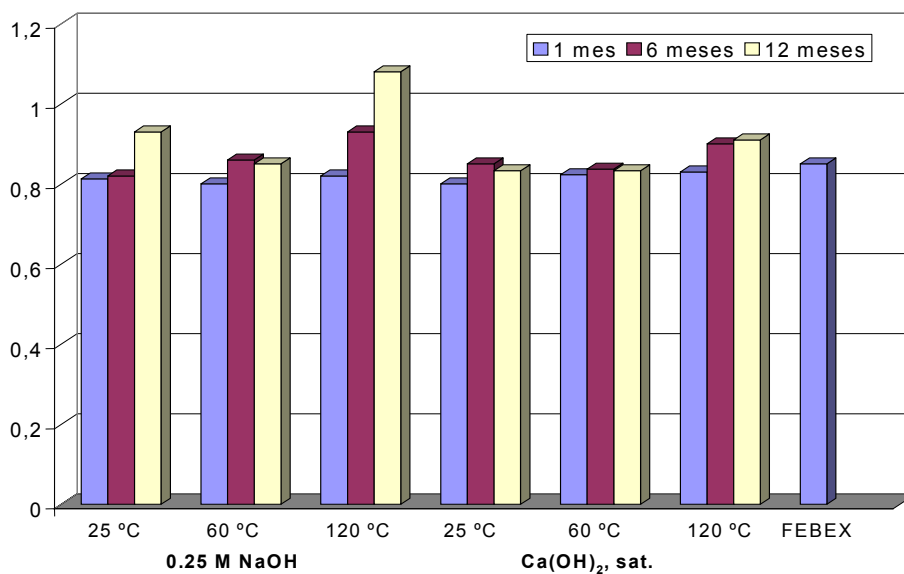


Figura 4.24: Contenido de Mg^{2+} (número de cationes por $-O_{20}(OH)_4$) en las muestras de bentonita sometidas a los ensayos de percolación (valores promedio de las secciones 1, 2 y 3).

Las Figuras 4.25a y 4.25b muestran la evolución del contenido en magnesio de la fórmula estructural en función del tiempo para los ensayos NaOH y $Ca(OH)_2$, respectivamente. La reacción se desarrolla desde 60 °C, no obstante, el incremento más apreciable se observa a la temperatura de 120 °C. Cuando se emplea una disolución saturada en $Ca(OH)_2$, no se aprecia un progreso tan evolucionado en el tiempo. Estos hechos confirman plenamente los cambios mineralógicos detectados por DRX, en cuanto a que el magnesio se incorpora preferentemente a la fracción arcilla (esmeclita) en los ensayos con NaOH a mayor temperatura.

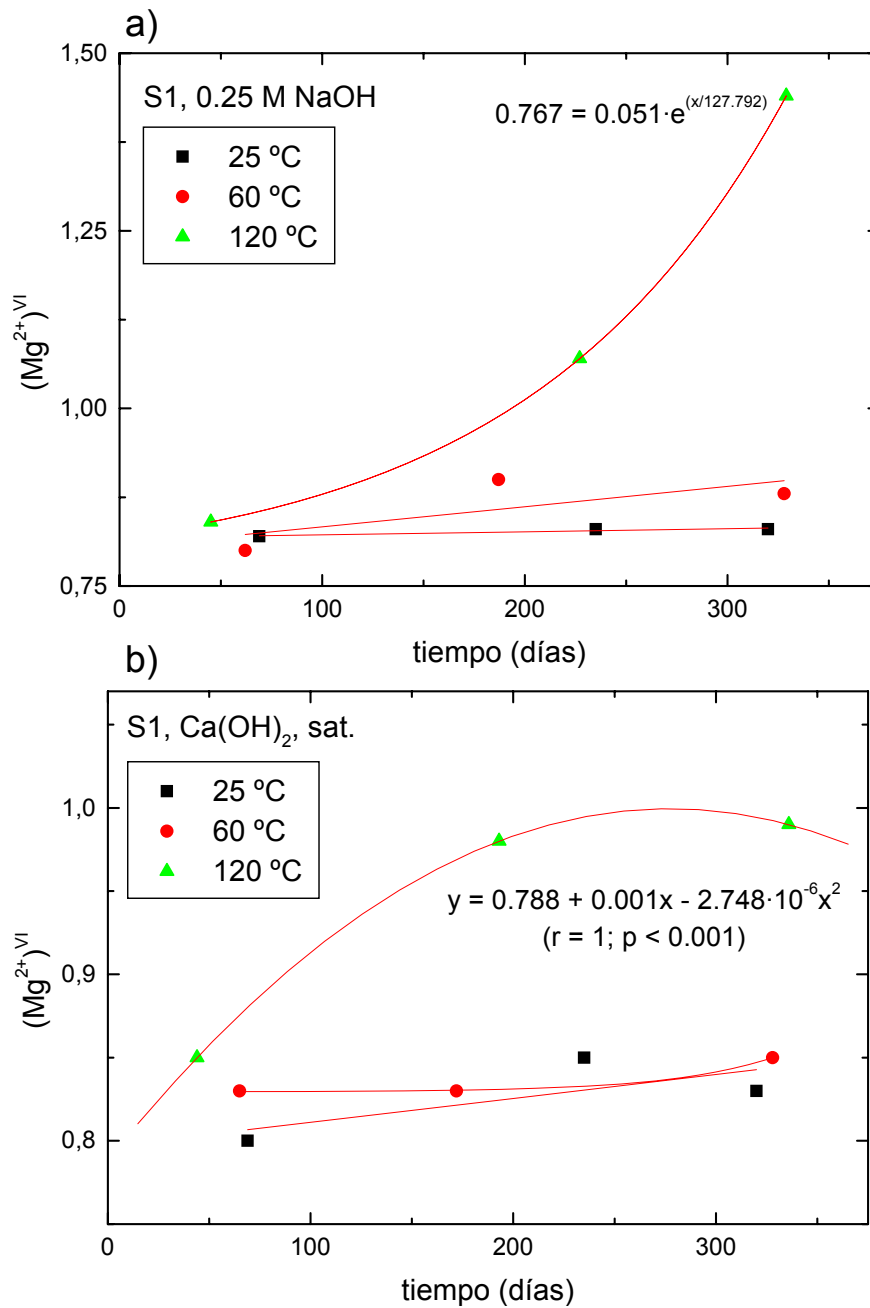


Figura 4.25: Evolución del contenido en Mg²⁺ de la fórmula estructural en la sección 1, en función del tiempo. a) Ensayos con disolución NaOH. b) Ensayos con disolución Ca(OH)₂ saturada.

La cantidad de K⁺ fijado irreversiblemente en la estructura es de 0.09 cationes/fórmula, manteniéndose prácticamente constante a lo largo de los ensayos, exceptuando un ligero aumento durante los tratamientos con la disolución sódica a alta temperatura (NaOH, 120 °C y 329 días) que alcanza 0.16 cationes de K⁺/fórmula en la S1 (interfase).

IV.2.8. Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

Para estudiar con detalle los cambios producidos en la mineralogía, se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) combinada con microanálisis (EDX).

En primer lugar se han estudiado las morfologías y composición de los productos de la alteración alcalina en las interfases. Como característica general, detectable en todo el rango de temperaturas, se aprecia un enriquecimiento de magnesio en la región de contacto arcilla-mortero de cemento. Esto está de acuerdo con el desplazamiento del magnesio procedente del espacio interlaminar de la esmectita hacia la interfase alcalina.

En segundo lugar, se han realizado perfiles analíticos de los óxidos mayoritarios con objeto de caracterizar el cambio químico global detectable a lo largo de toda la pastilla de bentonita. El espesor de bentonita afectado desde la interfase por el enriquecimiento en magnesio se ha medido mediante EDX en secciones pulidas de las probetas, una vez que se han endurecido con resina, según el procedimiento descrito por [Cobeña *et al.*, 1999](#). En algunas ocasiones, el despegue de las secciones de mortero y bentonita ha impedido tener un perfil continuo y, por tanto, se ha perdido precisión en esta determinación.

Las fotografías de microscopía electrónica se pueden ver en el [Anexo IV-12](#).

La descripción que se expone a continuación se basa principalmente en el estudio detallado de las muestras obtenidas en 12 meses.

IV.2.8.1. Mineralogía de la bentonita en ensayos con disolución NaOH 0.25 M

IV.2.8.1.1. Microestructura de la interfase

Como característica general, detectable en todo el rango de temperaturas, se aprecia un enriquecimiento de magnesio en la región de contacto arcilla-mortero de cemento. Los análisis de arcilla muestran un contenido elevado de magnesio observándose sobre su superficie depósitos de material sin formas cristalinas aparentes ([Fotografía 4.1](#)) o conformando una asociación de tipo “panal de abeja” en huecos de la zona del mortero de cemento ([Fotografía 4.2](#)). A 25 °C se da un mayor grado de diferenciación en la formación de estas fases, llegándose a observar prismas trigonales de tamaños variables (5 - 20 μm de longitud) con contenidos muy elevados en magnesio ([Fotografías 4.3 y 4.4](#)). Cuando se ha podido realizar la corrección del análisis del sustrato correspondiente a arcilla, se comprueba que la composición de las formas prismáticas se ajusta a la de la brucita (Mg(OH)₂), fase que se ha detectado por difracción de rayos-X en la interfase. Puntualmente, también se han observado morfologías tabulares y cúbicas de algunos geles CSH y analcimas, respectivamente ([Fotografía 4.5](#)). Sin embargo, no se ha podido determinar su composición de forma precisa.

El tamaño de la brucita, muy por encima de 0.5 μm, explica por qué la fracción arcilla a bajas temperaturas y en estos ensayos, no concentra el magnesio, a diferencia de lo que ocurre a 120 °C.

En la [Tabla 4.3](#) se muestra el análisis medio de la brucita corregido y algunos análisis de arcilla muy rica en magnesio y brucita sin corregir el fondo. En la misma tabla se muestra el análisis medio de agregados indiferenciados sobre la superficie de contacto arcilla - mortero de cemento. Estos agregados están enriquecidos en magnesio y calcio principalmente, aunque en algunos destaca una concentración apreciable de hierro.

Tabla 4.3: Composición química de depósitos magnésicos y cálcicos sobre arcilla magnésica. Disolución NaOH, 25 °C y 12 meses. Referencia: N: ensayo NaOH; (x): número de análisis promediados; 25, 60, 12: 25 °C, 60 °C, 120 °C; 12: 12 meses. C: zona de cemento; A: zona de arcilla.

Muestra	N2512AI	N2512AI (8)	Diferencia	N2512A6	N2512C1	N2512C2	N2512C4 (5)
Óxidos (%)	Sustrato	Depósito	Brucita	Brucita	Brucita	Brucita	Depósito Ca-Mg
Na ₂ O	1.56	1.09		0.71	0.86	1.28	0.80
MgO	33.32	38.56	91.46	66.24	81.88	77.09	17.61
Al ₂ O ₃	11.51	11.54		1.08	1.31	1.61	1.44
SiO ₂	50.34	45.33		7.1	11.6	12.31	11.23
K ₂ O	0.1	0.22	2.09	0.26	0.17	0.12	0.36
CaO	0.96	1.32	6.45	23.07	2.71	6.38	65.52
TiO ₂	0.18	0.27		0.28	0.56	0.39	0.64
MnO	0.07	0.11		0.09	0.14	0.14	0.28
Fe ₂ O ₃	1.96	1.58		1.17	0.77	0.69	2.13

Los resultados observados cuando la temperatura de tratamiento es de 60 °C reflejan claramente la formación de gel-CSH laminar tipo tobermorita (relación M(+)/(Si + Al) = 0.8; [Fotografías 4.6](#) y [4.7](#)). Si esta relación toma valores ligeramente inferiores, la tobermorita muestra formas de cristalización intermedias entre fibras y láminas. En la [Tabla 4.4](#) se muestran los análisis correspondientes a estas fases.

Tabla 4.4: Composición de geles C-S-H (% en óxidos) para muestras tratadas con disolución NaOH, 60 °C y 12 meses. Referencia: N: ensayo NaOH; (x): número de análisis promediados; 25, 60, 12: 25 °C, 60 °C, 120 °C; 12: 12 meses. C: zona de cemento; A: zona de arcilla.

Muestra	N6012A1 - 1	N6012A4 - 2	N6012C1 - 3	N6012C2 - 4
Tipo de Gel	Tobermorita	Tobermorita	Tobermorita	Tobermorita
Na ₂ O	1.57	1.49	1.69	1.13
MgO	0.95	2.43	0.82	1.75
Al ₂ O ₃	6.74	7.42	6.97	4.82
SiO ₂	50.45	48.02	54.03	56.23
K ₂ O	0.19	0.37	0.19	0.17
CaO	40.1	40.27	36.3	35.90
M(+)/ Si+Al	0.81	0.88	0.70	0.70

En el ensayo a 120 °C de larga duración, destaca la formación de analcima en la zona de contacto del mortero de cemento con la arcilla. Estas zeolitas se presentan con frecuencia sobre la superficie de la arcilla ([Fotografías 4.8](#) y [4.9](#)) o acompañando a las distintas formas de

cristalizaciones de gel-CSH (Fotografía 4.10).

La composición de las analcimas es uniforme respecto a la relación $Si^{4+}/(Si^{4+} + Al^{3+}) = 0.77$, y su relación catiónica ($Na/\Sigma (Na, K, Mg, Ca)$) tiende hacia el valor 1, correspondiente al extremo analcima de la serie Analcima - Wairakita. Se ha observado que los términos sódicos puros son habituales cuando el tamaño de los cristales aumenta y las morfologías cúbicas se corresponden con la holoedría (máxima simetría correspondiente al sistema cúbico). Las analcimas formadas en estos ensayos son muy ricas en sílice con respecto a analcimas formadas en condiciones magmáticas o de alteración hidrotermal en la naturaleza. (Tablas 4.5 y 4.6).

Tabla 4.5: Composición química de Analcima. Disolución NaOH, 120 °C y 12 meses. Referencia: N: ensayo NaOH; (x): número de análisis promediados; 25, 60, 12: 25 °C, 60 °C, 120 °C; 12: 12 meses. C: zona de cemento; A: zona de arcilla.

Muestra	N1212A1 - 1	N1212A4 (5)	N1212A5 (5)
Na ₂ O	8.34	6.52 (± 0.80)	8.59 (± 0.80)
Al ₂ O ₃	18.60	16.53 (± 1.46)	17.63 (± 0.33)
SiO ₂	68.41	65.60 (± 1.64)	72.40 (± 1.25)
CaO	0.74	3.06 (± 0.79)	0.37 (± 0.11)
MgO	3.84	8.06 (± 2.30)	0.95 (± 0.31)
K ₂ O	0.06	0.20 (± 0.05)	0.03 (± 0.03)

Tabla 4.6: Formula estructural de Analcima – Wairakita sobre la base aniónica O₁₂. Analcima: Na₂Al₂Si₄O₁₂ · 2H₂O - Wairakita: CaAl₂Si₄O₁₂ · 2H₂O. Referencia: N: ensayo NaOH; (x): número de análisis promediados; 25, 60, 12: 25 °C, 60 °C, 120 °C; 12: 12 meses. C: zona de cemento; A: zona de arcilla.

Muestra	N1212A1 - 1	N1212A4 (5)	N1212A5 (5)
Na ⁺	1.05	0.83 (±0.10)	1.07 (±0.10)
K ⁺	0.01	0.01 (±0.007)	0
Al ³⁺	1.43	1.28 (±0.10)	1.34 (±0.02)
Si ⁴⁺	4.45	4.32 (±0.07)	4.66 (±0.05)
Ca ²⁺	0.05	0.21 (±0.05)	0.02 (±0.001)
Mg ²⁺	0.37	0.79 (±0.23)	0.09 (±0.02)
Si/Al	3.11	3.38	3.48
Si/(Si + Al)	0.76	0.77	0.78
M(+)/Mto	0.72	0.46	0.91

En el contacto arcilla - mortero de cemento, zeolitas y geles-CSH están bien cristalizados, distribuyéndose los geles preferentemente en la zona del mortero de cemento. La cristalización de los geles va disminuyendo al alejarse de la zona de contacto. En la Tabla 4.7 se muestra la composición de las formas de geles-CSH observados por MEB.

Tabla 4.7: Composición de geles CSH (% en óxidos) para muestras tratadas con disolución NaOH, 120 °C y 12 meses. Referencia: N: ensayo NaOH; (x): número de análisis promediados; 25, 60, 12: 25 °C, 60 °C, 120 °C; 12: 12 meses. C: zona de cemento; A: zona de arcilla. Toberm.: Tobermorita.

Muestra	N1212B1 1	N1212B3 3	N1212B4 4	N1212A1 5	N1212A2 6	N1212A3 7	N1212A4 8	N1212A6 9
Tipo de Gel	CSH-I (2)	CSH-I (2)	Toberm. (3)	Toberm.	CSH-II	Toberm. (5)	Toberm. (2)	CSH-I (3)
Na ₂ O	2.77 (± 0.70)	3.28 (± 0.24)	4.21 (± 1.00)	3.69	0.24	4.39 (± 0.51)	5.25 (± 0.38)	5.28 (± 0.66)
MgO	0.59 (± 0.12)	0.00	0.58 (± 0.52)	1.81	1.90	0.73 (± 0.42)	2.55 (± 0.36)	0.79 (± 0.23)
Al ₂ O ₃	8.91 (± 1.23)	0.00	3.14 (± 2.13)	3.11	0.79	1.52 (± 0.29)	1.46 (± 0.20)	2.29 (± 1.01)
SiO ₂	66.92 (± 1.10)	78.77 (± 2.80)	64.73 (± 3.21)	61.92	26.94	64.64 (± 0.99)	69.52 (± 0.08)	76.17 (± 0.46)
K ₂ O	0.24 (± 0.12)	3.25 (± 0.10)	0.55 (± 0.48)	0.31	0.58	0.18 (± 0.05)	0.19 (± 0.02)	1.71 (± 0.20)
CaO	20.56 (± 1.87)	14.70 (± 1.10)	26.77 (± 4.02)	29.16	69.55	28.31 (± 1.12)	21.02 (± 0.62)	13.74 (± 1.05)
M(+) (Si+Al)	0.36	0.33	0.56	0.63	2.81	0.60	0.51	0.35

El aspecto observado en los geles-CSH con relación $M(+)/(Si + Al) < 0.5$ (CSH-I desordenado) muestra una degeneración de las formas hojosas que presenta el gel-CSH de tipo tobermorita (Fotografía 4.11). Los geles con relación $M(+)/(Si + Al) > 1.5$ (CSH-II) se observan en mucha menos proporción, siempre en la zona del mortero de cemento, y su aspecto es de fibras muy alargadas (Fotografía 4.12). Sin embargo, cuando la relación $M(+)/(Si + Al)$ oscila entre 0.5 y 0.7 se observan formas fibrosas y laminares características de la tobermorita (Fotografía 4.13).

IV.2.8.1.2. Perfiles de composición

Los perfiles de composición química tomados a lo largo de la columna mortero-bentonita confirman el enriquecimiento característico en magnesio en la zona próxima a la interfase. Hay que tener en cuenta que durante el desmontaje de las celdas, en muchos casos, fue inevitable la separación del disco de bentonita y el disco de mortero. Por ello, en algunos de los perfiles mostrados a continuación no hay datos correspondientes a la región del mortero.

Las Figuras 4.26a y 4.26b comparan los perfiles a 25 °C obtenidos a 6 y 12 meses. Se ha trazado el perfil medio de MgO con una línea recta (en torno a un 6 % en MgO) con objeto de identificar el alcance de la anomalía en la zona de interfase. La anomalía se puede identificar hasta 1.8 mm en 6 meses y 2.5 mm en 12 meses. El contenido en MgO se sitúa en valores próximos al 10 % en la región de interfase. Para el resto de los óxidos se aprecian oscilaciones en torno a los valores medios en toda la pastilla de bentonita, o bien, la alternancia de anomalías de CaO o SiO₂ en la zona del mortero debido a la presencia de pasta de cemento o partículas de arena de cuarzo, respectivamente.

A 60 °C (Figuras 4.27a y 4.27b) la anomalía de MgO alcanza 1.2 y 3.1 mm tras 6 y 12 meses, respectivamente. El contenido en MgO alcanza valores puntuales próximos al 20 % en el primer milímetro de interfase en 12 meses. Por otro lado, en el ensayo de 12 meses se aprecia con claridad la disminución neta de los contenidos en silicio y aluminio en conexión con la zona afectada por la precipitación de fases ricas en magnesio. El caso de 120 °C se presenta muy similar al anterior (Figuras 4.28a y 4.28b), si bien, la disminución de sílice y alúmina es de mayor magnitud comparando los ensayos a 12 meses y afecta a una región próxima a los 5 mm de espesor. También es significativo, en este caso, el incremento en el contenido en Na₂O desde 1 a 4 mm. Esto coincide con una mayor presencia de analcima detectada en la primera sección situada en la interfase (S1, 7mm de espesor).

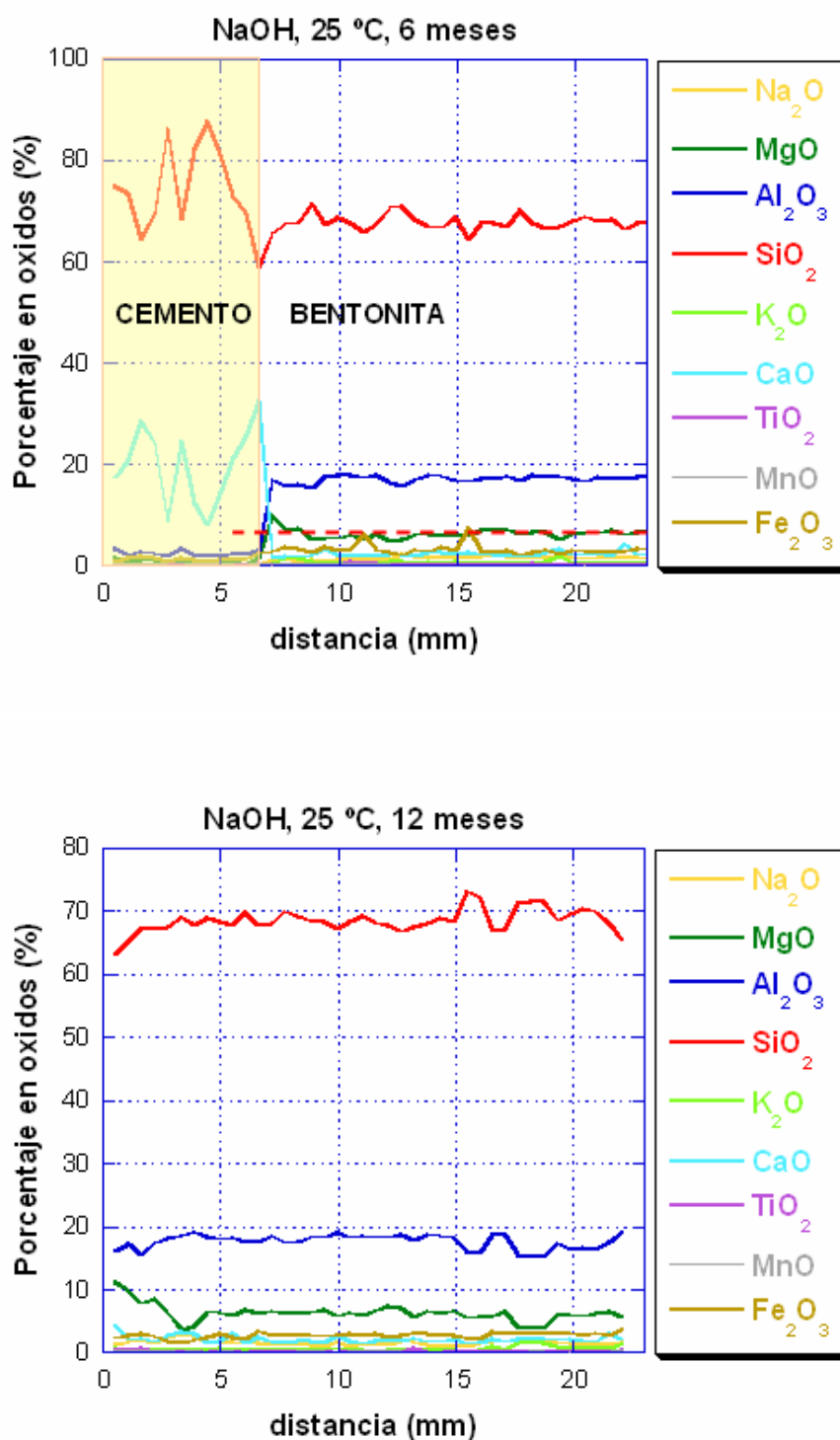


Figura 4.26: Perfiles de composición en óxidos mayoritarios tomados mediante análisis EDX de las secciones longitudinales (L) de la columna mortero de cemento-bentonita. **a)** Ensayo NaOH, 25 °C y 6 meses (el espacio marcado en color identifica al mortero de cemento y la línea roja discontinua, el perfil medio en MgO). **b)** Ensayo NaOH, 25 °C y 12 meses (perfil en bentonita).

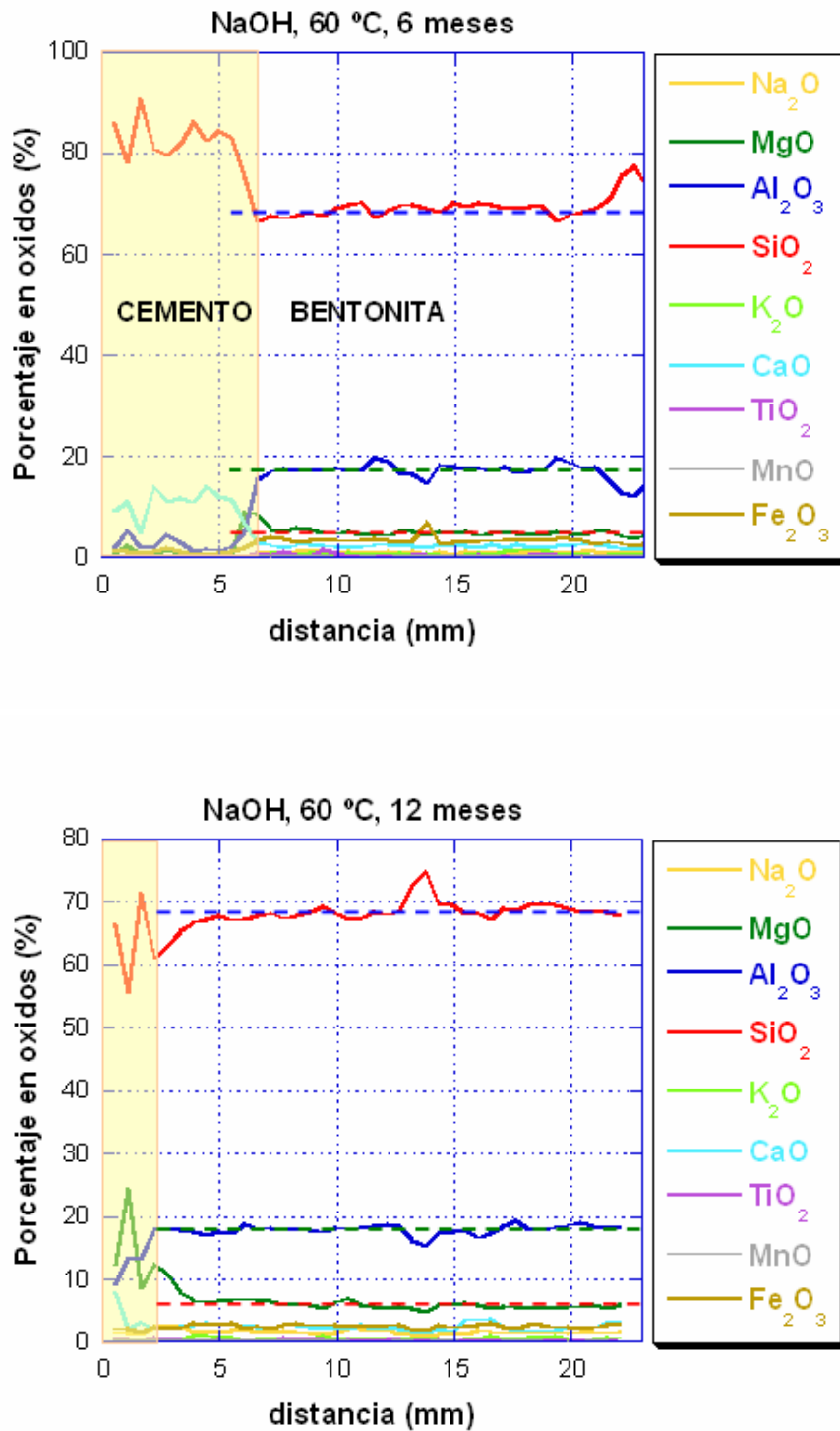


Figura 4.27: Perfiles de composición en óxidos mayoritarios tomados mediante análisis EDX de las secciones longitudinales (L) de la columna mortero de cemento-bentonita. a) Ensayo NaOH, 60 °C y 6 meses. b) Ensayo NaOH, 60 °C y 12 meses. El espacio marcado en color identifica al mortero de cemento y las líneas discontinuas horizontales, los perfiles medios de MgO, SiO₂ y Al₂O₃.

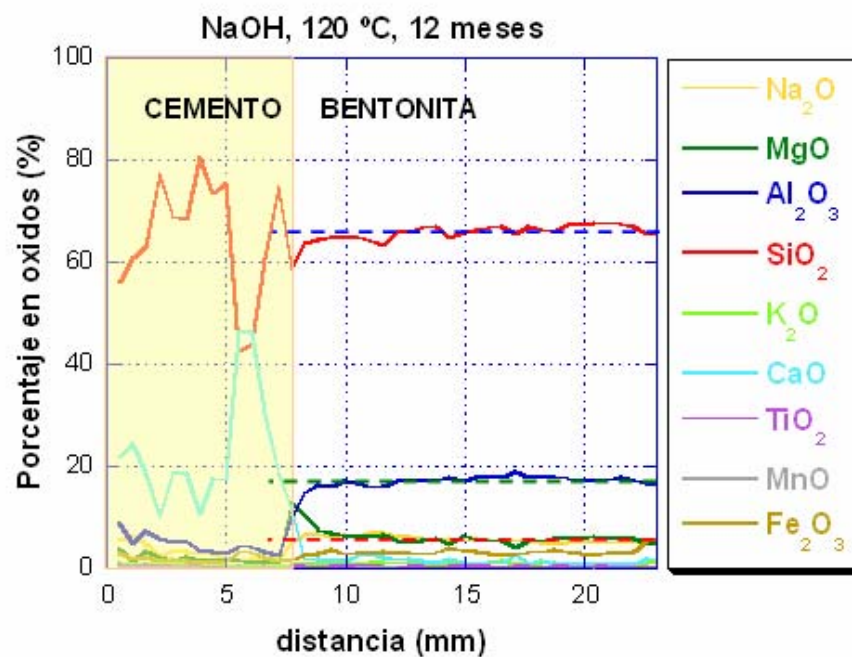
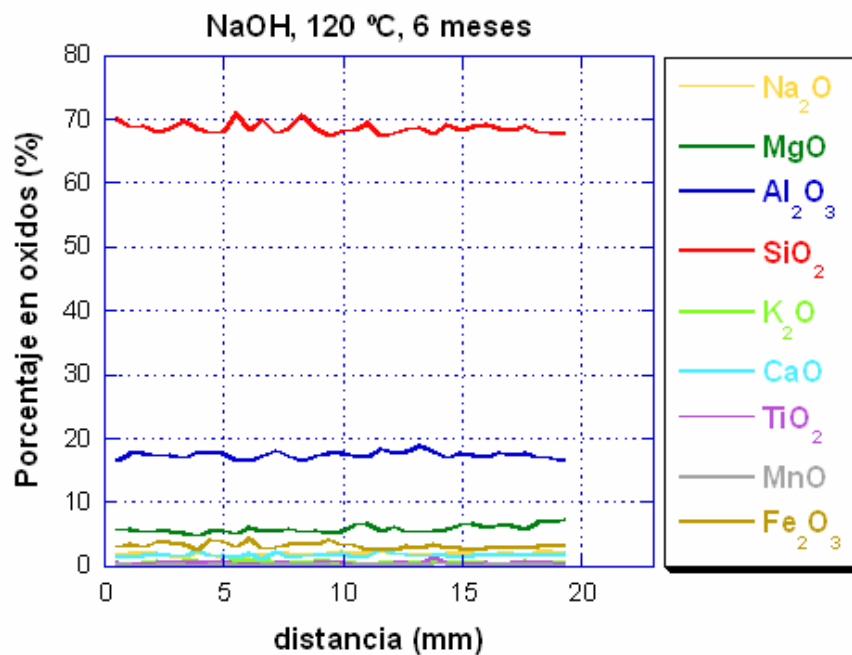


Figura 4.28: Perfiles de composición en óxidos mayoritarios tomados mediante análisis EDX de las secciones longitudinales (L) de la columna mortero de cemento-bentonita. **a)** Ensayo NaOH, 120 °C y 6 meses (perfil en bentonita). **b)** Ensayo NaOH, 120 °C y 12 meses. El espacio marcado en color identifica al mortero de cemento y las líneas horizontales, los perfiles medios de MgO, SiO₂ y Al₂O₃.

IV.2.8.2. Mineralogía de la bentonita en ensayos con disolución saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$

IV.2.8.2.1. Microestructura de la interfase

En general, la percolación del fluido saturado en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, provoca cambios de mucha menor entidad que los observados con NaOH 0.25 M. Cuando la temperatura de tratamiento es de 25 °C, sobre las dos superficies de contacto del mortero de cemento y de la arcilla se observan depósitos indiferenciados ricos en magnesio y calcio. No obstante, la mayor parte de la microestructura es la de un material bentonítico sin indicios de alteración (Fotografía 4.14). No se observan, por otra parte, cristalizaciones de gel-CSH, ni de brucita.

A 60 °C se observa en la arcilla un enriquecimiento en magnesio. No se detectan nuevas formas de cristalización en la zona de la arcillosa de la interfase, pero sobre la superficie del mortero de cemento sí se observan algunas cristalizaciones de geles CSH, cuyos análisis se indican en la Tabla 4.8. La morfología de estos geles es entre fibrosa y laminar con una composición característica de tobermorita (Fotografías 4.15 y 4.16).

Tabla 4.8: Composición de geles CSH (% en óxidos) para muestras tratadas con disolución $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 60 °C y 12 meses. Referencia: C: ensayo $\text{Ca}(\text{OH})_2$; B: zona de cemento.

Muestra	C6012B4 - 1	C6012B3 - 2	C6012B2 - 3	C6012B1 - 4
Tipo de Gel	Tobermorita	CSH-II	Tobermorita	Tobermorita
Na_2O	0.56	0.49	1.19	0.4
MgO	2.58	3.1	13.91	1.9
Al_2O_3	8.84	8.17	9.57	8.76
SiO_2	51.42	42.53	49.44	52.53
K_2O	0.11	0.27	0.24	0.21
CaO	36.49	45.44	25.65	36.2
$\text{M}(+) / (\text{Si}+\text{Al})$	0.71	1.04	0.83	0.67

Los experimentos realizados a 120 °C destacan por la frecuente cristalización de geles-CSH en los dos lados de la interfase. Se observa tobermorita en la zona arcillosa, en forma de fibras largas con una relación $\text{M}(+)/(\text{Si} + \text{Al})$ de 0.94 (Fotografías 4.17 y 4.18). Cuando la relación es de 0.56, la tobermorita se encuentra formando un enrejado de fibras cortas. Sin embargo, en la cara del mortero de cemento, se observan láminas de gel CSH-I (Ca/Si : 2/1) con una relación $\text{M}(+)/(\text{Si} + \text{Al})$ mas alta; entre 1.10 y 1.30 (Fotografía 4.19).

En la Tabla 4.9 se muestra la composición de estos geles.

Tabla 4.9: Composición de geles CSH (% en óxidos) para muestras tratadas con disolución $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 120 °C y 12 meses. Todas las muestras recogidas en la cara del mortero de cemento.

Muestra	C1212BA1 - 1	C1212BA1- 2	C1212BE2 - 3	C1212BF1 - 4	C1212BG1- 5
Tipo de Gel	Tobermorita	Tobermorita	CSH-I	CSH-I	Tobermorita
Na₂O	0.55	0.66	0.43	0.61	0.69
MgO	0.99	1.72	1.96	2.3	1.11
Al₂O₃	3.88	4.37	4.66	5.53	4.73
SiO₂	49.40	61.59	40.52	43.97	48.66
K₂O	0.19	0.2	0.15	0.32	0.26
CaO	44.99	31.46	52.28	47.27	44.55
M(+)/(Si+Al)	0.94	0.56	1.30	1.10	0.94

IV.2.8.2.2. Perfiles de composición

Al igual que se indicó en el caso de la disolución NaOH 0.25 M, el único efecto visible a 25 °C es el máximo de concentración de MgO, que tras 6 y 12 meses afecta a una región < 1.5 mm. Esta observación se puede generalizar para 60 °C y los primeros 6 meses a 120 °C. Desafortunadamente, la probeta de 12 meses se fracturó en la sección 3, esto es, los últimos milímetros más alejados de la interfase, sin que pudiéramos preparar la sección pulida longitudinal correspondiente. No obstante, en el caso de los ensayos con la disolución saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la región afectada en términos de enriquecimiento en MgO, no supera los primeros 2 mm. Esto marca una diferencia significativa con lo observado en los ensayos NaOH, en los que, a 120 °C, se produce una región afectada de 5 mm.

En las Figuras 4.29a, 4.29b, 4.30a, 4.30b, 4.31a y 4.31b, se muestran los perfiles EDX a 6 y 12 meses para las columnas percoladas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

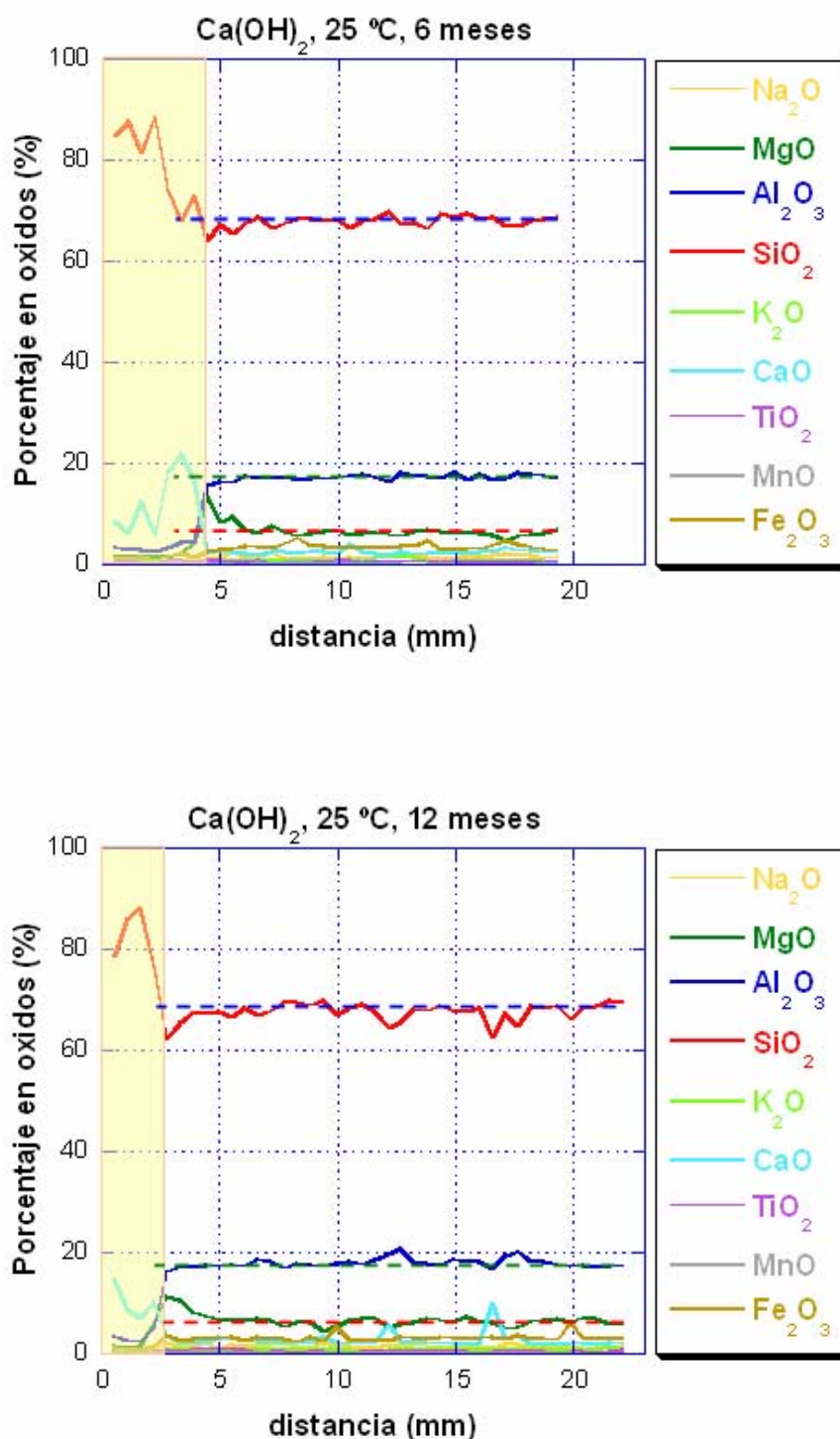


Figura 4.29: Perfiles de composición en óxidos mayoritarios tomados mediante análisis EDX de las secciones longitudinales (L) de la columna mortero de cemento-bentonita. a) Ensayo Ca(OH)₂, 25 °C y 6 meses. b) Ensayo Ca(OH)₂, 25 °C y 12 meses. El espacio marcado en color identifica al mortero de cemento y las líneas discontinuas, los perfiles medios de MgO, SiO₂ y Al₂O₃.

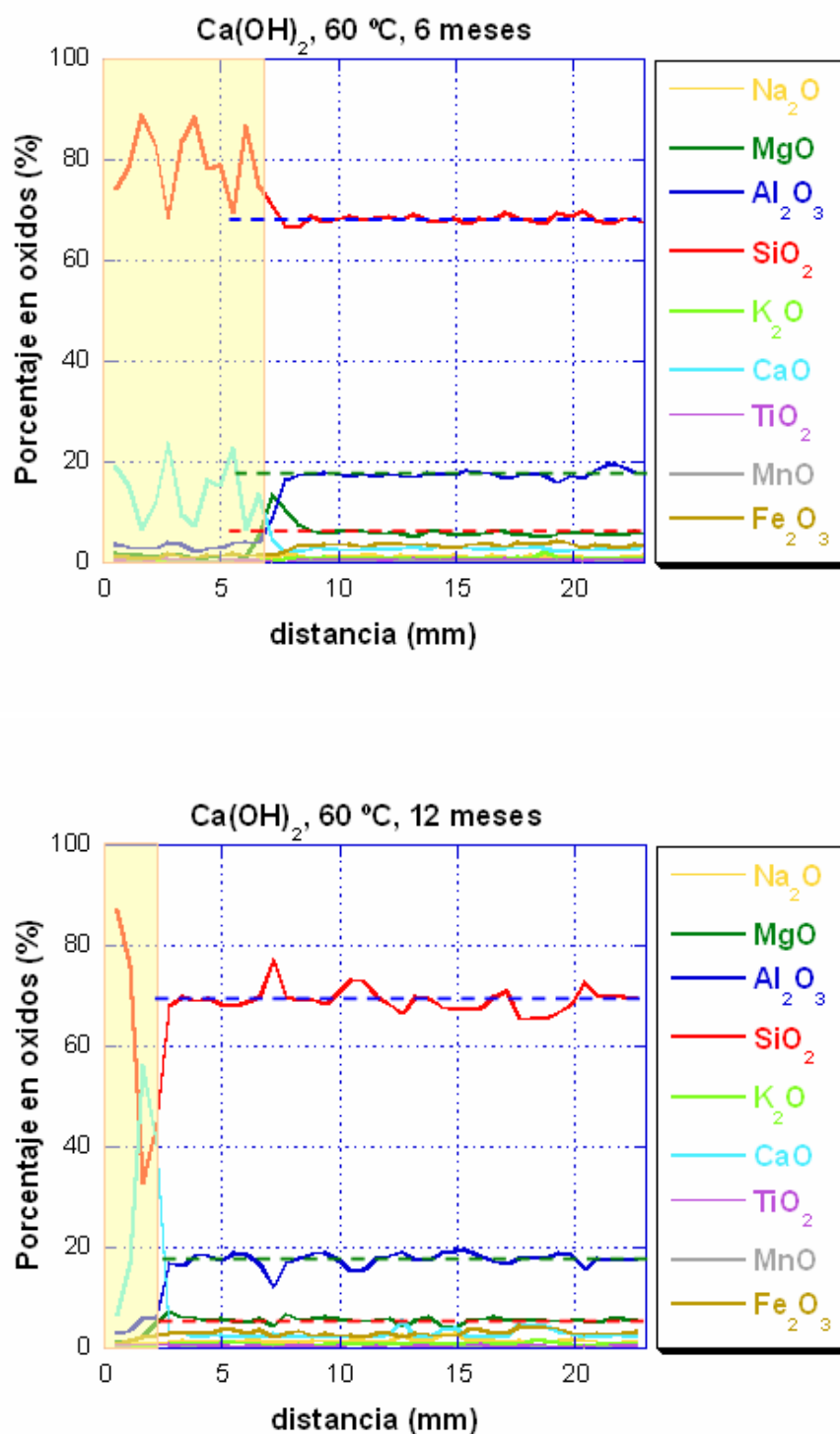


Figura 4.30: Perfiles de composición en óxidos mayoritarios tomados mediante análisis EDX de las secciones longitudinales (L) de la columna mortero de cemento-bentonita. **a)** Ensayo Ca(OH)₂, 60 °C y 6 meses. **b)** Ensayo Ca(OH)₂, 60 °C y 12 meses. El espacio marcado en color identifica al mortero de cemento y las líneas discontinuas, los perfiles medios de MgO, SiO₂ y Al₂O₃.

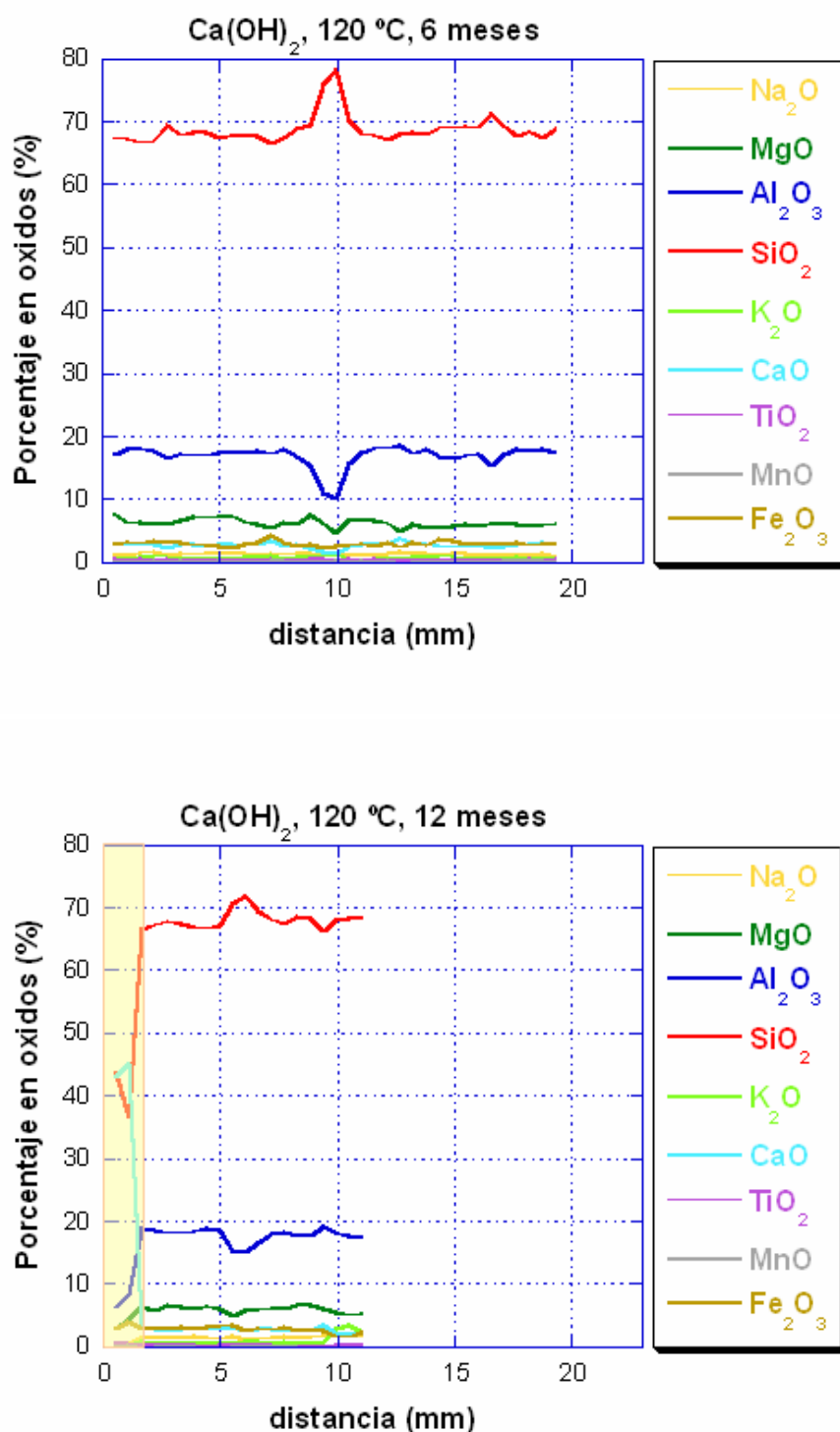


Figura 4.31: Perfiles de composición en óxidos mayoritarios tomados mediante análisis EDX de las secciones longitudinales (L) de la columna mortero de cemento-bentonita. **a)** Ensayo Ca(OH)₂, 120 °C y 6 meses. **b)** Ensayo Ca(OH)₂, 120 °C y 12 meses. El espacio marcado en color identifica al mortero de cemento.

IV.2.9. Microscopía Óptica

El aspecto típico de todas las láminas delgadas analizadas es el de la bentonita inalterada (conglomerado de agregados arcillosos soldados y diversos minerales accesorios: plagioclasa y cuarzo, principalmente), salvo en el experimento NaOH a 120 °C, donde la interacción del fluido hiperalcalino con los minerales de la bentonita es alta, por lo que la arcilla se altera de una u otra forma, en todo su espesor. La observación mediante microscopía óptica revela una capa de gel-CSH (materiales de alta birrefringencia) de 0.5 - 1.5 mm en contacto con el mortero de cemento. Los geles-CSH aparecen como cinturones birrefringentes que rodean paquetes laminares arcillosos inalterados. Esto es un hecho muy importante ya que la alteración no se produce como un frente neto, sino que disuelve y cementa la matriz arcillosa, dejando parte del material original sin alterar (Figura 4.32a). Se aprecia una discontinuidad entre el mortero y la bentonita, debido a la dificultad de mantener los dos materiales unidos durante el desmontaje. La diferencia de dureza y plasticidad es el motivo principal de este hecho. La formación de analcima se produce después de esta capa y su localización es muy heterogénea. Su cristalización se distribuye en zonas discretas y se caracteriza por la presencia de secciones cúbicas isótropas (negras en observación con luz polarizada y nicoles cruzados). La presencia de arcillas orientadas (birrefringentes), rodeando estos parches, evidencia el papel de los caminos preferentes en la alteración de la arcilla (Figura 4.32b).

El *Anexo IV-13* recopila las fotografías relevantes sobre las secciones pulidas e imágenes con microscopio óptico. Las *Fotografías 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 y 4.25* muestran en detalle la alteración mineralógica observada en el ensayo NaOH, 120 °C y 12 meses, descrito anteriormente.

La distribución zonal de los geles CSH, asociados a la interfase con hormigón, precediendo a la zona de formación de zeolitas, ha sido descrita en algunos modelos de transporte reactivo de fluidos alcalinos en bentonita y argilita. *Savage et al., 2002 (1)* y *De Windt et al., 2001 (2)*, predicen la formación de una capa de tobermorita que induce un colapso de la porosidad inmediatamente después de la interfase con hormigón. También se formarían fases de silicato de magnesio: Celadonita según *(1)* y Brucita según *(2)*. Otras similitudes validadas en estos experimentos son la existencia de un frente de disolución de sílice, lo cual está soportado en el modelo *(1)* y la formación de una zeolita después de la zona CSH, hecho que soportan los modelos *(1)* y *(2)*, si bien, la zeolita formada en el caso de la argilita es cálcica.

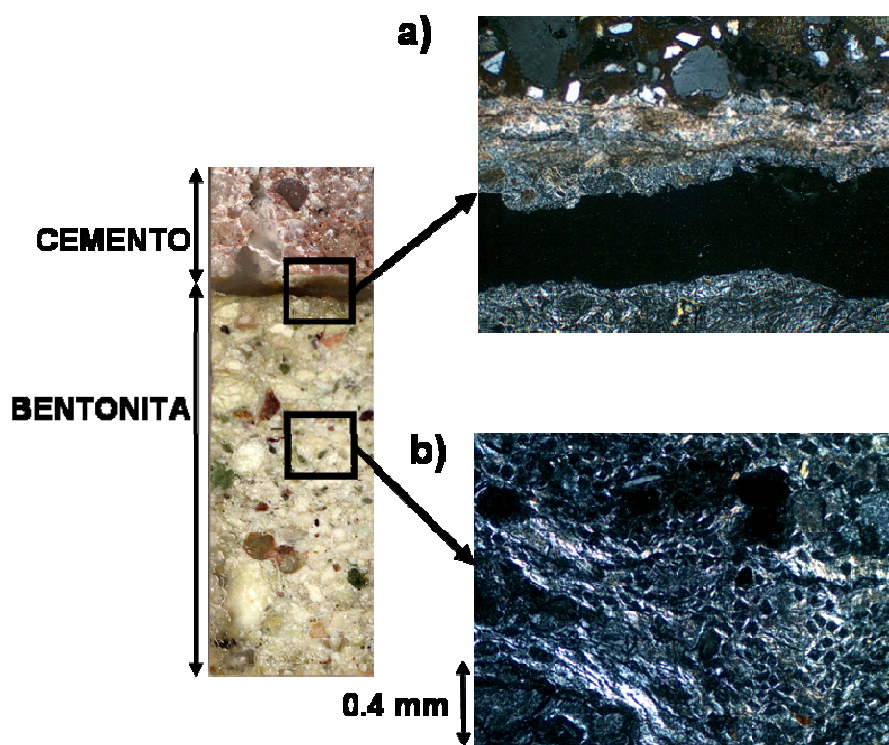


Figura 4.32: a) Cinturones birrefringentes (fases de calcio) en la interfase hormigón-bentonita. El hueco negro horizontal se ha producido durante la preparación de la muestra. b) Secciones cúbicas isotrópicas (analcima) rodeadas por finas capas de arcilla orientada vistas mediante microscopio óptico sobre lámina delgada. Ensayo NaOH, 120 °C y 12 meses.

En el caso de los ensayos realizados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, no se ha apreciado de forma definida la alteración en lámina delgada. Las [Fotografías 4.20](#) y [4.26](#) comparan el aspecto de las secciones pulidas L, tras 12 meses, para ensayos realizados con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectivamente. La [Fotografía 4.27](#) compara dos secciones sin signos de alteración (60 °C) correspondientes con los dos tipos de ensayo. La diferencia más notable es la estructura compacta de la muestra $\text{Ca}(\text{OH})_2$, frente a la estructura agrietada de la sección donde ha percolado NaOH. Esto es debido, sin duda, a fenómenos de retracción en la muestra sódica, más expandida, durante la preparación de la lámina. La estabilidad estructural (mecánica) de la bentonita cuando incorpora calcio es un fenómeno bien conocido, si bien, tal y como describen los resultados obtenidos en la medida de la mesoporosidad, la existencia de procesos de cementación en las muestras tratadas con la disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pueden tener un papel relevante en la estabilidad estructural. Sin embargo, las fases cementantes no se han podido observar mediante las técnicas empleadas. Esto indicaría su carácter amorfo e indiferenciado. No obstante, es un aspecto que será necesario estudiar en el futuro.

IV.2.10. Consideraciones finales

IV.2.10.1. Balances de masa

Debido a las altas concentraciones de Na^+ determinadas en la disolución efluente de los ensayos a 120 °C con NaOH, se ha realizado un balance másico de sodio a la entrada y salida de la columna que justifique si dichas concentraciones son razonables o no.

Se considera Na^+ a la entrada del sistema, el proveniente de la disolución de NaOH sumado al contenido inicial en el complejo de cambio y al que posee la disolución intersticial; y a la salida, el determinado en la disolución efluente más el alojado en el complejo de cambio al finalizar los ensayos. La [Tabla 4.10](#) muestra el balance de masa realizado en los ensayos de 1, 6 y 12 meses.

Tabla 4.10: Balance de másico de sodio a la entrada y salida del sistema en experimentos NaOH - 120 °C - 1, 6 y 12 meses.

Duración del ensayo (meses)	Na^+ a la entrada (g)	Na^+ a la salida (g)
1	0.88	0.81
6	1.85	1.88
12	2.86	5.38

Se comprueba que la cantidad total de sodio acumulada en los ensayos de 12 meses en el depósito de recogida de efluentes, no es capaz de justificar la cantidad que se introduce en el sistema. Pueden apuntarse como posibles causas de esta imprecisión en el balance, la pérdida puntual de disolución en los procesos mensuales de retirada de efluentes y fugas en algunas juntas del sistema, que hacen que se evapore el agua de la disolución, elevando las concentraciones de todas las especies acuosas. No obstante, el incremento del caudal impidió la recolección completa y la medida de los efluentes en las etapas finales del experimento, y por esto, el error debido al aumento en el sodio intercambiable es muy evidente. Es necesario por tanto, evaluar cualitativamente los datos obtenidos de este ensayo particular, valorando la calidad de las transformaciones ocasionadas en el sistema.

Realizando, de igual manera, un balance de calcio en los ensayos en los que se ha introducido $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 120 °C, se obtiene el balance mostrado en la [Tabla 4.11](#). Se debe tener en cuenta, en primer lugar, la disminución de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con el aumento de la temperatura (a 120 °C, una disolución saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ posee una concentración de 7.0×10^{-3} M). En segundo lugar, se debe señalar que no resulta posible conocer la cantidad exacta de calcio, proveniente del mortero de cemento, que llega a la bentonita. Para realizar el balance de cargas, asumimos que el calcio en exceso, determinado en la extracción de cationes de cambio proviene íntegramente del mortero, y por tanto, que el calcio presente en el complejo de cambio de la bentonita proviene sólo de la disolución inyectada. Lo que es inevitable es la posible liberación de calcio extra por parte del mortero de cemento al disminuir el pH en la reacción con la bentonita.

Tabla 4.11: Balance de másico de calcio a la entrada y salida del sistema en experimentos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 120 °C - 1, 6 y 12 meses.

Duración del ensayo (meses)	Ca^{2+} a la entrada (g)	Ca^{2+} a la salida (g)
1	1.20	1.28
6	1.22	1.86
12	1.26	2.08

De nuevo, se observa una diferencia negativa en el balance de masas, siendo ésta pequeña y creciente con el tiempo.

IV.2.10.2. Resumen de los resultados más relevantes

En general, se pueden extraer de los resultados experimentales, ciertas consideraciones que permitan establecer una base sobre la reactividad alcanzada. Éstas son:

- Baja reactividad en ensayos con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tan solo se aprecia en la arcilla, enriquecimiento en calcio y magnesio cerca de la interfase con el hormigón a baja temperatura y cristalización de geles CSH a alta temperatura.
- Alta reactividad en ensayos con NaOH, diferenciables según temperaturas.
- En todo el rango de temperaturas (ensayos NaOH), se aprecia un enriquecimiento en magnesio en la región de contacto mortero de hormigón - arcilla.
- Crecimiento de fases cristalinas bien definidas, con espesores variables en función de la temperatura de tratamiento.
- Únicamente en el ensayo NaOH de 120 °C y un año, se observa una alta disolución de sílice en el interior de la arcilla, que provoca la oclusión de regiones, que permanecen inalteradas bajo un contorno de partículas agregadas. Esto genera la formación de caminos preferentes de circulación de la disolución alcalina en el interior de la arcilla, creando a su vez la pérdida de la capacidad tampón de la bentonita ($\text{pH} > 12$).
- Modificación de la distribución de cationes de cambio en bentonita, generándose un exceso de calcio en todos los ensayos y un empobrecimiento en magnesio, que precipita fácilmente en contacto con fluidos alcalinos.

Capítulo V

RESULTADOS DE SIMULACIÓN

Los resultados experimentales se han simulado mediante dos programas de transporte reactivo: la versión interactiva del código PHREEQC (Phreeql 2.12) (Parkhurst y Appelo, 1999) y el código CRUNCHFLOW (Steefel y Yabusaki, 1996).

La simulación con PHREEQC se ha tratado aplicando la aproximación de equilibrio termodinámico, mientras que el código CRUNCHFLOW se ha utilizado para obtener un modelo basado en reactividad controlada por ecuaciones cinéticas.

En ambos casos, el transporte se ha considerado sólo en una dimensión, ya que las condiciones de presión y diseño del sistema permiten el movimiento de flujo, de manera preferente, en la dirección que atraviesa a la columna. Además del transporte advectivo, también se ha tenido en cuenta en el modelo, transporte por difusión y dispersión. Se han incluido propiedades de intercambio catiónico y se han forzado las transformaciones mineralógicas para que las fases de nueva formación, observadas experimentalmente, sean susceptibles de formarse en el modelo. Después de elegir la base de datos más adecuada para trabajar con cada uno de los códigos, se han incluido en ellas nuevos datos, coherentes con los materiales reales del experimento.

Se deben asumir ciertas suposiciones y aproximaciones en los modelos ya que no todos los datos de partida son conocidos (coeficientes de difusión, composición precisa de las fases del cemento, etc.) y también debido a las limitaciones de los programas (condiciones constantes de flujo y permeabilidad con el tiempo, errores de convergencia en la resolución de ecuaciones en algunas simulaciones requeridas) y de las bases de datos (ausencia de medidas termodinámicas en fases poco cristalinas a altas temperaturas, ausencia de minerales con estructuras complejas).

En cualquier caso, los resultados obtenidos mediante estos programas deben ser interpretados con precaución, considerando distintos supuestos, es decir, realizando simulaciones sobre modelos con distintas condiciones de reactividad y estableciendo el grado de fiabilidad alcanzado en función de su adecuación a los resultados experimentales. Esto es esencial para realizar predicciones con confianza.

V.1. SIMULACIÓN DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO LOCAL (PHREEQC)

V.1.1. Consideraciones iniciales

El diseño de la simulación se muestra en la [Figura 5.1](#). Se divide la columna en celdas unidimensionales y secuenciales de hormigón y de bentonita. Cada celda está compuesta por una serie de minerales en distintas proporciones y una disolución intersticial. La composición

inicial en todas las celdas de hormigón es la misma. Igualmente, todas las celdas de bentonita poseen la misma composición inicial. La disolución alcalina pasa a través del sistema mediante un transporte por pasos. Cada paso se define como el movimiento de la disolución de una celda a la celda siguiente. En cada movimiento la nueva disolución reacciona localmente con los parámetros definidos en la celda siguiente (minerales, disolución interna, cationes intercambiables, etc.). Las condiciones de contorno de la primera y última celda se han definido como un flujo continuo (condición de contorno de 3^{er} tipo o tipo Cauchy). Las concentraciones de estas celdas varían en función del flujo que las atraviesa según la ecuación:

$$C(x_{end}, t) = C_0 + \frac{D_L}{\nu} \frac{\partial C(x_{end}, t)}{\partial x}$$

donde: $C(x_{end}, t)$ es la concentración final en la primera o última celda,

C_0 es la concentración inicial en la celda,

$\frac{D_L}{\nu}$ es el término de dispersión (incluida la difusión), y

$\frac{\partial C(x_{end}, t)}{\partial x}$ indica el cambio de concentración en función del transporte advectivo.

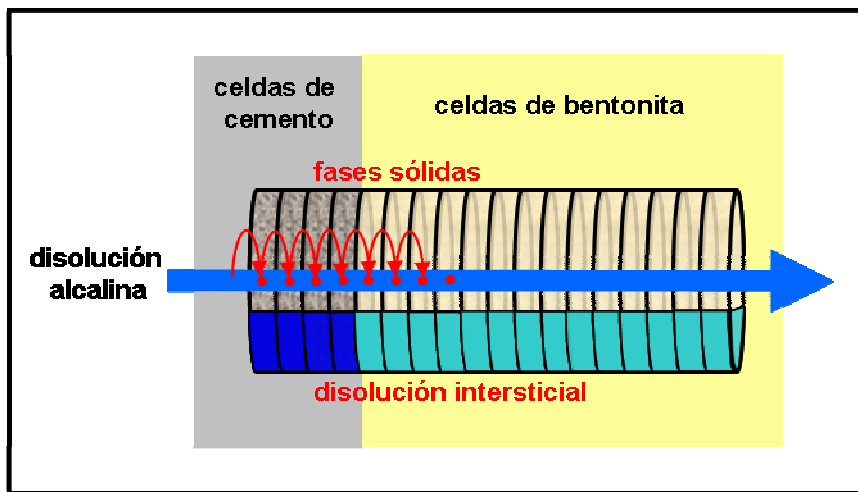


Figura 5.1: Diseño esquemático del modelo de simulación. El número de celdas mostradas en la figura no coincide con las divisiones realizadas en el modelo.

El propósito del trabajo se centra en el estudio de las celdas de bentonita y de su alteración como consecuencia del contacto con el hormigón y el paso de la disolución alcalina. Para ello, se han realizado distintas simulaciones, partiendo de un escenario base (modelo 0) y modificando a partir de él los parámetros que permiten comparar los resultados obtenidos.

V.1.2. División de la columna

La columna hormigón-bentonita se dividió, coincidiendo con las dimensiones experimentales, en 22 celdas de 1 mm. El volumen de disolución que pasa de una celda a otra debe mantenerse constante para poder sostener una coherencia interna en cuanto al transporte de flujo constante, por tanto el número de celdas que componen el hormigón vendrá determinado por el volumen de disolución interna en las celdas de bentonita. Las pastillas de bentonita poseen una cantidad inicial de agua intersticial inmóvil (~ 20 %), sin embargo, dado que la disolución alcalina va a disolver y transformar gran cantidad del sólido y que la permeabilidad experimental aumentará con el tiempo, al menos a alta temperatura, se considera toda la disolución intersticial de la bentonita como agua libre o móvil y un flujo constante de disolución.

El volumen o masa total de disolución intersticial en la bentonita compactada es de 40.8 cm³ o g (considerando una densidad de 1 g/cm³). Así, cada celda contendrá inicialmente 1.9 g de disolución ($\frac{40.8 \text{ g}}{22 \text{ celdas}}$).

Considerando 13.7 cm³ el volumen total del disco de mortero [*volumen del cilindro* = $\pi \cdot \text{radio}^2 \cdot \text{altura}$ (2.5 cm)² · altura (0.7 cm)], y tomando una densidad de 2.3 g/cm³ para un mortero CEM-I-SR (Hidalgo *et al.*, 2003), se obtiene una masa de 31.6 g para este material. Aunque el volumen de disolución intersticial para el mortero descrito es del 8.5 % (Hidalgo *et al.*, 2003), se puede estimar que la disolución intersticial en el hormigón ocupa un 17.6 % del volumen total, permitiendo así dividir el disco de mortero en 3 celdas que poseen un volumen de disolución intersticial idéntico al de las celdas de bentonita.

V.1.3. Elección de la base de datos

El código PHREEQC (http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/) incluye varias bases de datos que se pueden clasificar en 3 categorías:

- Bases de datos geoquímicas extensas. Conocidas normalmente como bases de Helgeson / Wolery (Helgeson, 1968; Wolery y Walters, 1975). Son muy completas, sobre todo en lo que concierne a las fases minerales, y están bien adaptadas para trabajar a temperaturas elevadas. Las bases de datos LLNL, CHESS, Nagra/PSI o EQ3/6 pertenecen a este grupo.
- La familia MINTEQ / PHREEQC / WATEQ4F se centra más en geoquímica subsuperficial, especies a bajas temperaturas y son relativamente completas con respecto a moléculas complejantes, orgánicas e inorgánicas. Estas bases son por el contrario mucho menos completas que las del primer grupo, en cuanto a minerales se refiere.
- Bases de datos nucleares, dedicadas a especies radioactivas, desarrolladas por la Agencia para la Energía Nuclear (NEA) o la Unión Europea (CHEMVAL).

Evaluar la calidad de una base de datos es una empresa sumamente laboriosa, porque en la mayoría de los casos, implica volver a revisar un imponente conjunto de datos

experimentales. Nordstrom y Muñoz (1994) proporcionan algunas sugerencias sobre cómo evaluar una base de datos, estableciendo las normas para realizar modificaciones de los parámetros termodinámicos.

En trabajos anteriores (Ramírez, 2000; Sánchez *et al.*, 2006), la utilización de la base de datos 'Inl.dat' proporcionó unos resultados coherentes con los obtenidos experimentalmente. Por esta razón, en este trabajo se mantiene el uso de esta base de datos, compilada por J. Johnson en formato *Geochemist's Workbench* y convertida a formato *Phreeqc* por G. Anderson y D. Parkhurst.

V.1.4. Composición de las celdas de bentonita

V.1.4.1. Disolución intersticial

La disolución intersticial de la bentonita escogida para simular los ensayos de percolación está tomada de Huertas *et al.* (2000). Esta disolución intersticial, ha sido extraída de una bentonita FEBEX, por el método de consolidación a alta presión (60 Mpa) o *squeezing*. Posee un 30 % de contenido en agua y representa a una bentonita compactada a 1.49 g/cm^3 (densidad seca). La disolución intersticial debe ser ligeramente más diluida, ya que en los ensayos de percolación se ha empleado la misma arcilla, compactada a 1.40 g/cm^3 ; sin embargo, se ha preferido no modificar esta composición (equilibrada con minerales accesorios como calcita y cuarzo) ya que en la interacción con disoluciones alcalinas, las modificaciones esperadas van a ser grandes y debidas a otros factores reactivos, que tienen que ver con cambios bruscos de pH y composición, y no con una ligera dilución del agua intersticial.

La Tabla 5.1 muestra la composición del agua intersticial, para una bentonita FEBEX compactada, con un contenido en agua del 30 %, equivalente a una relación sólido/líquido: 3.3/1 y una densidad seca de 1.49 g/cm^3 (Huertas *et al.*, 2000). En la misma tabla se muestra la composición química elegida para simular los ensayos de percolación mediante el código de transporte reactivo PHREEQC.

Tabla 5.1: Composición química del agua de poro de la bentonita FEBEX compactada a 1.49 g/cm³ y composición seleccionada para la simulación.

Constituyente acuoso o parámetro físico-químico	Concentración (mg/l). Huertas <i>et al.</i> (2000)	Concentración (mg/l). Modelos 0, 1, 2 y 3	Concentración (mg/l). Modelos 4 y 5
Cl ⁻	2200	2200 (ajusta el balance de cargas)	2200 (ajusta el balance de cargas)
SO ₄ ²⁻	603	603	603
Br ⁻	4.9	-	-
Alcalinidad total (como HCO ₃ ⁻)	67	67	67
SiO ₂ (aq)	10.9	10.9 (Si)	10.9 (Si)
Al ³⁺	0.34	0.34	0.34
Ca ²⁺	295	350 (en equilibrio con Calcita)	295 (en equilibrio con Calcita)
Mg ²⁺	385	292	385
Na ⁺	800	1896	800
K ⁺	7.5	48	7.5
Sr ²⁺	6.2	-	-
pH	7.49	7.49	7.49
Conductividad (μS/cm)	7530	-	-
Fuerza iónica (M)	0.11	-	-
Tipo de agua	Na-Mg-Cl	-	-
Relación s:l	3.3:1	-	-

V.1.4.2. Composición mineral

El principal mineral (92 ± 3 % en peso) de la bentonita FEBEX es la montmorillonita (esmectita dioctaédrica de estructura 2:1) (Linares y Huertas, 1993; Huertas *et al.*, 2000; Ramírez, 2000; Cuevas *et al.*, 2004; Fernández *et al.*, 2004; Sánchez, 2005). La Tabla 5.2 muestra la composición mineralógica de la bentonita FEBEX.

Tabla 5.2: Contenido (% en peso) de los minerales principales y accesorios de la bentonita FEBEX.

Minerales principales	(% en peso)	Minerales secundarios	(% en peso)
Esmectita	92 ± 3	Materia orgánica (como CO ₂)	0.35 ± 0.05
Cuarzo	2 ± 1	Carbonatos (calcita, dolomita)	0.60 ± 0.13
Plagioclasa	2 ± 1	Sulfatos solubles (yeso)	0.14 ± 0.01
Cristobalita	2 ± 1	Sulfatos insolubles (barita, celestita)	0.02 ± 0.01
Feldespato-K	Trazas	Sulfuros (pirita)	0.02 ± 0.01
Tridimita	Trazas	Cloruros (halita)	0.13 ± 0.02
Calcita	Trazas		

La utilización de todas las fases minerales en el modelo puede resultar problemático debido a las limitaciones termodinámicas de los códigos (precipitación de minerales, óxidos y coloides, polimerización de la materia orgánica) y al desconocimiento de constantes cinéticas o de equilibrio (Berner, 1998). En contraste con las especies acuosas, existe una mayor incertidumbre en la predicción termodinámica de fases minerales, ya que la estabilidad de los sólidos depende de su composición y estructura (Chemak y Rimstidt, 1989; Grenthe *et al.*, 1997). A pesar de que la mineralogía de la bentonita FEBEX está bien caracterizada, en el modelo de simulación sólo se han considerado las fases siguientes:

- ◆ **Montmorillonita:** es el componente principal de la bentonita FEBEX. Posee propiedades de intercambio catiónico que juegan un papel importante en la reactividad a corto plazo en un AGP y tiene posiciones de alta carga, capaces de retener radionúclidos (Chisholm-Brause *et al.*, 1994).
- ◆ **Cuarzo:** es el mineral que contribuye a incrementar la solubilidad de la sílice y potenciar los procesos de cementación durante el transporte reactivo.
- ◆ **Calcita:** es el mineral con capacidad para regular el pH y equilibrar el sistema de los carbonatos.

Por otra parte, la presencia de estos minerales permite mantener el equilibrio termodinámico con la disolución intersticial.

Además, se incluyen en este bloque, como fases de la bentonita, aquellos minerales susceptibles de formarse con el tiempo (observados experimentalmente, bien en los ensayos de percolación, bien en ensayos 'batch' (Sánchez *et al.*, 2006)). Su cantidad inicial es nula, por tanto su elección se lleva a cabo en función de los resultados experimentales. Estas fases son: analcima, tobermorita-11Å, saponita-Mg y brucita.

V.1.4.3. Inclusión de montmorillonita-FEBEX como fase mineral

Si bien el componente predominante de la bentonita FEBEX es la montmorillonita, su composición química media refleja su heterogeneidad a dos niveles. En primer lugar, existe una pequeña cantidad de potasio fijado estructuralmente, lo que indica la presencia de un componente accesorio con alta carga laminar (ilítico) (Cuadros y Linares, 1995). En segundo lugar, los cationes intercambiables son mayoritariamente calcio, magnesio y sodio en proporciones comparables. Estos cationes, una vez desplazados durante la hidratación de la bentonita fuera de su entorno geoquímico de formación pueden dar lugar a distintos tipos de reactividad, por lo que resulta imprescindible incluirlos en el modelo.

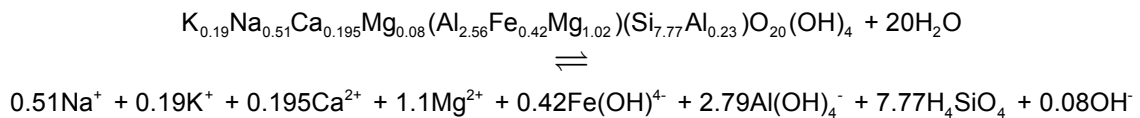
La composición química establecida en las bases de datos, para las fases designadas como montmorillonita, bien sea Montmor-Ca, -Cs, -K, -Mg o -Na, es relativamente simple y se aleja de una composición real. Una fase mineral de este tipo no permite enlazar varios cationes intercambiables a dicha fase (por ejemplo, una montmorillonita cálcica no posee Na^+ o K^+ en su estructura, por tanto, estos cationes no se pueden ligar a esta fase como cationes intercambiables). Existen dos posibles soluciones para resolver este problema:

1. Definir la montmorillonita como un conjunto fases (w -Montmor-Ca + x -Montmor-Na + y -Montmor-Mg + z -Montmor-K) en proporciones comparables.
2. Incluir en la base de datos una nueva fase mineral (FEBEX-Montmor) con la composición adecuada. Esta solución requiere conocer datos de estabilidad termodinámica sobre dicha fase.

Se ha decidido adoptar esta segunda solución realizando una aproximación para definir las constantes termodinámicas de la fase que denominamos 'FEBEX-Montmor', según se detalla a continuación:

Cama et al. (2000) obtuvieron experimentalmente el producto de actividad iónica y la ecuación de disolución de la esmectita a 80 °C y pH 8.8 (condiciones relevantes para un repositorio de residuos radiactivos), trabajando con una bentonita FEBEX. El valor medio obtenido para el Producto de Actividad Iónica (*IAP*) es $5 \pm 4 \times 10^{-53}$ y la ecuación de disolución de la esmectita:

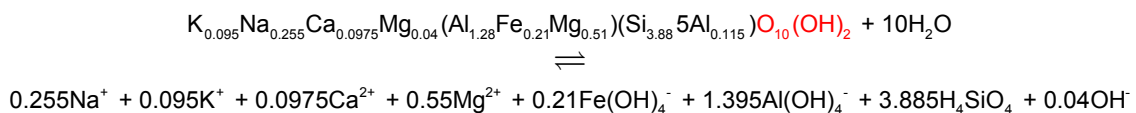
(5.1)



Conociendo la expresión que define al Índice de Saturación: $(SI) = \log(IAP / Keq)$; donde *Keq* es la constante de equilibrio para una fase mineral, y sabiendo que *SI* para cualquier fase en equilibrio con la disolución debe ser cero, se obtiene en el equilibrio: $Keq = 5.0 \times 10^{-53}$; luego, $\log K = -52.3$, a 80 °C.

Se obtiene, gracias a este trabajo, un primer punto en la función: $\log K$ - Temperatura. Sin embargo, la forma en la que esta ecuación está escrita no permite trabajar con la base de datos *lnl.dat*, ya que las especies $Al(OH)_4^-$ y H_4SiO_4 no están definidas como tales y la fórmula estructural debe estar referida a 10 oxígenos por fórmula ($-O_{10}(OH)_2$). Se hace necesario modificar primero la estructura de la ecuación 5.1.

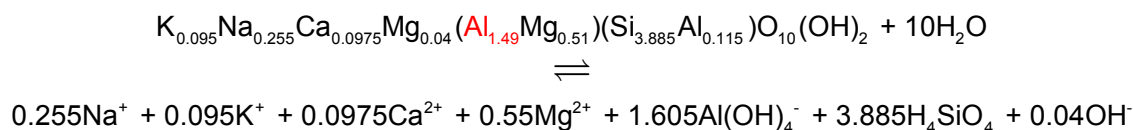
(5.2) = (5.1)/2



$$\log K = -26.15 (80 \text{ }^\circ\text{C})$$

Se retira ahora todo el hierro contenido en esta fórmula estructural para evitar conflictos de equilibrio mineral con la fase acuosa, ya que no se ha incluido ninguna especie acuosa de Fe. Asumiendo que todo el hierro puede ser convertido en Al, se mantiene el balance de cargas.

(5.3)



$$\log K = -26.15 \text{ (80 } ^\circ\text{C)}$$

Como se ha indicado, la especie $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ no se encuentra definida en la base de datos que se quiere utilizar, pero sí está accesible en la base de datos phreeqc.dat. Existen datos termodinámicos suficientes para representar la dependencia de esta fase con la temperatura mediante dos expresiones distintas, la ecuación de van't Hoff ($\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + c$) y la ecuación de

expresiones analíticas ($\log K = A1 + A2T + \frac{A3}{T} + A4 \log T + \frac{A5}{T^2}$).

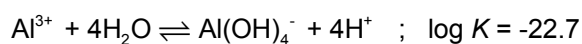
donde: ΔH es la variación de entalpía,

R es la constante molar de los gases ideales,

c es una constante,

$A1, A2, A3, A4$ y $A5$ son expresiones analíticas también constantes, y

T es la temperatura en grados Kelvin.



$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + c$$

$$\Delta H = 42300 \text{ cal}$$

$$R = 1.986 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$c = \text{constant} = 19.20 \text{ cal}$$

$$\log K = A1 + A2T + \frac{A3}{T} + A4 \log T + \frac{A5}{T^2}$$

$$A1 = 51.578$$

$$A2 = 0.0$$

$$A3 = -11168.9$$

$$A4 = -14.865$$

Cambiando el sentido de la ecuación y representando estas curvas en función de la temperatura se obtiene la [Figura 5.2](#):

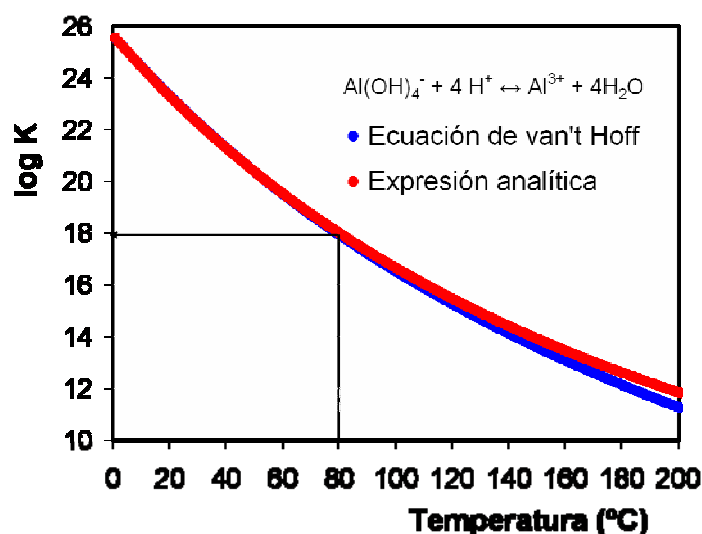
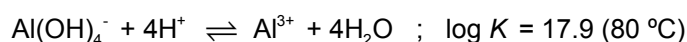
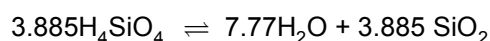


Figura 5.2: $\log K$ en función de la temperatura para la especie Al(OH)_4^- . La figura muestra la temperatura en grados centígrados, mientras que la función debe expresarse en grados Kelvin.

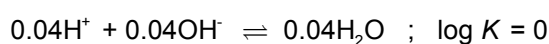
(5.4)



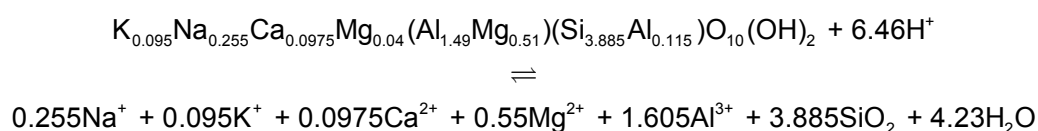
Se modifica también la expresión de la ecuación de disolución de sílice (no cambia el valor de $\log K$ con el cambio de especiación) y se introduce la ecuación de disociación del agua:



(5.5)



Finalmente se suman las ecuaciones: {(5.3) + [(5.4) × 1.605] + (5.5)}, consiguiendo una ecuación de disolución de la esmectita, coherente con la base de datos 'llnl.dat':



$$\log K = 2.58 \text{ (80 } ^\circ\text{C)}$$

Una vez adecuada la ecuación anterior a la base de datos, se obtiene la función $\log K$ - Temperatura, extrapolando el único punto obtenido hasta ahora, a distintas temperaturas. Para ello se asume, nuevamente, que dicha función debe seguir una tendencia similar a las curvas $\log K - f(T)$ que muestra cualquiera de las montmorillonitas presentes en la base de datos

lnl.dat (todas ellas presentan funciones log K - T muy parecidas). Arbitrariamente, se extrapola a partir de la función dada para la fase Montmor-Ca (Figura 5.3).

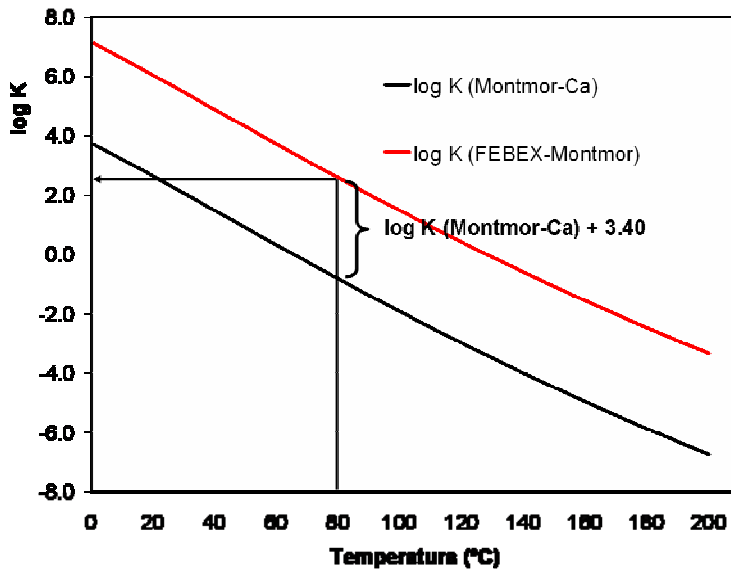


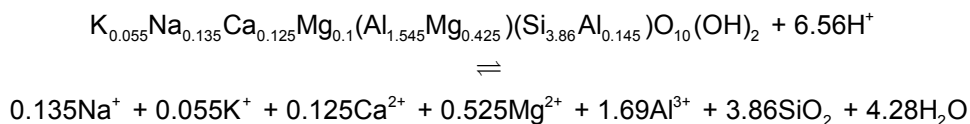
Figura 5.3: log K - f(T) para la fase FEBEX-Montmor. La figura muestra la temperatura en grados centígrados, mientras que la función debe expresarse en grados Kelvin.

Se obtienen los valores de la constante de equilibrio de la fase 'FEBEX-Montmor' para el rango de temperaturas de 0 - 200 °C. La Tabla 5.3 muestra los valores de log K para las temperaturas a las que se realizarán las simulaciones de la columna.

Tabla 5.3: Valores de log K_{FEBEX-Montmor} para las temperaturas de 25, 80 y 120 °C.

Temperatura (°C)	log K (FEBEX-Montmor)
25	5.76
80	2.58
120	0.41

Finalmente, se modifica la estructura de la esmectita propuesta por Cama *et al.* (2000), transformando la fórmula química a la propuesta por Cuadros y Linares (1995); Ramírez *et al.* (2002) y Sánchez *et al.* (2006), para una fracción de bentonita FEBEX < 2 µm (virtualmente la misma montmorillonita), sin modificar los valores calculados de log K:



$$\text{Log } K = 5.76 \text{ (25 } ^\circ\text{C)}$$

V.1.4.4. Intercambio iónico

Para incluir capacidad de intercambio en el modelo, se realizan dos tipos de ajustes distintos:

- En los modelos 0, 1 y 2, se incluyen las especies MgX_2 , CaX_2 , NaX y KX en equilibrio termodinámico local, tanto con la disolución seleccionada para las celdas de bentonita, como para la fase mineral FEBEX-Montmor. X, define el número total de posiciones de intercambio y representa, de manera genérica, la capacidad total de intercambio catiónico (CIC). No es, por tanto, una especie reactiva. La especificación del equilibrio entre las especies intercambiables, la disolución y la fase mineral, implica un ajuste por parte del programa de la distribución de estos cationes en las distintas fases. Para lograr una distribución de cationes de cambio coherente con la distribución que posee la bentonita FEBEX, se hizo necesario modificar la composición de estos cationes en fase acuosa, según se detalla en la [Tabla 5.1](#).
- En los modelos 3, 4 y 5, más precisos, se han introducido en la base de datos, los términos Q, R, T y Z, las especies intercambiables MgQ_2 , CaR_2 , NaT y KZ y sus correspondientes coeficientes termodinámicos (semejantes a los descritos anteriormente con X). Puede definirse en este caso la CIC como la suma de estos términos ($X = Q + R + T + Z$). En este segundo supuesto, las especies intercambiables se ligan a la fase mineral FEBEX-Montmor, confiriéndole propiedades de intercambio catiónico. Ya que el ajuste se realiza de manera explícita, la distribución de cationes intercambiables se mantiene fiel a la que posee la bentonita FEBEX. Por otro lado, las especies de intercambio dependen sólo de la fase FEBEX-Montmor y son independientes de la disolución. Esto quiere decir, que si en alguna celda se disuelve completamente este mineral, desaparecen por completo las especies intercambiables. Se consigue así, que el frente reactivo avance de forma no lineal, y por tanto, se observa una mejora sustancial en el modelo, haciéndolo más comparable con los resultados experimentales.

En cualquier simulación, la capacidad total de intercambio (X) debe satisfacer la ecuación de acción de masas para todas las especies intercambiables. Los coeficientes de selectividad y la formulación empleada se muestran en la [Tabla 5.4](#).

Tabla 5.4: Cationes intercambiables y coeficientes de selectividad (log K) para las reacciones de intercambio catiónico.

Especie intercambiable	Reacción de equilibrio	log K (25 °C)
Na^+	$Na^+ + X^- \rightleftharpoons NaX$	0.0
K^+	$K^+ + X^- \rightleftharpoons KX$	0.7
Ca^{2+}	$Ca^{2+} + 2 X^- \rightleftharpoons CaX_2$	0.8
Mg^{2+}	$Mg^{2+} + 2 X^- \rightleftharpoons MgX_2$	0.6

V.1.4.5. Propiedades superficiales

Análogamente a lo descrito para la capacidad de intercambio catiónico, se puede definir la denominada superficie reactiva implícita (especificando la superficie reactiva en equilibrio con una disolución o una composición mineral definida) o explícita (especificando la cantidad de posiciones reactivas). En los modelos 4 y 5 se han incluido propiedades superficiales, confiriéndole a la fase FEBEX-Montmor cualidades de complejación superficial.

En las arcillas se consideran dos tipos de posiciones superficiales (Dzombak y Morel, 1990): posiciones subsuperficiales fuertes ($\equiv S^S OH$) y débiles ($\equiv S^W OH$), respectivamente. Debido a la protonación/desprotonación de especies adsorbidas en los bordes de los minerales de la arcilla, se genera una carga que varía con el pH.

A veces se necesitan dos tipos de posiciones débiles ($\equiv S^{W1} OH$ y $\equiv S^{W2} OH$) para describir el comportamiento de complejación superficial de una arcilla. Ambas posiciones, de igual capacidad, se diferencian por tener distintas constantes de protólisis, asumiéndose que las posiciones fuertes $\equiv S^S OH$ y las débiles $\equiv S^{W1} OH$ tienen las mismas constantes de protólisis, mientras que las posiciones débiles $\equiv S^{W2} OH$ mantienen unas constantes de protólisis muy inferiores y se pueden despreciar. Las propiedades de carga superficial han sido estudiadas para la bentonita Wyoming (MX-80) por Bradbury y Baeyens (1997), y para la bentonita FEBEX por Missana y Adell (2000).

Fernández (2004) establece una correspondencia entre ambas arcillas, obteniendo las posiciones de adsorción para la arcilla FEBEX que se detallan en la Tabla 5.5. En este trabajo solamente se han tenido en cuenta las posiciones $\equiv S^S OH$ y $\equiv S^{W1} OH$.

Tabla 5.5: Sitios de sorción, capacidades y constantes de protólisis para la bentonita FEBEX.

Tipo de sitio	Capacidad (mol/kg)	Reacción de complejación superficial	Log K
$\equiv S^S OH$	2.34×10^{-3}	$\equiv S^S OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv S^S OH_2^+$	4.5
		$\equiv S^S OH \rightleftharpoons \equiv S^S O^- + H^+$	-7.9
$\equiv S^{W1} OH$	4.68×10^{-2}	$\equiv S^{W1} OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv S^{W1} OH_2^+$	4.5
		$\equiv S^{W1} OH \rightleftharpoons \equiv S^{W1} O^- + H^+$	-7.9
$\equiv S^{W2} OH$	4.68×10^{-2}	$\equiv S^{W2} OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv S^{W2} OH_2^+$	6.0
		$\equiv S^{W2} OH \rightleftharpoons \equiv S^{W2} O^- + H^+$	-10.5

Con esta modificación (modelos 4 y 5), el pH entra a formar parte relevante en la reactividad de la bentonita.

V.1.5. Composición de las celdas de hormigón

La composición de las celdas de hormigón no se ha definido con tanta precisión. Por un lado, los cementos poseen fases minerales poco cristalinas, por lo que se carece de datos de estabilidad termodinámica para muchas de las fases que lo componen. Más aún, no se dispone de ecuaciones que determinen la dependencia de las constantes de equilibrio con la temperatura (geles CSH). Por otro lado, no es posible definir inequívocamente la composición química de los cementos. La constitución de las fases minerales depende del grado de

hidratación y el tiempo de fraguado del cemento. Se ha observado que aún empleando distintas composiciones de cemento, los cambios que provoca en la bentonita son muy parecidos, siempre que se mantengan las condiciones de alcalinidad y una alta concentración de calcio, factores que contienen las propiedades de fuente de la pluma alcalina.

V.1.5.1. Disolución intersticial

La disolución intersticial de las celdas de hormigón (Tabla 5.6) se ha tomado íntegramente de Hidalgo *et al.* (2003).

Tabla 5.6: Composición química del agua de poro para un hormigón de referencia en un sistema de AGP y composición química seleccionada en la simulación.

Especie química	Concentración (mmol/l) (Hidalgo <i>et al.</i> , 2003)	Concentración (mmol/l) en la simulación
OH	149.8	-
K	1137	1137 (ajusta el balance de cargas)
Na	203.1	203.1
Ca	140.9	140.9 (en equilibrio con Portlandita)
Al	$< 1.8 \times 10^{-2}$	1.8×10^{-2}
Fe	$< 8.8 \times 10^{-4}$	-
Mg	$< 1.2 \times 10^{-3}$	1.2×10^{-3}
SO ₄	23.4	23.4
Si	2.6×10^{-1}	2.6×10^{-1}
pH	13.3	13.3 (25 °C) / 11.5 (120 °C)

V.1.5.2. Composición mineral

En los ensayos percolados con disolución NaOH se empleó un cemento Pórtland común (OPC) tipo CEM-I de alta alcalinidad, mientras que en los percolados con disolución saturada en Ca(OH)₂ se usó un cemento tipo CEM-I-SR (sulforresistente) de baja alcalinidad. Ambos cementos contienen un porcentaje 50 - 60% en C₃S (silicato cálcico anhidro con relación Ca/Si: 3/1) suministrando un sistema dominado por Ca(OH)₂ tras la hidratación, según la reacción:



siendo: C = CaO,
S = SiO₂, y
H = H₂O.

En los modelos de simulación se han incluido como componentes del hormigón, las siguientes fases:

- **Brucita:** hidróxido alcalinotérreo, que precipita fácilmente cuando el magnesio soluble entra en contacto con el frente alcalino.

- **CSH-1.8:** silicato cálcico hidratado de alto contenido en calcio. De esta fase, poco cristalina, no se conocen datos de estabilidad termodinámica a alta temperatura, por lo que se han considerado los datos disponibles (a 25 °C) en todo el rango de temperaturas.
- **Etringita:** sulfoaluminato cálcico en concentración baja. Contiene una composición que permite equilibrar con mayor facilidad las fases acuosa y sólida.
- **Hidrogranate:** aluminato cálcico, también en concentración baja.
- **Portlandita:** componente principal del cemento. Fuente de calcio e hidróxidos.

Se considera que todas las fases minerales del cemento se disuelven y en ningún caso pueden precipitar dentro de sus propias celdas.

V.1.6. Condiciones de transporte

El transporte advectivo se define en PHREEQC en función del número de volúmenes de poro. Todas las simulaciones se han realizado para un número de 10 volúmenes de poro, aunque dado que los experimentos de laboratorio se han realizado por un tiempo máximo de un año, se han establecido números enteros de volúmenes de poro, inferiores a 10, para comparar los resultados con los obtenidos experimentalmente (Figura 4.1, Capítulo IV).

Existen numerosos estudios que evalúan los coeficientes de difusión de distintas especies (cationes, aniones, radionúclidos, agua tritiada) en bentonitas compactadas a distintas densidades (Anderson y Chiao, 1985; Choi *et al.*, 1996; Lehikoinen *et al.*, 1996; Martín *et al.*, 2000; Molera y Eriksen, 2002; García-Gutierrez *et al.*, 2004; Gaucher *et al.*, 2004; Melkior *et al.*, 2004), sin embargo, el código PHREEQC sólo permite la entrada de un único coeficiente de difusión que actuará para todas las especies por igual. En este trabajo se han adoptado los valores aportados por Lehikoinen *et al.* (1996) y utilizados por Montes-H *et al.* (2005) para simular experimentos de difusión en bentonita.

Los parámetros de transporte advectivo y difusivo se muestran en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7: Parámetros de transporte en ensayos simulados a 25 y 120 °C durante un año.

Temperatura (°C)	Nº volúmenes de poro/año	Coefficiente de difusión, D_{ef} (m^2/s)
25	2	1×10^{-11}
120	10	1×10^{-10}

V.1.7. Modelos y resultados

La alteración producida en bentonita, mediante los ensayos realizados con disolución saturada en $Ca(OH)_2$, es muy pequeña, incluso para los ensayos de alta temperatura, en los que sólo se observa la aparición de fases cálcicas, poco cristalinas, próximas a la interfase. Resulta más conveniente realizar modelos de simulación sobre experimentos más reactivos, por tanto, se han realizado distintos modelos que simulan a los ensayos percolados con disolución NaOH 0.25 M, a 25 y 120 °C, modificando las propiedades comentadas

anteriormente para poder valorar la relevancia que dichas propiedades tienen sobre el comportamiento de la bentonita.

Resulta necesario comentar que los códigos de transporte reactivo, en general, y PHREEQC en particular, realizan multitud de cálculos matemáticos buscando en cada paso soluciones convergentes que mantengan la coherencia geoquímica del modelo a tratar. En simulaciones complejas, una pequeña modificación en los parámetros iniciales puede provocar que el programa resuelva completamente el modelo o encuentre un error de convergencia en un paso intermedio y no se alcance una solución final. Este tipo de modificaciones se han tenido que realizar en algunos de los modelos que se exponen a continuación.

La [Tabla 5.8](#) muestra la composición química de los minerales introducidos en los modelos, su distribución porcentual en masa, el volumen molar y las constantes de equilibrio termodinámico en función de la temperatura.

Tabla 5.8: Porcentaje en masa, volumen molar y constantes de equilibrio para los minerales primarios y secundarios empleados en los modelos. Los valores de log K se han tomado de la base de datos LLNL (incluidos en el código PHREEQC) excepto aquellos marcados con superíndice. En los casos en los que no existen log K para temperaturas altas, se han utilizados los mismos valores que a 25 °C.

Mineral	Formula	% (masa)	Volumen molar (cm ³ /mol)	log K (25°C)	log K (120°C)
HORMIGÓN					
Brucita ^a	Mg(OH) ₂	5	24.54	16.85	12.05
CSH 1.8 ^b	Ca _{1.8} SiO ₉ H _{10.4}	48	230.05	32.41	-
Etringita	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ : 26H ₂ O	6	706.32	62.50	49.53
Hidrogranate ^b	Ca ₃ Al ₂ O ₆ : 6H ₂ O	6	148.43	80.80	-
Portlandita	Ca(OH) ₂	35	33.06	22.56	17.17
BENTONITA					
<i>Minerales primarios</i>					
Calcita	Ca(CO) ₃	2	36.93	1.83	0.52
FEBEX-Montmor ^c	K _{0.055} Na _{0.135} Ca _{0.125} Mg _{0.1} (Al _{1.545} Mg _{0.425})(Si _{3.86} Al _{0.145})O ₁₀ (OH) ₂	92	134.88	5.76	0.41
Cuarzo	SiO ₂	6	22.69	-4.03	-2.90
<i>Minerales secundarios</i>					
Analcima	Na _{0.96} Al _{0.96} Si _{2.04} O ₆ : H ₂ O	0	91.19	6.06	2.39
Brucita ^a	Mg(OH) ₂	0	24.54	16.85	12.05
Saponita-Mg	Mg _{3.165} Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	0	141.81	26.12	16.46
Tobermorita-11Å	Ca ₅ Si ₆ H ₁₁ O _{22.5}	0	230.05	65.41	52.10

^a Hummel *et al.* (2002).

^b Tomados de la base de datos HATCHES; Ilett y Tweed (1999).

^c Modificado de Cama *et al.* (2000).

V.1.7.1. Modelo 0

Se realiza a una temperatura de 25 °C. Se caracteriza por mantener especies intercambiables (CaX_2 , MgX_2 , NaX y KX) en equilibrio con la disolución de las celdas de bentonita y con la fase mineral FEBEX-Montmor.

El archivo de entrada de datos al código PHREEQC que define al modelo 0 se muestra en el [Anexo V-1](#).

Los resultados de este modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.4 \(a, b, c, d, e y f\)](#). El modelo se analiza diferenciando los resultados de pH, mineralogía y distribución de cationes intercambiables.

- **pH:** el pH calculado para la situación inicial de equilibrio (7.26) se mantiene próximo al introducido (7.49). A medida que aumenta el número de volúmenes de poro, aumenta el pH en las celdas de bentonita próximas a la interfase con el hormigón ([Figura 5.4a](#)). El pH experimental obtenido después de un año en el depósito de recogida de efluentes (8.3), es ligeramente superior al que muestra el modelo para dos volúmenes de poro en el punto más alejado de la columna (7.9) ([Figura 5.4b](#)).
- **Mineralogía:** la [Figura 5.4c](#) muestra la distribución volumétrica inicial del sistema hormigón-bentonita. Visualmente, las celdas de hormigón parecen tener un menor contenido de disolución intersticial que las de bentonita, aunque cada celda posee el mismo volumen de agua (representado como porosidad). Este efecto se produce al representar cada componente en volumen porcentual respecto al volumen inicial que ocupa la celda (inicialmente todas las celdas de hormigón y de bentonita ocupan el mismo volumen). Después de dos volúmenes de poro ([Figura 5.4d](#)) se observa un frente lineal que ha alterado la composición de las primeras celdas de bentonita en contacto con el hormigón, formando analcima, principalmente, saponita magnésica y tobermorita-11Å en menor cantidad. Esta alteración alcanza un espesor de 2 mm y reduce la porosidad de la bentonita en el contacto con la interfase.
- **Cationes de cambio:** se ha realizado una conversión de unidades para expresar la concentración de CC del modelo en miliequivalentes/100 gramos de bentonita. Asimismo, la concentración experimental de cationes de cambio se ha normalizado, de tal forma que la suma de CC se mantenga constante (117 meq/100 g). De esta manera se pueden comparar los resultados del modelo (línea continua) con los experimentales (puntos). Como ya se indicó, la composición de la disolución interna de la bentonita se modificó para obtener una distribución inicial de especies intercambiables similar a la que posee la bentonita FEBEX ([Figura 5.4e](#)). Después de un año de tratamiento (dos volúmenes de poro), la distribución de intercambiadores se ve alterada en los primeros 3 - 4 milímetros de interfase, allí donde se han producido cambios mineralógicos. Esta simulación mantiene especies de intercambio en el medio, incluso cuando ha desaparecido por completo la fase mineral que confiere las propiedades de intercambio (montmorillonita). Este resultado se produce al no estar ligadas las propiedades del intercambiador con la montmorillonita. Aunque parezca un contrasentido, este modo de trabajo se emplea con frecuencia, ignorando el papel de la montmorillonita en la reactividad del sistema ([Figura 5.4f](#)).

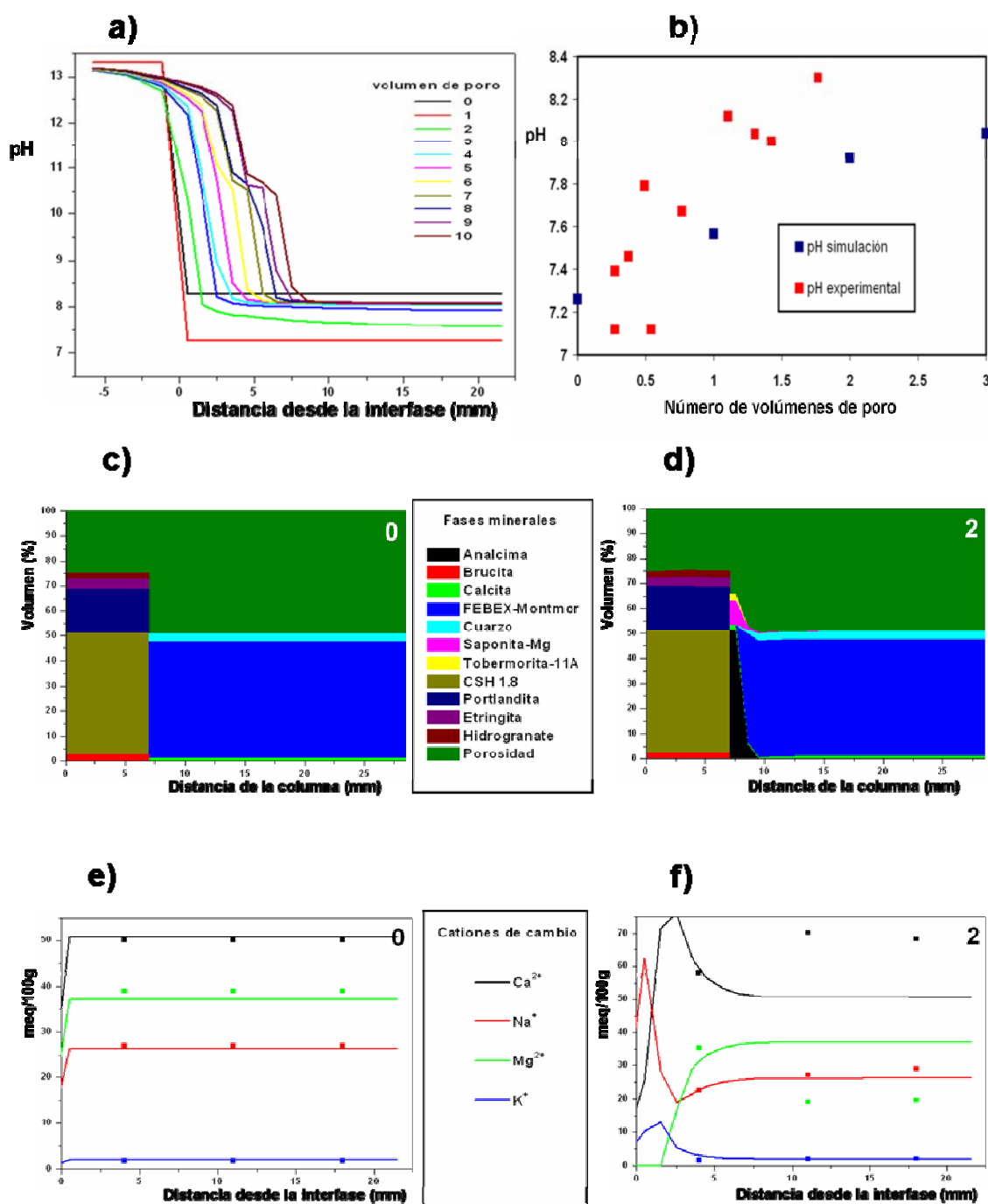


Figura 5.4: Resultados de simulación del Modelo 0 (NaOH, 25 °C). a) Distribución del pH en función del número de volúmenes de poro. b) Comparación del pH experimental con el simulado. c) Distribución mineralógica inicial del sistema hormigón-bentonita. d) Distribución mineralógica después de dos volúmenes de poro. e) Distribución inicial de cationes intercambiables. f) Distribución de cationes intercambiables tras dos volúmenes de poro. El número que aparece en la esquina superior derecha de las figuras c, d, e y f, indica el número de volúmenes de poro.

V.1.7.2. Modelo 1

En este modelo se considera la variación de temperatura aumentando a 120 °C. Análogamente al modelo anterior, se mantienen las especies intercambiables en equilibrio con la disolución de las celdas de bentonita y con la fase FEBEX-Montmor.

El archivo de entrada de datos al código PHREEQC que define al modelo 1 se muestra en el [Anexo V-2](#) y los resultados del modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.5 \(a, b, c, d, e y f\)](#).

- ◆ **pH:** la influencia de la temperatura sobre el pH en el hormigón, muestra una tendencia al equilibrio inicial con el resto de las especies solubles a 12.4, pero disminuye rápidamente un orden de magnitud, manteniéndose en el rango de valores 11.0 - 11.1. Las celdas de bentonita también se ven afectadas por el efecto de la temperatura reduciendo en varios órdenes de magnitud sus valores de pH con respecto a 25 °C. El pH experimental se determinó a la temperatura ambiente del laboratorio, dejando enfriar los reactores, por lo que el pH, no es una magnitud comparable por ambas vías ([Figura 5.5b](#)). En cualquier caso, aunque es razonable pensar que el pH experimental debe disminuir a alta temperatura, la tendencia que marca el modelo dista bastante de lo observado en el laboratorio. Se ha realizado una extrapolación del pH experimental, simulando una temperatura de 120 °C en la composición de la disolución efluente, permitiendo al programa ajustar el balance de cargas con el pH, pero la diferencia sigue siendo de varios órdenes de magnitud.
- ◆ **Mineralogía:** la distribución volumétrica de las fases de bentonita se modifica inicialmente en función de la temperatura. Se observa una pequeña cantidad inicial de saponita-Mg como fase inicial de la bentonita ([Figura 5.5c](#)). Después de un año, la simulación conduce a un sistema en el que hormigón y bentonita se encuentran totalmente aislados, la porosidad en la interfase (manteniendo constante el volumen de la celda) se ha reducido a cero. Igual que en el caso anterior se observa que el frente reactivo avanza de forma lineal. A 120 °C, se puede afirmar que estos resultados no concuerdan con los datos experimentales, ya que por un lado existe una fuerte disolución de sílice y materiales arcillosos en toda la columna y por otro se observa la formación de analcima en las tres secciones en las que se divide la pastilla de bentonita.
- ◆ **Cationes de cambio:** la mineralogía y la temperatura modifican la distribución de especies intercambiables de forma que los datos de partida cambian, lógicamente, al inicio del modelo, con respecto a la distribución de cationes determinada en el laboratorio. Si se sigue la evolución con el tiempo, se observa que el magnesio desaparece como especie intercambiable, calcio y sodio siguen las mismas tendencias a las determinadas experimentalmente y el potasio se mantiene en niveles bajos de concentración. El caso del sodio, aún conservando la tendencia, difiere sensiblemente de lo medido en los experimentos. Esto se debe a que buena parte de este catión se consume en la formación mayoritaria de analcima en los 5 mm primeros de la probeta. En el caso experimental, la analcima no alcanza tales proporciones, con lo que existe una mayor cantidad de sodio disponible para las posiciones de intercambio.

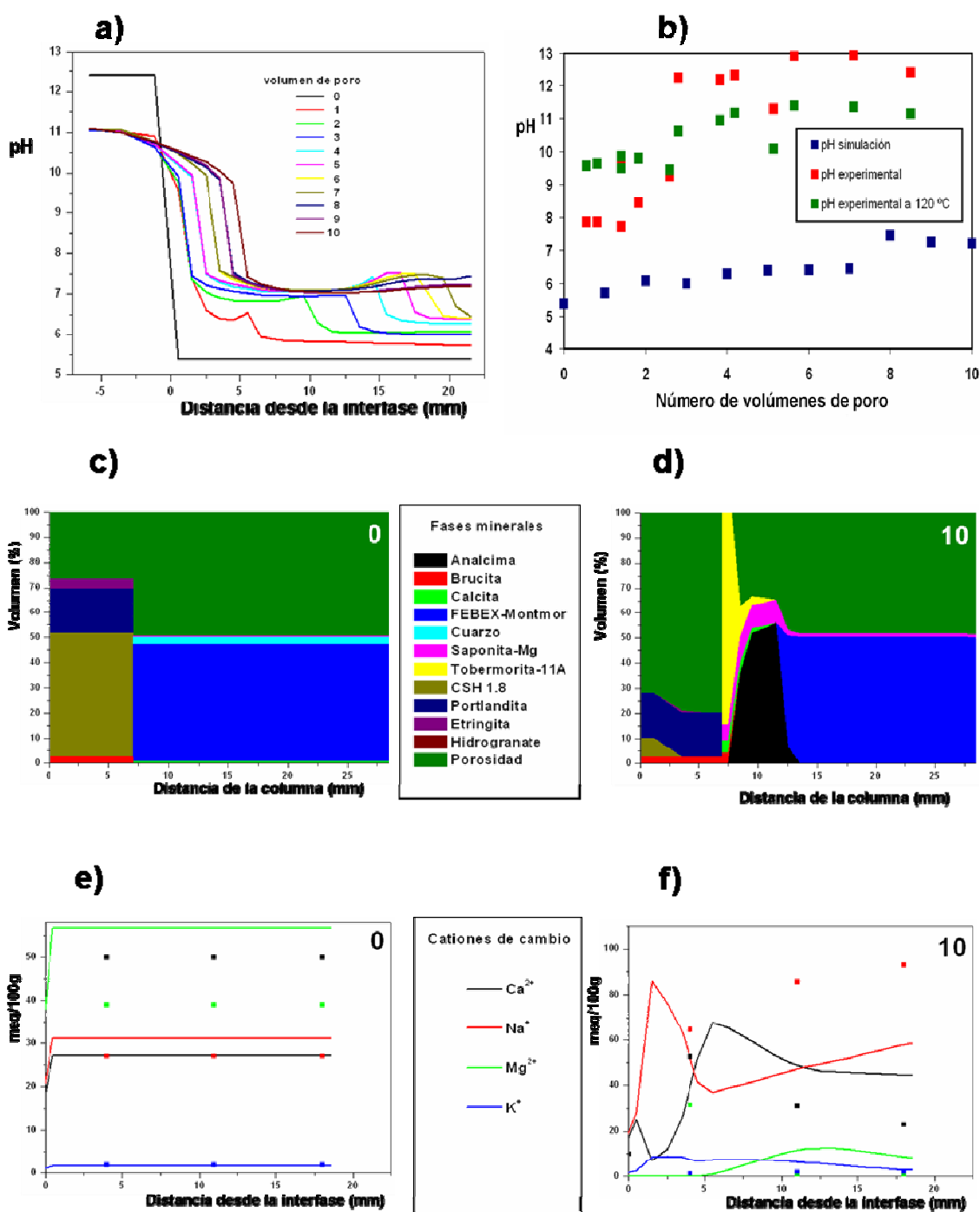


Figura 5.5: Resultados de simulación del Modelo 1 (NaOH, 120 °C). a) Distribución del pH en función del número de volúmenes de poro. b) Comparación del pH experimental con el simulado. c) Distribución mineralógica inicial del sistema hormigón-bentonita. d) Distribución mineralógica después de diez volúmenes de poro. e) Distribución inicial de cationes intercambiables. f) Distribución de cationes intercambiables tras diez volúmenes de poro. El número que aparece en la esquina superior derecha de las figuras c, d, e y f, indica el número de volúmenes de poro.

V.1.7.3. Modelo 2

Este modelo intenta enlazar, a una temperatura de 25 °C, una especie intercambiable (NaX) a la fase mineral FEBEX-Montmor, además de equilibrarla con la disolución interna de las celdas de bentonita. El resto de cationes intercambiables se encuentran en equilibrio con la misma disolución.

El archivo de entrada de datos al código PHREEQC que define al modelo 2 se muestra en el [Anexo V-3](#) y los resultados del modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.6 \(a, b, c, d, e y f\)](#).

- ◆ **pH:** aunque parece existir un frente lineal que avanza constantemente, los valores de pH han aumentado con respecto al modelo 0, observándose cambios pronunciados en los dos primeros volúmenes de poro. A partir de este punto, el pH sólo aumenta en las celdas finales del sistema de 9.6 a 10.0.
- ◆ **Mineralogía:** las [Figuras 5.6b](#) y [5.6c](#) muestran la distribución del sistema después de dos y diez volúmenes de poro (uno y cinco años, respectivamente). La distribución volumétrica de fases tras dos volúmenes de poro es muy parecida a la del modelo 0, sin embargo, se puede observar cómo una pequeña franja de analcima crece a lo largo de la columna de bentonita. Este crecimiento se confirma en la simulación a cinco años, aunque sigue siendo predominante la alteración por el frente lineal. Por otro lado, las fases del hormigón se mantienen prácticamente inalteradas.
- ◆ **Cationes de cambio:** Sólo el sodio de cambio se mantiene comparable a los valores medidos experimentalmente. El resto de los cationes mantiene concentraciones muy por debajo de lo esperado. Aunque el sodio intercambiable se reduce enormemente cuando desaparece la FEBEX-Montmor, las especies intercambiables de calcio y potasio parecen aumentar con el objeto de mantener constante la suma total de los valores de intercambio, forzando al sistema, en este caso, a comportarse de forma poco previsible. Considerando la mejora en el sodio y el detrimento en el resto de los cationes, se ha decidido pasar a 120 °C con ligeras modificaciones (modelo 3).

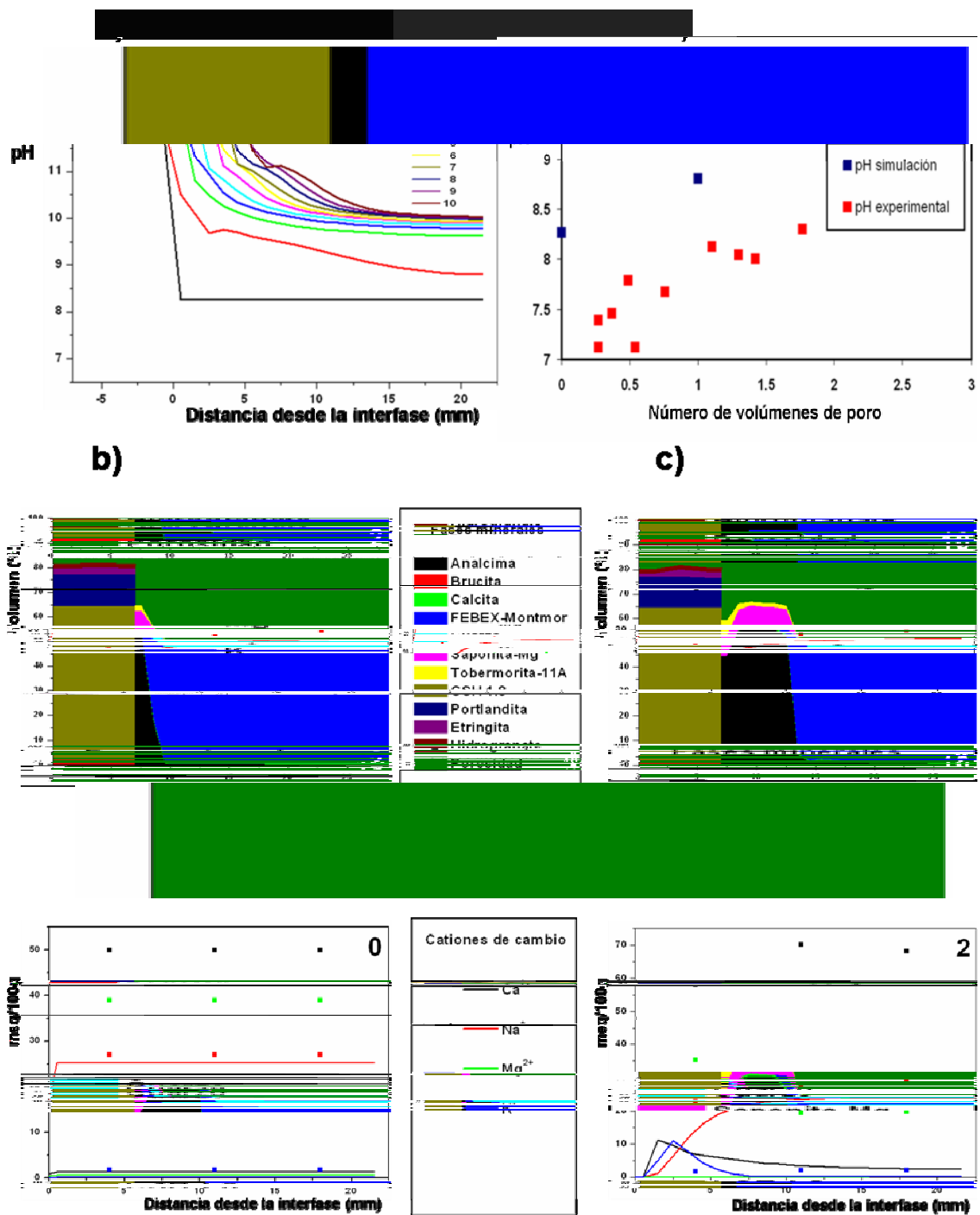


Figura 5.6: Resultados de simulación del Modelo 2 (NaOH, 25 °C). a) Distribución del pH en función del número de volúmenes de poro. b) Comparación del pH experimental con el simulado. c) Distribución mineralógica del sistema hormigón-bentonita después de dos volúmenes de poro. d) Distribución mineralógica después de diez volúmenes de poro. e) Distribución inicial de cationes intercambiables. f) Distribución de cationes intercambiables tras dos volúmenes de poro. El número que aparece en la esquina superior derecha de las figuras c, d, e y f, indica el número de volúmenes de poro.

V.1.7.4. Modelo 3

En este modelo se considera la temperatura a 120 °C. Se ha modificado el concepto de la capacidad total de intercambio incluyendo nuevos términos ($X = Q + R + T + Z$), que permiten, de esta forma, enlazar los cationes de cambio exclusivamente a la fase mineral FEBEX-Montmor (creando las especies MgQ_2 , CaR_2 , NaT y KZ).

El archivo de entrada de datos al código PHREEQC que define al modelo 3 se muestra en el [Anexo V-4](#) y los resultados del modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.7 \(a, b, c, d, e y f\)](#).

- ◆ **pH:** el pH aumenta ligeramente en las celdas de bentonita desde el primer volumen de poro, alcanzando las celdas finales valores cercanos a 8.4 tras sólo 3 volúmenes de poro, sin embargo, el pH vuelve a disminuir para volúmenes de poro sucesivos. En este modelo las condiciones de pH están mejor relacionadas con el resto de propiedades consideradas (mineralogía y cationes de cambio).
- ◆ **Mineralogía:** la [Figura 5.7b](#) muestra la distribución volumétrica de minerales tras 5 volúmenes de poro (6 meses) y la [Figura 5.7c](#) la misma distribución después de 10 volúmenes de poro (1 año). En este modelo el frente reactivo pierde linealidad, esto es, las fases neoformadas no solo aparecen como consecuencia de la desaparición de las fases presentes inicialmente, sino que cada fase se disuelve o precipita a un ritmo determinado. La tobermorita-11Å aparece principalmente en la zona próxima a la interfase con el hormigón, puesto que el calcio se mueve principalmente por difusión desde el hormigón. La analcima se distribuye por toda la columna de bentonita debido a que el sodio es impulsado por la corriente advectiva que marca la disolución. El magnesio se incorpora a la fase sólida, formando saponita-Mg a partir de la montmorillonita. Se observa, análogamente a lo descrito en el modelo 1, una fuerte disolución de las fases que componen el hormigón, acompañada de una reducción total de la porosidad en la interfase.
- ◆ **Cationes de cambio:** el modo en que se han ligado los cationes de cambio a la montmorillonita permite que la distribución inicial de intercambiadores se mantenga similar a los valores reales ([Figura 5.7d](#)). Esta distribución se mantiene casi constante con el tiempo, pero se observa que cuando desaparece la montmorillonita, se produce también la desaparición de las especies de intercambio (primeros milímetros desde la interfase). Se considera este hecho como una mejora importante en la adecuación del modelo teórico, ya que aunque algunas zeolitas y otros minerales puedan tener cierta capacidad de intercambio catiónico, este parámetro es una propiedad característica y relevante de la esmectita (FEBEX-Montmor). No obstante, el sodio intercambiable sigue siendo muy bajo, debido también a la excesiva formación de analcima.

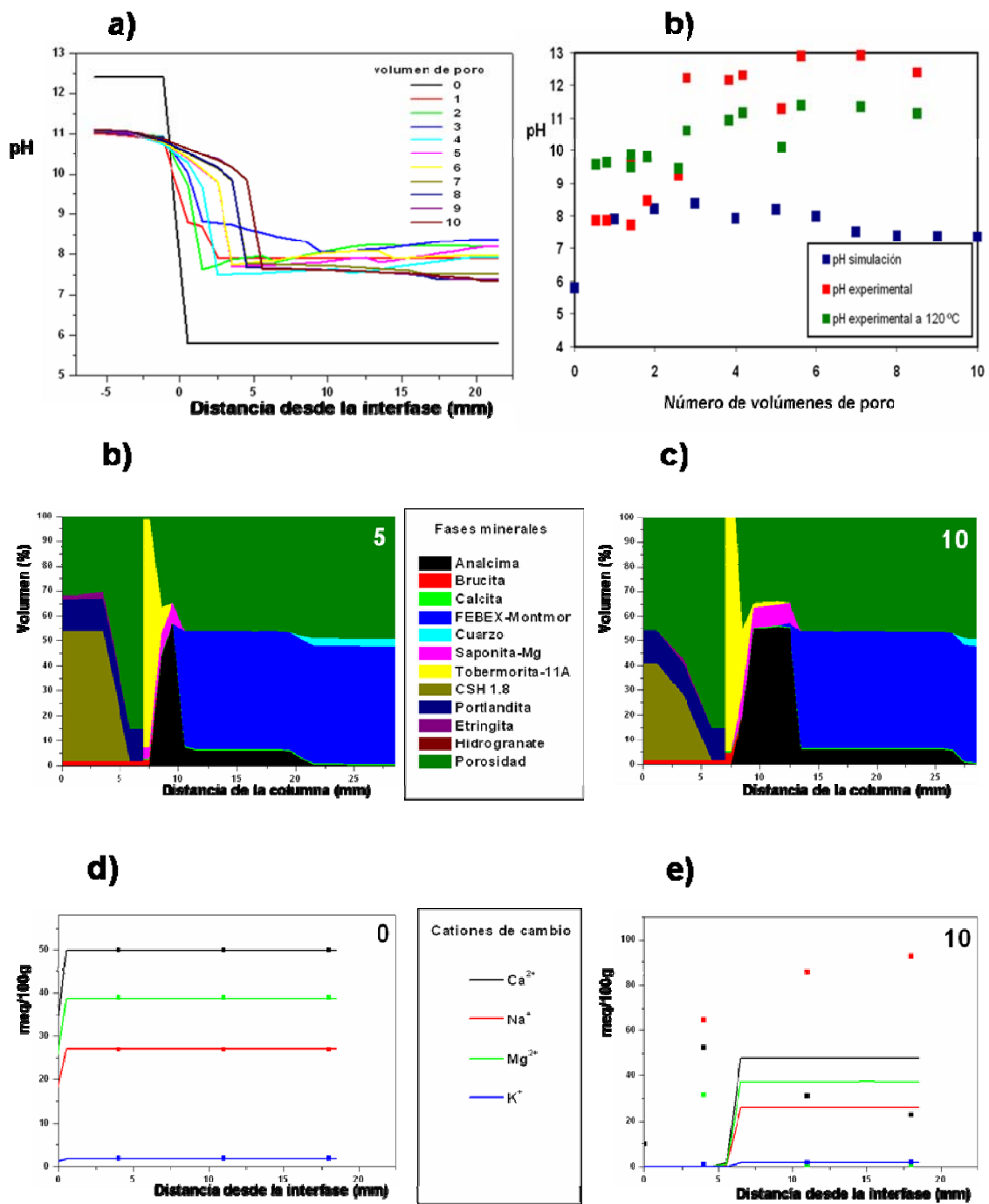


Figura 5.7: Resultados de simulación del Modelo 3 (NaOH, 120 °C). a) Distribución del pH en función del número de volúmenes de poro. b) Comparación del pH experimental con el simulado. c) Distribución mineralógica del sistema hormigón-bentonita después de cinco volúmenes de poro. d) Distribución mineralógica después de diez volúmenes de poro. e) Distribución inicial de cationes intercambiables. f) Distribución de cationes intercambiables tras diez volúmenes de poro. El número que aparece en la esquina superior derecha de las figuras c, d, e y f, indica el número de volúmenes de poro.

V.1.7.5. Modelo 4

En este modelo simulado a 25 °C, se han considerado las especies de intercambio ligadas exclusivamente a la fase mineral FEBEX-Montmor y se han incluido propiedades superficiales.

El archivo de entrada de datos al código PHREEQC que define al modelo 4 se muestra en el [Anexo V-5](#) y los resultados del modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.8 \(a, b, c, d, e y f\)](#).

- ◆ **pH:** al incluir las propiedades de adsorción superficial se ralentiza por un lado la propagación del frente reactivo. En el caso particular de pH, se observa un aumento gradual, con cada volumen de poro. Por otro lado se resuelven problemas de convergencia matemática de modelos, en los que el código no encuentra una solución numérica tras pocos pasos de cálculo.
- ◆ **Mineralogía:** las transformaciones mineralógicas observadas en todos los modelos simulados a 25 °C son muy parecidas entre sí. En todos los casos las modificaciones obtenidas tras dos volúmenes de poro (1 año) son mínimas, afectando tan sólo a los 2 - 2.5 primeros milímetros de interfase, en los que existe una reducción de la porosidad, contrastada experimentalmente.
- ◆ **Cationes de cambio:** el hecho de ligar las especies de intercambio a la montmorillonita, permite, además de ajustar el modelo a las determinaciones conocidas de cationes de cambio, establecer una composición acuosa más flexible, por tanto, en este modelo se ha tomado la composición del agua intersticial de la bentonita determinada por [Huertas *et al.* \(2000\)](#) ([Tabla 5.1](#)). Al igual que en el modelo anterior, el único hecho destacable es la desaparición de especies intercambiables con la disolución completa de montmorillonita.

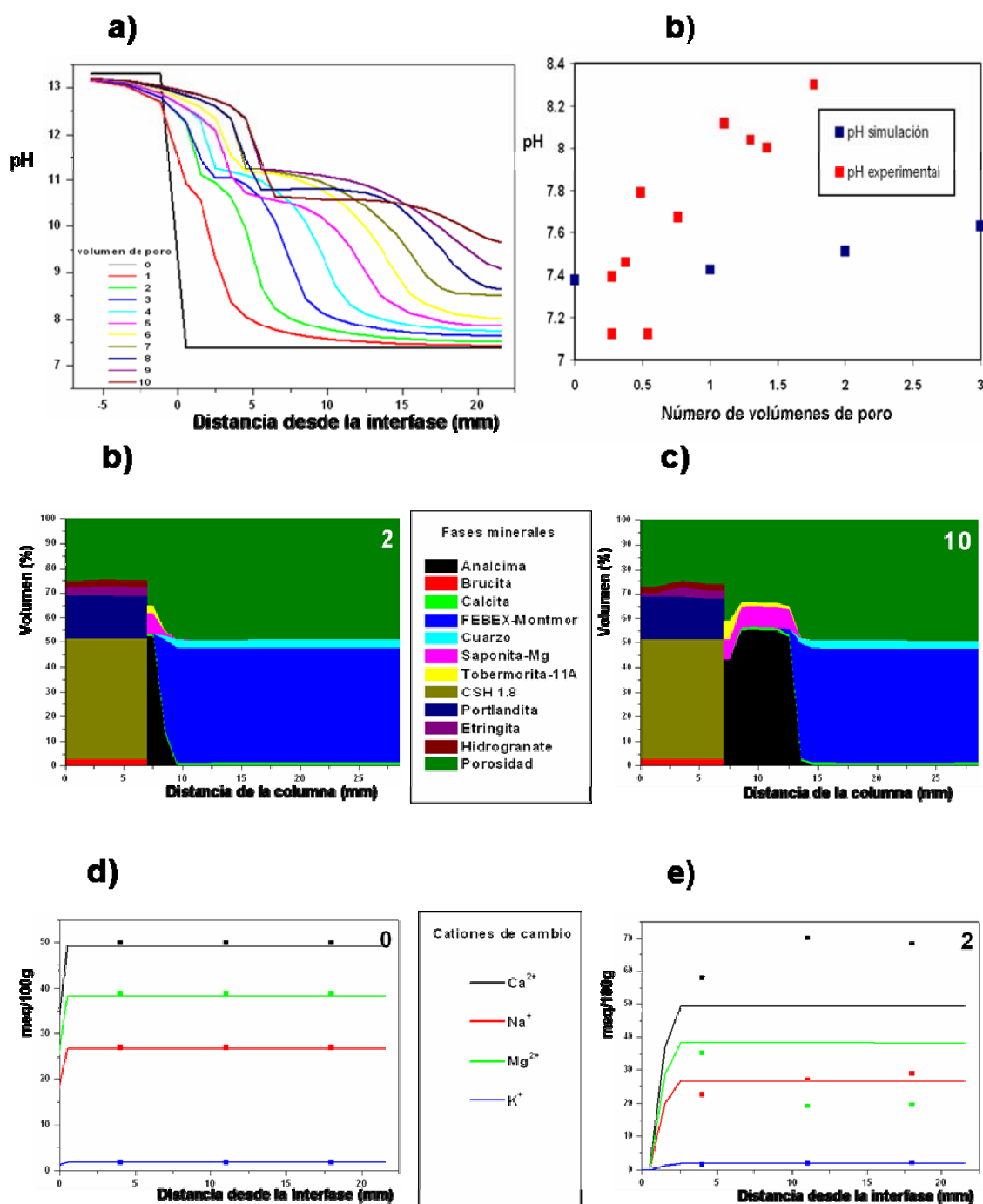


Figura 5.8: Resultados de simulación del Modelo 4 (NaOH, 25 °C). **a)** Distribución del pH en función del número de volúmenes de poro. **b)** Comparación del pH experimental con el simulado. **c)** Distribución mineralógica del sistema hormigón-bentonita después de dos volúmenes de poro. **d)** Distribución mineralógica después de diez volúmenes de poro. **e)** Distribución inicial de cationes intercambiables. **f)** Distribución de cationes intercambiables tras diez volúmenes de poro. El número que aparece en la esquina superior derecha de las figuras c, d, e y f, indica el número de volúmenes de poro.

V.1.7.6. Modelo 5

Se simula el modelo 5 a 120 °C, considerando las mismas condiciones que en el modelo anterior.

El archivo de entrada de datos al código PHREEQC que define al modelo 5 se muestra en el [Anexo V-6](#) y los resultados del modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.9 \(a, b, c, d, e y f\)](#).

- ◆ **pH:** en este modelo los valores de pH aumentan de forma gradual, no alcanzando, en ningún caso, valores superiores a 8.6 en la celda final.
- ◆ **Mineralogía:** la distribución de minerales resulta parecida a la obtenida en el modelo 3, aunque el ritmo de alteración es ligeramente menor.
- ◆ **Cationes de cambio:** después de diez volúmenes de poro, el sodio intercambiable ha disminuido considerablemente del complejo de cambio, sin que parezca existir una compensación de la capacidad de cambio traducida en un aumento de otras especies. El ajuste de sodio sólo será posible si se consideran restricciones cinéticas en cuanto a la disolución de montmorillonita y formación de analcima. Por otra parte, la reactividad simulada en términos termodinámicos es muy efectiva a la hora de regular el pH. Por esto, el magnesio intercambiable permanece ligado a la montmorillonita en zonas alejadas del mortero, después de la formación del frente de analcima. En el caso real, a 120 °C, se pierde la capacidad tampón de la montmorillonita con el tiempo. Esto hace que, a $\text{pH} > 10$, el magnesio, precipitado como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir de la disolución intersticial, tenga una concentración muy baja. Este hecho, a su vez, fuerza a que el magnesio vaya saliendo del complejo de cambio hasta desaparecer. Lógicamente, si la concentración de magnesio en la disolución intersticial se acerca a cero, el magnesio intercambiable también tiende a cero.

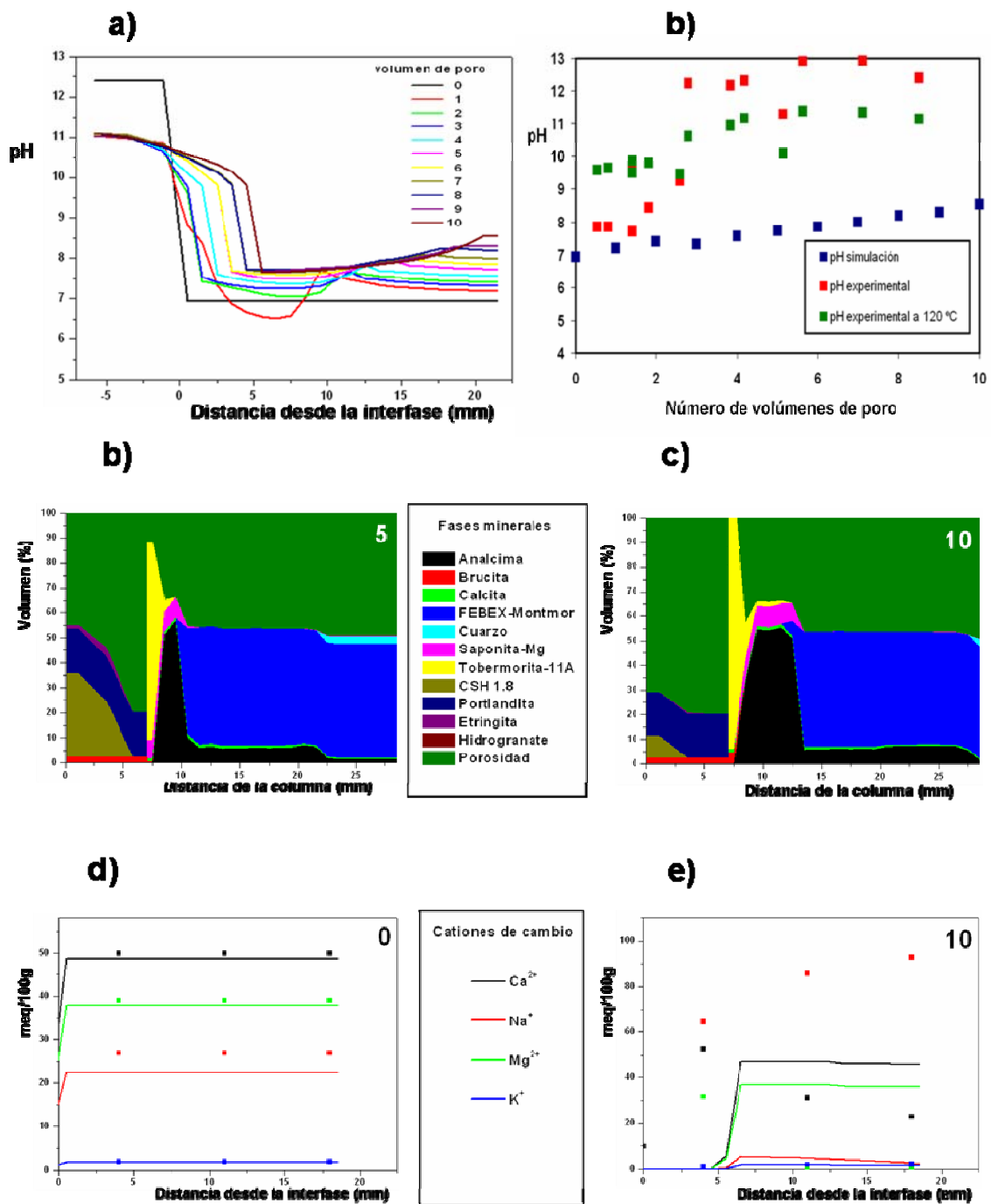


Figura 5.9: Resultados de simulación del Modelo 5 (NaOH, 120 °C). a) Distribución del pH en función del número de volúmenes de poro. b) Comparación del pH experimental con el simulado. c) Distribución mineralógica del sistema hormigón-bentonita después de cinco volúmenes de poro. d) Distribución mineralógica después de diez volúmenes de poro. e) Distribución inicial de cationes intercambiables. f) Distribución de cationes intercambiables tras diez volúmenes de poro. El número que aparece en la esquina superior derecha de las figuras c, d, e y f, indica el número de volúmenes de poro.

V.2. SIMULACIÓN CONTROLADA POR CINÉTICA (CRUNCHFLOW)

El código CRUNCHFLOW, *a priori*, no presenta diferencias con PHREEQC, en cuanto a especiación se refiere. El uso de este programa se ha centrado en el manejo de ecuaciones cinéticas que dirigen la reactividad del sistema, por tanto, las concentraciones de iones en fase acuosa se introducen de manera análoga a como se hizo en PHREEQC. Se han realizado ligeras modificaciones en las concentraciones iniciales de algunos iones debido a que, de momento, el código CRUNCHFLOW no es capaz de ligar explícitamente el número de posiciones intercambiables a un mineral. Se considera la CIC una propiedad que concierne a la totalidad de la arcilla.

V.2.1. Consideraciones iniciales

El código CRUNCHFLOW permite realizar cálculos cinéticos mediante tres tipos de aproximaciones distintas.

1. Tipo **tst** (transition state theory). Aplica la teoría de estado transitorio, descrita en detalle por [Lasaga \(1981 y 1984\)](#) y [Aagaard y Helgeson \(1982\)](#), según la expresión:

$$R_m = A_m k_m \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \left(1 - \frac{Q_m}{K_{eq}}\right) \prod a_n^i$$

donde: A_m es el área superficial del mineral m ,

k_m ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}$) es la constante intrínseca de velocidad,

E_a ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) es la energía de activación de la reacción,

Q_m es el producto de actividad iónica para la reacción acuosa del mineral m ,

K_{eq} es la constante de equilibrio correspondiente, y

$\prod a_n^i$ es el productorio de actividades de los iones en disolución elevados a la potencia n , y representa la inhibición o catálisis de la reacción.

Este último término opera en situaciones lejanas al equilibrio. Por ejemplo, cuando Q_m/K_{eq} es muy pequeño, la disolución está subsaturada con respecto al mineral, y por tanto, su disolución está conducida por la cinética.

2. Tipo **Monod**. La reacción mantiene una dependencia sobre especies donadoras oceptoras de electrones. Esta aproximación dista de las exigencias de los modelos realizados en este trabajo, por lo que no se entrará en detalle sobre ella.
3. Tipo **Irreversible**. Es el tipo de reacción más sencilla. No hace uso de las constantes de equilibrio termodinámico, y por tanto, se mantiene independiente del estado de saturación de los minerales. Toma la forma:

$$R_m = A_m k_m \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \prod a_n^i$$

Para definir totalmente estas expresiones, la base de datos se divide en dos partes bien diferenciadas. Una parte termodinámica, en la que se introduce la estequiometría de los minerales y de las especies acuosas, las constantes de equilibrio en función de la temperatura, el volumen molar de las fases sólidas y su peso molecular. La otra parte, cinética, dispone del valor de la constante de velocidad a 25 °C para cada mineral y el resto de los parámetros de velocidad para dicha ecuación (cuando no existe dependencia del pH u otros factores, la energía de activación es suficiente) y el tipo de reacción (tst, Monod o Irreversible).

Es posible definir más de una ley cinética para un mismo mineral, e incluso combinarlas en el fichero de entrada de datos (por ejemplo, se pueden definir dos ecuaciones cinéticas distintas para la disolución de la montmorillonita: una dependiente del pH y otra independiente, dejando que el programa discrimine cuál de ellas debe usar en cada momento).

El área superficial de cada mineral se introduce también en el fichero de entrada de datos del modelo y puede expresarse en $m^2 \text{ mineral} / g \text{ de sólido}$ o bien en $m^2 \text{ mineral} / m^3 \text{ de medio poroso}$.

En todos los modelos se ha considerado sólo la aproximación del estado transitorio, en el que los parámetros termodinámicos adquieren importancia si existe equilibrio local.

V.2.2. División de la columna

En el código CRUNCHFLOW las condiciones se agrupan en distintos bloques en los que se introducen los datos relativos a cada material del sistema. En el sistema mortero-bentonita es necesario definir al menos 3 condiciones; una para la disolución que atraviesa la columna, otra para las celdas del mortero, y la última para las celdas de bentonita. Adicionalmente, se ha incluido una última condición que simula al depósito de recogida de efluentes.

Los minerales se expresan en porcentaje volumétrico. De esta forma, la composición de cada celda se mantiene independiente de la división que se haga de la columna. La porosidad, definida como: $(1 - \text{sumatorio del volumen mineral})$, se expresa en tanto por uno y se mantiene dependiente del volumen que ocupan los minerales en cada momento de la reacción.

En los modelos simulados con este código se han tomado 7 celdas unidimensionales, de 1 mm cada una, para alojar al sistema mineral-disolución que compone el hormigón, 15 celdas a continuación (8 de 1mm y 7 de 2 mm) para alojar el sistema de la bentonita y una celda de 100 mm para el depósito de recogida de efluentes. La disolución de entrada al sistema (NaOH 0.25 M) se ha definido de forma semejante a como se hizo con el código PHREEQC, en una celda adimensional, externa al dominio, de manera que su concentración se mantiene siempre constante (disolución de recarga).

V.2.3. Condiciones de transporte

La ley de Darcy define el transporte advectivo en el código CRUNCHFLOW. La distancia recorrida, durante un año, por el fluido a 25 °C se ha considerado de 58 mm, esto es, 2 veces la distancia de la columna (2 volúmenes de poro). Dividiendo esta distancia entre el tiempo experimental de reacción (1 año), se obtiene la velocidad lineal del flujo advectivo. El mismo razonamiento se ha seguido para obtener la velocidad de los modelos a 120 °C, tomando en ese caso, 10 volúmenes de poro. El código permite introducir un valor individual del coeficiente de difusión efectiva para cada ión, sin embargo, al no haberse realizado un estudio experimental para calcular los coeficientes de difusión en la bentonita compactada en este mismo trabajo, se ha tomado un único valor para la difusión de todas las especies, al igual que se hizo con PHREEQC.

Los parámetros de transporte advectivo y difusivo de muestran en la [Tabla 5.9](#).

Tabla 5.9: Parámetros de transporte en ensayos simulados a 25 y 120 °C durante un año.

Temperatura (°C)	Coefficiente de difusión, D_{ef} (m^2/s)	Velocidad lineal de flujo (m/s)
25	1×10^{-11}	1.86×10^{-9}
120	1×10^{-10}	9.32×10^{-9}

Para definir el transporte de NaOH a través de la columna es necesario especificar condiciones de contorno de tipo Dirichlet, que implican asignar una composición constante de la disolución de recarga. En este caso, la concentración de NaOH queda fijada de manera que los procesos de transporte (advección, difusión y dispersión) se aplican para calcular el flujo con el que esta disolución entra al sistema a través de la interfase con el hormigón. Este tipo de condición de contorno solo es aplicable bajo la opción GIMRT, que es el modo de cálculo de transporte y reacción simultáneo.

V.2.4. Elección de la base de datos

Resulta laborioso convertir cualquier base de datos al formato legible por el código CRUNCHFLOW. Por ello, lo habitual es partir de una base de datos existente en este formato y modificar a partir de ella, cualquier parámetro particular que sea necesario para simular un problema determinado. La base de datos más completa (datacom.dbs) es una conversión de la proporcionada con el código EQ3/6 (Wolery, 1992), en la que se han adicionado términos cinéticos.

En relación con la parte termodinámica, al igual que se hizo con la base de datos lnl.dat en PHREEQC, se ha incluido la fase mineral FEBEX-Montmor en la base datacom.dbs. Los valores de la constante de equilibrio para la reacción de disolución de esta fase, para el rango de temperaturas de 0 - 300 °C, se ha descrito en el apartado V.1.4.3.

La cinética de reacción de cada mineral depende de las condiciones particulares (equilibrio inicial, presión, temperatura, pH, etc.) en las que se produce dicha reacción. Es necesario recurrir a resultados experimentales, en el caso de que existan, para tomar las ecuaciones cinéticas pertinentes de cada fase de interés. Actualmente, existen estudios que evalúan la disolución de la montmorillonita (Bauer y Berger, 1998; Cama *et al.*, 2000; Huertas *et al.*, 2001; Nakayama *et al.*, 2004; Sato *et al.*, 2004; Yamaguchi *et al.*, 2004; Sánchez *et al.*,

2006). La cinética de este mineral dirige la reactividad de la bentonita, y por tanto, se le ha conferido mayor importancia que al resto de los minerales. Esto se traduce en la realización de distintas simulaciones modificando los parámetros accesibles de dicha ecuación.

V.2.5. Situación inicial

Se han realizado distintas simulaciones, modificando parámetros clave en la reactividad del sistema. El objetivo inicial es obtener un modelo estable, para realizar a continuación las modificaciones cinéticas.

Las variaciones realizadas se detallan en la [Tabla 5.10](#).

Tabla 5.10: Parámetros de transporte en ensayos simulados a 25 y 120 °C durante un año.

Propiedad	Modelo 6	Modelo 7	Modelo 8	Modelo 9
Condición de contorno	Flujo	Dirichlet	Dirichlet	Dirichlet
Porosidad (%) ^a	42 / 48	10 / 48	10 / 20	10 / 20
Minerales ^b	-	-	1	1, 2 y 3
pH ^c	12	12	charge	charge
Temperatura (°C)	120	120	120	25
CIC (eq/kg disolución) ^d	3.4	3.4	12.6	12.6

^a Porosidad en hormigón y bentonita.

^b En todos los modelos se ha incluido brucita, cuarzo y portlandita en el hormigón, FEBEX-Montmorillonita, calcita y cuarzo en la bentonita. Analcima, tobermorita-11Å y saponita-Mg como minerales secundarios. Adicionalmente se han considerado: **1** = Etringita, **2** = CSH1.1 y **3** = CSH1.8.

^c pH inicial de la disolución de NaOH y las celdas de hormigón. A 120 °C, puede resultar conveniente ajustar el balance de cargas con el pH. En estos casos se señala como **charge**.

^d Puede especificarse la capacidad de intercambio catiónico en equivalentes/kg de disolución o en eq/gramo de sustrato. En este segundo caso, es necesario calcular la masa de sedimento por kg de disolución, introduciendo la relación sólido:disolución (g/kg disolución) o bien, la densidad del sustrato intercambiable (g/cm³).

El código CRUNCHFLOW utiliza la distribución de cationes de cambio expresada en equivalente/kg de disolución. El paso de unidades de meq/100 g de sustrato a eq/kg de disolución se calcula en función de la porosidad y las densidades del sólido y la disolución según la ecuación:

$$E_{q_0} \text{ (eq/kg disol.)} = CIC_i \text{ (eq/g sustrato)} \times SD_i \text{ (g sustrato/kg disol.)} \quad (5.6)$$

$$SD_i = \frac{\rho_{\text{sólido}} (1 - \phi) 10^3}{\phi \rho_{\text{disol}}}$$

siendo: SD_i , la relación sólido/disolución.

V.2.5.1. Modelo 6

Aunque se ha señalado la importancia de realizar la simulación empleando la condición de contorno de tipo Dirichlet, en este primer modelo se ha querido utilizar la condición de Neumann, que asume únicamente un flujo advectivo, sin posibilidad de efectos de propagación difusiva desde fuera del dominio. La fuente de hidróxidos alcalinos no se mantiene constante. Este ejemplo sirve para comprobar la trascendencia del uso adecuado de las condiciones de transporte.

El archivo de entrada de datos al código CRUNCHFLOW que define al modelo 6 se muestra en el [Anexo V-7](#) y los resultados del modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.10 \(a, b y c\)](#).

- ◆ **pH:** aún fijando el pH inicial de la disolución de NaOH y el hormigón en un valor alto (pH 12), el sistema tiende a estabilizarse en valores de pH mucho más bajos (en torno a 9.2) en un tiempo corto, inferior a 90 días. Es cierto que el pH a 120 °C debe ser inferior al medido a temperatura ambiente (pH ~ 11 según simulaciones de estabilidad del hormigón y la disolución de NaOH a 120 °C), sin embargo, la diferencia mostrada en la [Figura 5.10a](#) es superior a 4 órdenes de magnitud con respecto al pH a 25 °C (13.2 - 13.3). En estas condiciones, la simulación pierde fiabilidad y no resulta conveniente partir de este modelo para realizar predicciones a largo plazo
- ◆ **Mineralogía:** los resultados de alteración mineral se han representado en función del volumen que ocupan en la columna, al igual que se hizo con los resultados anteriores simulados con el código PHREEQC. El área contenida dentro de las líneas indica el volumen que ocupa cada mineral. En los casos en los que la alteración no represente un volumen importante, la escala porcentual de volumen se ofrece en unidades logarítmicas con objeto de observar, con mayor claridad, el volumen de los minerales minoritarios.

El modelo predice el crecimiento de las fases secundarias en la bentonita (analcima, tobermorita-11Å y saponita-Mg), sin embargo, se observa un avance de calcita desde la bentonita hacia el hormigón que indica el predominio del transporte difusivo sobre el advectivo en el interior del dominio y por tanto que las condiciones no se han fijado correctamente para simular el experimento en columna.

- ◆ **Cationes de cambio:** debido a que las condiciones de transporte no son severas, la fracción equivalente de cationes intercambiables no se aleja mucho de la situación inicial (que se mantiene en las últimas celdas de la columna). En la zona de contacto con la interfase se produce un enriquecimiento en sodio, debido a la interacción con la disolución de NaOH.

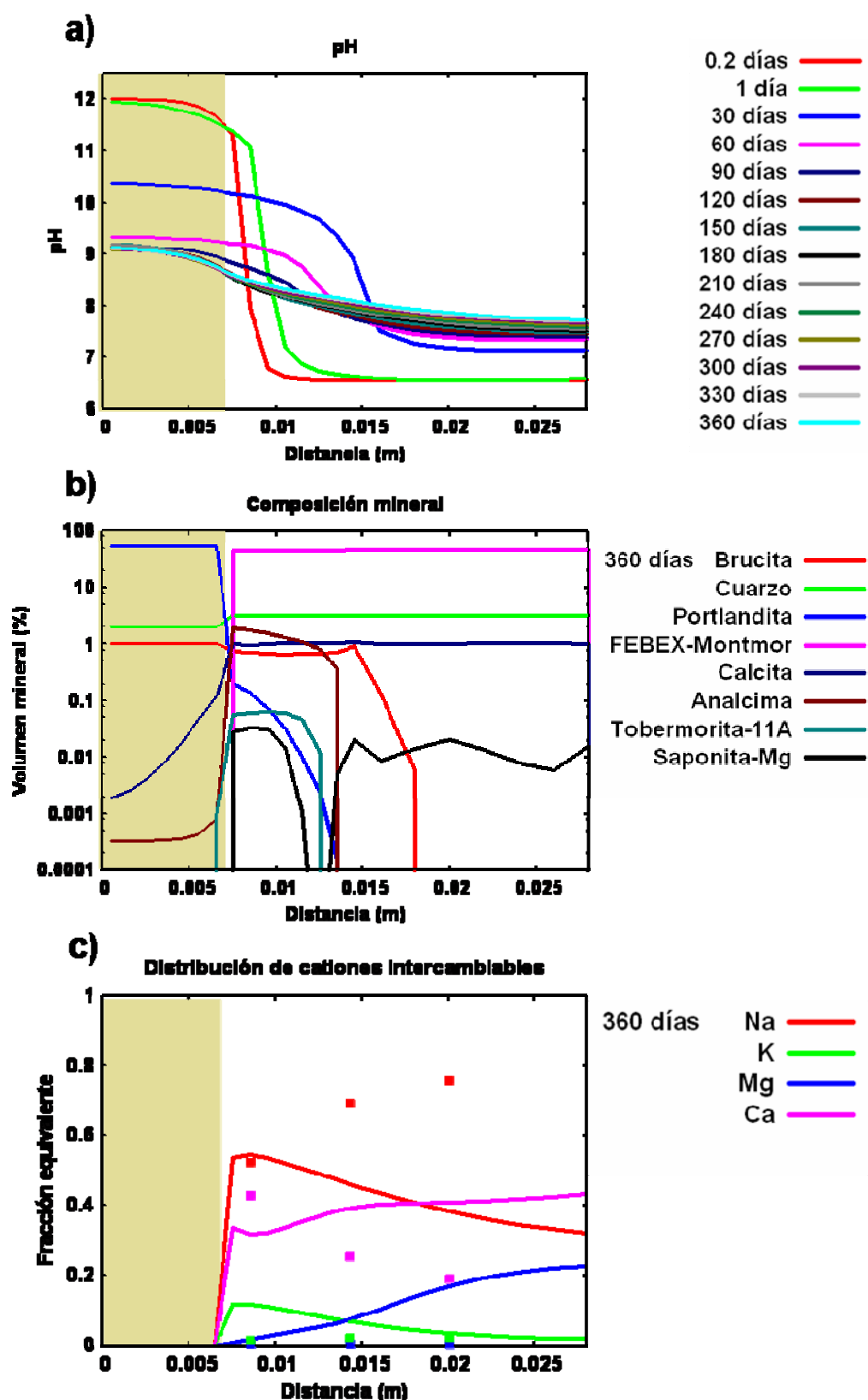


Figura 5.10: Simulación del **Modelo 6** (NaOH, 120 °C). **a)** Evolución del pH en la columna. **b)** Fracción mineral del sistema tras 360 días (volumen mineral en escala logarítmica). **c)** Distribución de cationes intercambiables tras 360 días (líneas = resultados de la simulación; puntos = resultados experimentales).

V.2.5.2. Modelo 7

El modelo 7 dista del anterior en las condiciones de contorno, que se han definido como tipo Dirichlet, permitiendo, por un lado, mantener una concentración constante de la disolución inyectada (NaOH 0.25M), alojada en la parte externa del sistema, y por otro incluir el transporte difusivo y dispersivo proveniente de dicha disolución. La porosidad del hormigón se ha reducido a un 10 % para evitar los procesos de difusión hacia el hormigón.

El archivo de entrada de datos al código CRUNCHFLOW que define al modelo 7 se muestra en el [Anexo V-8](#) y los resultados del modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.11 \(a, b y c\)](#).

- ◆ **pH:** se observa con claridad que el pH en la frontera NaOH-hormigón se mantiene constante en el valor fijado (12). La porosidad de la bentonita (48%) es tan alta que el fluido pasa sin apenas resistencia, alcanzándose pHs > 11 en tiempos inferiores a 120 días.
- ◆ **Mineralogía:** el Ca^{2+} ya no se difunde hacia el hormigón, y no se forma la calcita como en el caso anterior. La saponita-Mg aparece en pequeñas concentraciones (>0.01%) durante tiempos intermedios y desaparece, casi por completo, del sistema antes de 360 días. La analcima se distribuye en todas las secciones de bentonita alcanzando un 2% del volumen de la arcilla. En este modelo, al aumentar el pH se predice la formación de portlandita en toda la probeta, y sólo se observa un pequeño porcentaje de tobermorita-11Å. Es evidente, que la relación cinética de precipitación de estas dos fases no reproduce el experimento.

La alteración mineralógica conseguida en este modelo es menor a la observada en los ensayos de laboratorio porque la fase mineral FEBEX-Montmor, que ocupa un gran porcentaje del volumen sólido en la bentonita, no se disuelve con facilidad. Una vez conseguido un modelo estable será necesario modificar los parámetros cinéticos para acelerar su disolución en la reacción alcalina.

- ◆ **Cationes de cambio:** partiendo de la misma situación inicial para la bentonita que el modelo anterior, el complejo de cambio se satura en sodio rápidamente, desplazando al resto de cationes. En el experimento sucede algo parecido, sin embargo, el Ca^{2+} también se mueve desde el hormigón hacia la bentonita, aunque a una velocidad más lenta, por lo que disminuye su concentración desde la interfase. En la [Figura 5.11c](#) se muestran los resultados del modelo y los experimentales (no se considera el exceso de calcio extraído en la determinación de los cationes de cambio). Se hace necesario reducir la porosidad del sistema para que la arcilla ofrezca mayor resistencia a la disolución de NaOH.

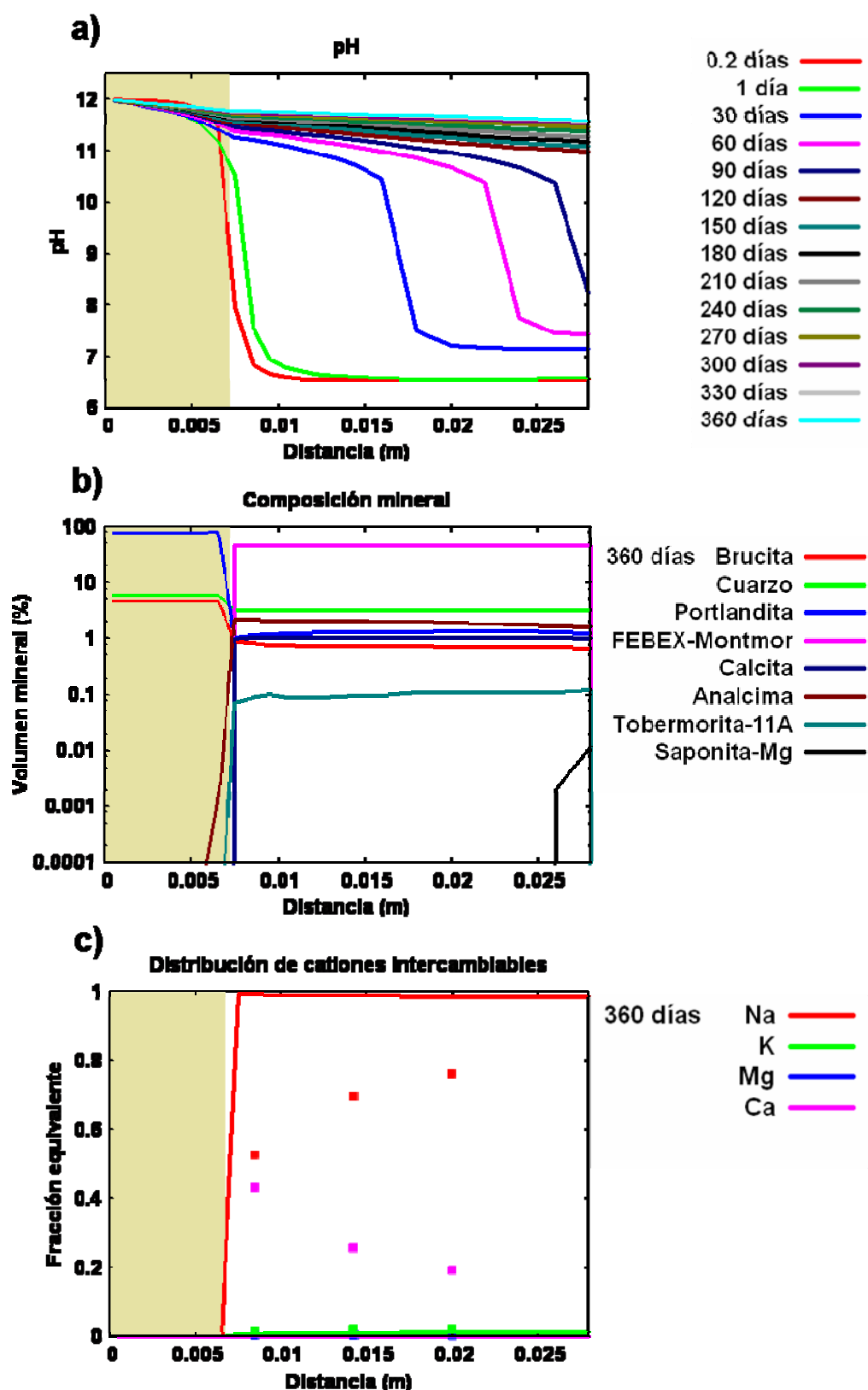


Figura 5.11: Simulación del Modelo 7 (NaOH, 120 °C). a) Evolución del pH en la columna. b) Fracción mineral del sistema tras 360 días (volumen mineral en escala logarítmica). c) Distribución de cationes intercambiables tras 360 días (líneas = resultados de la simulación; puntos = resultados experimentales).

V.2.5.3. Modelo 8

En este modelo se ha considerado que la porosidad de la bentonita es del 20 %. Se pretende reducir el volumen accesible a la disolución y, por tanto, la reactividad con respecto al modelo anterior. El cambio de porosidad afecta a la forma en la que se expresa la CIC según queda reflejado en la [ecuación 5.6](#), sin embargo, se mantiene el mismo valor (117 meq/100 g de bentonita). Además se ha considerado el mineral etringita, en pequeña proporción, parte de la composición del hormigón y se ha ajustado el balance de cargas mediante el pH, en el hormigón y en la disolución de NaOH.

El archivo de entrada de datos al código CRUNCHFLOW que define al modelo 8 se muestra en el [Anexo V-9](#) y los resultados del modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.12 \(a, b y c\)](#).

- ◆ **pH:** la disminución de la porosidad dificulta en cierta medida el paso de la disolución de NaOH, observándose, al igual que sucedía con el modelo de PHREEQC, un frente lineal de reacción. El pH se ajusta inicialmente en 11.0 - 11.2 en las celdas de hormigón, siendo éste un valor coherente con la temperatura aplicada (120 °C).
- ◆ **Mineralogía:** la precipitación de analcima en la bentonita está claramente influenciada por el pH del sistema, siendo en cualquier caso poco significativa. Se observa un avance de brucita, que se relaciona con la desaparición de magnesio en el complejo de cambio. Es necesario revisar las cinéticas establecidas para las fases magnésicas, ya que ha quedado comprobado en los experimentos que el magnesio se incorpora a la estructura interna de la esmectita (saponita-Mg en la simulación), precipitando como brucita tan sólo en la interfase a temperatura más baja (25 °C).
- ◆ **Cationes de cambio:** el sodio proveniente de la disolución de NaOH se introduce en el complejo de cambio desplazando al resto de cationes, que como el magnesio, encuentra una fase mineral para precipitar. El calcio no se desplaza con facilidad pero permite que la portlandita pase a la bentonita. En el caso experimental, tal y como se ha avanzado en los comentarios de la simulación con PHREEQC, se produce el desplazamiento total del magnesio. Además se produce gel-CSH, en lugar de precipitar portlandita. Más aún, la proporción de analcima (estudiada en % en peso) que se forma es mayor en el experimento, sobretodo si tenemos en cuenta que es un mineral de menor densidad que los minerales que se transforman. Solamente con la variación de parámetros cinéticos no es posible solucionar la precipitación mineral y corregir, a su vez, la distribución de la capacidad de cambio. De nuevo, hay que pensar que no toda la bentonita se transforma al mismo ritmo, sino que existen reacciones diferenciales por sectores, hecho que se escapa de las herramientas de simulación empleadas. Finalmente, es obvio que la información de los dos tipos de simulación es complementaria y ayuda a la comprensión de los fenómenos reactivos en el sistema.

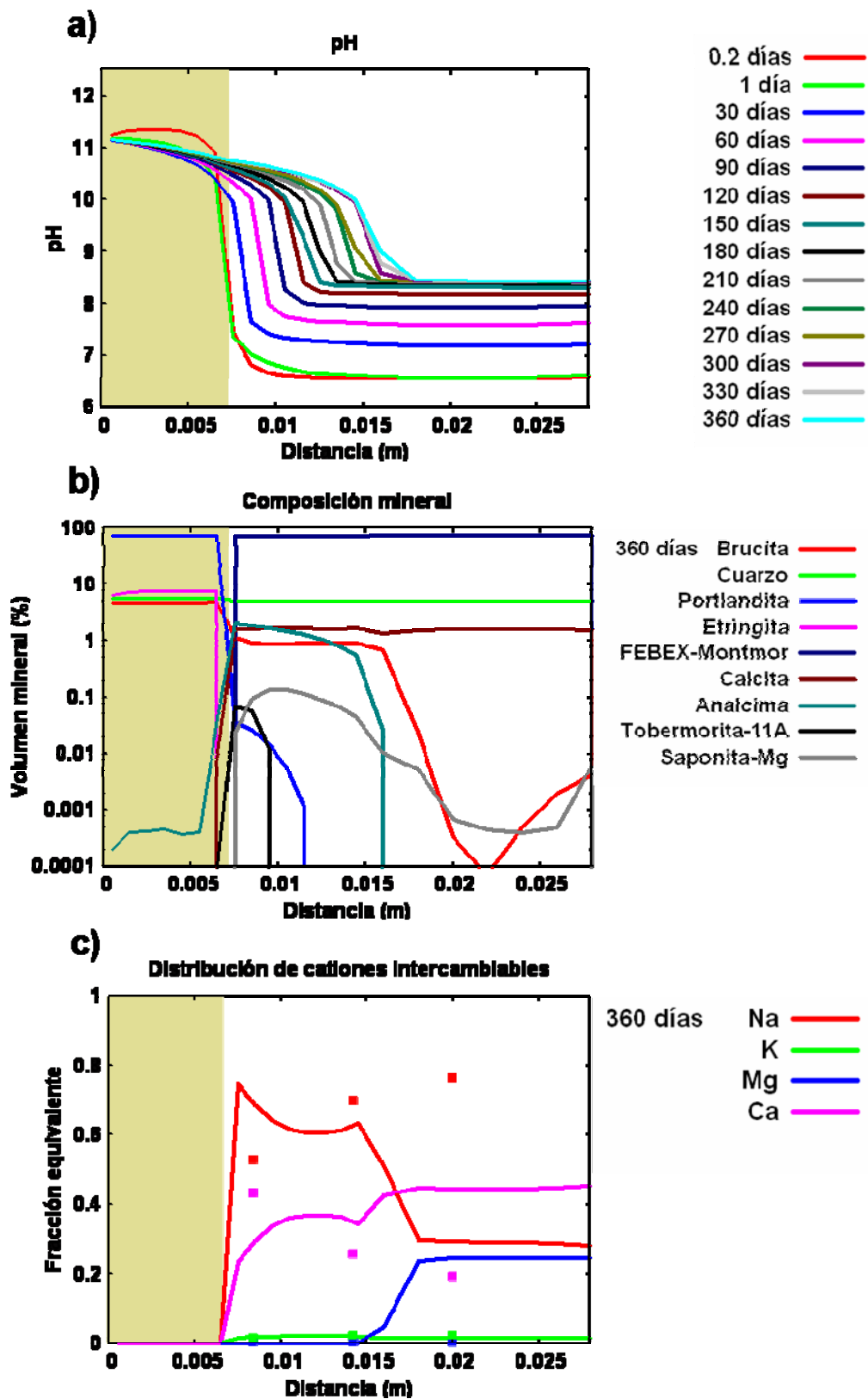


Figura 5.12: Simulación del Modelo 8 (NaOH, 120 °C). a) Evolución del pH en la columna. b) Fracción mineral del sistema tras 360 días (volumen mineral en escala logarítmica). c) Distribución de cationes intercambiables tras 360 días (líneas = resultados de la simulación; puntos = resultados experimentales).

V.2.5.4. Modelo 9

Para modificar la cinética del modelo anterior es necesario comprobar que los resultados obtenidos son también aceptables a 25 °C. Por esta razón se diseña el modelo 9, análogo al modelo anterior, pero reduciendo la temperatura y la velocidad. Además, se han considerado en la composición del hormigón, las fases CSH-1.1 y CSH-1.8.

El archivo de entrada de datos al código CRUNCHFLOW que define al modelo 9 se muestra en el [Anexo V-10](#) y los resultados del modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.13 \(a, b y c\)](#).

- ◆ **pH:** los resultados de pH son similares a los obtenidos con el modelo PHREEQC y parecen simular correctamente el comportamiento del sistema.
- ◆ **Mineralogía:** la alteración a baja temperatura es mínima. Se observa el crecimiento de brucita en la interfase, que es un hecho validado en los experimentos. El resto de los minerales no muestran alteración apreciable.
- ◆ **Cationes de cambio:** los procesos que ocurren a baja temperatura y que explican el comportamiento de la distribución de cationes intercambiables son los mismos que los observados a 120 °C, pero su extensión es menor, lo que también es coherente con los experimentos.

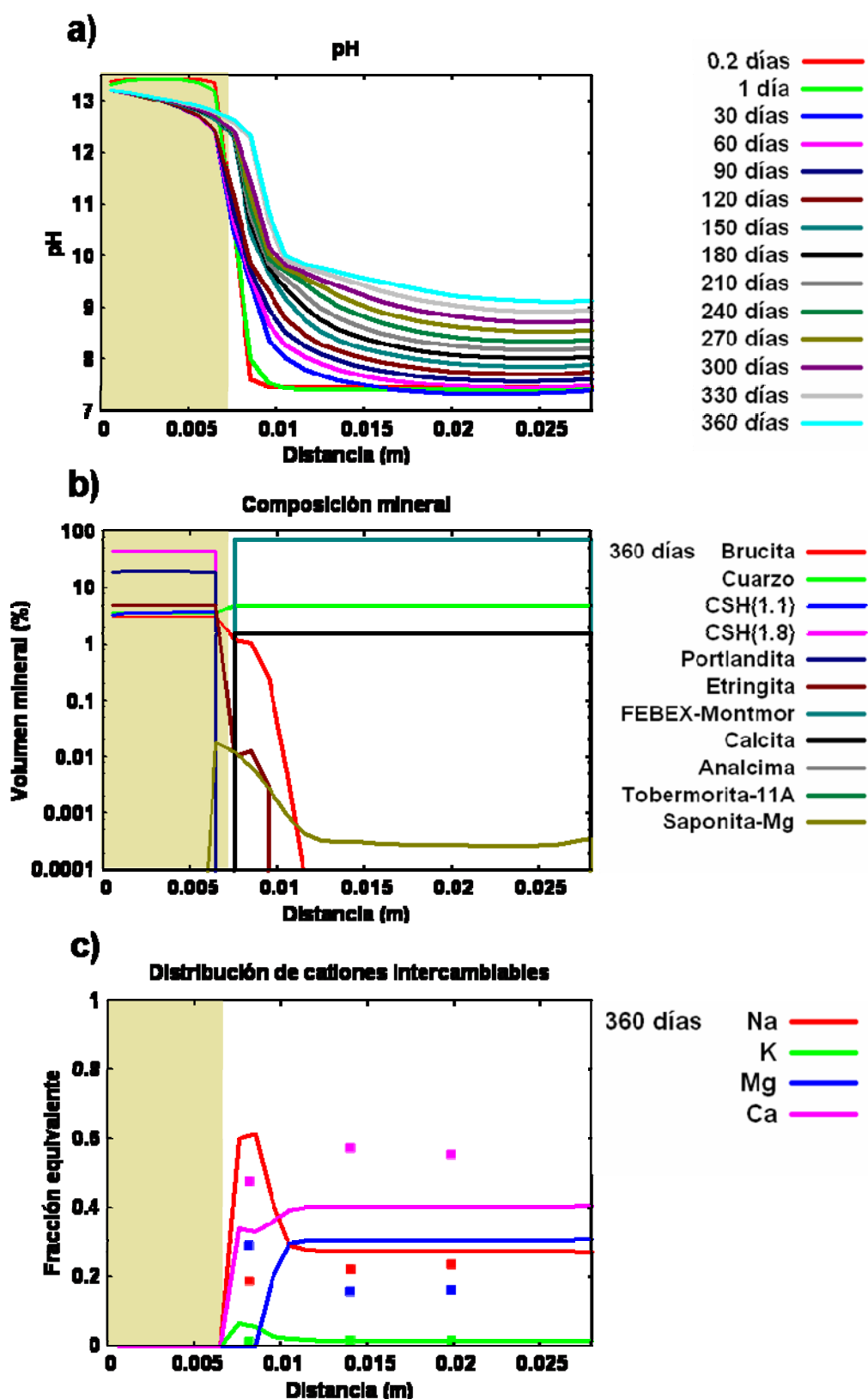


Figura 5.13: Simulación del Modelo 9 (NaOH, 25 °C). a) Evolución del pH en la columna. b) Fracción mineral del sistema tras 360 días (volumen mineral en escala logarítmica). c) Distribución de cationes intercambiables tras 360 días (líneas = resultados de la simulación; puntos = resultados experimentales).

V.2.6. Modificaciones cinéticas

Sobre el modelo 8 se han realizado distintas modificaciones en los parámetros cinéticos de las fases primarias y secundarias ($\log k$ (25 °C) y E_a (kcal/mol)), obteniendo los modelos 10 y 11.

Tabla 5.11: Modificaciones cinéticas en ensayos simulados con NaOH 0.25 M, a 25 y 120 °C, durante un año.

Mineral	Modelos 6, 7, 8 y 9		Modelo 10		Modelo 11	
	$\log k$ (25 °C)	E_a (kcal/mol)	$\log k$ (25 °C)	E_a (kcal/mol)	$\log k$ (25 °C)	E_a (kcal/mol)
Analcima	-8	15	-8	15	-8	15
Brucita	-8	15	-18	15	-18	15
Calcita	-6.19	15	-3.48 ^a	8.46 ^a	-3.48 ^a	8.46 ^a
CSH-1.1	-9	0	-	-	-	-
CSH-1.8	-9	0	-	-	-	-
Cuarzo	-13.39	15	-16.29 ^a	25.88 ^a	-12.30	15
Etringita	-8	15	-12	15	-15	15
FEBEX-Montmor	-11	15	-10 ^b	12.42 ^b	-12 ^c	5 ^c
Portlandita	-9	0	-18	15	-9	15
Saponita-Mg	-11	15	-11	15	-11	15
Tobermorita-11Å	-13	15	-5	10	-5	15

^a Palandri y Kharaka (2004).

^b Adaptado de Bauer y Berger (1998).

^c Sánchez *et al.* (2006).

El modelo 10 es el modelo que mejor representa los resultados experimentales obtenidos a 120 °C, sin embargo, algunas de las condiciones cinéticas impuestas distan mucho de las propiedades reales de algunos minerales:

1. La portlandita es un mineral que se disuelve fácilmente y suele imponer condiciones de equilibrio químico.
2. La constante de velocidad en la disolución del cuarzo es tan baja que la concentración de sílice está muy por debajo de la observada y puede impedir la formación de silicatos en el sistema.

Por ello, se ha ensayado un último modelo (modelo 11) tratando de incorporar mayor reactividad de la sílice y la cinética de disolución de la montmorillonita FEBEX, observada por Sánchez *et al.* (2006), dejando que la portlandita se comporte como la fase reactiva que demuestra ser en los experimentos (difusión de Ca^{2+}) y que está contrastada en la literatura (Faucon *et al.*, 1998).

V.2.6.1. Modelo 10

El modelo 10 es análogo al modelo 8. Tan sólo se han modificado los parámetros cinéticos de las fases minerales incluidas, según se detalla en la [Tabla 5.11](#).

Los resultados del modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.14 \(a, b y c\)](#) y [Figuras 5.15 \(a y b\)](#).

- **pH:** la modificación en la cinética de las fases brucita y portlandita provoca que los hidróxidos alcalinos no precipiten fácilmente en la bentonita y por lo tanto el pH aumente de forma rápida, alcanzando pHs > 10, tras 60 días de simulación.
- **Mineralogía:** la simulación conseguida bajo el ajuste cinético predice una distribución de analcima y saponita similar a la obtenida experimentalmente. En la [Figura 5.14b](#) sólo se ha representado el rango de volumen de 0 a 10 %, para observar con claridad la distribución de las fases secundarias relevantes. En este modelo existe una competencia cinética entre la formación de analcima y la dispersión de portlandita, que no llega a alcanzar el lado de la bentonita porque queda fuertemente retenida en el cemento, gracias a la modificación cinética. Los cambios realizados eliminan la posibilidad de formación de tobermorita en el sistema, ya que el papel de la difusión de calcio queda muy reducido.
- **Cationes de cambio:** la distribución espacial de las especies intercambiables se mantiene parecida al modelo 8, y la explicación del efecto es análoga a la que se hizo en la discusión de este modelo.
- **Volumen mineral de la FEBEX-Montmor:** como se observa en la [Tabla 5.11](#), la cinética de la FEBEX-Montmor se ha modificado ligeramente para acelerar la disolución. Esto provoca una mayor obtención de fases secundarias.
- **Porosidad:** la [Figura 5.15b](#) indica un aumento en la porosidad de la bentonita de ~ 2 % en la zona próxima a la interfase, sin embargo, este hecho es totalmente dependiente del volumen molar asignado a la fase FEBEX-Montmor, mayoritaria, que se disuelve de la bentonita. En esta simulación se ha tomado el volumen molar descrito por [Viani et al., \(2002\)](#) para una motmorillonita cálcica ajustada a una base de 10 oxígenos por fórmula ($210.14 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

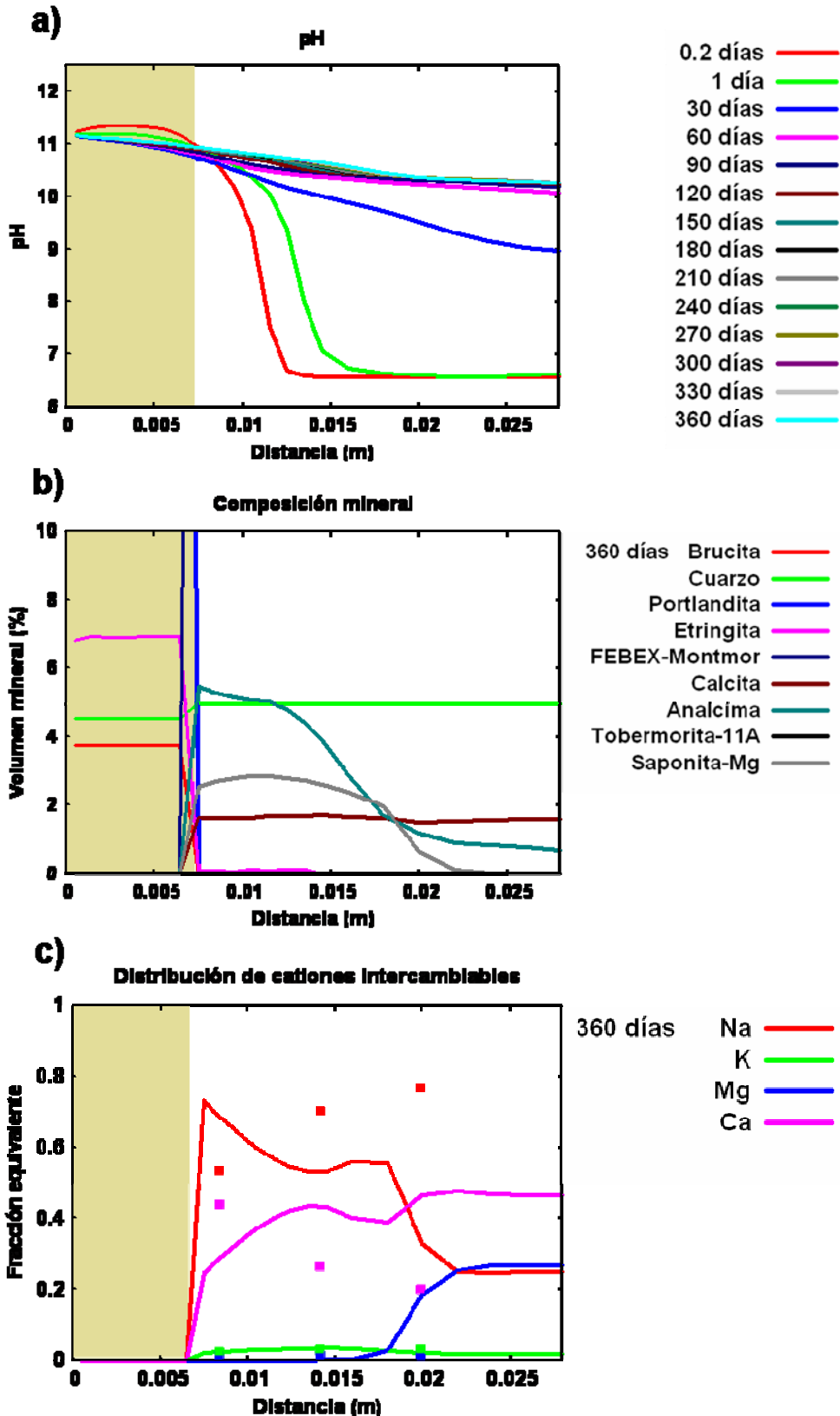


Figura 5.14: Simulación del Modelo 10 (NaOH, 120 °C). a) Evolución del pH en la columna. b) Detalle de la fracción mineral del sistema tras 360 días (0 - 10 %). c) Distribución de cationes intercambiables tras 360 días (líneas = resultados de la simulación; puntos = resultados experimentales).

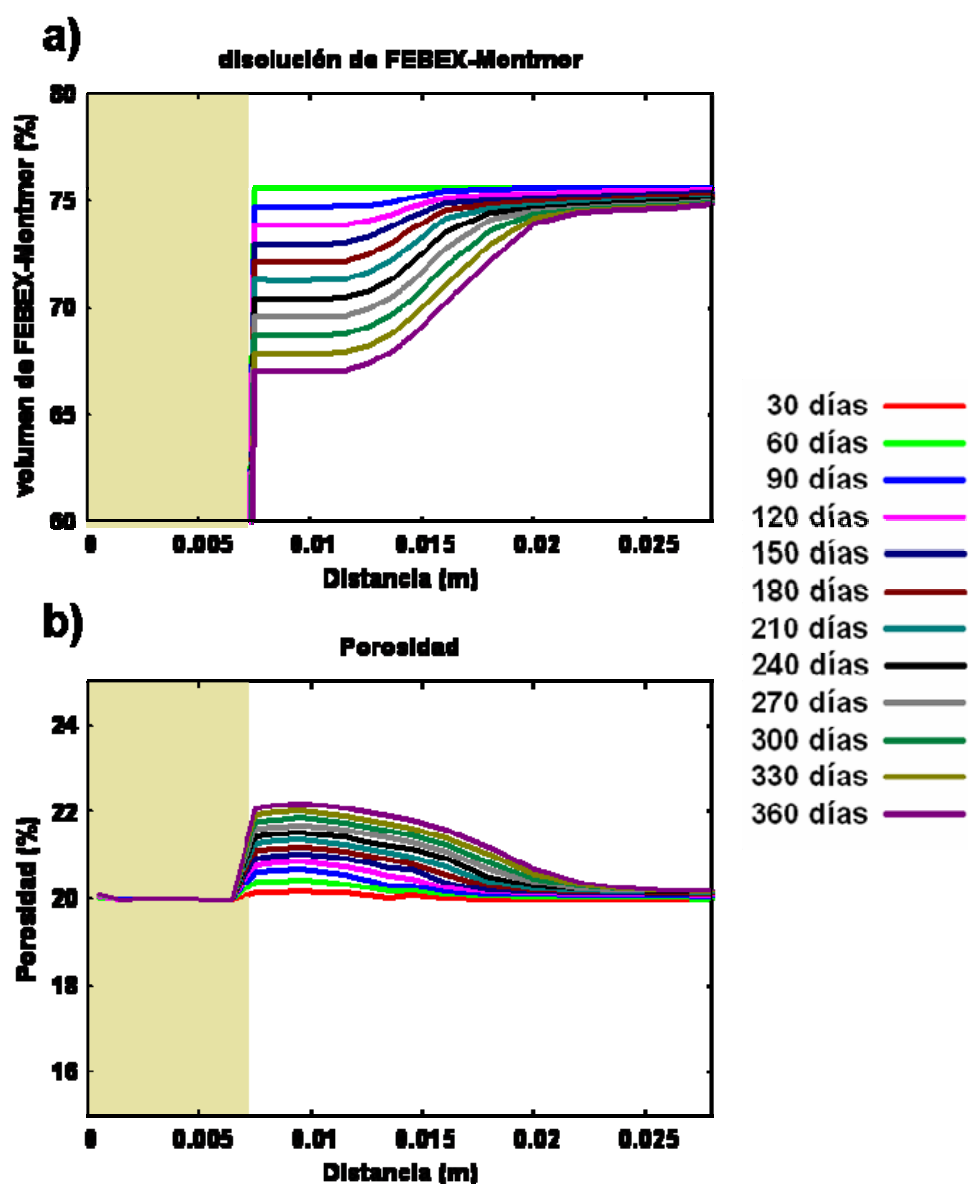


Figura 5.15: Simulación del Modelo 10 (NaOH, 120 °C). a) Evolución del volumen de la fase mineral FEBEX-Montmor con el tiempo. b) Evolución de la porosidad del sistema.

V.2.6.2. Modelo 11

El modelo 11 también es análogo al modelo 8, aunque de nuevo se han modificado los parámetros cinéticos de las fases minerales, según se detalla en la [Tabla 5.11](#).

Los resultados del modelo se han representado gráficamente en las [Figuras 5.16 \(a, b y c\)](#) y [Figuras 5.17 \(a y b\)](#).

- ◆ **pH:** la modificación cinética realizada en este modelo implica, al igual que sucedía en los primeros modelos simulados con PHREEQC, un avance lineal del frente reactivo en el que el pH se ve sólo modificado en los primeros centímetros de la interfase.
- ◆ **Mineralogía:** la simulación predice una ligera disolución del cuarzo inicialmente incluido en el hormigón y la disolución de la fase FEBEX-Montmor en la interfase, cuando aumenta el pH. En consecuencia, se forma analcima principalmente, ocupando una franja de 3 mm y alcanzando un volumen superior al 50 % respecto al total de la columna. La saponita-Mg alcanza un 10 % del volumen total en el mismo espesor y se observa la presencia de tobermorita-11Å en el hormigón y también en la interfase.
- ◆ **Cationes de cambio:** en la distribución espacial de los cationes de cambio cabe destacar la desaparición paulatina de Mg^{2+} en la interfase y el enriquecimiento en Na^+ en el complejo de cambio en la misma región.
- ◆ **Volumen mineral de la FEBEX-Montmor:** la incorporación de la dependencia en la cinética de disolución de la fase FEBEX-Montmor con el pH hace que este mineral se disuelva totalmente a pH altos ($pH > 9.5$).
- ◆ **Porosidad:** la [Figura 5.17b](#) indica un gran aumento en la porosidad de la bentonita desde el 20 hasta el 32 % en la zona próxima a la interfase. Al igual que en el modelo anterior, esto es sólo un artefacto dependiente del volumen molar asignado a los minerales. En concreto, este proceso se observa en la franja en la que desaparece la fase FEBEX-Montmor.

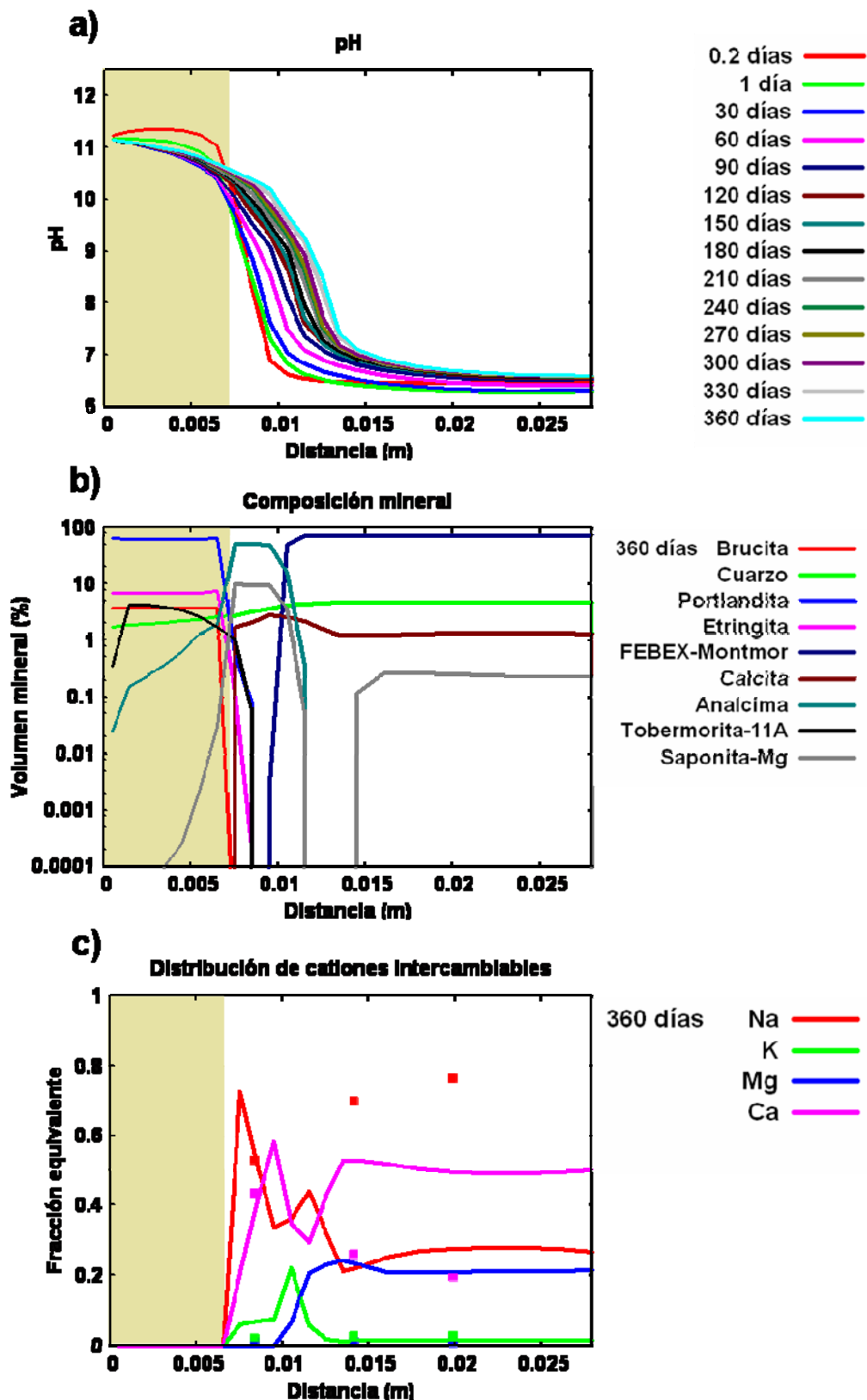


Figura 5.16: Simulación del Modelo 11 (NaOH, 120 °C). a) Evolución del pH en la columna. b) Fracción mineral del sistema tras 360 días. c) Distribución de cationes intercambiables tras 360 días (líneas = resultados de la simulación; puntos = resultados experimentales).

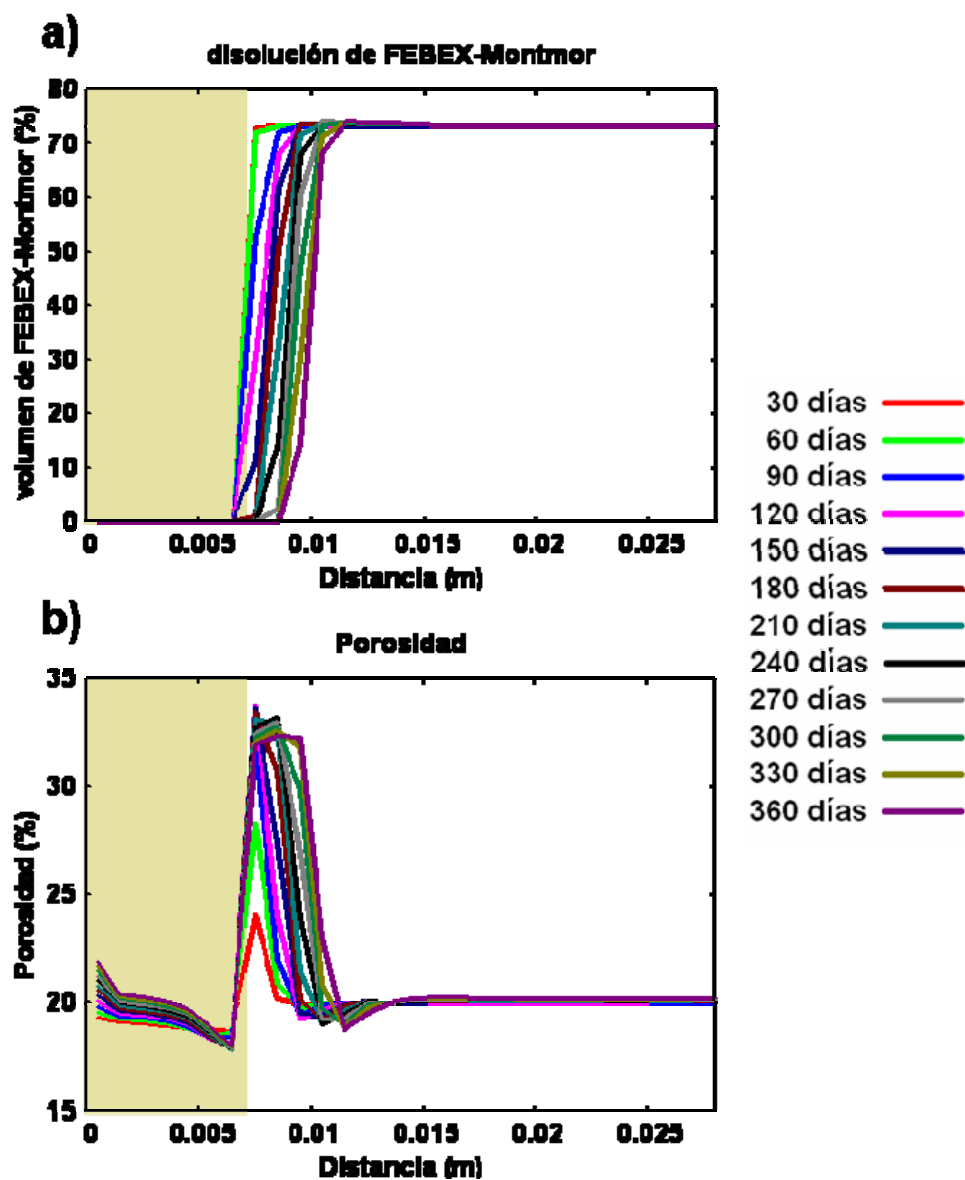


Figura 5.17: Simulación del Modelo 11 (NaOH, 120 °C). a) Evolución del volumen de la fase mineral FEBEX-Montmor con el tiempo. b) Evolución de la porosidad del sistema.

Capítulo VI

DISCUSIÓN

Los mecanismos de los principales procesos en el sistema mortero de cemento - bentonita, están gobernados por las condiciones de presión (que imponen el transporte a lo largo de la columna), la temperatura, la difusión de los iones, el intercambio catiónico y las reacciones de disolución-precipitación. El grado de retención o lixiviado de los iones en el medio dinámico influye en el proceso global.

VI.1. TRANSPORTE

La importancia del transporte de solutos radica en el hecho de que condiciona en gran medida la reactividad de la bentonita en un sistema abierto, ya que determina la disponibilidad de solutos en función de la retención o liberación de los mismos.

El coeficiente de difusión de los cationes disminuye al aumentar la fuerza iónica (Lehikoinen *et al.*, 1998). La fuerza iónica, calculada con PHREEQC a 25 °C, para las disoluciones de NaOH 0.25 M y Ca(OH)₂ saturada, que atraviesan las columnas de bentonita, resulta ser 2.46×10^{-1} y 5.67×10^{-2} M, respectivamente. Estos valores son, ya de por sí, altos pero se debe añadir además que el material de partida se encuentra compactado. Ensayos de difusión llevados a cabo en bentonita compactada muestran que el aumento de la densidad causa una disminución en los coeficientes de difusión efectiva (Miyahara *et al.*, 1991; Sato *et al.*, 1992; Oscarson, 1994; Melkior *et al.*, 2004). La compactación provoca la reducción del volumen de poros dificultando el acceso, principalmente a los aniones y en menor medida, a especies neutras y cationes (Muurinen *et al.*, 1989; Oscarson *et al.*, 1992). Los coeficientes de difusión esperados para los ensayos de percolación son inicialmente bajos, sin embargo, durante el transcurso de los experimentos este valor debe modificarse en función de la porosidad accesible en la bentonita.

Por otro lado, la velocidad de difusión aumenta con la temperatura, debido a la disminución de la viscosidad del agua. Este fenómeno ha sido estudiado en bentonita compactada para el anión yoduro (Oscarson *et al.*, 1992).

La porosidad del sistema estudiado varía en función del tiempo y la temperatura aplicada. A 25 °C, la porosidad se ha reducido en la interfase, disminuyendo asimismo la velocidad del transporte advectivo, y se ha hecho evidente un transporte difusivo de magnesio desde la bentonita hacia el mortero de cemento, con la consiguiente precipitación del hidróxido de magnesio (brucita) en el contacto mortero - bentonita.

A 120 °C, se reduce la viscosidad de la disolución intersticial, facilitándose el transporte advectivo y la disolución de los minerales arcillosos. Se produce el efecto contrario al mencionado a baja temperatura. En este caso, la porosidad aumenta, lo que conduce al incremento de permeabilidad que se ha observado.

Los cambios en la porosidad del material modifican localmente las propiedades de transporte, ya sea por advección o difusión, haciendo muy compleja la simulación de estos procesos a largo plazo. Las simulaciones de los experimentos y los cálculos que se representan a largo plazo, asumen que en el lapso grande de tiempo, las perturbaciones locales se homogeneizan.

VI.2. REACTIVIDAD DE LA BENTONITA

Solamente en los ensayos donde se utilizó la disolución NaOH 0.25M a 120 °C se produjeron cambios significativos en la fase sólida. El efecto de la percolación de Ca(OH)_2 no refleja alteración en la bentonita. La CIC disminuye en torno a un 10% de forma genérica en el ensayo con NaOH y de forma más drástica para el ensayo a 120 °C, en los que se produce analcima en las secciones S1 y S2. Los valores determinados en el caso de los ensayos con Ca(OH)_2 son muy similares a los de la bentonita inalterada, si bien disminuyen en función de la distancia a la interfase con el mortero de cemento.

VI.2.1. Cuantificación del proceso de intercambio catiónico avance espacial

La distribución de cationes intercambiables se ha cuantificado a lo largo de los experimentos. En la descripción realizada se ha demostrado cómo, independientemente del tipo de fluido percolado, existe una gran influencia de la difusión de calcio desde el mortero hacia la zona de bentonita compactada más próxima. Esto ha hecho que el proceso de desplazamiento de los cationes Mg^{2+} y Na^+ por Ca^{2+} sea el predominante en todos los experimentos con Ca(OH)_2 en todo el rango de temperatura y en los realizados con NaOH, 0.25 M a 60 - 25 °C. El desplazamiento de los cationes intercambiables por Na^+ , sólo es importante a 120 °C con NaOH; experimento en el que la permeabilidad ha sido un orden de magnitud mayor que en el resto.

La liberación de Ca^{2+} , implica que en la interfase existen condiciones favorables para la disolución de la portlandita (Ca(OH)_2) en los dos experimentos. Esto es lógico en el caso del ensayo con Ca(OH)_2 , en el que se impone el flujo de este componente. Sin embargo, en el caso de la percolación de NaOH 0.25 M, la solubilidad de la portlandita en estas condiciones de pH (13.3) es mínima ($< 1 \text{ mmol/l}$). Debe por tanto existir un proceso de reacción con la bentonita que regule condiciones de pH menores que permitan la solubilización del Ca(OH)_2 . Esto es coherente con los ensayos realizados por [Sánchez \(2005\)](#) en reactores 'batch', en los cuales se demostró la capacidad de regulación de pH de la bentonita cuando reacciona con fluidos de pH 13.5 - 12.9 a pHs entre 12.5 y 11.5 a 25 °C. Estos pHs se hacen todavía más bajos si se incrementa la temperatura.

El desplazamiento de Mg^{2+} en la zona de interfase con el mortero tiene una consecuencia muy importante para el sistema. La zona de interfase mantiene unas condiciones de alcalinidad más elevadas que el resto de la bentonita. En estas condiciones el magnesio desplazado precipita como hidróxido o silicato en el seno de la disolución intersticial. Este hecho se demuestra por diferentes evidencias experimentales. En todos los experimentos existe una zona de interfase, en general $< 2 \text{ mm}$, enriquecida en MgO (ver perfiles de composición química; capítulo IV). Sin embargo, el Mg^{2+} intercambiable disminuye, y virtualmente desaparece, en muchos casos de esta zona. La baja concentración de magnesio

móvil (en disolución) en esta zona genera un gradiente de concentración que provoca la difusión de este componente desde la bentonita compactada hacia la interfase con el hormigón. Sólo esto puede explicar las elevadas cantidades de MgO encontradas (10 - 20 % en análisis puntuales del primer milímetro de interfase).

Un estudio más detallado de este fenómeno acoplado reacción-intercambio catiónico podría realizarse saturando la bentonita en Mg^{2+} . Esto tendría como objetivo medir de forma más precisa el frente de difusión de Ca^{2+} hacia la bentonita y cuantificar más detalladamente la zona de influencia de la precipitación de silicatos de magnesio como un buen indicador del espesor de la zona de bentonita que mantiene condiciones alcalinas en la interfase hormigón-bentonita.

VI.2.2. Cuantificación y distribución espacial de los minerales de nueva formación

La formación de gel-CSH, descrita por Sánchez (2005) en experimentos 'batch', se ha validado con estos experimentos de percolación (25 - 120 °C). La formación de estas fases está restringida a espesores de 1 - 2 mm desde la interfase. Asimismo, se han encontrado brucita ($Mg(OH)_2$) y arcillas magnésicas en las zonas de interfase. Únicamente a 120 °C se han obtenido zeolitas (analcima) en experimentos con NaOH, afectando claramente a un espesor de 1 cm (formación de 20 - 15 % de analcima). No obstante, aunque en menor proporción (5 %), se encuentra analcima hasta 2 cm. A temperatura más baja se encuentran ocasionalmente en la interfase, y sólo han sido detectadas mediante microscopía electrónica.

Tal y como se ha descrito en la evaluación de los procesos de intercambio catiónico, la existencia de magnesio intercambiable es una característica inherente a la bentonita FEBEX. El carácter insoluble de los silicatos de magnesio a pH básico fuerza la precipitación de arcillas magnésicas y la existencia de un proceso difusivo de magnesio hacia la interfase, de carácter similar a la difusión de calcio que se produce desde el interior del hormigón.

Con los datos obtenidos se puede decir que la reacción alcalina de la bentonita a temperaturas relevantes para el análisis del comportamiento del repositorio (60 - 25 °C) afecta a un espesor < 3 mm en condiciones hiperalcalinas, basándonos en la detección de anomalías en MgO. Por otra parte, a 120 °C y en las mismas condiciones el espesor afectado es de 10 mm con la formación de analcima.

Teniendo en cuenta que el volumen percolado a 120 °C (300 cm^3 - 350 cm^3) se corresponde, aproximadamente, con la carga total de álcalis ($M^+(Na\text{ o }K)OH$) que puede aportar un hormigón compuesto por cemento OPC (Ordinary Portland Cement), este espesor (10 mm) sería el resultado del máximo de alteración en condiciones hiperalcalinas. Esto se corresponde de forma razonable con los cálculos realizados por Sánchez (2005), que predicen que una columna de hormigón con una porosidad típica de un 8% y 30 cm de espesor, generará un volumen de lixiviado hiperalcalino capaz de alterar parcialmente los primeros 5 mm de bentonita compactada. Esta cantidad de bentonita será la cantidad máxima afectada por la reactividad característica que generan los hidróxidos de elementos alcalinos (K y Na). En este sentido, se han conseguido identificar espesores similares de alteración cuando se han percolado cantidades significativas de fluidos hiperalcalinos a través de bentonita compactada a 120 °C. A temperaturas inferiores la baja permeabilidad de las columnas, favorecida por la precipitación de fases de baja cristalinidad, provoca una disminución drástica en el ritmo de

transporte y no permite la observación de transformaciones mineralógicas en el tiempo que duran los experimentos. Hay que tener en cuenta también, que la alteración observada presenta un patrón irregular y no afecta a la totalidad de la bentonita, lo que origina que los espesores experimentales con signos de alteración parcial sean distintos que los que pueden predecir los resultados simulados. Los productos de alteración obtenidos en los ensayos de percolación y su extensión en la bentonita compactada se resumen en la [Tabla 6.1](#).

Tabla 6.1: Resumen de las transformaciones mineralógicas obtenidas con la disolución NaOH 0.25 M, en este trabajo.

Mineral	T °C /pH efluente	Espesor de bentonita alterada (mm)
Zeolitas (analcima)	25 - 60 °C / 8.0 - 9.0 120 °C / >12.0	< 0.1 1.5 - 20.0
Mg-arcilla	25 - 60 °C / 8.0 - 9.0 120 °C / >12.0	< 3.0 0.0 - 10.0
Brucita	25 - 60 °C / 8.0 - 9.0	< 0.1
CSH Ca/Si (1.0 - 0.6)	25 - 60 °C / 8.0 - 9.0 120 °C / >12.0	< 0.1 < 1.5

La distribución de los productos de la reacción de la bentonita FEBEX a partir de una interfase de hormigón son coherentes con la simulación realizada por [De Windt et al. \(2001\)](#) sobre una argilita, que predice la formación de tobermorita y fases magnésicas en la interfase, inmediatamente seguida por una zona afectada por la formación de zeolitas y la realizada por [Maeder y Traber \(2004\)](#) sobre la interacción entre hormigón y la arcilla ‘Opalinus Clay’ en el modelo suizo de AGP, que predice una degradación temprana del hormigón con la pérdida asociada de KOH, disolución de la portlandita y su sustitución por fases CSH. La alteración de la arcilla está dominada por la asociación de calcita, ilita e hidróxidos de silicio y magnesio con algunas zeolitas y fases tipo CSH en menor proporción. Estos hechos se han podido confirmar visualmente en el estudio de microscopía óptica desarrollado en la bentonita compactada.

VI.2.3. Evolución temporal y espacial de la porosidad

La consecuencia de la reacción alcalina de la bentonita, cuando esta se ha producido de forma más evidente (NaOH, 120 °C) es la pérdida de superficie reactiva. La precipitación de zeolitas en la superficie de los agregados arcillosos hace que éstos se comporten como paquetes aglomerados y sellados exteriormente con lo que se imposibilita el acceso a la red de mesoporos y microporos (matriz arcillosa).

En los experimentos de percolación los valores correspondientes a los máximos de la distribución de los tamaños de poro se mantienen con respecto a la bentonita FEBEX, aunque la disminución de la porosidad es importante. Esto quiere decir que la microestructura de la bentonita se mantiene, pero algunas poblaciones de poros han sido ocluidas.

La población de poros más pequeños (30 Å) decrece de forma crítica a largo plazo a 120 °C (NaOH), mientras que predominan algunas poblaciones existentes en la bentonita inalterada (50, 100 y 700 Å). El incremento de la permeabilidad en estos experimentos se

relaciona con la conectividad de estos poros grandes en el sistema y la generación de caminos preferentes.

En el caso del sistema donde se ha percolado $\text{Ca}(\text{OH})_2$, los impactos sobre la porosidad son menores y muy restringidos a los experimentos a 120 °C y a las secciones de interfase S1. En cualquier caso, la red de mesoporos de menor tamaño (matriz arcillosa), se ocluye parcialmente en esta interfase. Esto explicaría la disminución de permeabilidad detectada en este sistema a baja temperatura, en donde lógicamente, no ha tenido lugar la generación de caminos preferentes.

Dado que la influencia de la percolación de fluidos procedentes de la disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el concepto de repositorio en arcilla va a ser mucho más perdurable en el tiempo que la etapa hiperalcalina, es de crucial importancia estudiar con detalle, en un futuro, la evolución de la porosidad en este sistema y su influencia sobre la evolución de los fenómenos de transporte reactivo.

VI.3. EVOLUCIÓN DE LA BARRERA DE BENTONITA A LARGO PLAZO

A partir de los resultados de simulación obtenidos, capaces de predecir, en parte, la reactividad observada en los experimentos de laboratorio, se han realizado dos modelos a largo plazo sobre un posible escenario de almacenamiento de RRAA en arcilla, empleando la cinética de los modelos 10 y 11.

En un caso real de almacenamiento, el agua procedente de los poros del hormigón (material más permeable) invadirá progresivamente los poros de la bentonita, que se instala en estado no saturado. Este proceso se verá activado debido a la elevada presión de succión que ejerce la bentonita cuando es compactada, produciendo que el movimiento de las partículas contenidas en el agua pueda ser puntualmente importante y en cierto modo comparable al transporte advectivo. En esta etapa, la bentonita se hincha y sella los huecos remanentes.

Como consecuencia de esta etapa y una vez completada la saturación de la barrera, la composición química del agua intersticial de la bentonita se habrá modificado. Hay que tener en cuenta que el agua que satura la bentonita, aunque proviene del hormigón, procede en última instancia de la formación arcillosa, ya que el hormigón no dispone de suficiente agua para saturar la bentonita. Esto provoca una percolación de agua que modificará sustancialmente la composición química del agua de poro del hormigón, reduciendo su carácter alcalino.

Una vez que la bentonita esté completamente saturada, debido a la baja conductividad hidráulica de ésta, la velocidad del agua se hará extraordinariamente lenta, de manera que sólo serán apreciables los movimientos de las especies químicas debidos a diferencias locales de concentración (difusión). La condición de contorno para el transporte en el interior de la bentonita, que en simulaciones anteriores fue fijada por la concentración de NaOH en el exterior del dominio, quedará condicionada, en este caso, por el flujo subterráneo entre el sostenimiento de hormigón y la roca encajante.

Por otro lado, la bentonita se encontrará rodeando al cánister metálico con los residuos, lo que supone, además de una fuente de calor, un extremo cerrado en el modelo, en cuanto al movimiento de la disolución.

A pesar de la distribución geométrica compleja de los materiales que conforman las sucesivas barreras geoquímicas, las simulaciones a largo plazo se han realizado en una dimensión, al igual que se hizo en los modelos anteriores. En este caso es necesario asumir ciertas condiciones iniciales:

1. No existe ningún flujo advectivo. Se supone que la bentonita se encuentra ya saturada y, por tanto, todos los procesos de transporte están dirigidos por difusión.
2. El emplazamiento (roca arcillosa alojante), no ha sido aún definido y por tanto sus propiedades no son conocidas (composición mineral, disolución interna, compactación del terreno, etc.), sin embargo, ejercerá un papel similar a la barrera de bentonita. Puesto que se trata de un material de características similares a la propia bentonita, los modelos a largo plazo asumen que la roca encajante posee propiedades idénticas a la bentonita FEBEX.
3. Los materiales de los modelos a largo plazo adquieren un espesor mayor a las simulaciones de las columnas anteriores. El sostenimiento de hormigón es ahora de 0.3 m y la barrera de bentonita compactada de 0.75 m (ENRESA, 1997). La roca encajante, posee el mismo espesor que a la bentonita (0.75 m). Como el espesor real de la formación arcillosa debe ser forzosamente mucho mayor que 0.75 m, esta condición hará que la barrera de bentonita se altere en mayor medida a lo esperado en el caso real de almacenamiento.
4. La porosidad considerada para el hormigón es del 10 %, próximo a su valor real (8.5%). La porosidad de la bentonita se ha establecido en un 20 %, siendo este valor, superior al de la porosidad efectiva para una bentonita compactada a $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ de densidad seca (de la Cruz *et al.*, 2005) e inferior al agua total de poro contenido en la bentonita saturada.
5. Para realizar los modelos en condiciones extremas y debido a que en estos casos no se puede mantener una concentración constante de flujo hiperalcalino, la concentración inicial de Na^+ en el hormigón (Hidalgo *et al.*, 2003) se ha aumentado un orden de magnitud. Se pretende con esto, exagerar la etapa corta (<100 años) de lixiviación hiperalcalina.
6. La barrera de bentonita se mantendrá a 60 - 90 °C durante al menos varios cientos de años (ENRESA, 1997). En los modelos a largo plazo, la temperatura se mantiene constante durante la simulación a 80 °C (temperatura relevante para el desarrollo de las condiciones geoquímicas en un AGP) (Cama *et al.*, 2000).
7. Se ha utilizado el mismo coeficiente de difusión que el empleado en las simulaciones previas para modelos a 120 °C: $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}$.

8. La simulación se ha realizado para un tiempo máximo de 10^4 años en el modelo 12, obteniendo resultados intermedios para tiempos de 1, 10, 10^2 y 10^3 años y un tiempo máximo de 10^3 años en el modelo 13.

VI.3.1. Descripción de los modelos a largo plazo

VI.3.1.1. Evolución de la barrera después de un año

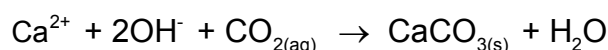
Ambos modelos predicen una alteración mínima de la situación inicial durante el primer año. La pluma alcalina difunde desde el hormigón modificando levemente la mineralogía inicial de la bentonita en el contacto. Únicamente es reseñable un ligero aumento de sodio en el complejo de cambio de la bentonita. Por otro lado, el modelo 13 considera inicialmente un 10 % de tobermorita-11Å como fase constituyente del hormigón.

Las Figuras 6.1 (a, b y c) muestran la evolución de la interacción alcalina entre el hormigón y la bentonita en el modelo 12 después de un año. Las Figuras 6.6 (a, b y c) muestran los mismos resultados para el modelo 13.

VI.3.1.2. Evolución de la barrera después de diez años

La alteración después de este tiempo es ya significativa en el modelo 12. El pH disminuye un orden de magnitud en el hormigón y aumenta gradualmente en todo el espesor de bentonita con la proximidad a la fuente alcalina.

La difusión de carbono inorgánico desde la bentonita hacia el hormigón, provoca la precipitación de calcita y la regulación del pH a valores más bajos. Este tipo de reacción se puede expresar como:



La reacción ha sido observada experimentalmente, entre otros, por Garrabrants *et al.* (2004).

Se observa un espesor alterado en la interfase de unos 5 cm. La analcima se forma en una proporción de volumen comprendida entre el 1 y el 10 % de la bentonita en esta región, reduciéndose la cantidad de sodio intercambiable en la arcilla. La alteración producida hasta este momento es característica de la primera etapa de lixiviación de los fluidos hiperalcalinos y es semejante a los resultados obtenidos en los experimentos.

En el modelo 13 la alteración mineralógica alcanza un espesor menor. Tan sólo se observa la formación de saponita-Mg dentro de la bentonita y la precipitación de analcima en la interfase.

Las Figuras 6.2 (a, b y c) muestran la evolución de la interacción alcalina entre el hormigón y la bentonita en el modelo 12 después de diez años. Las Figuras 6.7 (a, b y c) muestran los mismos resultados para el modelo 13.

VI.3.1.3. Evolución de la barrera después de cien años

En el modelo 12, la bentonita se encuentra menos alterada que después de diez años. La degradación del hormigón y la generación de una franja alterada de bajo pH, hace que la región de interfase inicial recupere condiciones de pH que hacen que eventualmente pueda volver a formarse esmectita, si la analcima se hace inestable. Se puede asumir, como se ha visto experimentalmente, que la bentonita es capaz de amortiguar el frente alcalino sin sufrir apenas modificaciones en su composición, sin embargo, los valores tan bajos de pH obtenidos en el hormigón sólo pueden ser explicados si la solubilidad de la portlandita es muy baja, o bien, si la concentración de Ca^{2+} disuelto en el hormigón es mucho mayor a la de aniones OH^- o CO_3^{2-} , lo que supondría un estado de no equilibrio. Por otro lado, las fases existentes en el modelo 12 se han restringido hasta tal punto que apenas existe la posibilidad de encontrar otro mineral producto de la reacción. Este efecto también se observa en la analcima, que desaparece del sistema.

Es posible que si se considerase la presencia de gel-CSH en el hormigón, esta fase predominara en la zona alterada. Desafortunadamente, no se dispone de datos a 80 °C y la tobermorita-11Å no juega un papel relevante en el sistema simulado, aún cuando su cinética de formación se ha favorecido (modelos 12 y 13).

En el modelo 13, también se observa una mínima alteración de la mineralogía, sin embargo, el pH se mantiene en valores por encima de 10.5 en el hormigón, lo que resulta más convincente en términos de estabilidad mineral. Por otro lado, el cuarzo se ha disuelto completamente en el hormigón.

Las Figuras 6.3 (a, b y c) muestran la evolución de la interacción alcalina entre el hormigón y la bentonita en el modelo 12 después de cien años. Las Figuras 6.8 (a, b y c) muestran los mismos resultados para el modelo 13.

VI.3.1.4. Evolución de la barrera después de mil años

En el modelo 12, después de la etapa anterior, caracterizada por la propagación alcalina desde el hormigón, las variaciones en la composición de la bentonita han sido mínimas, pero se ha creado una situación poco estable en el hormigón. Se observa ahora una segunda etapa caracterizada por la difusión de calcio en sentido contrario al inicial (hacia el hormigón). La calcita se disuelve en las celdas finales de bentonita y precipita dentro del hormigón, intentando alcanzar una situación de equilibrio.

La calcita también se disuelve en el modelo 13, pero en este modelo se observa la difusión de calcio desde el cemento (disolución de portlandita), que se transforma en un enriquecimiento de Ca^{2+} intercambiable en la bentonita. El pH del hormigón se mantiene por encima de 10.5 y en la bentonita predomina la formación de silicatos de magnesio. El frente reactivo es limitado y no sobrepasa los primeros 3 centímetros de interfase (longitud de la primera celda de bentonita). El modelo 13 predice una gran estabilidad geoquímica del sistema durante los primeros 10^3 años y resuelve la reactividad de forma similar a la observada en los modelos simulados con PHREEQC: frente casi lineal y mayor cercanía al equilibrio.

Las Figuras 6.4 (a, b y c) muestran la evolución de la interacción alcalina entre el hormigón y la bentonita en el modelo 12 después de mil años. Las Figuras 6.9 (a, b y c) muestran los mismos resultados para el modelo 13.

VI.3.1.5. Evolución de la barrera después de diez mil años

En el modelo 12 se incrementa ligeramente el pH en el hormigón. La mineralogía y la distribución de cationes de cambio apenas ha cambiado en la bentonita después de 10^4 años, por lo que la barrera arcillosa mantiene, casi intactas, sus propiedades mineralógicas iniciales.

Por otro lado, la porosidad del sistema sólo se ha visto modificada en la interfase, reduciéndose en la bentonita un 2 % en los primeros 5 cm de espesor.

Las Figuras 6.5 (a, b y c) muestran la evolución de la interacción alcalina entre el hormigón y la bentonita en el modelo 12, después de diez mil años.

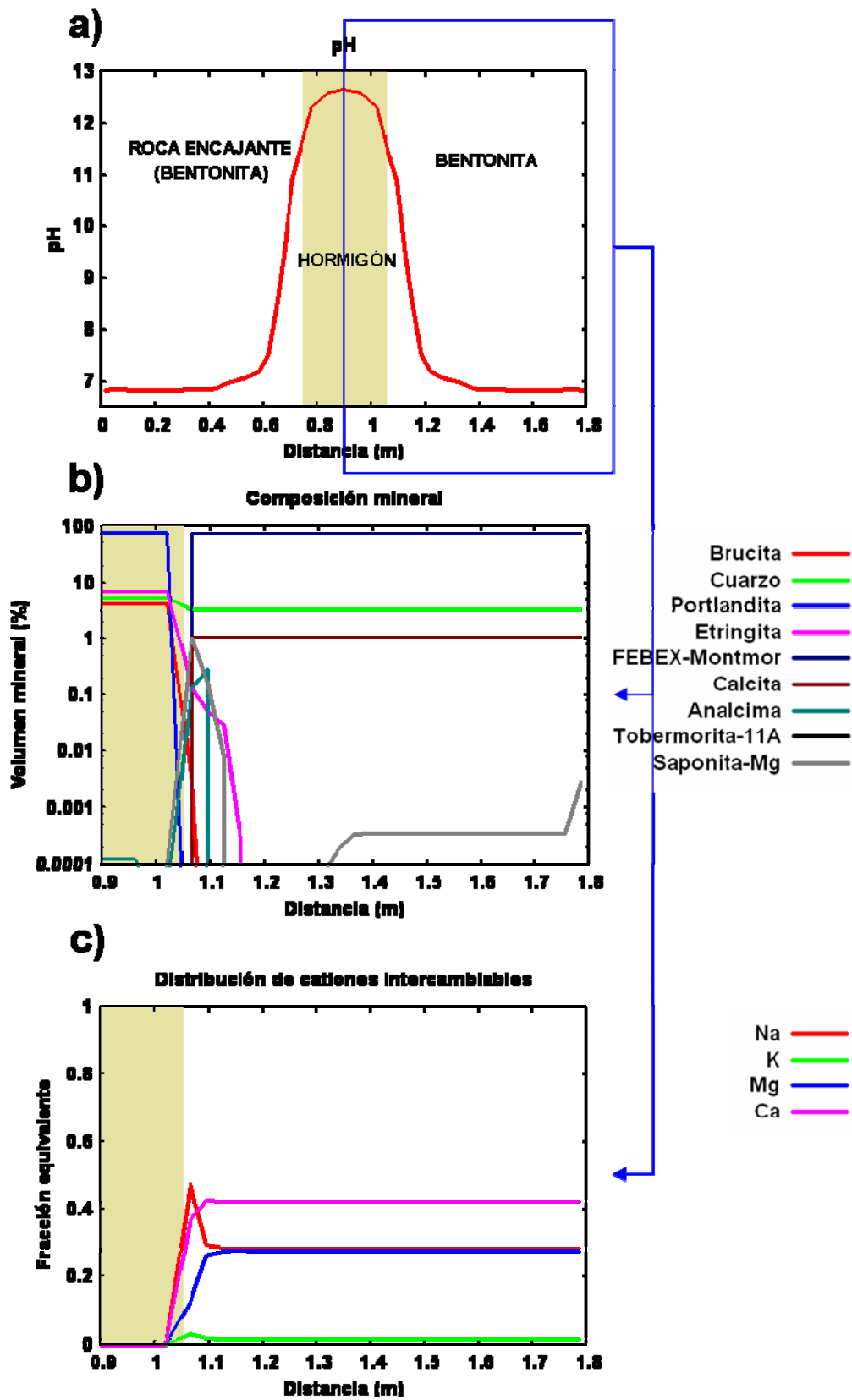


Figura 6.1: Resultados, después de 1 año, del modelo 12 simulado a largo plazo. a) pH en el sistema roca encajante-hormigón-bentonita. b) Composición mineral de la sección hormigón-bentonita. c) Distribución de cationes de cambio en la bentonita.

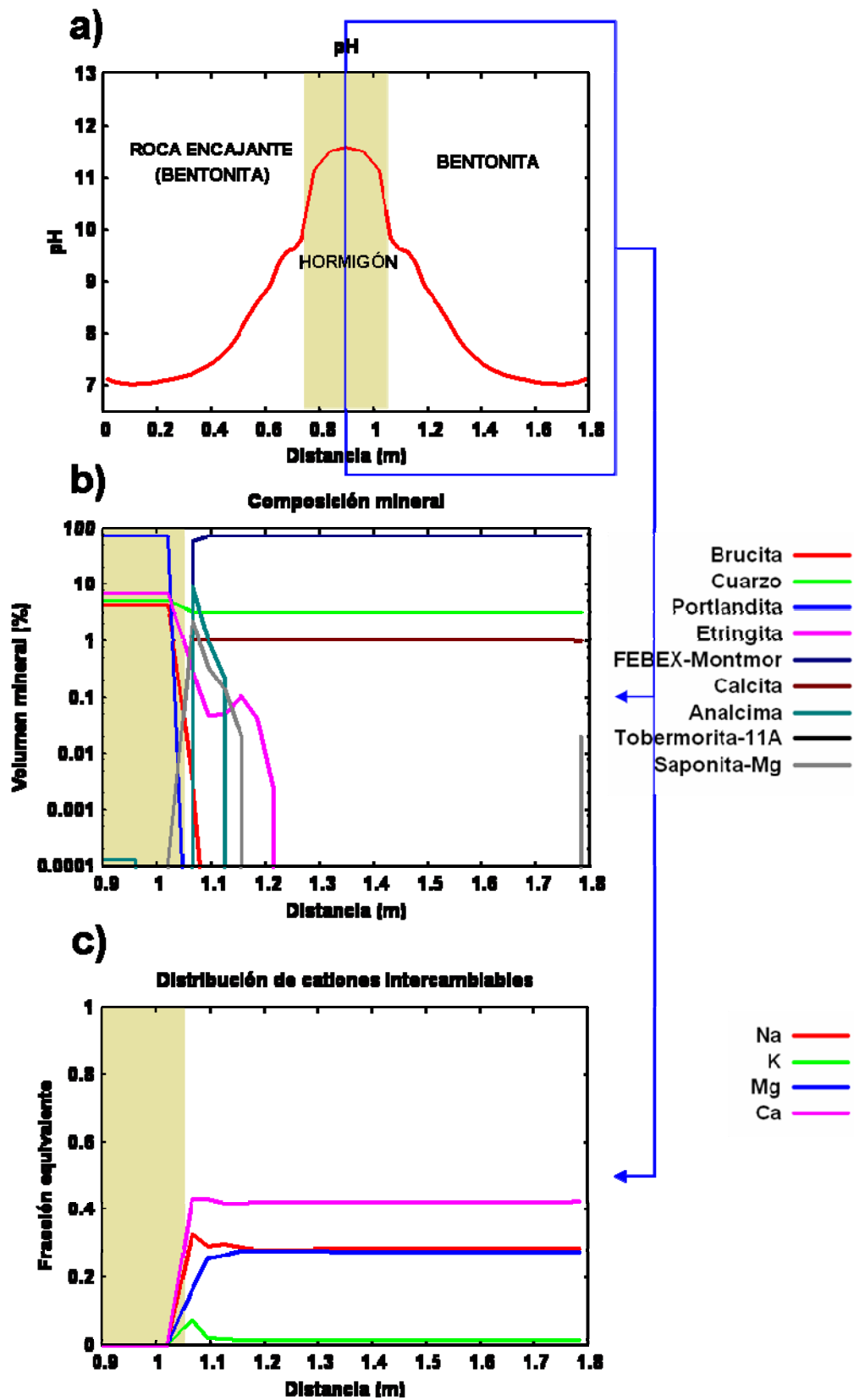


Figura 6.2: Resultados, después de 10 años, del modelo 12 simulado a largo plazo. a) pH en el sistema roca encajante-hormigón-bentonita. b) Composición mineral de la sección hormigón-bentonita. c) Distribución de cationes de cambio en la bentonita.

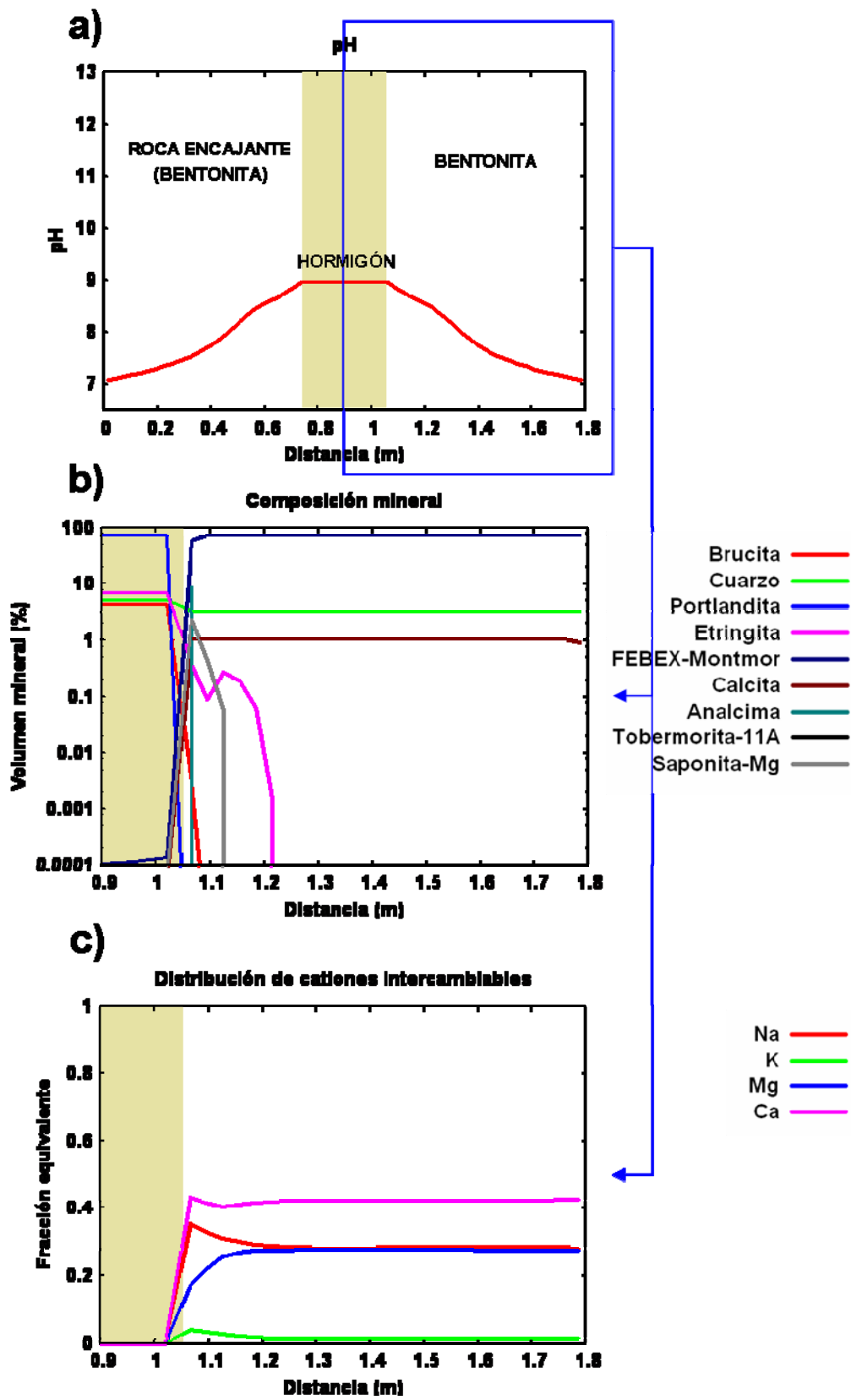


Figura 6.3: Resultados, después de 10^2 años, del modelo 12 simulado a largo plazo. a) pH en el sistema roca encajante-hormigón-bentonita. b) Composición mineral de la sección hormigón-bentonita. c) Distribución de cationes de cambio en la bentonita.

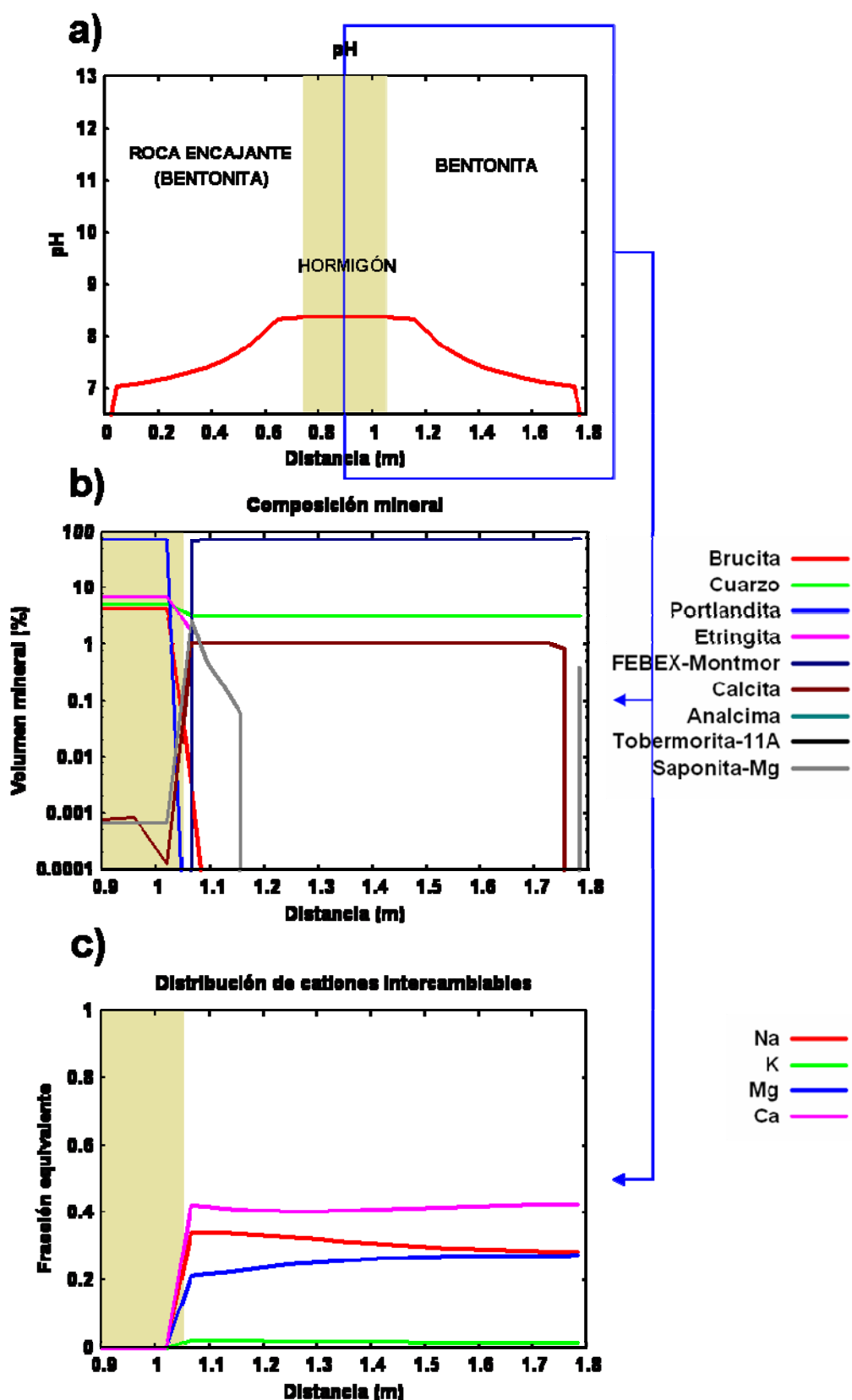


Figura 6.4: Resultados, después de 10^3 años, del modelo 12 simulado a largo plazo. a) pH en el sistema roca encajante-hormigón-bentonita. b) Composición mineral de la sección hormigón-bentonita. c) Distribución de cationes de cambio en la bentonita.

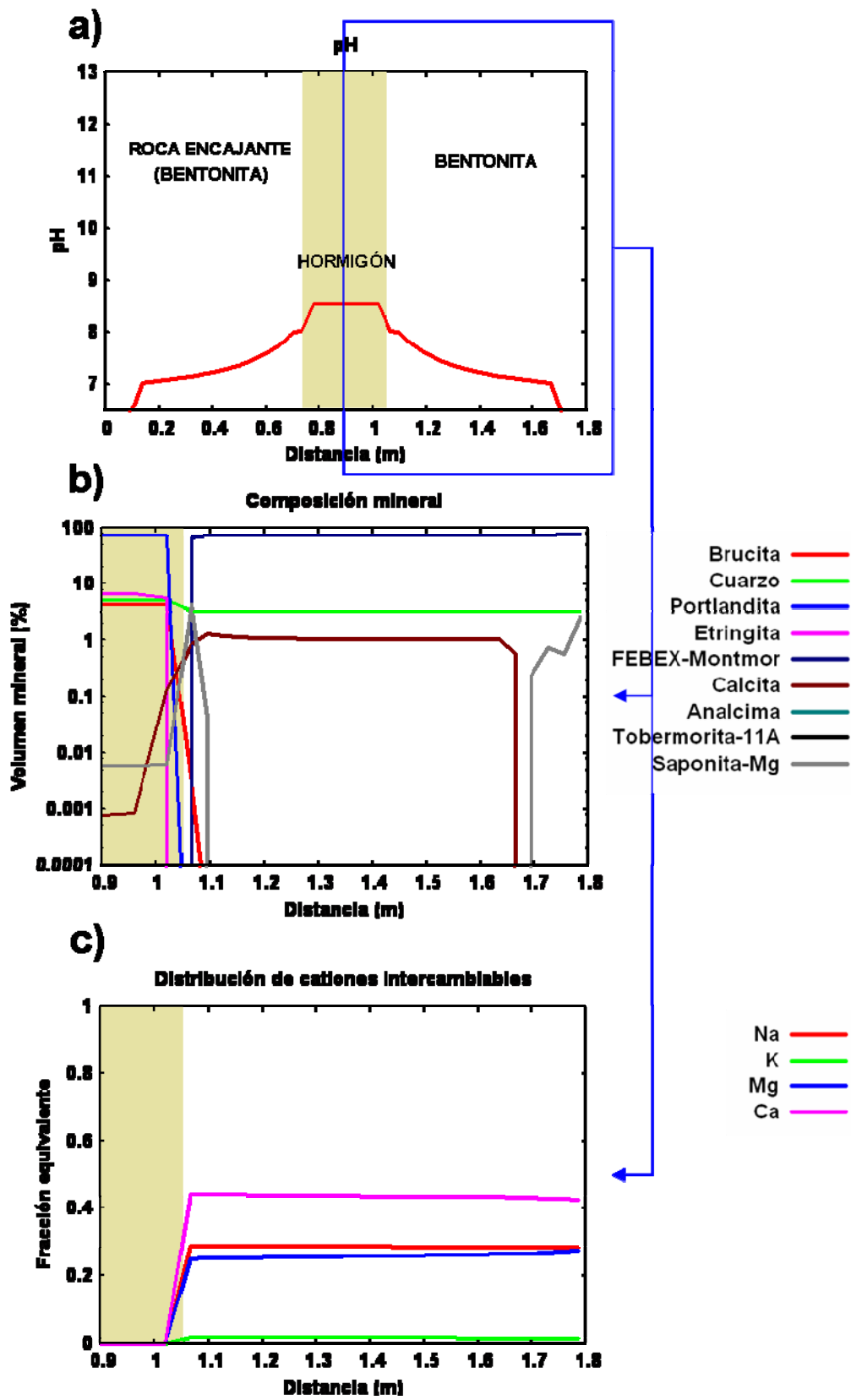


Figura 6.5: Resultados, después de 10^4 años, del modelo 12 simulado a largo plazo. a) pH en el sistema roca encajante-hormigón-bentonita. b) Composición mineral de la sección hormigón-bentonita. c) Distribución de cationes de cambio en la bentonita.

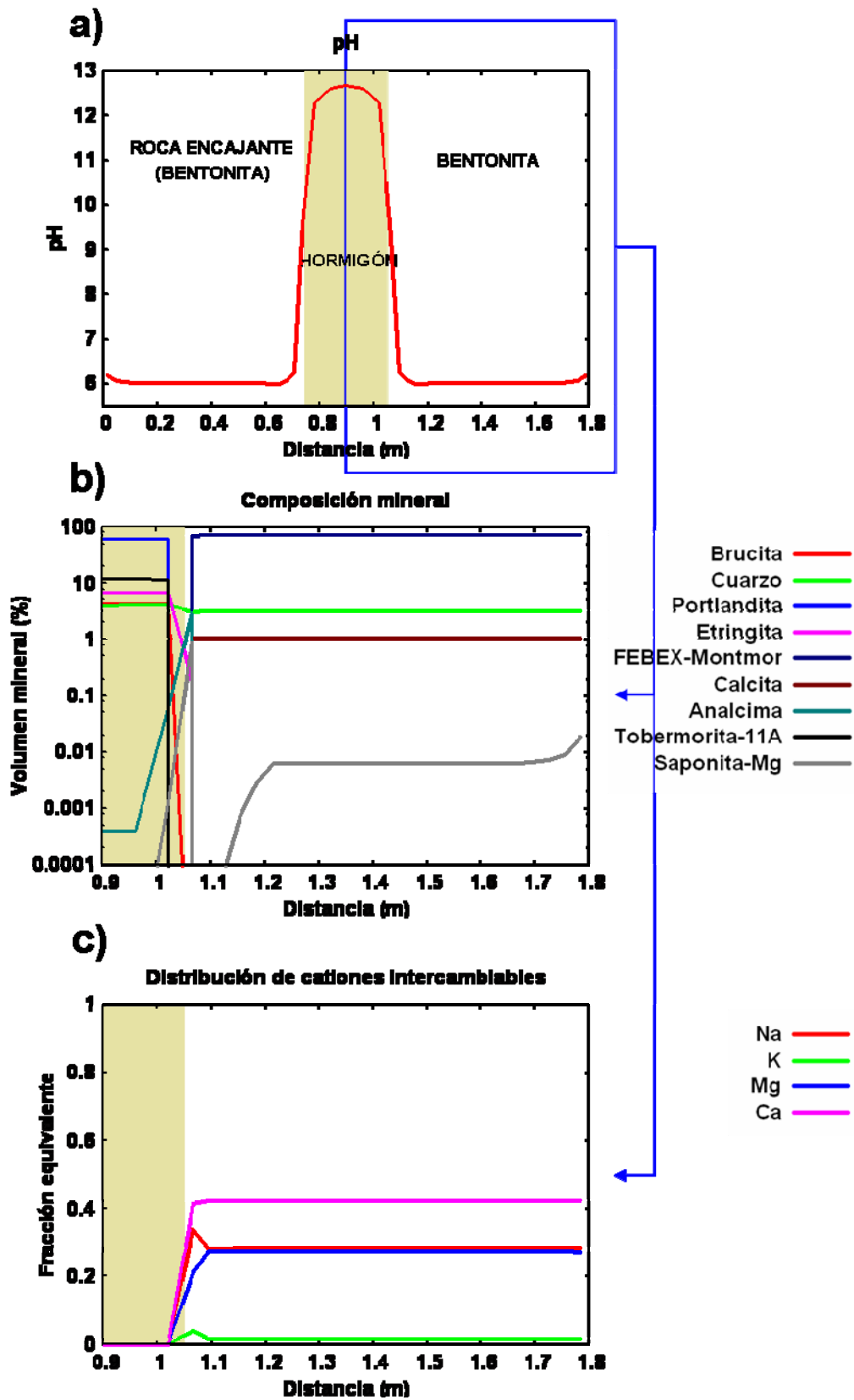


Figura 6.6: Resultados, después de 1 año, del modelo 13 simulado a largo plazo.
 a) pH en el sistema roca encajante-hormigón-bentonita. b) Composición mineral de la sección hormigón-bentonita. c) Distribución de cationes de cambio en la bentonita.

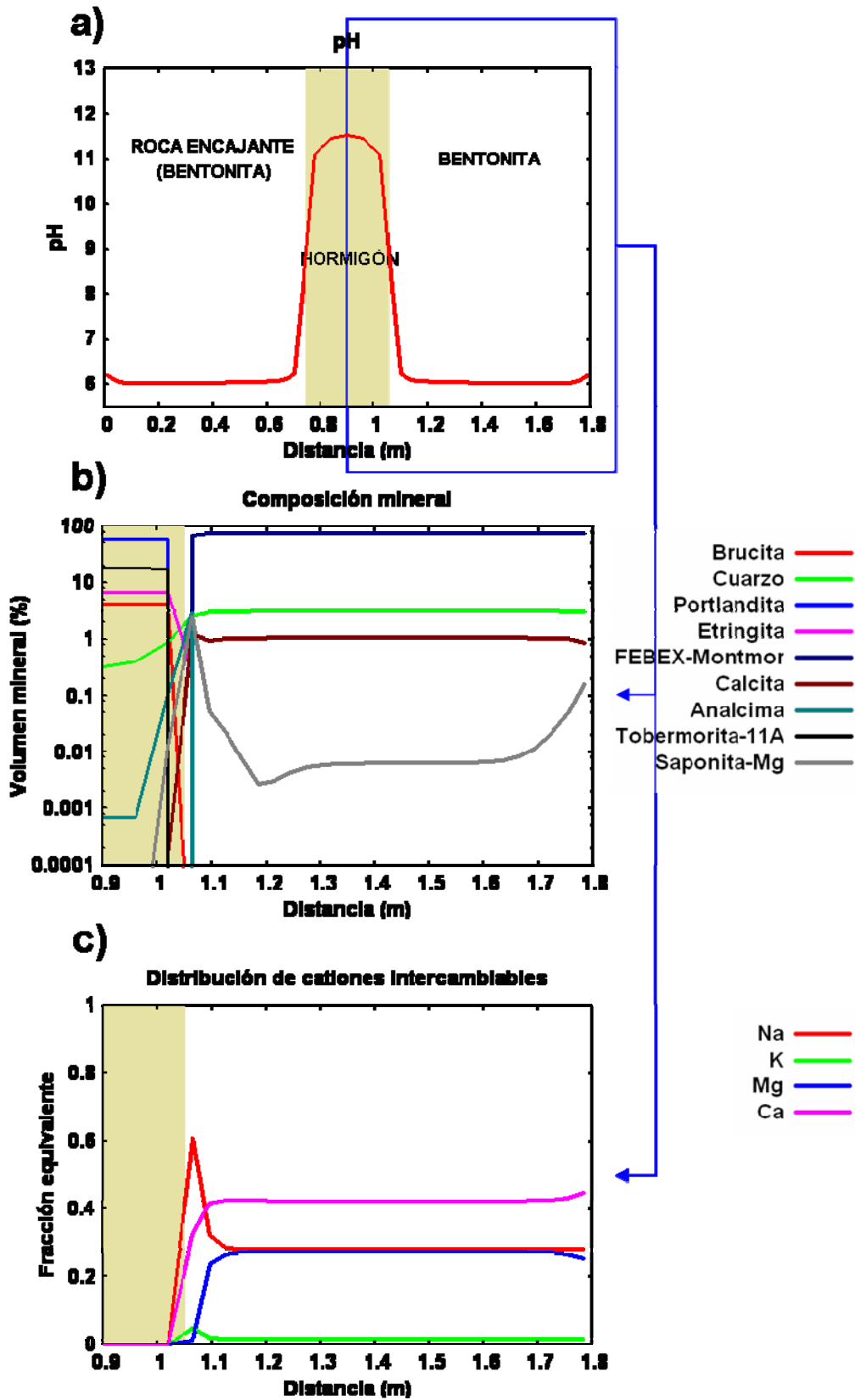


Figura 6.7: Resultados, después de 10 años, del modelo 13 simulado a largo plazo. **a)** pH en el sistema roca encajante-hormigón-bentonita. **b)** Composición mineral de la sección hormigón-bentonita. **c)** Distribución de cationes de cambio en la bentonita.

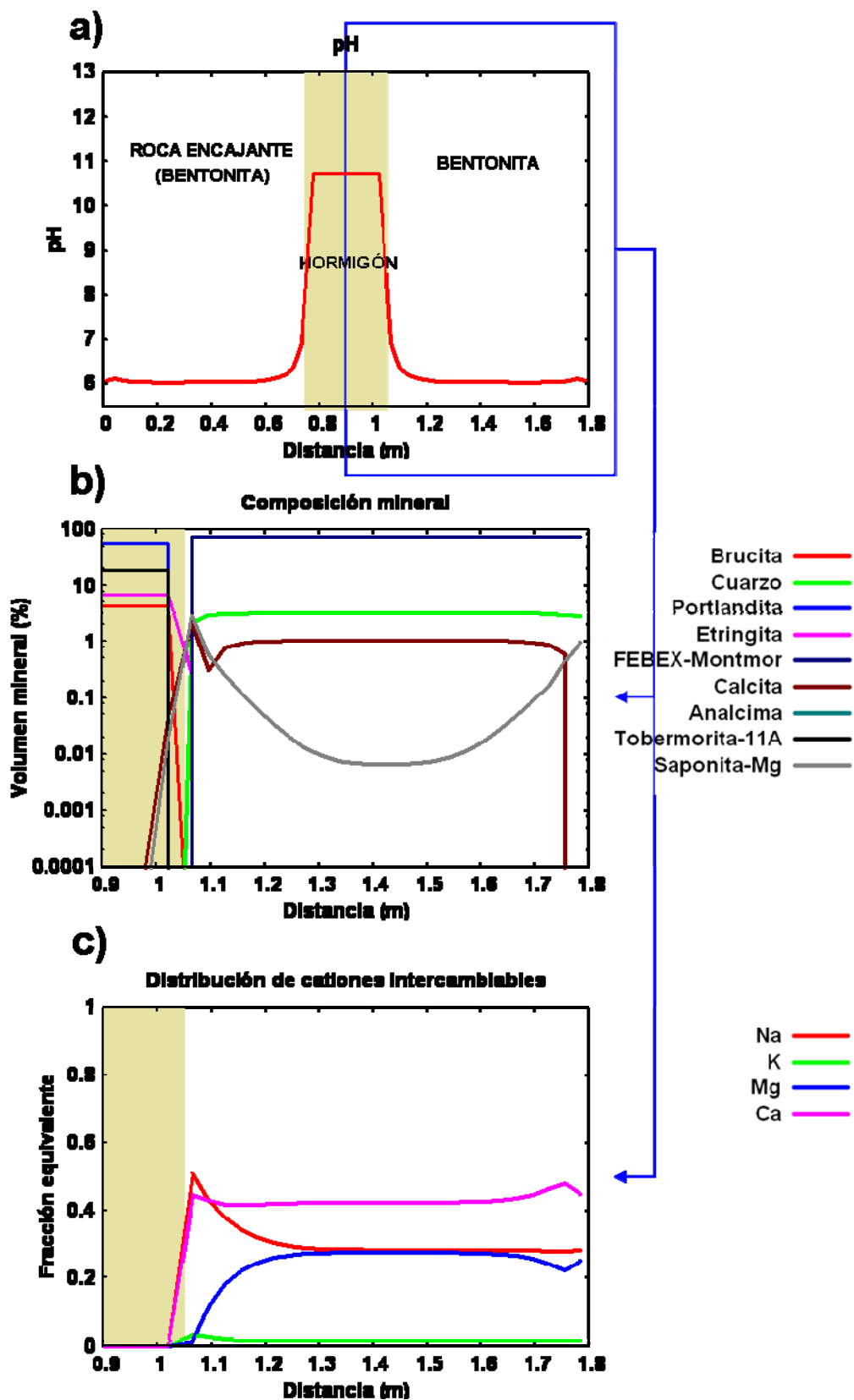


Figura 6.8: Resultados, después de 10^2 años, del modelo 13 simulado a largo plazo. a) pH en el sistema roca encajante-hormigón-bentonita. b) Composición mineral de la sección hormigón-bentonita. c) Distribución de cationes de cambio en la bentonita.

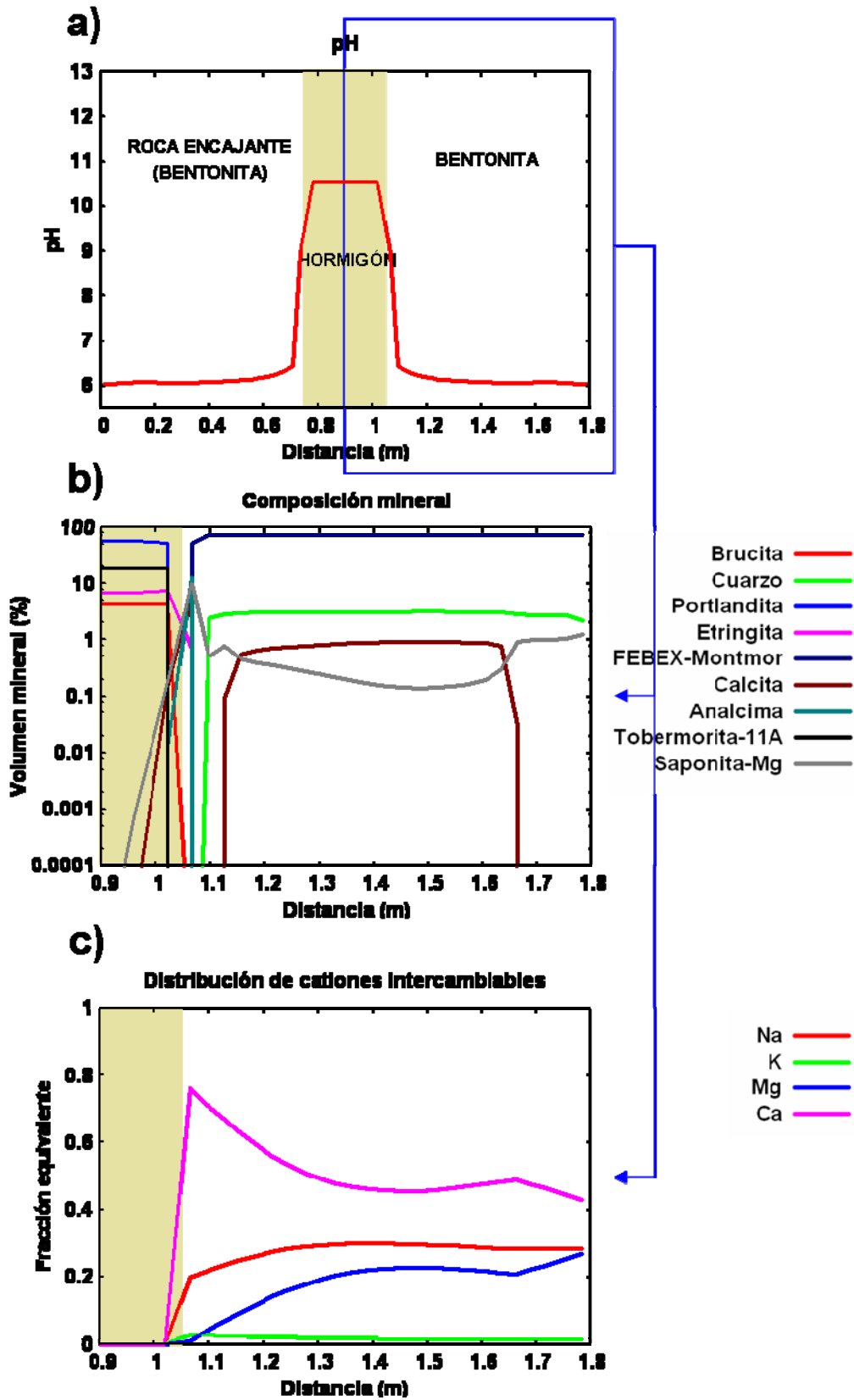


Figura 6.9: Resultados, después de 10^3 años, del modelo 13 simulado a largo plazo. a) pH en el sistema roca encajante-hormigón-bentonita. b) Composición mineral de la sección hormigón-bentonita. c) Distribución de cationes de cambio en la bentonita.

VI.3.2. Verificación y validación de los modelos

La verificación está definida como la comprobación de que el modelo soluciona correctamente las ecuaciones químicas y de transporte. La validación, sin embargo, demuestra que los procesos geoquímicos simulados representan adecuadamente el sistema real (de Marsily *et al.*, 1992).

Aunque los modelos de transporte reactivo están diseñados para representar sistemas reales, es importante admitir que los modelos son sistemas en sí mismos (Caswell, 1976). Los modelos reactivos numéricos de transporte son sistemas artificiales con expresiones y variables matemáticas que interactúan entre sí. El propósito del modelo debe consistir, por tanto, en adquirir una mejor comprensión sobre del sistema.

Por otro lado, la capacidad del modelo de transporte reactivo para representar correctamente el sistema depende de la complejidad de los constituyentes y del acoplamiento de los procesos.

VI.3.2.1. Métodos de verificación

Normalmente, las soluciones analíticas se comparan mediante distintos códigos para verificar los modelos numéricos (de Marsily *et al.*, 1992; Oreskes *et al.*, 1994). Así, si un código no es capaz de reproducir una solución analítica, es posible que exista un problema en la formulación.

Muchos modelos se desarrollan para extrapolar el rango de soluciones analíticas disponibles. Este es el caso de los modelos que evalúan el comportamiento del sistema hormigón-bentonita en un AGP, en el que el rango de tiempo de interés para el desarrollo de las condiciones geoquímicas es muy superior al experimental. Aunque en teoría, el modelo puede verificarse con distintos códigos, no puede verificarse en la práctica, a menos que exista una solución analítica exacta para el problema en cuestión (Konikow y Bredehoeft, 1992).

de Marsily *et al.* (1992) afirman que algunos modelos nunca pueden verificarse completamente. En tales casos, la verificación se realiza mediante la comparación de los resultados con distintos códigos (Liu y Narasimhan, 1989). Aunque la verificación del modelo es conceptualmente simple, a menudo es complicada por las diferencias en la formulación numérica. Por ejemplo, algunos modelos de transporte reactivo representan cinéticamente las reacciones sólido - disolución, mientras que los otros imponen control de equilibrio termodinámico. Si las interacciones roca - fluido se controlan por cinética, las diferencias en las áreas de superficie reactiva, las constantes de velocidad y los iones diversos, que inhiben o catalizan las reacciones, pueden representar el modelo de forma diferente a los códigos basados en equilibrio. Además, los métodos numéricos pueden producir resultados diferentes debido al nivel de exactitud de los errores permitidos en la formulación matemática (Steeffel y MacQuarrie, 1996).

A pesar de que los datos de partida insertados en los dos códigos utilizados en este trabajo no son idénticos y que cada programa hace uso de unas condiciones iniciales distintas, ambos son capaces de obtener resultados parecidos en cuanto a la disolución/precipitación de fases minerales, distribución de cationes intercambiables y pHs simulados.

Aunque los modelos juegan un papel esencial en la cuantificación de los efectos interdependientes de transporte y transformaciones geoquímicas, existen todavía numerosas incertidumbres en los procesos (Freedman e Ibaraki, 2003).

VI.3.3. Limitaciones de los códigos

Los códigos geoquímicos PHREEQC y CRUNCHFLOW sirven para validar la reactividad geoquímica que se produce en la interfase estudiada, mortero de hormigón - bentonita, sin embargo, existen numerosas dificultades para representar matemáticamente los procesos que suceden en el experimento (intercambio catiónico, cambios en la porosidad y sus consecuentes dependencias sobre otras propiedades, etc.).

Actualmente, y tomando como referencia los resultados de simulación obtenidos en este trabajo, se deben considerar las siguientes limitaciones de los códigos:

1. La cinética de precipitación/disolución de las fases minerales es poco conocida. Existen estudios experimentales realizados sobre la disolución de la montmorillonita en distintas condiciones de pH, pero apenas existe información sobre la cinética del resto de fases que interactúa con la montmorillonita en la interfase hormigón - bentonita. La cinética de las fases implicadas debe acoplarse, de forma que no basta sólo con conocer el mecanismo de transformación de una fase. El ajuste cinético expuesto para los modelos que mejor predicen la precipitación de nuevas fases, se ha realizado por un método de tanteo poco riguroso.
2. Aunque el código CRUNCHFLOW incorpora el volumen molar para cada fase mineral en la base de datos, este parámetro resulta difícil de determinar en la práctica. La porosidad se mantiene dependiente del volumen que ocupan las fases que se disuelven o precipitan, modificando a su vez las propiedades de intercambio catiónico y la evolución final del sistema.
3. La base de datos termodinámica, empleada en cualquier programa, carece de información suficiente para realizar simulaciones a alta temperatura cuando se utilizan fases poco cristalinas tales como geles CSH, hidróxidos y zeolitas, que por otro lado son los productos principales de la reacción alcalina en la interfase.
4. El código CRUNCHFLOW es todavía incapaz de conferir propiedades de intercambio catiónico a un mineral concreto, actualmente se considera la capacidad de cambio como una propiedad global inherente a la fase sólida. PHREEQC es capaz de tratar este problema de forma ligeramente más avanzada pero aún así, no existe la posibilidad de aumentar o disminuir el valor de la capacidad de cambio total en función de la reactividad local.
5. Los dos códigos (PHREEQC y CRUNCHFLOW) son capaces de incorporar propiedades de sorción superficial, sin embargo, las bases de datos carecen de información para la mayoría de las fases. Esta propiedad permite la retención o lixiviación de especies con respecto a la fase sólida, por lo que también es relevante en la reactividad global del sistema.

Además de las limitaciones que ofrecen hoy día los códigos de transporte reactivo se debe considerar la incapacidad real por parte del usuario para introducir en el modelo parámetros definidos con total certeza. El área superficial mineral reactiva, la composición inicial de los materiales, los coeficientes de selectividad iónica son ejemplos de parámetros conocidos sólo de forma aproximada.

En general, los códigos de transporte reactivo utilizados son capaces de representar la reactividad geoquímica que se ha producido en los ensayos de percolación, pero es necesario desarrollar la formulación numérica que utilizan para obtener modelos más precisos. Por otra parte, las bases de datos deben ampliarse mediante estudios experimentales que sirvan para obtener parámetros cinéticos y de equilibrio de las fases minerales y especies químicas de interés.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES EXPERIMENTALES

El tipo de fluidos alcalinos que provienen del mortero de cemento y la temperatura son los factores que controlan la reactividad en la interfase mortero de cemento-bentonita. Los fluidos saturados en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no afectan a la mineralogía en la escala de tiempos y temperaturas ensayadas.

A baja temperatura (60 - 25 °C), la bentonita compactada tiene capacidad para tamponar la pluma alcalina a pH 9 - 8, al menos durante 1 año. Otras propiedades funcionales como la conductividad hidráulica, la capacidad de intercambio catiónico y el área superficial, permanecen inalteradas.

Los fluidos con NaOH a 120 °C generan una fina capa con geles CSH de tipo tobermorita de 1.5 mm de espesor. La tobermorita precipita en la superficie de los agregados arcillosos de la interfase. Después de esta capa precipita analcima formando parches con distribución heterogénea, afectando principalmente a los primeros 10 mm.

La formación de geles CSH y zeolitas, observada a 120 °C, empleando NaOH 0.25 M, confirma las características de la reacción alcalina de la bentonita FEBEX.

La difusión de Ca^{2+} desde el mortero de cemento produce, de forma progresiva, la incorporación de calcio intercambiable en la bentonita, incluso cuando se ha inyectado NaOH.

El magnesio es el catión desplazado del complejo de cambio en la interfase. Se ha observado que el Mg^{2+} precipita en forma de hidróxido o silicato en función del aumento de la temperatura. Esto hace que exista un proceso de difusión desde la bentonita hacia la interfase y que se produzcan precipitados de arcilla magnésica.

La formación de arcilla magnésica, asociada con la formación de geles CSH y zeolitas valida los patrones de reacción observados en experimentos de alteración hidrotermal en sistema cerrado.

La alteración de la bentonita compactada es heterogénea. La precipitación de zeolitas sigue un patrón irregular asociado a la circulación de fluidos por medio de caminos preferentes.

CONCLUSIONES DE SIMULACIÓN

Los códigos de simulación PHREEQC y CRUNCHFLOW reproducen la reactividad observada experimentalmente en la interfase mortero de cemento - bentonita, sin embargo, no

Conclusiones

son capaces aún de representar correctamente algunos de los procesos que ocurren en el sistema.

El código PHREEQC es capaz de predecir cualitativamente la reactividad observada en los experimentos de percolación (disolución de la montmorillonita, precipitación de fases secundarias y modificaciones en la distribución del complejo de cambio).

Los procesos de intercambio catiónico y adsorción superficial han sido determinantes en la adquisición de un modelo con un frente reactivo no lineal, característico de los ensayos de percolación.

CRUNCHFLOW permite acoplar procesos de transporte y reacción, sin embargo, plantea un mayor número de incertidumbres para fijar condiciones iniciales, tales como la superficie reactiva de los minerales implicados o las leyes cinéticas que rigen el comportamiento del sistema.

Los procesos de intercambio catiónico pueden ser descritos de forma parcial por cualquiera de los modelos. El desplazamiento de magnesio es el proceso mejor representado, mientras que la distribución de sodio y calcio está condicionada a la formación de minerales secundarios.

Los modelos realizados a largo plazo predicen que la pluma alcalina proveniente del hormigón no penetrará significativamente en la bentonita compactada. Las propiedades físicas y mineralógicas de la bentonita se mantendrán prácticamente inalteradas en los primeros 10^4 años de almacenamiento.

ASPECTOS CRÍTICOS A MEJORAR EN EL FUTURO

Se considera necesario profundizar en la búsqueda experimental de leyes cinéticas que definan el comportamiento de los minerales y las condiciones que actuarán en las barreras geológicas en un AGP, para, en última instancia, utilizarlas en simulaciones futuras.

Es necesario incorporar en los modelos la definición, en dos o tres dimensiones, de regiones con patrones de reacción desiguales. Esto permitiría la descripción de la heterogeneidad espacial de los fenómenos de reacción.

Las mayores incertidumbres con respecto a la reactividad se centran en los estudios a temperatura moderada (< 120 °C) y en los estudios en conexión con los fluidos regulados por la disolución de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que influirán en el sistema de forma importante a largo plazo.

BIBLIOGRAFÍA

Aagaard, P. y Helgeson, H. C. (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, **282**, 3, 237-85.

Adler, M., Mader, U. K. y Waber, H. N. (2001). Core infiltration experiment investigating high-pH alteration of low-permeability argillaceous rock at 30 °C. Presentado en: *Water-Rock Interaction, Proceedings of the International Symposium on Water-Rock Interaction, 10th* (Villasimius, Italia) Junio 10-15, 2001. **2**, 1299-1302.

Allison, J. D., Brown, D. S. y Novo-Gradac, K. J. (1991). MINTEQ2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. 117 pp.

Anderson, H. M. y Chiao, F. S. (1985). Nonlinear concentration effects on radionuclide diffusion and mobility in compacted bentonite. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **44**, Sci. Basis Nucl. Waste Manage., 531-8.

Appelo, C. A. J. y Postma, D. (1993). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A. A. Balkema Ed. (Rotterdam, Holanda), 536 pp.

Arcos, D., Bruno, J., Duro, L. y Grivé, M. (2000). Desarrollo de un modelo geoquímico de campo próximo. ENRESA Ed., *Publicación técnica*. (Madrid, España), 60 pp.

Astudillo, J. (2001). El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA Ed., (Madrid, España), 200 pp.

Bahr, J. M. y Rubin, J. (1987). Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reactions. *Water Resources Research*, **23**, 3, 438-452.

Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos en materias primas. *Tesis doctoral*. Universidad de Granada. 398 pp.

Bauer, A. y Berger, G. (1998). Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 °C and 80 °C. *Applied Geochemistry*, **13**, 7, 905-916.

Bear, J. (1972). *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier Publishing Company Ed., 764 pp.

Berner, U. (1998). Geochemical modelling of repository systems: limitations of the thermodynamic approach. *Radiochimica Acta*, **82**, 423-428.

Bibliografía

- Bethke, C. (1994). The Geochemist's Workbench™. A User's Guide to Rxn, Act2, Tact, React and Gtplot. (Urbana-Champaign).
- Bradbury, M. H. y Baeyens, B. (1997). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on a Na-montmorillonite. Part II: Modelling. *J. Contaminant Hydrology*, **27**, 223-248.
- Brindley, G. W. (1980). Order-Disorder in Clay Mineral Structure. G. W. Brindley y G. Brown Eds., *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. (Mineralogical Society Monograph, Londres), 496 pp.
- Bucher, F. y Mueller-Vonmoos, M. (1989). Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive wastes. *Applied Clay Science*, **4**, 2, 157-77.
- Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Huertas, F. J., Huertas, F., Pozzuoli, A. y Linares, J. (2005). Bentonite from Cabo de Gata, Almería, Spain: a mineralogical and geochemical overview. *Clay Minerals*, **40**, 463-480.
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. y Lasaga, C. A. (2000). Smectite dissolution kinetics at 80 °C and pH 8.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 15, 2701-2717.
- Caswell, H. (1976). The validation problem. B. C. Patten Ed., *Systems analysis and simulation in ecology*. (New York), 313-25 pp.
- Chapman, N. A. (2006). Geological Disposal of Radioactive Wastes – Concept, Status and Trends. *Journal of Iberian Geology*, **32** (1), 7-14.
- Charlet, L. (1993). Cation adsorption on oxides and clays: the aluminium case. *Aquat. Sci.*, **55** (4), 291-303.
- Chemak, J. A. y Rimstidt, J. D. (1989). Estimating the thermodynamic properties of silicates minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. *Am. Mineral*, **74**, 1023-1031.
- Chisholm-Brause, C., Conradson, S. D., Buscher, C. T., Eller, P. G. y Morris, D. E. (1994). Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 17, 3625-3631.
- Choi, J. W., Park, H. S. y Oscarson, D. W. (1996). Effect of exchangeable cation on radionuclide diffusion in compacted bentonite. *Journal of the Korean Nuclear Society*, **28**, 3, 274-279.
- CIEMAT, UPC-DIT, CSIC-Zaidín y AITEMIN (1998). FEBEX. Full-Scale Engineered Barriers Experiment in Crystalline Host Rock. Bentonite: origin, properties and fabrication of blocks. ENRESA Ed., *Publicación técnica* (Madrid, España), 146 pp.
- Cobeña, J. C., Cuevas, J., Martín, M., Ramírez, S., Vigil de la Villa, R. y Leguey, S. (1999). Estudio de la mineralogía y microestructura de una bentonita compactada. Efectos de calentamiento e hidratación. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **22**, 235-247.

Côme, B. y Chapman, N. A. (1986). Natural analogue working group; first meeting. EUR 10315 CEC Nuclear Science and Technology Report, Commission of the European Communities. (Bruselas, Luxemburgo).

Cuadros, J. y Linares, J. (1995). Some evidence supporting the existence of polar layers in mixed-layer illite/smectite. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 4, 467-73.

Cuevas, J., Villar, M. V., Fernández, A. M., Gómez, P. y Martín, P. L. (1997). Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration. *Applied Geochemistry*, **12**, 4, 473-481.

Cuevas, J., Cobefia, J. C. y Martín, M. (1999). Resultados de los ensayos en celdas pequeñas de fábrica con agua granítica y salina. CIEMAT. *Informe técnico, 70-IMA-L-0-64*. (Madrid, España), 54 pp.

Cuevas, J., Sánchez, L., Martín, M., Fernández, R., Vigil de la Villa, R. y Leguey, S. (2002). Geochemical reactions of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface. Presentado en: *Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement. International meeting*, (Reims, Francia), 407-408.

Cuevas, J., Sánchez, L., Fernández, R., Vigil de la Villa, R. y Leguey, S. (2004). Reactividad de la interfase cemento-bentonita. *Proyecto ECOCLAY II. Informe temático*. (Madrid, España), 88 pp.

Damköhler, G. (1936). Einflüsse der Strömung, Diffusion und des Wärmeübergangs auf die Leistung von Reaktionsöfen. *Ztschr. Elektrochem.*, **42** (12), 846-862.

de la Cruz, B., Villar, V., Turrero, J., Peña, J., Fernández, A. M., Carlsson, T., Herbert, H.-J., Meyer, T., Vokal, A. y Arcos, D. (2005). NF-PRO Component 2: State-of-the-Art Report. NF-PRO deliverable D2.1.1 EC Community Research.

de Marsily, G., Combes, P. y Goblet, P. (1992). Comment on groundwater models cannot be validated, by L. F. Konikow and J. D. Bredehoeft. *Water Resour Res*, **15**, 367-9.

De Windt, L., Pellegrini, D. y van der Lee, J. (2001). Reactive transport modelling of interaction processes between claystone and cement. Presentado en: *EUROSAFE 2001. Waste Management*, 9 pp.

De Windt, L., Pellegrini, D. y van der Lee, J. (2004). Coupled modeling of cement/claystone interactions and radionuclide migration. *Journal of Contaminant Hydrology*, **68**, 3-4, 165-182.

Dobson, P. F., Kneafsey, T. J., Sonnenthal, E. L., Spycher, N. y Apps, J. A. (2003). Experimental and numerical simulation of dissolution and precipitation: implications for fracture sealing at Yucca Mountain, Nevada. *Journal of Contaminant Hydrology*, **62-63**, 459-476.

Dzombak, D. A. y Morel, F. M. M. (1990). Surface complexation modelling: hydrous ferric oxides. John Wiley and Sons Ed. (New York), 393 pp.

Bibliografía

Engesgaard, P. y Christensen, T. H. (1988). A review of chemical solute transport models. *Nordic Hydrology*, **19**, 3, 183-216.

ENRESA (1997). Evaluación del comportamiento y de la seguridad de un almacenamiento geológico profundo en granito. ENRESA Ed., *Publicación técnica*. (Madrid, España), 179 pp.

ENRESA (1999). Plan de Investigación y Desarrollo Tecnológico para la gestión de residuos radiactivos 1999-2003. ENRESA Ed., *Publicación técnica 08/99*. (Madrid, España), 169 pp.

Espejo, C. (2002). La producción de electricidad de origen nuclear en España. *Boletín de la A.G.E.*, **33**, 65-77.

European Commission. (2004). Geological Disposal of Radioactive Wastes Produced by Nuclear Power: from concept to implementation. http://europa.eu.int/comm/research/energy/pdf/waste_disposal_en.pdf. *Report No: EUR 21224*. 45 pp.

Faucon, P., Adenot, F., Jacquinet, J. F., Petit, J. C., Cabrillac, R. y Jorda, M. (1998). Long-term behavior of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation. *Cement and Concrete Research*, **28**, 6, 847-857.

Fernández, A. M., Cuevas, J. y Rivas, P. (1999). Estudio del agua intersticial de la arcilla FEBEX. CIEMAT. *Febex Project. Technical Report. 70-IMA-L-0-74*. (Madrid, España).

Fernández, A. M., Cuevas, J. y Rivas, P. (2001). Pore water chemistry of the FEBEX bentonite. *Mater. Res. Soc. Symp. Pro.*, **663**, 573-588.

Fernández, A. M. y Rivas, P. (2003). Propiedades y estabilidad físico-química de la bentonita española de referencia. ENRESA 2003. *Evolución Geoquímica. Ciemat/diae/54460/4/03*. (Madrid, España), 60 pp.

Fernández, A. M. (2004). Caracterización y Modelización del agua intersticial de materiales arcillosos: Estudio de la bentonita de Cortijo de Archidona. *Tesis doctoral. CIEMAT. Universidad Autónoma de Madrid*. 505 pp.

Fernández, A. M., Baeyens, B., Bradbury, M. y Rivas, P. (2004). 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.

Freedman, V. e Ibaraki, M. (2002). Effects of chemical reactions on density-dependent fluid flow: on the numerical formulation and the development of instabilities. *Advances in Water Resources*, **25**, 4, 439-453.

Freedman, V. L. e Ibaraki, M. (2003). Coupled reactive mass transport and fluid flow: Issues in model verification. *Advances in Water Resources*, **26**, 117-127.

Fuentes-Cantillana, J. L. y García-Siñeriz, J. L. (1998). FEBEX. Full-Scale Engineered Barriers Experiment in Crystalline Host Rock. Diseño final y montaje del ensayo "in situ" en Grimsel. ENRESA Ed., *Publicación técnica* (Madrid, España), 186 pp.

García-Gutierrez, M., Cormenzana, J. L., Missana, T. y Mingarro, M. (2004). Diffusion coefficients and accessible porosity for HTO and ³⁶Cl in compacted FEBEX bentonite. *Applied Clay Science*, **26**, 1-4, 65-73.

Garrabrants, A. C., Sanchez, F. y Kosson, D. S. (2004). Changes in constituent equilibrium leaching and pore water characteristics of a Portland cement mortar as a result of carbonation. *Waste Management*, **24**, 1, 19-36.

Gaucher, E. C., Blanc, P., Matray, J.-M. y Michau, N. (2004). Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier. *Applied Geochemistry*, **19**, 10, 1505-1515.

Gens, A., Alonso, E. E., García-Molina, A., Huertas, F. y Santiago, J. L. (1998). Modelling FEBEX large-scale "in situ" tests. Presentado en: *Scientific basis for nuclear waste management XXI*, **506**, 329-342.

Gin, S. y Mestre, J. P. (2001). SON 68 Nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *Journal of Nuclear Materials*, **295**, 83-96.

Glassley, W. E., Nitao, J. J. y Grant, C. W. (2003). Three-dimensional spatial variability of chemical properties around a monitored waste emplacement tunnel. *Journal of Contaminant Hydrology*, **62-63**, 495-507.

Glynn, P. D., Voss, C. I. y Provost, A. M. (1997). Deep penetration of oxygenated meltwaters from warm based ice sheets into the Fennoscandian Shield, Use of Hydrogeochemical Information in testing Groundwater Flow Models. Presentado en: *Workshop Proceedings*, (Borgholm, Suecia), 201-241.

Godoy, L. A. y Dardati, P. M. (2001). Validación de modelos en mecánica computacional. *Mecánica Computacional*, **20**, 663-670.

Goguel, J., Candès, P. y Izabel, C. (1987). Stockage des déchets radioactifs en formations géologiques. Critères techniques de choix de site. Rapport du groupe de travail présidé par le professeur Goguel. 245 pp.

Grenthe, I., Plyasunov, V. y Spahiu, K. (1997). Estimations of medium effects on thermodynamic data. I. Grenthe y I. Puigdomenech Eds., *Modelling in Aquatic Chemistry*. (OECD, París), 325-426 pp.

Grindrod, P. y Takase, H. (1996). Reactive chemical transport within engineered barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, **21**, 1-4, 283-96.

Guimerà, J., Duro, L., Jordana, S. y Bruno, J. (1999). Effects of ice melting and redox front migration in fractured rocks of low permeability. Svensk Kärnbränslehantering AB. Report no. TR-99-19.

- Hedin, A. (1997). Spent nuclear fuel. How dangerous is it? (Estocolmo, Suecia), 1-60 pp.
- Helgeson, H. C. (1968). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - I. Thermodynamic relations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**, 853-877.
- Hidalgo, A., Alonso, C., Andrade, C. y Fernández, L. (2003). ECOCLAY II. Review of concrete formulations actually defined for radioactive repositories waste. ENRESA. (Madrid, España), 10 pp.
- Hironaga, M. (1999). The view and technology of concrete for the disposal of radioactive-waste in the future. *Concrete Journal*, JCI **37 (3)**, 3-10.
- Huertas, F. (1997). FEBEX. Full-Scale Engineered Barriers Experiment in Crystalline Host Rock. Etapa preoperacional. Informe de síntesis. ENRESA Ed., *Publicación técnica* (Madrid, España), 189 pp.
- Huertas, F. y Santiago, J. L. (1998). The FEBEX project. General Overview. Presentado en: *Scientific basis for nuclear waste management XXI*, **506**, 343-350.
- 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. y Elorza, F. J. (2000). Full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high level radioactive waste in crystalline rock. FINAL REPORT (FEBEX project). European Commission Report EUR 19147 EN., 354 pp.
- Huertas, F. J., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Huertas, F. y Linares, J. (2001). Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Applied Geochemistry*, **16**, 4, 397-407.
- Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F. J. y Thoenen, T. (2002). Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Universal Publishers/uPUBLISH.com USA.
- Ibaraki, M. (1998). A robust and efficient numerical model for analyses of density-dependent flow in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, **34**, 3, 235-246.
- Ilett, D. J. y Tweed, C. J. (1999). HATCHES (The HARwell/Nirex Thermodynamic Database for CHemical Equilibrium Studies). User Manual. U.K. AEA Technology Environment. Harwell.
- Jeffery, P. G. y Hutchison, D. (1981). Chemical Methods of Rock Analysis. Pergamon Press Ed. (3ª ed.).
- Kipp, K. L. (1997). Guide to the revised heat and solute transport simulator, HST3D-Version 2. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 97-4157. 149 pp.
- Kirkner, D. J. y Reeves, H. (1988). Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions: effect of the chemistry on the choice of numerical algorithm. 1. Theory. *Water Resources Research*, **24**, 10, 1719-1729.

-
- Konikow, L. F. y Bredehoeft, J. D. (1992). Ground-water models cannot be validated. *Advances in Water Resources*, **15**, 1, 75-83.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall Ed., 600 pp.
- Lasaga, A. C. (1981). Rate laws of chemical reactions. *Reviews in Mineralogy*, **8**, 1-68.
- Lasaga, A. C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, **B**, **89**, B6, 4009-25.
- Lecomte, K. L. (2003). Verificación y validación de modelos geoquímicos realizados con un software específico. Universitas Ed., *Problemas del conocimiento en ingeniería y geología*. 65-76 pp.
- Leguey, S., Cuevas, J., Ramírez, S., Vigil, R. y Martín, M. (2002). Alteración alcalina hidrotermal de la barrera de bentonita por aguas intersticiales de cementos. ENRESA Ed., *Publicación técnica* (Madrid, España), 172 pp.
- Lehikoinen, J., Carlsson, T., Muurinen, A., Olin, M. y Salonen, P. (1996). Evaluation of factors affecting diffusion in compacted bentonite. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **412**, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX, 675-82.
- Lehikoinen, J., Muurinen, A. y Olin, M. (1998). Ionic transport in compacted bentonite: Preliminary equilibrium results. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **506**, 383-390.
- Lichtner, P. C. (1996a). Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport. *Reviews in Mineralogy*, **34**, Reactive Transport in Porous Media, 1-81.
- Lichtner, P. C. (1996b). Modelling of reactive flow and transport in natural systems. Presentado en: *Proceedings of the Rome Seminar on Environmental Geochemistry Castelnuovo di Porto, Ospedaletto* (Pisa, Italia), 5-72.
- Lichtner, P. C. (1999). FLOTRAN Users Manual. Los Alamos National Laboratory. (Los Alamos, New Mexico).
- Linares, J. y Huertas, F. (1993). Investigación de bentonitas como materiales de sellado para almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad. ENRESA Ed., *Publicación técnica*. (Madrid, España), 324 pp.
- Liu, C. W. y Narasimhan, T. N. (1989). Redox-controlled multiple-species reactive chemical transport 2. Verification and application. *Water Resour Res*, **25** (9), 883-910.
- MacQuarrie, K. T. B. y Mayer, K. U. (2005). Reactive transport modeling in fractured rock: A state-of-the-science review. *Earth-Science Reviews*, **72**, 3-4, 189-227.
-

Bibliografía

- Maeder, U. K. y Traber, D. (2004). Reactive transport model of cement - clay stone interaction with application to a HLW repository in Opalinus Clay. European Commission. *Final Report of the ECOCLAY-II Project*. 285-291 pp.
- Mangold, D. C. y Tsang, C.-F. (1991). A summary of subsurface hydrological and hydrochemical models. *Reviews of Geophysics*, **29**, 1, 51-79.
- Martín, M., Cuevas, J. y Leguey, S. (2000). Diffusion of soluble salts under a temperature gradient after the hydration of compacted bentonite. *Applied Clay Science*, **17**, 1-2, 55-70.
- Martín, M. (2002). Procesos geoquímicos y modificaciones texturales en bentonita compactada sometida a un gradiente termohidráulico. *Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica*. Universidad Autónoma de Madrid. 293 pp.
- Mayer, K. U., Frind, E. O. y Blowes, D. W. (2002). Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resources Research*, **38**, 9, 1301-1321.
- McKinley, I. G. (1989). Applying natural analogues in predictive performance assessment. Unpublished Nagra Internal Report. (Wettingen, Suiza).
- Melkior, T., Mourzagh, D., Yahiaoui, S., Thoby, D., Alberto, J. C., Brouard, C. y Michau, N. (2004). Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species. *Applied Clay Science*, **26**, 1-4, 99-107.
- Miller, C. W. y Benson, L. V. (1983). Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogeneous system: model development and application. *Water Resources Research*, **19**, 2, 381-91.
- Missana, T. y Adell, A. (2000). On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *J. Colloid and Interface Science*, **230** (1), 150-156.
- MITYC, CSN y ENRESA. (2005). Convención Conjunta sobre la Seguridad en la Gestión del Combustible Gastado y sobre Seguridad en la Gestión de Residuos radiactivos. Segundo Informe. Ministerio de Industria Turismo y Comercio, Consejo de Seguridad Nuclear y Empresa Nacional de Residuos Radiactivos S.A. (España), 210 pp.
- Miyahara, K., Ashida, T., Kohara, Y., Yusa, Y. y Sasaki, N. (1991). Effect of bulk density on diffusion for cesium in compacted sodium bentonite. *Radiochimica Acta*, **52/53**, 293- 297.
- Molera, M. y Eriksen, T. (2002). Diffusion of $^{22}\text{Na}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$, $^{134}\text{Cs}^+$ and $^{57}\text{Co}^{2+}$ in bentonite clay compacted to different densities: Experiments and modeling. *Radiochimica Acta*, **90**, 9-11, 753-760.
- Montes-H, G., Fritz, B., Clement, A. y Michau, N. (2005). Modeling of transport and reaction in an engineered barrier for radioactive waste confinement. *Applied Clay Science*, **29**, 3-4, 155-171.

-
- Moore, D. M. y Reynolds, R. C. (1989). X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals (Oxford University Press), 332 pp.
- Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P. y Uusheimo, K. (1989). Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **127**, 743-748.
- Nakayama, S., Sakamoto, Y., Yamaguchi, T., Akai, M., Tanaka, T., Sato, T. y Lida, Y. (2004). Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions. *Applied Clay Science*, **27**, 1-2, 53-65.
- Nitzsche, O., Meinrath, G. y Merkel, B. (2000). Database uncertainty as a limiting factor in reactive transport prognosis. *Journal of Contaminant Hydrology*, **44**, 3-4, 223-237.
- Nordstrom, D. K. y Muñoz, J. L. (1994). Geochemical Thermodynamics (Blackwell Scientific Publications, Palo Alto, CA, 2^a ed.), 493 pp.
- Oreskes, N., Shrader-Frechette, K. y Belitz, K. (1994). Verification, validation, and confirmation of numerical models in the Earth sciences. *Science*, **263**, 5147, 641-646.
- Oscarson, D. W., Hume, H. B., Sawatsky, N. G. y Cheung, S. C. H. (1992). Diffusion of iodide in compacted bentonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 1400-1406.
- Oscarson, D. W. (1994). Surface diffusion: is it an important transport mechanism in compacted clays? *Clays and Clay Minerals*, **42** (5), 534-543.
- Palandri, J. L. y Kharaka, Y. K. (2004). A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modelling. U. S. Geological Survey Open File Report 2004-1068. 74 pp.
- Pankow, J. F. y Morgan, J. J. (1981). Kinetics for the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 10, 1155-1164.
- Parkhurst, D. L., Thorstensen, D. C. y Plummer, N. L. (1980). PHREEQE - a Computer Program for Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey. *Open File Report USGS/WRI-80-96*. (Reston, VA), 195 pp.
- Parkhurst, D. L. y Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Tech. Rep. Water Resources Investigations 99-4259. (Reston, VA), 312 pp.
- Parkhurst, D. L., Kipp, K. L., Engesgaard, P. y Charlton, S. R. (2004). PHAST - a program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A8. 154 pp.
- Peltier, W. R. (2002). A design basis glacier scenario. Ontario Power Generation Report No: 06819-REP-01200-10069-R00.

Pfingsten, W. (1994). Modular coupling of transport and chemistry: theory and model applications. (Villigen, Suiza), 66 pp.

Primo, V. (1999). DRXWin & CreaFit 2.0: Graphical and Analytical Tools for Powder XRD Patterns. *Powder Diffraction*, **14**, 70-73.

Prommer, H., Barry, D. A. y Zheng, C. (2003). MODFLOW/MT3DMS-based reactive multicomponent transport modeling. *Ground Water*, **41**, 2, 247-257.

Puigdomenech, I., Gurban, I., Laaksoharju, M., Luukkonen, A., Lofman, J., Pitkanen, P., Rhen, I., Ruotsalainen, P., Smellie, J., Snellman, M., Svensson, U., Tullborg, E.-L., Wallin, B., Vuorinen, U. y Wikberg, P. (2001a). Hydrochemical stability of groundwaters surrounding a spent nuclear fuel repository in a 100,000 year perspective. Posiva Report No. 2001-06.

Puigdomenech, I., Ambrosi, J.-P., Eisenlohr, L., Lartigue, J.-E., Banwart, S. A., Bateman, K., Milodowski, A. E., West, J. M., Griffault, L., Gustafsson, E., Hama, K., Yoshida, H., Kotelnikova, S., Pedersen, K., Michaud, V., Trotignon, L., Rivas Perez, J. y Tullborg, E.-L. (2001b). O₂ depletion in granitic media - the REX project. Svensk Kärnbränslehantering AB. Report no. TR-01-05.

Raman, K. V. y Jackson, M. L. (1965). Rutile and anatase determination in soils and sediments. *American Mineralogist*, **50**, 1086-1092.

Ramírez, S. (2000). Alteración alcalina hidrotermal de la barrera de bentonita por aguas intersticiales de cementos. *Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica*. Universidad Autónoma de Madrid. 214 pp.

Ramírez, S., Cuevas, J., Vigil, R. y Leguey, S. (2002). Hydrothermal alteration of "La Serrata" bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions. *Applied Clay Science*, **21**, 5-6, 257-269.

Rhoades, J. D. (1982). Cation Exchange Capacity. A. L. Page, R. H. Miller y D. R. Keeney Eds., *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. (ASA-SSSA, Madison, Wisconsin, EEUU, 2ª ed.), 159-165 pp.

Rubin, J. (1983). Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Resources Research*, **19**, 5, 1231-1252.

Ruiz, B. y Villar, M. V. (1996). Selección, homogeneización y análisis de una partida de bentonita procedente de la cantera "La Serrata" (Almería), para el Proyecto FEBEX. CIEMAT. (Madrid, España), 27 pp.

Saaltink, M. W., Ayora, C. y Carrera, J. (1998). A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water Resources Research*, **34**, 7, 1649-1656.

Saaltink, M. W., Carrera, J. y Ayora, C. (2001). On the behaviour of approaches to simulate reactive transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, **48**, 3-4, 213-235.

Saaltink, M. W., Batlle, F., Ayora, C., Carrera, J. y Olivella, S. (2004). RETRASO, a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media. *Geologica Acta*, **2**, 235-251.

Salas, J., Ayora, C. y Bitzer, K. (2000). The redox control of groundwater around the Okelobondo uranium deposit (Gabon): 1D reactive transport modelling. *Journal of Geochemical Exploration*, **69-70**, 189-193.

Salas, J. y Ayora, C. (2004). Groundwater chemistry of the Okelobondo uranite deposit area (Oklo, Gabon): two-dimensional reactive transport modelling. *Journal of Contaminant Hydrology*, **69**, 1-2, 115-137.

Samper, F. J., Juncosa, R., Delgado, J. y Montenegro, L. (1998a). CORE-LE-2D: A code for water flow and reactive solute transport. User manual. Universidad de La Coruña. 207 pp.

Samper, J., Delgado, J., Molinero, J. y Juncosa, R. (1998b). Predictive numerical modelling of artificial tracers migration in the large-scale heating and hydration experiments of the FEBEX project. *Materials Research Society (MRS) Symposium proceedings*, **506**, Scientific basis for nuclear waste management XXI, 457-464.

Samper, J., Molinero, J., Yang, C. y Zhang, G. (2003). Redox zone II. Coupled modeling of groundwater flow, solute transport, chemical reactions and microbial processes in the Äspö island. SKB Technical Report TR-03-16.

Sánchez, L. (2005). Reactividad geoquímica en barreras de ingeniería compuestas por hormigón y bentonita. *Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica*. Universidad Autónoma de Madrid. 248 pp.

Sánchez, L., Cuevas, J., Ramírez, S., Ruiz de León, D., Fernández, R., Vigil de la Villa, R. y Leguey, S. (2006). Geochemical reactions of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface. *Applied Clay Science*, **(en prensa)**.

Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M. y Sasaki, N. (1992). Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite. *Journal of Nuclear Science and Technology*, **29 (9)**, 873-882.

Sato, T., Kuroda, M., Yokoyama, S., Tsutsui, M., Fukushi, K., Tanaka, T. y Nakayama, S. (2004). Dissolution mechanism and kinetics of smectite under alkaline conditions. Presentado en: *Proceedings of Joint NUMO-Posiva International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environments*.

Savage, D. (1997). Review of potential the effects of alkaline plume migration from a cementitious repository for radioactive waste. Implications for performance assessment. UK Environment Agency Technical Report. 60 pp.

Savage, D., Noy, D. y Mihara, M. (2002). Modeling the interaction of bentonite with hyperalkaline fluids. *Applied Geochemistry*, **17**, 3, 207-223.

Bibliografía

Sawhney, B. L. y Jackson, M. L. (1958). Soil montmorillonite formulas *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **22**, 115-118.

Schäfer, D., Schäfer, W. y Kinzelbach, W. (1998). Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model. *Journal of Contaminant Hydrology*, **31**, 1-2, 167-183.

Schultz, L. G. (1969). Lithium potassium absorption, dehydroxylation temperature and structural water content of aluminous smectites. *Clays and Clay Minerals*, **19**, 137-150.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J. y Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, **57** (4), 603-619.

Smith, B. F. L. y Mitchell, B. D. (1987). Characterization of poorly ordered minerals by selective chemical methods. M. J. Wilson Ed., *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*. (Blackie, Glasgow and London).

Soler, J. M. y Maeder, U. K. (2005). Interaction between hyperalkaline fluids and rocks hosting repositories for radioactive waste: Reactive transport simulations. *Nuclear Science and Engineering*, **151**, 1, 128-133.

Sposito, G. y LeVesque, C. S. (1985). Sodium-calcium-magnesium exchange on Silver Hill illite. *Soil Science Society of America Journal*, **49**, 5, 1153-9.

Sposito, G. (1994). *Chemical Equilibria and Kinetics in Soils*, 272 pp.

Spycher, N. F., Sonnenthal, E. L. y Apps, J. A. (2003). Fluid flow and reactive transport around potential nuclear waste emplacement tunnels at Yucca Mountain, Nevada. *Journal of Contaminant Hydrology*, **62-63**, 653-673.

Stafford, P., Toran, L. y McKay, L. (1998). Influence of fracture truncation on dispersion: A dual permeability model. *Journal of Contaminant Hydrology*, **30**, 79-100.

Stawinski, J., Wierchos, J. y García-González, M. T. (1990). Influence of calcium and sodium concentration on the microstructure of bentonite and kaolin. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 617-622.

Steeffel, C. I. y Lasaga, A. C. (1994). A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *American Journal of Science*, **294**, 5, 529-92.

Steeffel, C. I. y MacQuarrie, K. T. B. (1996). Approaches to modeling of reactive transport in porous media. *Reviews in Mineralogy*, **34**, Reactive Transport in Porous Media, 83-129.

Steeffel, C. I. y Yabusaki, S. B. (1996). OS3D/GIMRT, software for multicomponent-multidimensional reactive transport: user's manual and programmer's guide. Pacific Northwest National Laboratory Report PNL-11166. (Richland, Washington), 58 pp.

Steeffel, C. I. y Lichtner, P. C. (1998). Multicomponent reactive transport in discrete fractures. Part 2. infiltration of hyperalkaline groundwater at Maqarin, Jordan, a natural analog site. *Journal of Hydrology*, **209**, 1-4, 200-224.

Steeffel, C. I. (2000). New directions in hydrogeochemical transport modeling: Incorporating multiple kinetic and equilibrium reaction pathways. Bentley L. R., Sykes J. F., Brebbia C. A., Gray W. G. y Pinder G. F. Eds., *Computational methods in water resources. Computational methods for subsurface flow and transport*. (Balkema, A. A.), 331-338 pp.

Steeffel, C. I. (2001). GIMRT, version 1.2: Software for modeling multicomponent, multidimensional reactive transport. User's Guide, UCRL-MA-143182. (Livermore, California).

Steeffel, C. I., DePaolo, D. J. y Lichtner, P. C. (2005). Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, **240**, 3-4, 539-558.

Stumm, W. y Morgan, J. J. (1981). Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters (John Wiley and Sons), 780 pp.

Therrien, R. y Sudicky, E. A. (1996). Three-dimensional analysis of variably-saturated flow and solute transport in discretely-fractured porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, **23**, 1-2, 1-44.

Thomas, W. G. (1982). Exchangeable Cations. A. L. Page, R. H. Miller y D. R. Keeney Eds., *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. (ASA-SSSA, Madison, Wisconsin, USA, 2^a ed.), 159-165 pp.

van der Lee, J. (1998). Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. *Technical Report LHM/RD/98/39*. (Fontainebleau, Francia), 99 pp.

van der Lee, J. y De Windt, L. (2001). Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, **47**, 2-4, 265-282.

van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V. y Goblet, P. (2003). Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences*, **29**, 3, 265-275.

Viani, A., Gualtieri, A. F. y Artioli, G. (2002). The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. *American Mineralogist*, **87**, 7, 966-975.

Vigil de la Villa, R., Cuevas, J., Ramírez, S. y Leguey, S. (2001). Zeolite formation during the alkaline reaction of bentonite. *European Journal of Mineralogy*, **13**, 3, 635-644.

Villar, M. V. y Rivas, P. (1994). Hydraulic properties of montmorillonite-quartz and saponite-quartz mixtures. *Applied Clay Science*, **9**, 1-9.

- Walter, A. L., Frind, E. O., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. y Molson, J. W. (1994). Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater. 1. Model development and evaluation. *Water Resources Research*, **30**, 11, 3137-3148.
- Wang, L., de Canniere, P., Lolivier, P. y Zhou, W. (1997). Interaction of radionuclides with Boom Clay components: towards a mechanistic model. Presentado en: *Feasibility and Acceptability of Nuclear Waste Disposal in the Boom Clay formation*, 77-85.
- Webb, P. A. y Orr, C. (1997). Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation Ed. (Norcross), 301 pp.
- Westall, J., Zachary, J. y Morel, F. (1986). MINEQL - A computer program for the calculation of the chemical equilibrium composition of aqueous system. *Technical Report 86-01*.
- Wolery, T. J. y Walters, L. J. (1975). Calculation of Equilibrium Distributions of Chemical Species by Means of Monotone Sequences. *Mathematical Geology*, **7**, 99-115.
- Wolery, T. J. (1992). EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Version 7.0). (CA, EEUU), 70 pp.
- Wunderly, M. D., Blowes, D. W., Frind, E. O. y Ptacek, C. J. (1996). Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: a numerical model. *Water Resources Research*, **32**, 10, 3173-3187.
- Xu, T., White, S. P., Pruess, K. y Brimhall, G. H. (2000). Modeling of pyrite oxidation in saturated and unsaturated subsurface flow systems. *Transport in Porous Media*, **39**, 1, 25-56.
- Xu, T. y Pruess, K. (2001). Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rock: 1. Methodology. *Am. J. Sci.*, **301**, 16-33.
- Xu, T., Sonnenthal, E. y Bodvarsson, G. (2003). A reaction-transport model for calcite precipitation and evaluation of infiltration fluxes in unsaturated fractured rock. *Journal of Contaminant Hydrology*, **64**, 1-2, 113-127.
- Yabusaki, S. B., Steefel, C. I. y Wood, B. D. (1998). Multidimensional, multicomponent, subsurface reactive transport in non-uniform velocity fields: code verification using an advective reactive stream-tube approach. *Journal of Contaminant Hydrology*, **30**, 3-4, 299-331.
- Yamaguchi, T., Sakamoto, Y., Akai, M., Takazawa, M., Tanaka, T., Nakayama, S. y Sato, T. (2004). Experimental study on dissolution of montmorillonite in compacted sand-bentonite mixture under Na-Cl-OH pore-water condition. Presentado en: *Proceedings of Joint NUMO-Posiva International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environments*.
- Yeh, G. T. y Tripathi, V. S. (1989). A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components. *Water Resources Research*, **25**, 1, 93-108.

Yeh, G. T. y Tripathi, V. S. (1991). A model for simulating transport of reactive multispecies components: model development and demonstration. *Water Resources Research*, **27**, 12, 3075-94.

Yeh, G. T., Li, M. H. y Siegel, M. D. (2000). Numerical modeling of coupled fluid flows and reactive transport. L. R. Bentley, J. F. Sykes, C. A. Brebbia, W. G. Gray y G. F. Pinder Eds., *Computational methods in water resources - Computational methods for subsurface flow and transport*. (Balkema, A. A.), 449-456 pp.

Yokozeki, K., Watanabe, K., Sakata, N. y Otsuki, N. (2004). Modeling of leaching from cementitious materials used in underground environment. *Applied Clay Science*, **26**, 1-4, 293-308.

ANEXOS

Anexo IV-1: Composición de los efluentes obtenidos en celdas de permeabilidad (mM).

T (°C)	Ensayo (meses)	V (cm ³)	t (días)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	SiO ₂ (aq)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	alcali.	pH
				Disolución NaOH 0.25 M, pH = 13.40									
25	1	22	69	162.7	1.087	1.292	1.609	0.001	0.054	79.52	13.86	7.292	7.12
	6	11	64	128.21	0.90	1.119	1.568	0.001	0.179	73.58	38.75	4.753	7.39
		20	89	47.62	0.36	0.372	-	0.009	0.241	23.57	13.68	5.255	7.79
		31	124	39.62	0.20	0.093	0.089	-	0.001	19.23	6.89	5.288	7.67
		45	160	27.50	0.12	0.068	0.049	0.001	0.001	14.00	3.46	6.337	8.12
		53	180	27.05	0.22	0.017	0.008	0.001	0.208	8.05	5.59	6.979	8.04
		58	201	13.69	0.25	0.010	0.004	0.001	0.137	4.21	1.63	6.959	8.00
	72	235	12.68	0.12	0.022	0.014	0.003	0.167	2.19	1.61	7.299	8.30	
	12	11	75	162.70	1.09	1.292	1.609	0.001	0.054	79.52	13.86	7.29	7.12
		15	119	94.20	0.85	0.673	0.934	0.001	0.267	71.91	1.46	4.92	7.46
				Disolución NaOH 0.25 M, pH = 13.40									
60	1	22	62	66.6	0.897	1.379	0.734	0.007	0.424	38.52	5.94	4.000	8.12
	6	12	16	125.0	1.54	1.022	0.927	0.003	0.349	91.00	16.15	0.946	6.88
		36	41	46.88	0.71	0.241	0.362	0.019	0.353	22.59	11.55	3.053	8.76
		58	76	26.52	0.33	0.030	0.004	0.027	0.002	6.90	5.97	6.656	9.11
		88	112	23.65	0.177	0.047	-	0.028	1.001	3.64	4.73	7.883	9.17
		106	132	24.00	0.38	0.013	0.003	0.005	1.360	1.65	7.05	6.641	9.25
		123	153	23.63	0.29	0.005	-	0.001	1.597	0.32	7.50	6.836	9.17
	151	187	20.46	0.21	0.010	<0.001	0.009	1.742	0.54	5.65	7.031	9.16	
	12	27	70	66.86	0.90	1.379	0.734	0.007	0.424	38.52	17.40	4.00	8.12
		46	100	36.36	0.45	0.121	0.036	0.006	0.411	17.64	8.47	4.36	8.61
56		141	22.46	0.30	0.028	0.008	0.013	2.297	6.23	6.22	6.39	8.83	
75		186	21.50	0.28	0.037	0.007	0.004	0.865	3.14	5.55	5.93	8.75	
87		213	22.22	0.13	0.008	0.003	0.003	2.852	2.89	7.67	5.35	8.96	
103		246	12.44	0.95	0.013	0.065	0.012	3.085	1.02	4.93	3.65	9.18	
124		283	10.60	0.26	0.024	0.005	0.020	2.339	0.97	2.65	4.16	8.91	
134	302	15.74	0.33	0.031	0.082	0.003	2.750	0.78	6.00	3.51	8.99		
				Disolución NaOH 0.25 M, pH = 13.40									
120	1	22	45	48.2	0.763	0.962	0.526	0.021	0.131	19.78	13.21	1.164	7.85
	6	57	55	78.82	1.32	1.244	0.565	0.004	0.978	44.01	23.69	2.584	7.71
		74	81	55.15	1.24	0.363	0.010	0.004	-	5.36	26.95	5.831	8.44
		105	116	9.06	0.11	0.047	0.008	0.045	0.058	0.33	2.57	3.602	9.25
		156	193	163.27	0.961	0.012	0.005	0.663	8.644	0.21	4.94	161.1	12.17
		209	227	38.30	0.31	0.024	0.002	0.042	9.013	0.60	5.98	25.06	11.29
	12	33	49	54.39	0.76	0.962	0.526	0.021	0.131	19.78	15.88	1.16	7.85
		57	134	40.85	0.38	0.052	0.006	0.001	3.906	2.81	18.84	6.88	9.55
		114	175	113.6	0.72	0.027	0.009	0.038	36.98	2.72	5.26	105.7	12.22
		171	210	295.6	1.27	0.060	0.121	0.035	17.81	1.59	10.24	254.8	12.30
230		229	608.97	2.00	0.008	0.001	0.032	142.02	2.14	5.35	586.8	12.89	
290		266	765.94	2.24	0.141	-	0.039	342.16	0.90	3.33	786.8	12.92	
347	287	242.80	5.33	0.011	0.002	0.007	0.558	0.48	0.59	256.3	12.38		

T (°C)	Ensayo (meses)	V (cm ³)	t (días)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	SiO ₂ (aq)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	alcali.	pH	
25	Disolución Ca(OH) ₂ saturada, pH = 12.60													
	1	4	69	93.3	0.843	0.586	0.891	0.002	0.134	76.80	6.36	6.315	7.27	
	6	16	64	111.78	0.79	1.961	-	0.002	0.225	62.50	34.25	4.289	6.38	
		24	90	42.91	0.28	0.083	0.114	0.003	0.755	15.42	10.27	6.726	7.98	
		39	124	23.33	0.15	0.048	0.062	0.001	0.002	8.76	2.99	7.225	8.26	
		56	160	14.02	0.09	0.032	0.026	0.001	0.001	5.83	1.85	6.727	8.38	
		63	180	17.78	0.24	-	0.008	0.001	0.304	7.67	1.66	6.775	8.94	
		70	201	9.77	0.25	0.011	0.003	0.001	0.208	3.03	0.10	6.466	8.60	
	12	74	235	10.87	0.10	0.019	0.005	0.005	0.391	3.75	-	6.778	8.45	
		11	54	98.83	0.84	0.586	0.891	0.002	0.134	76.80	11.97	6.32	7.27	
		20	119	48.25	0.63	0.615	0.819	0.004	0.214	39.31	4.04	4.54	7.80	
		28	264	34.29	0.26	0.047	0.094	-	0.118	18.64	5.61	6.08	8.48	
		37	301	25.00	0.14	0.012	0.015	0.001	1.296	12.40	4.44	6.31	8.09	
	43	320	19.44	0.33	-	-	-	0.280	8.67	5.03	4.04	8.64		
	60	Disolución Ca(OH) ₂ saturada, pH = 12.60												
1		22	65	71.1	0.521	0.535	1.137	0.029	0.420	49.75	2.36	3.715	8.17	
6		13	82	73.81	1.25	0.284	-	0.016	2.303	55.94	13.33	1.623	8.41	
		59	116	35.71	0.20	0.689	0.184	0.008	0.015	21.49	5.90	3.581	8.49	
		115	152	13.39	0.21	0.042	0.001	0.012	2.282	2.14	3.25	6.815	8.94	
		156	172	12.00	0.33	0.033	0.004	0.008	2.344	0.67	2.81	6.607	9.03	
12		12	70	71.10	0.52	0.535	1.137	0.029	0.420	49.75	12.36	3.72	8.17	
		24	100	36.36	0.64	0.063	0.028	0.011	1.209	25.12	6.33	2.12	8.37	
		40	127	23.81	0.50	0.017	0.020	0.012	1.754	14.61	2.40	6.86	9.03	
		57	167	17.57	0.45	0.023	0.007	0.003	1.943	7.65	1.79	7.38	8.78	
		77	272	19.09	0.21	0.026	0.019	0.014	2.330	2.54	3.12	8.82	9.27	
		99	309	18.16	0.18	0.048	0.016	0.008	2.044	1.80	5.07	8.07	9.13	
112		328	16.37	0.43	0.024	0.005	0.011	2.652	1.35	3.51	7.79	9.16		
120		Disolución Ca(OH) ₂ saturada, pH = 12.60												
		1	32	44	46.9	0.734	1.791	0.725	0.034	0.705	25.81	11.64	2.517	8.00
	6	12	55	151.79	3.57	0.248	0.430	0.001	1.169	114.29	20.79	5.659	6.15	
		20	81	44.02	0.94	0.224	0.044	0.003	10.845	12.62	16.75	4.627	7.43	
		34	116	35.71	0.87	0.158	0.011	0.002	0.019	2.54	15.29	1.350	6.90	
		63	152	40.41	0.80	0.369	0.012	0.045	2.012	1.65	15.85	3.508	8.47	
		82	172	17.90	0.60	0.27	0.006	0.008	3.914	0.75	9.05	0.705	8.43	
		100	193	36.95	1.17	0.224	-	-	8.684	2.88	13.38	5.096	8.13	
	12	50	42	46.90	0.73	1.791	0.725	0.034	0.705	25.81	11.64	2.52	8.00	
		85	134	37.76	1.25	0.989	0.027	0.009	5.209	3.32	15.59	2.70	8.78	
		102	175	41.67	1.31	0.232	0.010	0.003	11.873	2.12	20.25	0.58	8.69	
		155	220	12.50	0.35	0.087	-	0.001	5.481	0.64	4.45	2.34	8.83	
		205	317	20.59	0.51	0.141	0.004	0.004	8.538	0.92	6.52	5.10	9.46	
		255	336	8.16	0.28	0.030	0.005	0.009	10.241	0.55	1.30	4.17	9.42	

Anexo IV-2: Distribución granulométrica (%) de la bentonita sometida a los ensayos de percolación.

T (°C)	t (días)	Sección	> 50 μm	50 – 20 μm	20 – 5 μm	5 – 2 μm	< 2 μm
Disolución NaOH 0.25 M							
25	69	S1	6.1	25.3	16.7	7.2	44.7
	235		6.8	23.7	17.9	10.1	41.4
	320		7.8	7.3	23.6	16.9	44.4
	69	S2	7.4	23.4	17.7	9.3	42.2
	235		7.3	20.2	18.1	11.5	43.0
	320		8.4	5.9	23.1	16.0	46.7
	69	S3	6.3	14.0	17.0	11.5	51.1
	235		11.7	21.5	19.7	10.7	36.4
	320		8.0	11.0	25.5	15.0	40.4
Disolución NaOH 0.25 M							
60	62	S1	7.0	8.4	16.1	15.1	53.3
	187		10.7	19.0	19.6	12.0	38.8
	328		9.5	13.6	27.9	15.5	33.5
	62	S2	6.8	19.1	16.5	12.9	44.8
	187		7.8	24.2	19.7	11.3	37.0
	328		8.8	13.2	24.9	16.4	36.7
	62	S3	6.6	17.2	15.7	11.6	48.9
	187		7.8	15.8	17.9	13.0	45.5
	328		6.8	14.1	21.7	13.9	43.5
Disolución NaOH 0.25 M							
120	45	S1	5.6	13.0	14.2	13.4	53.8
	227		23.7	30.0	20.0	5.8	20.6
	329		-	-	-	-	-
	45	S2	6.9	18.2	15.9	10.8	48.2
	227		11.7	19.0	22.2	12.2	34.9
	329		5.6	15.2	19.2	7.6	52.4
	45	S3	6.5	19.1	16.7	11.3	46.5
	227		13.6	22.5	19.7	12.7	31.5
	329		5.3	6.2	15.4	7.8	65.4
Disolución saturada Ca(OH)₂							
25	69	S1	7.4	18.2	13.5	11.2	49.7
	235		12.3	20.1	21.6	10.2	35.8
	320		6.8	18.5	21.6	14.1	39.0
	69	S2	7.4	23.4	17.7	9.3	42.2
	235		9.2	19.7	21.9	11.0	38.2
	320		8.0	4.7	24.7	16.5	46.1
	69	S3	6.8	20.7	16.4	11.4	44.8
	235		7.2	22.1	22.6	11.6	36.6
	320		7.7	6.8	24.9	16.3	44.4
Disolución saturada Ca(OH)₂							
60	65	S1	6.8	20.7	16.4	11.4	44.8
	172		8.3	21.7	18.9	12.0	39.3
	328		6.3	4.7	23.2	22.4	43.4
	65	S2	6.1	17.3	13.7	11.2	51.7
	172		8.5	23.3	18.7	12.3	37.3
	328		7.8	11.7	21.7	17.4	41.5
	65	S3	6.3	20.9	17.4	9.6	45.9
	172		7.7	19.7	19.9	12.0	40.8
	328		5.8	11.9	24.2	13.9	44.3

Anexos

T (°C)	t (días)	Sección	> 50 μm	50 – 20 μm	20 – 5 μm	5 – 2 μm	< 2 μm
			Disolución saturada Ca(OH) ₂				
120	44	S1	6.5	16.8	14.0	11.9	50.8
	193		15.2	24.0	24.4	13.7	22.8
	336		15.1	23.7	32.4	5.7	23.1
	44	S2	2.5	14.8	14.1	13.0	55.5
	193		19.1	28.2	24.2	11.4	17.1
	336		9.0	21.3	26.1	14.1	29.5
	44	S3	7.4	17.8	16.4	11.5	46.9
	193		14.0	20.8	26.0	16.9	22.3
	336		9.1	10.1	28.9	16.2	35.7
			Bentonita FEBEX				
			7.2 ± 0.5	12.0 ± 1.1	25.4 ± 1.8	18.1 ± 1.2	37.4 ± 3.2

Anexo IV-3: Concentración de fases amorfas (%) extraídas de la fracción total en los ensayos de percolación.

T (°C)	t (días)	Sección	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Disolución NaOH 0.25 M					
25	69	S1	0.445	0.025	0.093
	235		0.142	0.002	0.031
	320		0.220	0.004	0.026
	69	S2	0.399	0.018	0.098
	235		0.147	0.003	0.034
	320		0.244	0.007	0.028
	69	S3	0.433	0.015	0.110
	235		0.124	0.005	0.036
	320		0.154	0.006	0.030
Disolución NaOH 0.25 M					
60	62	S1	0.426	-	0.091
	187		0.123	0.004	0.022
	328		0.159	0.009	0.017
	62	S2	0.450	-	0.090
	187		0.126	0.004	0.025
	328		0.212	0.009	0.021
	62	S3	0.417	0.021	0.079
	187		0.139	0.003	0.028
	328		0.199	0.008	0.022
Disolución NaOH 0.25 M					
120	45	S1	0.331	0.021	0.066
	227		0.290	0.014	0.012
	329		0.342	0.003	0.018
	45	S2	0.347	0.023	0.059
	227		0.144	0.012	0.012
	329		0.269	0.004	0.023
	45	S3	0.322	0.039	0.072
	227		0.140	0.010	0.015
	329		0.211	0.004	0.019
Disolución saturada Ca(OH)₂					
25	69	S1	0.510	0.016	0.093
	235		0.171	0.003	0.030
	320		0.286	0.004	0.023
	69	S2	0.522	0.017	0.091
	235		0.143	0.003	0.031
	320		0.242	0.005	0.028
	69	S3	0.530	-	0.104
	235		0.147	0.003	0.029
	320		0.224	0.005	0.030
Disolución saturada Ca(OH)₂					
60	65	S1	0.433	0.027	0.094
	172		0.125	0.002	0.028
	328		0.170	0.003	0.022
	65	S2	0.480	0.002	0.096
	172		0.159	0.003	0.027
	328		0.206	0.006	0.031
	65	S3	0.427	0.022	0.079
	172		0.133	0.003	0.028
	328		0.218	0.004	0.024

Anexos

T (°C)	t (días)	Sección	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
			Disolución saturada Ca(OH) ₂		
120	44	S1	0.383	0.022	0.077
	193		0.128	0.008	0.017
	336		0.252	0.017	0.017
	44	S2	0.413	0.019	0.061
	193		0.166	0.011	0.020
	336		0.207	0.015	0.015
	44	S3	0.427	0.022	0.079
	193		0.141	0.007	0.016
	336		0.212	0.012	0.020
			Bentonita FEBEX		
			1.037	0.056	0.109

Anexo IV-4: Distribución y suma de cationes de cambio en la bentonita sometida a ensayos de percolación (meq/100g).

T (°C)	t (días)	Sección	Ca ²⁺ (meq/100g)	Ca ²⁺ exc. (meq/100g)	Mg ²⁺ (meq/100g)	Na ⁺ (meq/100g)	K ⁺ (meq/100g)	SEC (meq/100g)
			Disolución NaOH 0.25 M					
25	69	S1	49	-	22	24	1.4	96
	235		71	29	23	22	1.8	117
	320		64	50	39	25	1.8	130
	69	S2	49	-	20	24	1.4	95
	235		64	17	17	22	1.8	105
	320		62	25	17	24	1.8	104
	69	S3	46	1	26	24	1.4	98
	235		63	17	17	22	1.8	104
	320		59	17	17	25	1.8	102
			Disolución NaOH 0.25 M					
60	62	S1	54	3	14	31	1.5	101
	187		67	14	8	28	1.8	105
	328		98	43	-	38	2.2	139
	62	S2	48	-	20	30	1.4	100
	187		69	14	-	29	1.9	100
	328		66	10	-	39	2.0	108
	62	S3	51	-	27	29	1.4	109
	187		71	11	-	28	1.8	100
	328		67	14	-	37	1.9	106
			Disolución NaOH 0.25 M					
120	45	S1	49	4	9	31	1.8	91
	227		86	27	-	58	2.0	146
	329		75	45	-	92	1.7	168
	45	S2	51	-	23	29	1.5	105
	227		49	-	-	58	2.0	109
	329		36	-	-	99	2.1	136
	45	S3	45	-	29	29	1.4	104
	227		40	-	-	55	1.8	97
	329		25	-	-	101	2.1	128
			Disolución saturada Ca(OH) ₂					
25	69	S1	52	14	22	21	1.6	97
	235		66	23	24	16	2.2	108
	320		68	33	29	17	2.0	115
	69	S2	53	13	29	20	1.7	104
	235		72	21	19	16	2.0	108
	320		66	14	17	17	2.2	102
	69	S3	49	2	25	19	1.6	95
	235		60	8	18	16	2.1	96
	320		65	23	20	18	2.2	105
			Disolución saturada Ca(OH) ₂					
60	65	S1	51	7	22	19	1.6	94
	172		76	19	13	15	2.1	106
	328		51	2	15	14	1.8	82
	65	S2	53	20	29	18	1.6	102
	172		73	13	11	15	2.1	101
	328		66	23	19	15	2.2	102
	65	S3	59	22	27	20	1.6	108
	172		76	16	9	15	2.1	103
	328		66	29	20	16	2.1	103

Anexos

T (°C)	t (días)	Sección	Ca ²⁺ (meq/100g)	Ca ²⁺ exc. (meq/100g)	Mg ²⁺ (meq/100g)	Na ⁺ (meq/100g)	K ⁺ (meq/100g)	SEC (meq/100g)
			Disolución saturada Ca(OH) ₂					
120	44	S1	62	7	11	21	1.8	96
	193		80	19	-	14	2.0	97
	336		91	2	-	13	1.7	105
	44	S2	50	20	30	21	2.6	103
	193		77	13	-	14	2.0	93
	336		88	23	-	14	2.0	104
	44	S3	50	22	29	20	1.9	100
	193		77	16	-	14	1.9	92
	336		84	29	-	13	1.7	98
			Bentonita FEBEX					
			50±1	-	39±2	27±1	1.8±0.1	117±1

Anexo IV-5: Capacidad de Intercambio Catiónico (meq/100 g).

T (°C)	t (días)	Sección	CIC (meq/100g)
			Disolución NaOH 0.25 M
25	69	S1	101.1
	235		87.9
	320		79.7
	69	S2	97.7
	235		87.6
	320		79.4
	69	S3	96.6
	235		87.1
	320		85.3
			Disolución NaOH 0.25 M
60	62	S1	93.5
	187		89.9
	328		84.2
	62	S2	94.7
	187		84.4
	328		84.7
	62	S3	89.3
	187		88.5
	328		81.5
			Disolución NaOH 0.25 M
120	45	S1	83.1
	227		87.8
	329		58.7
	45	S2	89.8
	227		88.3
	329		71.7
	45	S3	90.9
	227		90.7
	329		81.3
			Disolución saturada Ca(OH) ₂
25	69	S1	83.0
	235		85.2
	320		82.1
	69	S2	91.2
	235		87.0
	320		87.7
	69	S3	92.9
	235		87.7
	320		82.1
			Disolución saturada Ca(OH) ₂
60	65	S1	87.3
	172		87.2
	328		80.2
	65	S2	82.3
	172		88.3
	328		79.4
	65	S3	85.6
	172		87.4
	328		73.6

Anexos

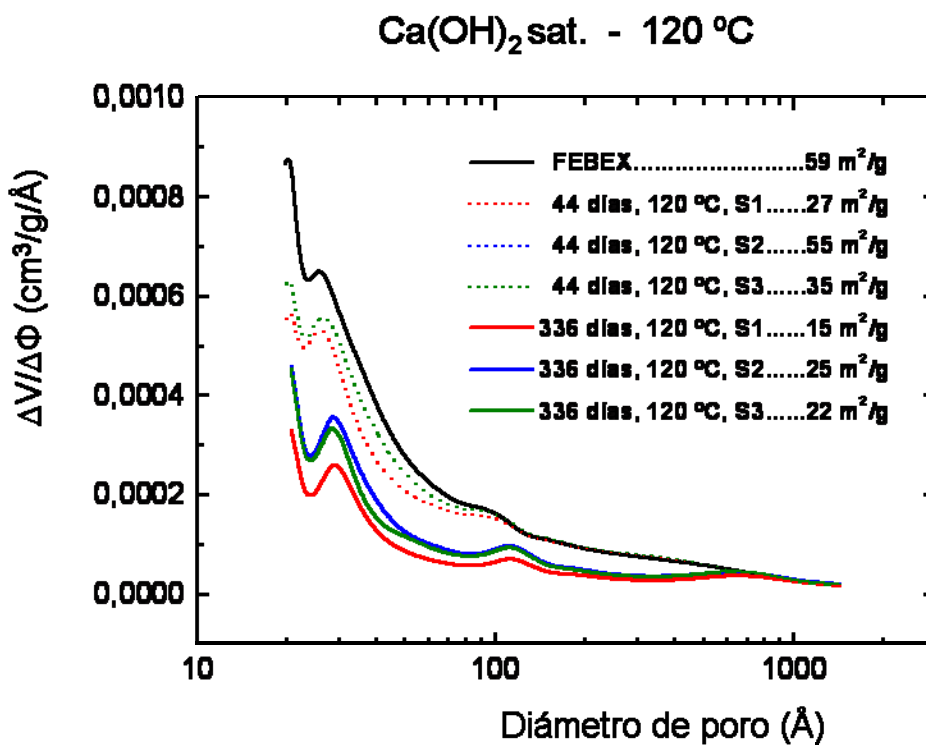
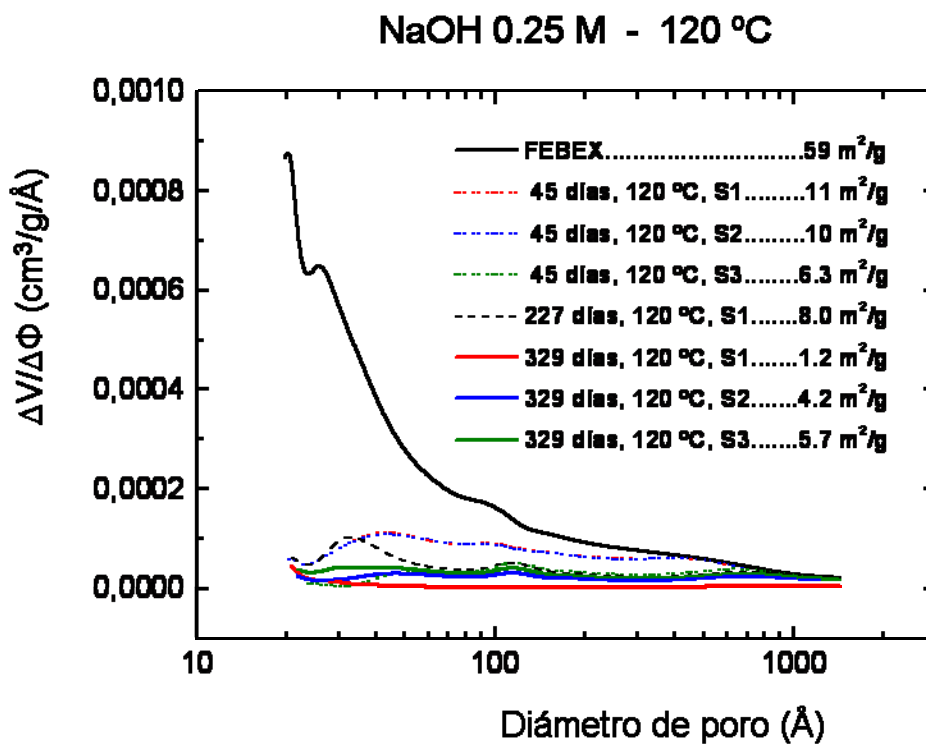
T (°C)	t (días)	Sección	CIC (meq/100g)
			Disolución saturada Ca(OH) ₂
120	44	S1	94.9
	193		87.1
	336		86.2
	44	S2	96.1
	193		82.8
	336		93.8
	44	S3	93.3
	193		83.6
	336		80.0
			Bentonita FEBEX
			90.3 ± 2

Anexo IV-6: Superficie específica BET (m^2/g) y diámetro de poro medio (\AA).

T ($^{\circ}\text{C}$)	t (días)	Sección	Superficie BET (m^2/g)	Diámetro de poro medio (\AA)
Disolución NaOH 0.25 M				
25	69	S1	64	55
	235		61	-
	320		25	101
	69	S2	61	56
	235		62	-
	320		51	63
	69	S3	60	56
	235		49	-
	320		30	88
Disolución NaOH 0.25 M				
60	62	S1	61	57
	187		61	-
	328		34	74
	62	S2	63	55
	187		61	-
	328		41	70
	62	S3	61	63
	187		54	-
	328		41	73
Disolución NaOH 0.25 M				
120	45	S1	11	178
	227		8	132
	329		2	99
	45	S2	10	182
	227		11	-
	329		4	164
	45	S3	6	132
	227		14	-
	329		5	150
Disolución saturada $\text{Ca}(\text{OH})_2$				
25	69	S1	62	55
	235		55	-
	320		34	80
	69	S2	64	55
	235		45	-
	320		49	63
	69	S3	64	55
	235		51	-
	320		64	55
Disolución saturada $\text{Ca}(\text{OH})_2$				
60	65	S1	63	55
	172		57	-
	328		42	73
	65	S2	62	56
	172		64	-
	328		50	65
	65	S3	60	57
	172		30	-
	328		43	69

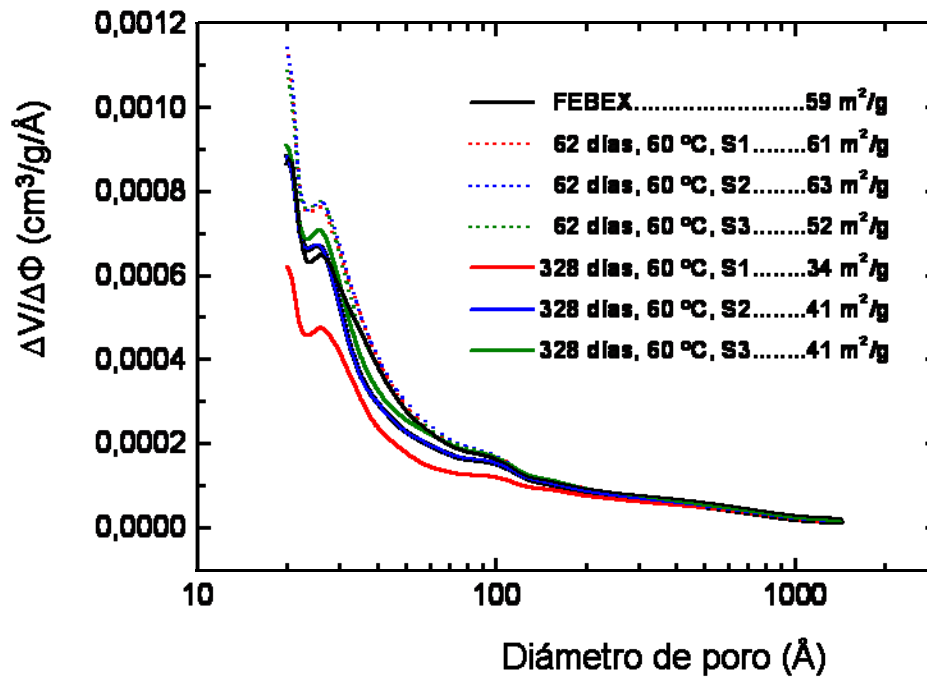
T (°C)	t (días)	Sección	Superficie BET (m ² /g)	Diámetro de poro medio (Å)
			Disolución saturada Ca(OH) ₂	
120	44	S1	27	100
	193		3	-
	336		15	89
	44	S2	55	62
	193		9	-
	336		25	75
	44	S3	35	84
	193		9	-
	336		22	82
			Bentonita FEBEX	
			59	72

Anexo IV-7: Curvas de distribución del tamaño de poro.

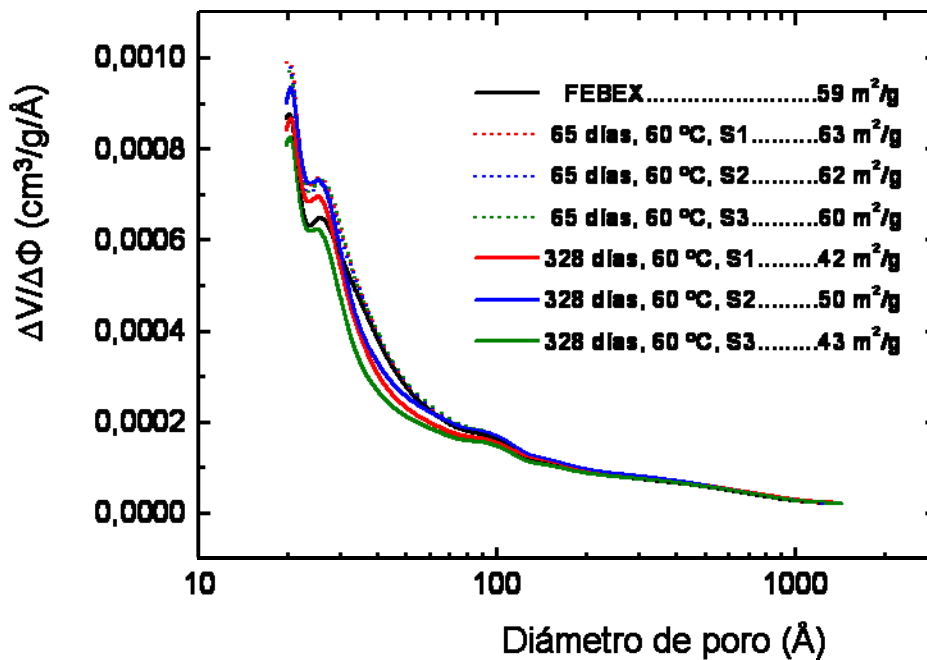


Distribución del tamaño de poro en ensayos realizados a 120 °C.

NaOH 0.25 M - 60 °C

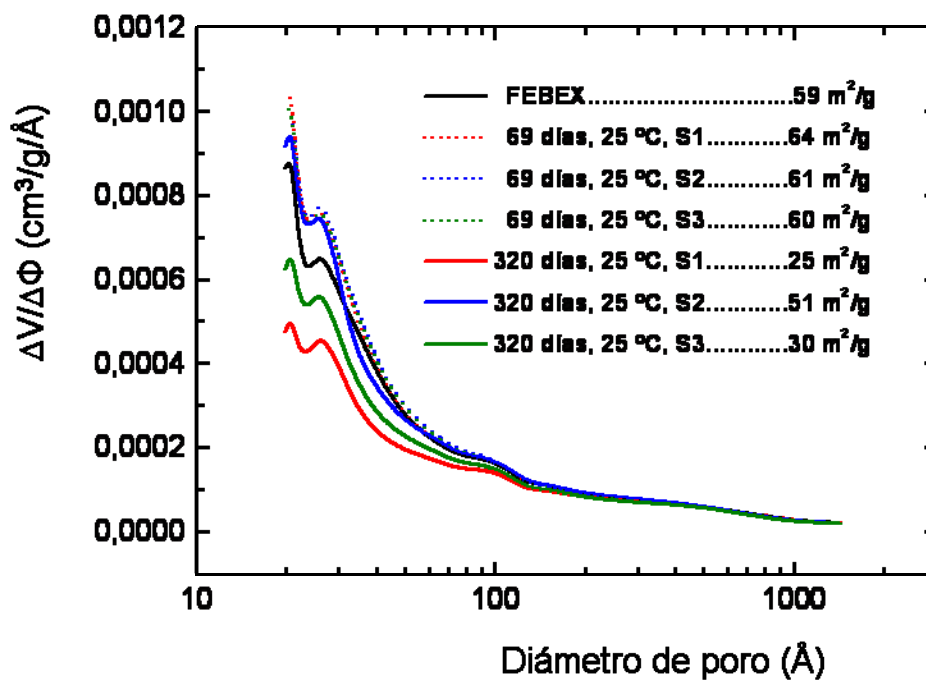
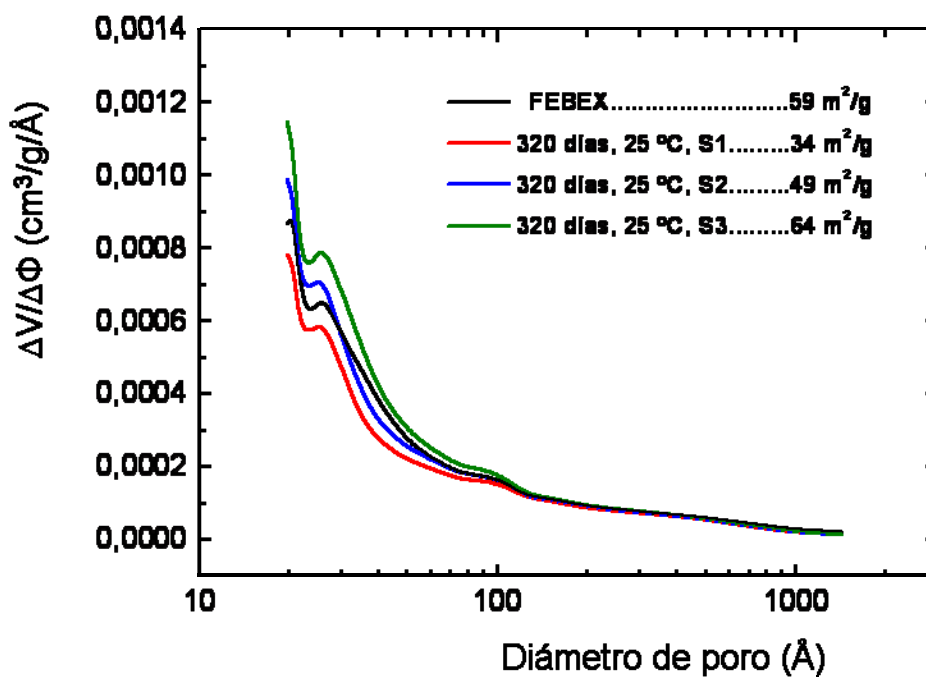


Ca(OH)₂ sat. - 60 °C



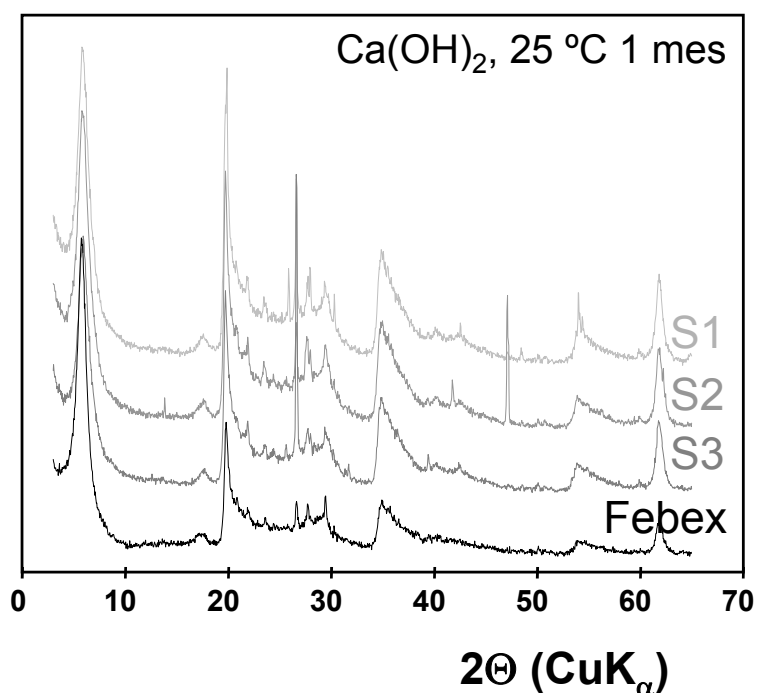
Distribución del tamaño de poro en ensayos realizados a 60 °C.

NaOH 0.25 M - 25 °C

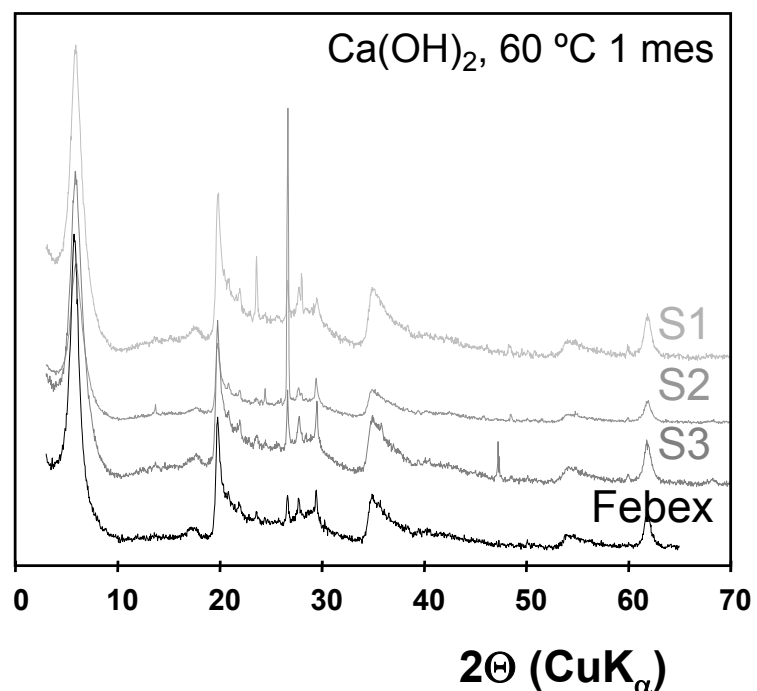
Ca(OH)₂ sat. - 25 °C

Distribución del tamaño de poro en ensayos realizados a 25 °C.

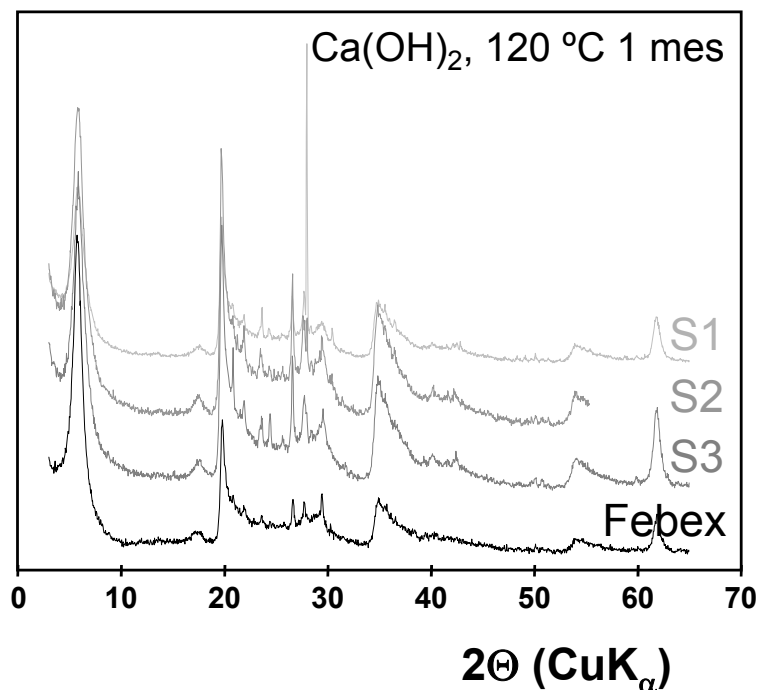
Anexo IV-8: Difractogramas de polvo desorientado



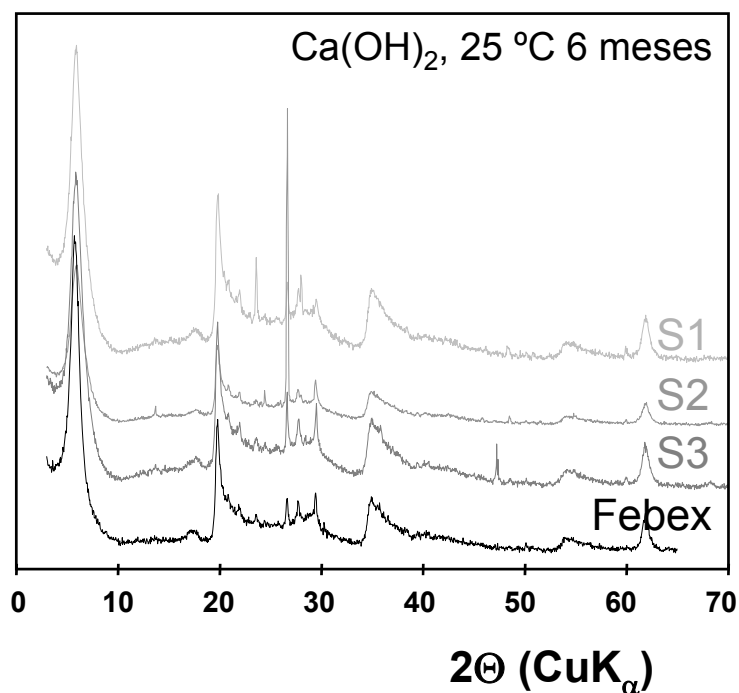
Difractograma 1: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 1 mes. Disolución Ca(OH)_2 , pH = 12.60.



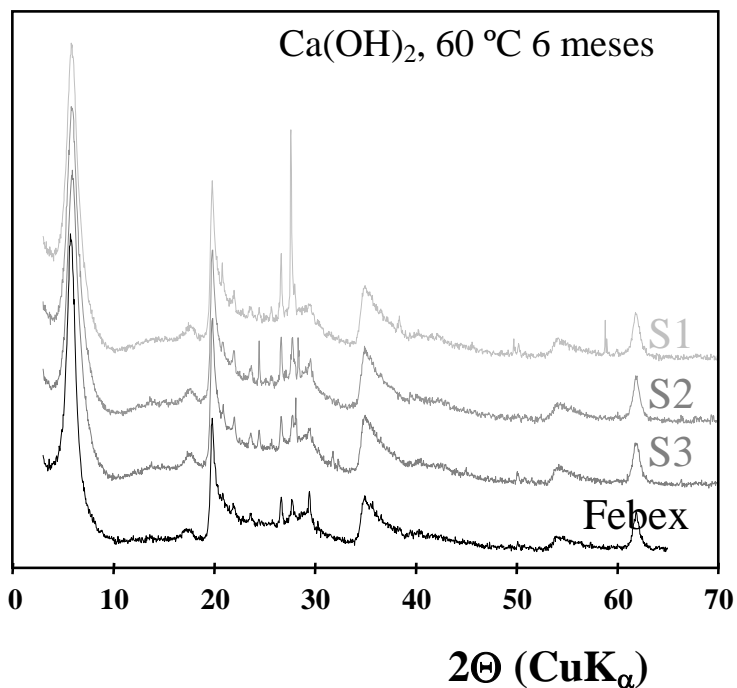
Difractograma 2: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 1 mes. Disolución Ca(OH)_2 , pH = 12.60.



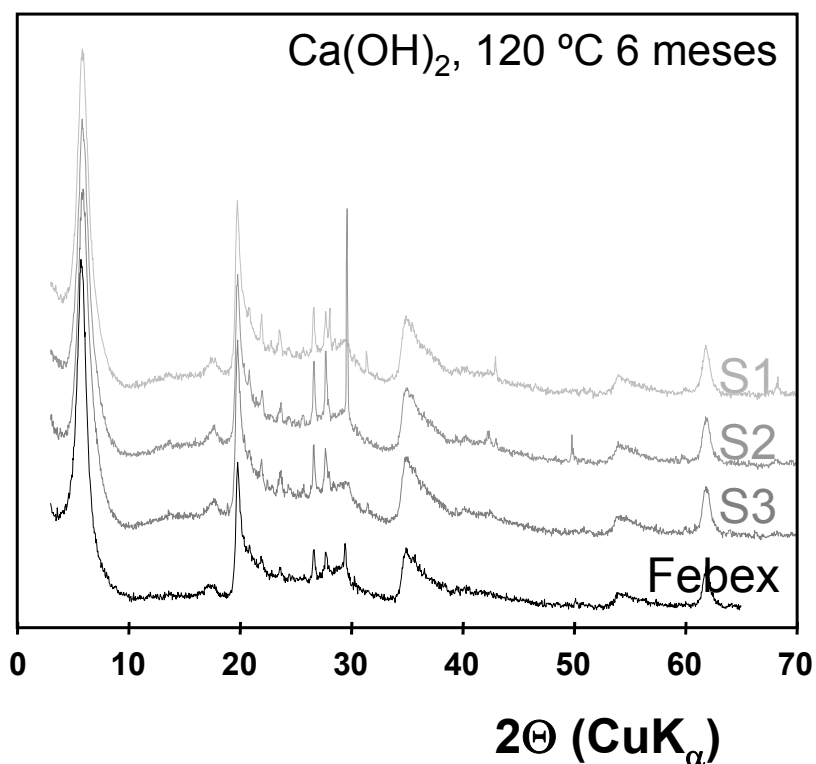
Difractograma 3: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 1 mes. Disolución Ca(OH)₂, pH = 12.60.



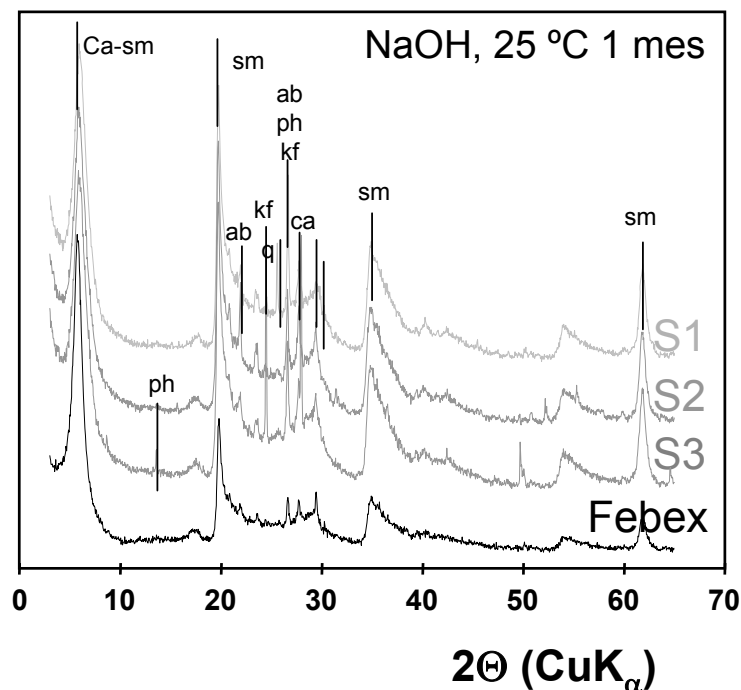
Difractograma 4: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 6 meses. Disolución Ca(OH)₂, pH = 12.60.



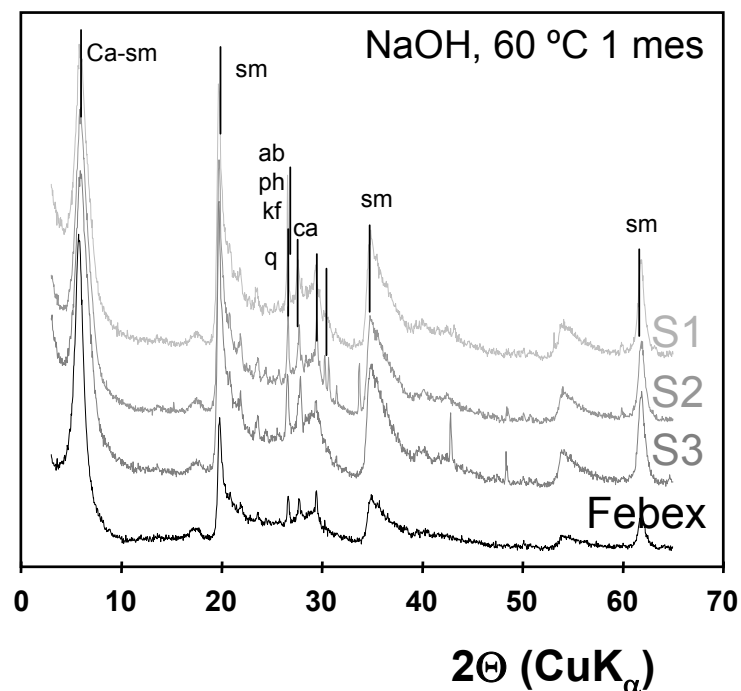
Difractograma 5: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 6 meses. Disolución Ca(OH)_2 , $\text{pH} = 12.60$.



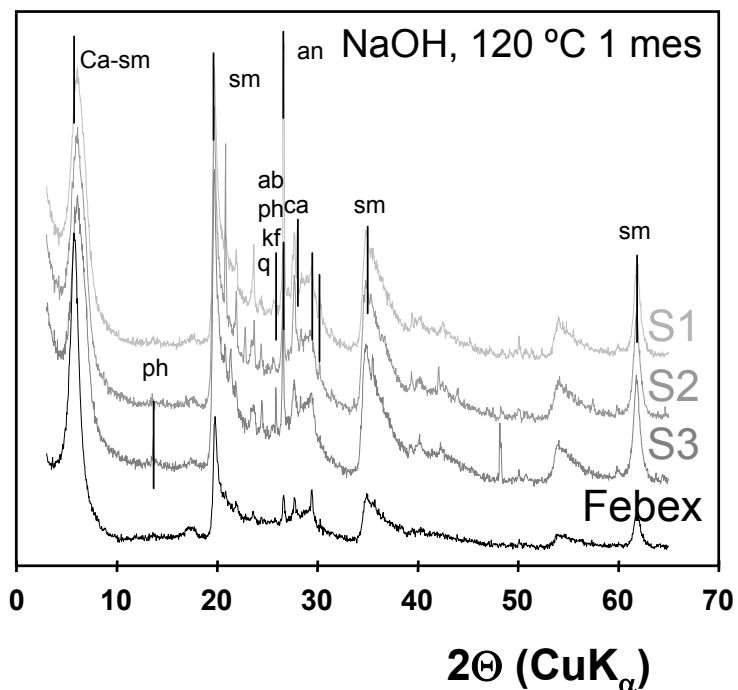
Difractograma 6: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 6 meses. Disolución Ca(OH)_2 , $\text{pH} = 12.60$.



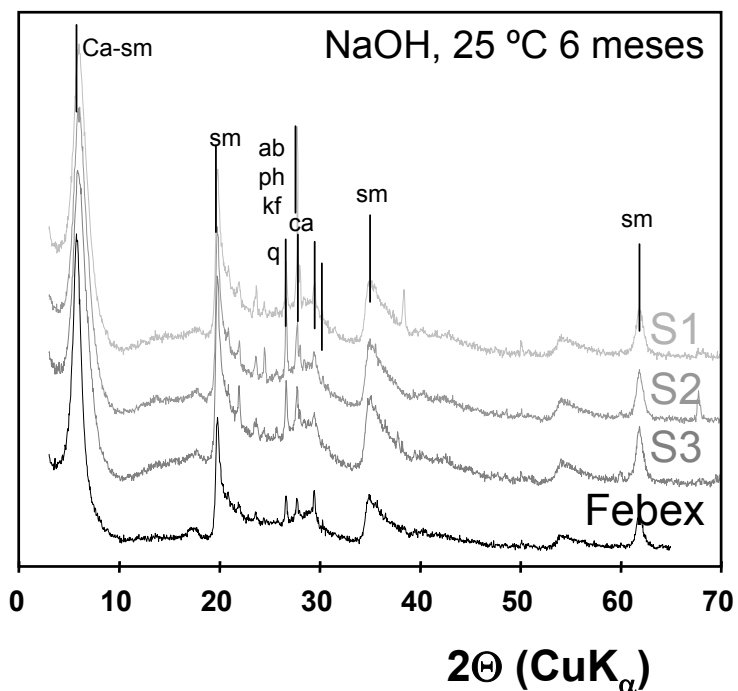
Difractograma 7: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 1 mes. Disolución NaOH, pH = 13.26.



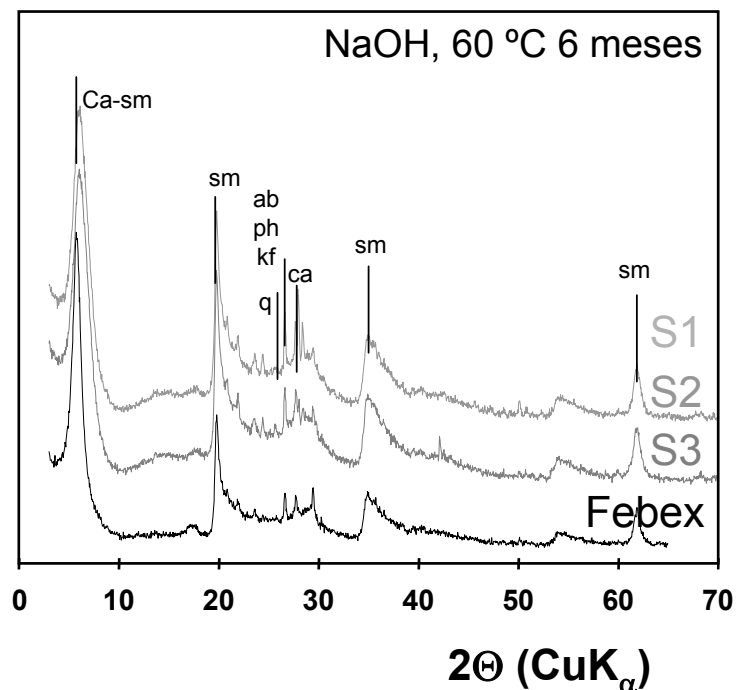
Difractograma 8: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 1 mes. Disolución NaOH, pH = 13.26.



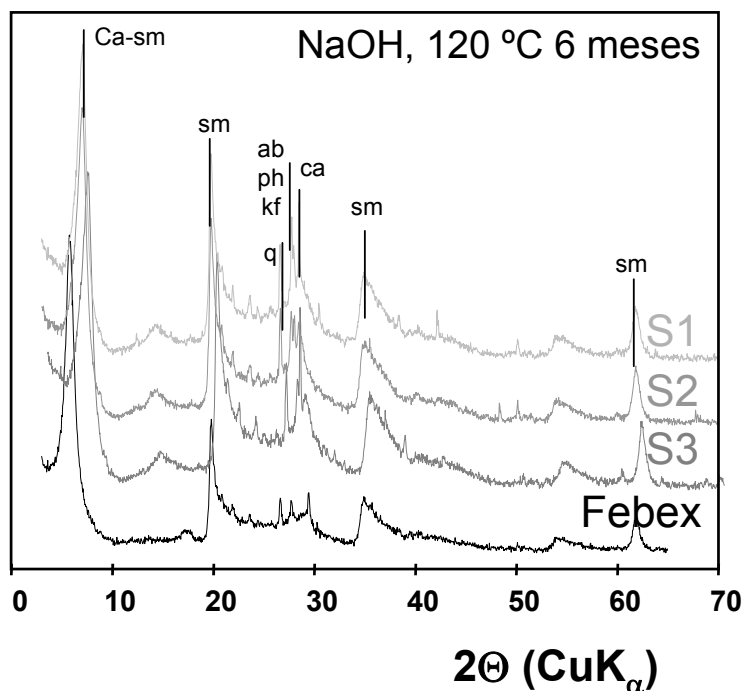
Difractograma 9: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 1 mes. Disolución NaOH, pH = 13.26.



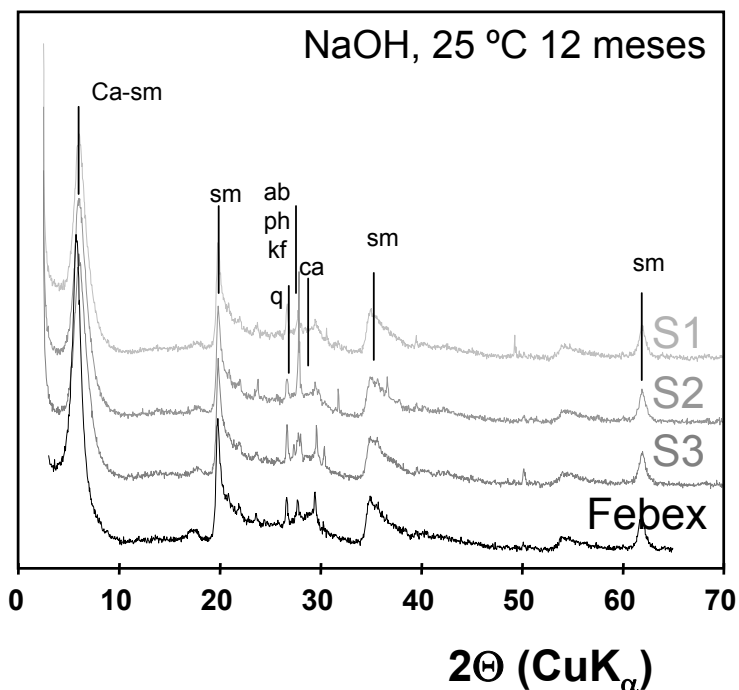
Difractograma 10: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 6 meses. Disolución NaOH, pH = 13.26.



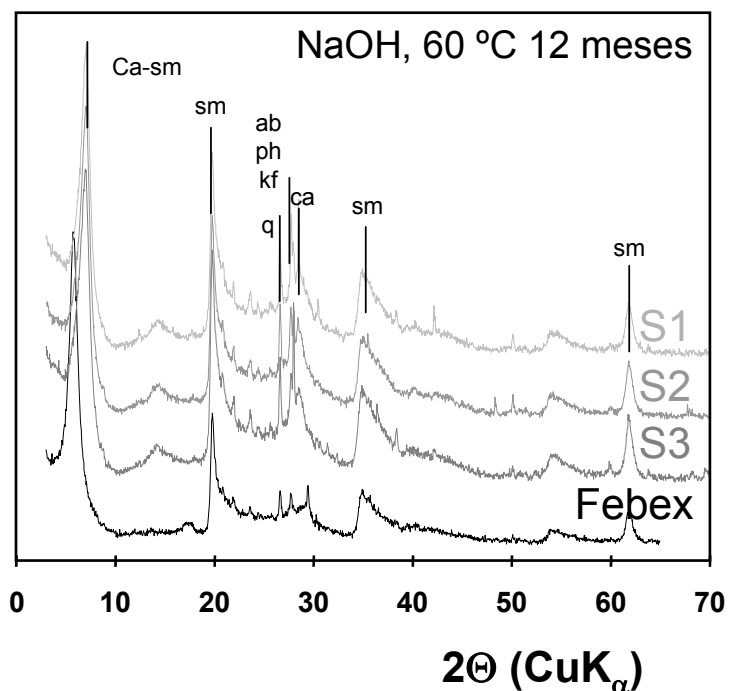
Difractograma 11: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 6 meses. Disolución NaOH, pH = 13.26.



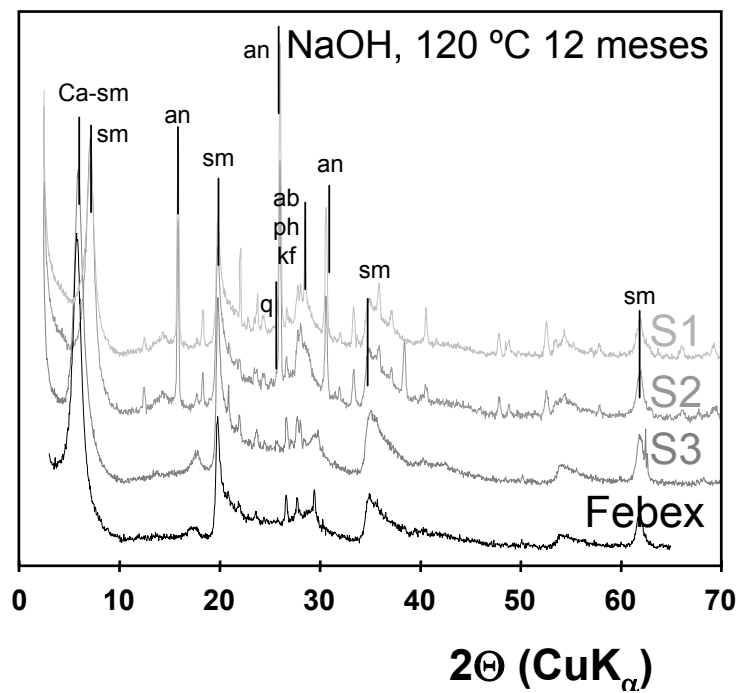
Difractograma 12: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 6 meses. Disolución NaOH, pH = 13.26.



Difractograma 13: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 12 meses. Disolución NaOH, pH = 13.26.



Difractograma 14: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 12 meses. Disolución NaOH, pH = 13.26.



Difractograma 15: Fracción total de polvo desorientado de las muestras sometidas a los ensayos de reacción alcalina de bentonita durante 12 meses. Disolución NaOH, pH = 13.26.

Anexo IV-9: Composición química total (%).

t (días)-sección	T (°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Disolución NaOH 0.25 M – 1 mes											
69-S1	25	65.85	19.77	4.20	2.42	0.27	0.06	1.19	4.65	1.57	0.03
69-S2		66.29	19.50	4.32	2.48	0.27	0.05	1.15	4.34	1.59	0.01
69-S3		65.95	19.73	4.27	2.44	0.28	0.06	1.13	4.47	1.65	0.02
62-S1	60	65.91	19.48	4.38	2.67	0.28	0.05	1.20	4.35	1.69	0.00
62-S2		66.20	19.59	4.19	2.46	0.27	0.06	1.16	4.33	1.72	0.03
62-S3		65.96	19.65	4.26	2.54	0.28	0.05	1.16	4.38	1.66	0.02
45-S1	120	65.23	20.30	4.06	2.49	0.27	0.06	1.11	4.57	1.88	0.05
45-S2		65.49	19.83	4.23	2.57	0.28	0.06	1.19	4.40	1.94	0.03
45-S3		65.52	19.83	4.35	2.31	0.27	0.05	1.21	4.58	1.84	0.03
Disolución NaOH 0.25 M – 12 meses											
320-S1	25	65.57	19.80	3.92	2.63	0.25	0.04	1.24	4.96	1.56	0.04
320-S2		65.56	20.01	3.99	2.55	0.28	0.04	1.38	4.59	1.56	0.05
320-S3		65.81	19.82	4.01	2.62	0.27	0.04	1.31	4.52	1.57	0.03
328-S1	60	64.63	19.51	4.27	3.24	0.29	0.05	1.27	4.65	2.04	0.04
328-S2		65.42	19.64	4.31	2.94	0.28	0.06	1.30	3.98	2.05	0.03
328-S3		65.50	20.08	4.33	3.01	0.30	0.06	1.29	4.15	1.24	0.04
329-S1	120	65.45	20.05	4.25	3.24	0.26	0.05	1.23	4.30	1.12	0.05
329-S2		62.93	18.82	4.16	1.88	0.25	0.04	1.17	4.08	6.63	0.04
329-S3		63.63	19.05	4.21	1.38	0.27	0.04	1.23	4.07	6.09	0.02
Disolución saturada Ca(OH) ₂ – 1mes											
69-S1	25	66.05	19.40	4.28	2.72	0.29	0.05	1.24	4.57	1.38	0.02
69-S2		65.16	19.47	5.23	2.59	0.29	0.06	1.24	4.54	1.38	0.03
69-S3		65.87	19.90	4.17	2.53	0.28	0.06	1.15	4.59	1.41	0.04
65-S1	60	65.79	19.83	4.17	2.52	0.27	0.06	1.19	4.75	1.37	0.04
65-S2		66.10	19.69	4.19	2.48	0.27	0.05	1.19	4.66	1.35	0.03
65-S3		65.74	19.80	4.21	2.74	0.29	0.07	1.20	4.55	1.38	0.03
44-S1	120	65.95	19.92	4.19	2.35	0.27	0.05	1.12	4.78	1.33	0.03
44-S2		66.46	19.48	4.26	2.38	0.26	0.05	1.21	4.49	1.29	0.01
44-S3		66.09	19.63	4.25	2.40	0.28	0.06	1.20	4.73	1.31	0.02
Disolución saturada Ca(OH) ₂ – 12 meses											
320-S1	25	65.10	20.38	3.86	2.76	0.25	0.04	1.21	5.02	1.34	0.05
320-S2		65.87	19.92	3.93	2.77	0.28	0.04	1.22	4.61	1.34	0.04
320-S3		65.51	20.19	3.95	2.70	0.28	0.04	1.28	4.70	1.32	0.03
328-S1	60	64.90	19.47	4.32	2.71	0.25	0.05	1.34	4.87	2.06	0.04
328-S2		65.74	19.41	4.34	2.85	0.28	0.05	1.43	4.58	1.30	0.03
328-S3		65.52	19.56	4.41	2.73	0.28	0.05	1.28	4.60	1.29	0.28
336-S1	120	65.30	19.85	4.29	3.41	0.26	0.05	1.21	4.39	1.20	0.05
336-S2		65.32	19.17	4.27	3.61	0.29	0.05	1.52	4.60	1.15	0.03
336-S3		59.85	19.34	3.72	2.91	0.23	0.05	0.75	4.91	8.16	0.08
Bentonita FEBEX											
		65.19	20.26	3.99	2.29	0.28	0.05	1.15	4.93	1.81	0.05

Anexo IV-10: Análisis químico de la fracción < 0.5 μm homoionizada en Ca^{2+} (%).

t (días)-sección	T (°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	PPC
Disolución NaOH 0.25 M – 1 mes												
69-S1	25	50.99	15.85	3.559	3.816	0.123	0.024	0.493	3.610	0.067	0.010	21.53
69-S2		51.53	15.81	3.669	3.761	0.122	0.021	0.513	3.549	0.067	0.010	21.03
69-S3		52.96	16.74	3.712	3.474	0.122	0.024	0.503	3.747	0.067	0.010	18.71
62-S1	60	53.24	16.54	3.838	3.190	0.138	0.027	0.505	3.659	0.067	0.010	18.59
62-S2		54.57	16.65	3.722	3.144	0.165	0.026	0.588	3.662	0.121	0.010	17.35
62-S3		51.76	15.99	3.672	3.803	0.123	0.023	0.531	3.609	0.067	0.010	20.49
45-S1	120	52.59	16.37	3.706	3.189	0.131	0.031	0.504	3.799	0.067	0.010	19.67
45-S2		53.89	16.68	3.762	3.143	0.128	0.029	0.519	3.842	0.067	0.010	18.01
45-S3		51.65	15.95	3.660	3.085	0.128	0.027	0.498	3.825	0.067	0.01	21.11
Disolución NaOH 0.25 M – 6 meses												
235-S1	25	55.10	17.15	3.815	3.627	0.147	0.022	0.506	3.933	0.065	0.010	15.70
235-S2		54.81	16.95	3.818	3.409	0.140	0.021	0.541	3.857	0.065	0.010	16.46
235-S3		53.75	16.85	3.683	3.419	0.131	0.020	0.550	3.857	0.065	0.010	17.74
187-S1	60	53.85	17.15	3.587	3.539	0.124	0.022	0.473	4.183	0.067	0.012	16.99
187-S2		54.67	17.44	3.605	3.372	0.122	0.022	0.442	4.013	0.067	0.013	16.23
187-S3		54.59	17.28	3.752	3.397	0.139	0.022	0.489	3.926	0.081	0.010	16.33
227-S1	120	53.13	16.59	3.495	3.359	0.121	0.034	0.418	4.913	0.065	0.011	17.93
227-S2		55.64	17.09	3.578	3.710	0.123	0.026	0.382	4.205	0.065	0.010	15.25
227-S3		54.47	16.98	3.463	3.513	0.124	0.026	0.383	4.140	0.065	0.010	16.90
Disolución NaOH 0.25 M – 12 meses												
320-S1	25	52.06	16.09	3.408	3.946	0.127	0.019	0.506	3.734	0.067	0.005	20.15
320-S2		52.21	16.17	3.494	3.680	0.138	0.015	0.529	3.662	0.067	0.005	20.10
320-S3		52.43	16.29	3.526	3.595	0.140	0.020	0.503	3.672	0.067	0.005	19.82
328-S1	60	53.61	16.39	3.506	3.537	0.150	0.020	0.624	4.051	0.081	0.005	18.03
328-S2		53.13	16.51	3.481	3.502	0.134	0.020	0.489	3.815	0.067	0.005	18.91
328-S3		52.80	16.45	3.519	3.432	0.127	0.023	0.564	3.710	0.067	0.005	19.38
329-S1	120	50.72	13.53	4.371	4.039	0.178	0.037	0.841	6.368	0.350	0.005	19.57
329-S2		52.13	15.00	3.782	3.297	0.151	0.028	0.616	4.297	0.243	0.005	19.82
329-S3		51.85	15.45	3.633	3.488	0.150	0.028	0.479	4.671	0.162	0.005	20.09

t (días)-sección	T (°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	PPC
Disolución saturada Ca(OH) ₂ – 1 mes												
69-S1	25	54.21	16.97	3.762	3.402	0.151	0.025	0.587	3.850	0.081	0.010	16.66
69-S2		52.74	16.33	3.777	3.661	0.142	0.025	0.567	3.643	0.067	0.010	19.12
69-S3		52.77	16.51	3.936	3.290	0.131	0.022	0.528	3.730	0.067	0.010	19.08
65-S1	60	51.10	15.91	3.576	3.862	0.117	0.024	0.491	3.650	0.067	0.010	21.27
65-S2		50.90	16.16	3.544	3.695	0.121	0.022	0.489	3.633	0.067	0.010	21.44
65-S3		51.15	16.15	3.555	3.897	0.124	0.024	0.494	3.599	0.067	0.010	21.00
44-S1	120	53.45	16.46	3.667	3.095	0.132	0.027	0.477	3.868	0.067	0.010	18.83
44-S2		52.54	16.07	3.685	3.163	0.133	0.028	0.469	3.562	0.067	0.010	20.36
44-S3		53.50	16.56	3.688	3.185	0.128	0.031	0.456	3.855	0.067	0.010	18.59
Disolución saturada Ca(OH) ₂ – 6 meses												
235-S1	25	55.40	17.28	3.764	3.351	0.131	0.019	0.513	4.042	0.065	0.010	15.50
235-S2		54.20	17.72	3.621	3.325	0.138	0.020	0.465	4.074	0.065	0.024	16.41
235-S3		53.89	16.91	3.713	3.484	0.139	0.018	0.464	3.820	0.065	0.010	17.56
172-S1	60	54.94	16.83	3.830	3.873	0.132	0.022	0.527	3.913	0.067	0.010	15.87
172-S2		55.83	17.45	3.812	3.348	0.133	0.020	0.516	4.046	0.065	0.010	14.83
172-S3		54.55	17.01	3.730	3.311	0.135	0.020	0.502	3.888	0.065	0.010	16.85
193-S1	120	53.89	16.67	3.435	3.404	0.123	0.028	0.369	4.592	0.065	0.010	17.53
193-S2		53.11	16.34	3.421	3.426	0.124	0.022	0.362	3.881	0.065	0.010	19.34
193-S3		53.95	16.57	3.522	3.873	0.128	0.023	0.401	3.941	0.065	0.010	18.04
Disolución saturada Ca(OH) ₂ – 12 meses												
320-S1	25	52.97	17.09	3.489	3.407	0.140	0.016	0.458	3.807	0.067	0.005	18.62
320-S2		52.67	16.36	3.474	3.611	0.126	0.020	0.485	3.715	0.067	0.005	19.54
320-S3		51.25	16.97	3.388	3.494	0.124	0.018	0.419	3.770	0.067	0.018	20.55
328-S1	60	52.63	16.47	3.594	3.180	0.142	0.020	0.521	3.819	0.067	0.005	19.62
328-S2		53.04	16.36	3.496	3.669	0.137	0.020	0.535	3.786	0.067	0.005	18.95
328-S3		53.55	16.54	3.572	3.417	0.150	0.023	0.532	3.756	0.067	0.005	18.46
336-S1	120	52.59	16.85	3.380	3.251	0.148	0.029	0.394	4.479	0.067	0.015	18.87
336-S2		54.08	16.61	3.358	3.636	0.146	0.025	0.478	4.078	0.067	0.005	17.59
336-S3		53.09	16.33	3.382	3.332	0.135	0.024	0.412	3.929	0.067	0.005	18.52
Bentonita FEBEX												
		53.20	17.40	3.600	3.840	0.130	0.030	0.510	3.940	0.060	0.010	17.40

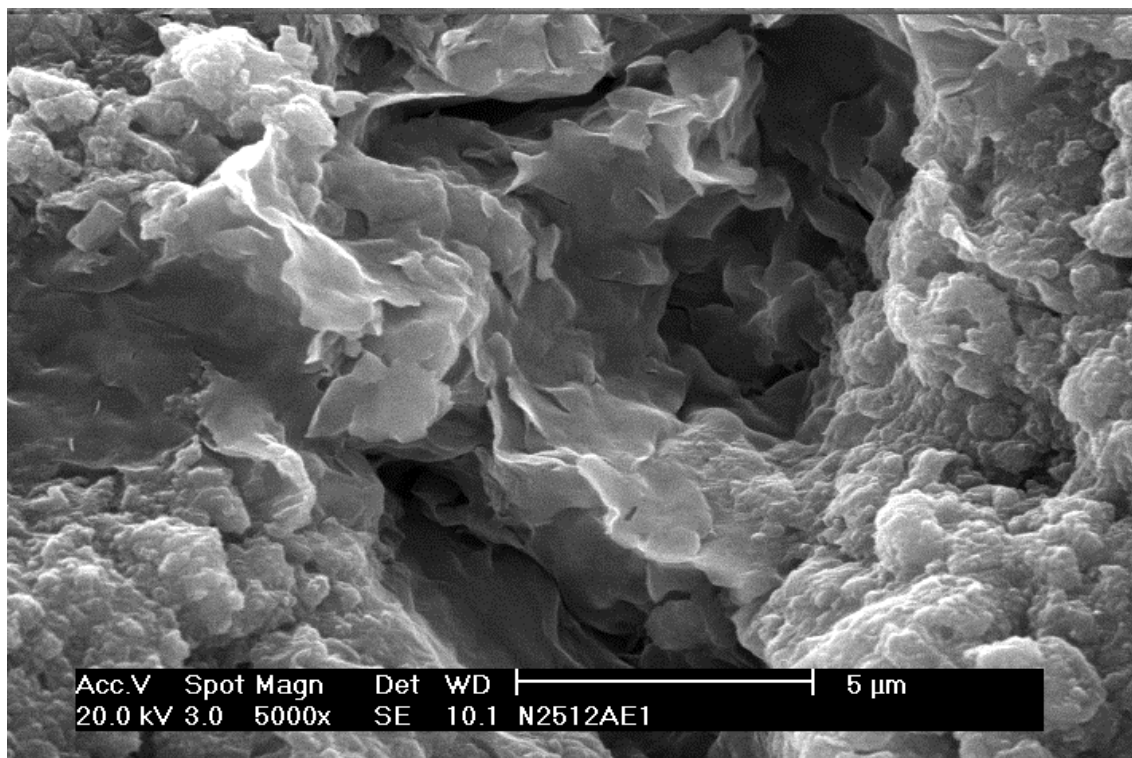
PPC = Pérdida Por Calcinación.

Anexo IV-11: Fórmula estructural de las esmectitas sobre la base aniónica $O_{20}(OH)_4$, calculada a partir de los análisis de la fracción $< 0.5 \mu m$.

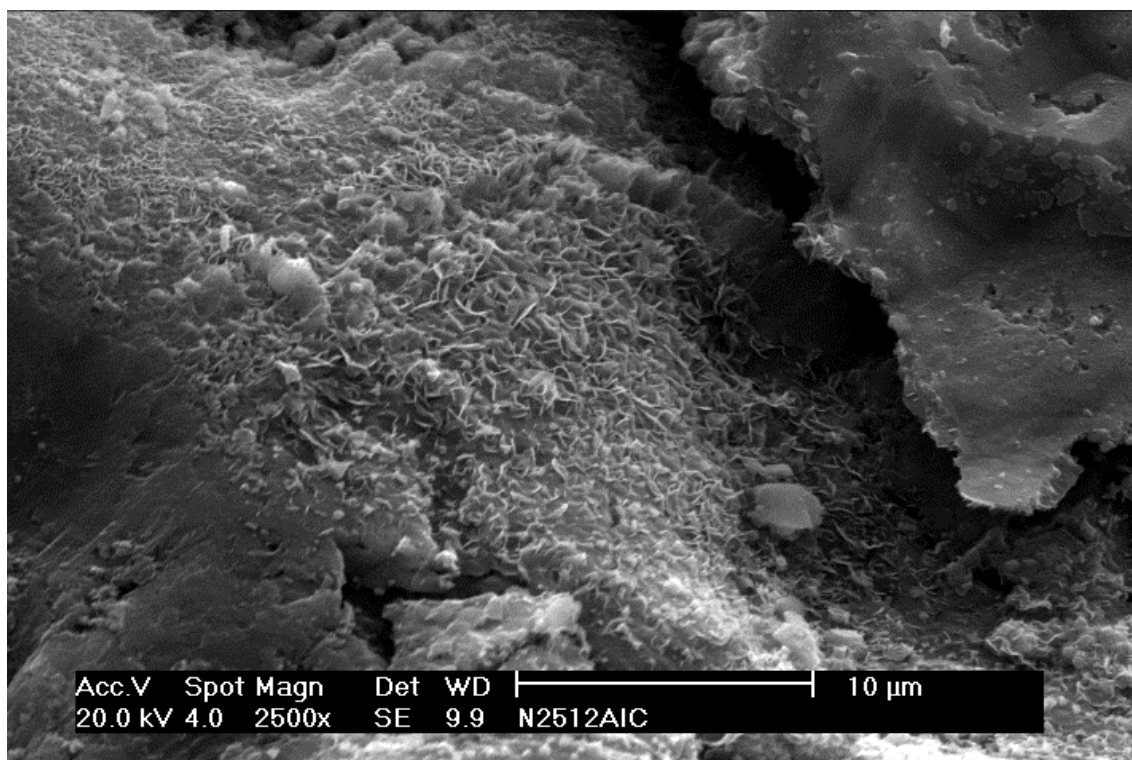
t (días)-sección	T (°C)	Capa Tetraédrica			Capa Octaédrica					Región Interlamilar		
		Si ⁴⁺	Al ³⁺	carga	Al ³⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Ti ⁴⁺	carga	Ca ²⁺	K ⁺	carga
Disolución NaOH 0.25 M – 1 mes												
69-S1	25	7.79	0.21	0.21	2.64	0.41	0.82	0.01	1.14	0.62	0.09	1.36
69-S2		7.82	0.18	0.18	2.64	0.42	0.80	0.01	1.15	0.61	0.10	1.33
69-S3		7.79	0.21	0.21	2.69	0.41	0.82	0.01	0.99	0.55	0.09	1.20
62-S1	60	7.83	0.17	0.17	2.70	0.43	0.80	0.02	0.95	0.50	0.09	1.11
62-S2		7.88	0.12	0.12	2.72	0.40	0.79	0.02	0.98	0.49	0.11	1.09
62-S3		7.80	0.20	0.20	2.64	0.42	0.81	0.01	1.14	0.61	0.10	1.34
45-S1	120	7.82	0.18	0.18	2.69	0.41	0.84	0.01	0.95	0.51	0.09	1.13
45-S2		7.84	0.16	0.16	2.70	0.41	0.83	0.01	0.93	0.49	0.09	1.09
45-S3		7.83	0.17	0.17	2.67	0.42	0.86	0.01	0.94	0.50	0.09	1.11
Disolución NaOH 0.25 M – 6 meses												
235-S1	25	7.81	0.19	0.19	2.68	0.41	0.83	0.02	1.02	0.55	0.09	1.20
235-S2		7.99	0.01	0.01	2.71	0.39	0.78	0.01	1.09	0.50	0.09	1.09
235-S3		7.81	0.19	0.19	2.69	0.40	0.84	0.01	0.98	0.53	0.10	1.17
187-S1	60	7.76	0.24	0.24	2.68	0.39	0.90	0.01	0.95	0.55	0.09	1.19
187-S2		7.79	0.21	0.21	2.72	0.39	0.85	0.01	0.91	0.52	0.08	1.12
187-S3		7.80	0.20	0.20	2.71	0.40	0.84	0.01	0.94	0.52	0.09	1.14
227-S1	120	7.74	0.26	0.26	2.59	0.38	1.07	0.01	0.89	0.52	0.08	1.14
227-S2		7.83	0.17	0.17	2.67	0.38	0.88	0.01	1.03	0.56	0.07	1.20
227-S3		7.82	0.18	0.18	2.69	0.37	0.89	0.01	0.98	0.54	0.07	1.16
Disolución NaOH 0.25 M – 12 meses												
320-S1	25	7.79	0.21	0.21	2.63	0.40	0.83	0.01	1.17	0.63	0.09	1.37
320-S2		7.82	0.18	0.18	2.68	0.38	0.82	0.02	1.11	0.59	0.10	1.29
320-S3		7.82	0.18	0.18	2.68	0.39	0.82	0.02	1.07	0.57	0.09	1.25
328-S1	60	7.83	0.17	0.17	2.65	0.39	0.88	0.02	1.06	0.55	0.11	1.23
328-S2		7.83	0.17	0.17	2.69	0.39	0.84	0.01	1.03	0.55	0.09	1.21
328-S3		7.83	0.17	0.17	2.70	0.39	0.82	0.01	1.03	0.54	0.10	1.21
329-S1	120	7.70	0.30	0.30	2.12	0.50	1.44	0.02	1.19	0.66	0.16	1.49
329-S2		7.87	0.13	0.13	2.54	0.43	0.97	0.02	1.07	0.53	0.12	1.20
329-S3		7.79	0.21	0.21	2.53	0.41	1.05	0.02	1.02	0.56	0.09	1.23

t (días)- sección	T (°C)	Capa Tetraédrica			Capa Octaédrica					Región Interlaminar		
		Si ⁴⁺	Al ³⁺	carga	Al ³⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Ti ⁴⁺	carga	Ca ²⁺	K ⁺	carga
Disolución saturada Ca(OH) ₂ – 1 mes												
69-S1	25	7.82	0.18	0.18	2.69	0.41	0.80	0.02	0.99	0.52	0.11	1.16
69-S2		7.81	0.19	0.19	2.66	0.42	0.80	0.02	1.09	0.58	0.11	1.28
69-S3		7.81	0.19	0.19	2.66	0.42	0.80	0.02	1.09	0.58	0.11	1.28
65-S1	60	7.78	0.22	0.22	2.64	0.41	0.83	0.01	1.15	0.63	0.09	1.37
65-S2		7.76	0.24	0.24	2.67	0.41	0.83	0.01	1.07	0.60	0.09	1.31
65-S3		7.76	0.24	0.24	2.65	0.41	0.81	0.01	0.14	0.63	0.09	1.37
44-S1	120	7.85	0.15	0.15	2.70	0.41	0.85	0.01	0.93	0.49	0.09	1.08
44-S2		7.87	0.13	0.13	2.71	0.42	0.80	0.01	0.99	0.51	0.09	1.12
44-S3		7.84	0.16	0.16	2.70	0.41	0.84	0.01	0.94	0.50	0.08	1.10
Disolución saturada Ca(OH) ₂ – 6 meses												
235-S1	25	7.82	0.18	0.18	2.70	0.40	0.85	0.01	0.94	0.51	0.09	1.11
235-S2		7.74	0.26	0.26	2.73	0.39	0.87	0.01	0.85	0.51	0.08	1.11
235-S3		7.81	0.19	0.19	2.70	0.40	0.83	0.02	0.98	0.54	0.08	1.17
172-S1	60	7.82	0.18	0.18	2.65	0.41	0.83	0.01	1.11	0.59	0.09	1.29
172-S2		7.82	0.18	0.18	2.71	0.40	0.85	0.01	0.93	0.50	0.09	1.11
172-S3		7.83	0.18	0.18	2.71	0.40	0.83	0.01	0.95	0.51	0.09	1.12
193-S1	120	7.80	0.20	0.20	2.64	0.37	0.99	0.01	0.92	0.52	0.07	1.12
193-S2		7.85	0.15	0.15	2.70	0.38	0.86	0.01	1.01	0.54	0.07	1.16
193-S3		7.85	0.15	0.15	2.69	0.39	0.85	0.01	1.00	0.53	0.07	1.15
Disolución saturada Ca(OH) ₂ – 12 meses												
320-S1	25	7.77	0.23	0.23	2.72	0.39	0.83	0.02	0.93	0.54	0.08	1.16
320-S2		7.82	0.18	0.18	2.69	0.39	0.82	0.01	1.07	0.57	0.09	1.25
320-S3		7.71	0.29	0.29	2.72	0.39	0.85	0.01	0.92	0.56	0.08	1.21
328-S1	60	7.82	0.18	0.18	2.70	0.40	0.85	0.02	0.94	0.51	0.10	1.12
328-S2		7.82	0.18	0.18	2.66	0.40	0.83	0.02	1.09	0.58	0.10	1.27
328-S3		7.85	0.15	0.15	2.70	0.39	0.82	0.02	1.03	0.54	0.10	1.18
336-S1	120	7.74	0.26	0.26	2.66	0.37	0.98	0.02	0.85	0.51	0.07	1.11
336-S2		7.84	0.16	0.16	2.67	0.37	0.88	0.02	1.06	0.56	0.09	1.23
336-S3		7.89	0.11	0.11	2.70	0.37	0.86	0.01	1.02	0.52	0.08	1.13
Bentonita FEBEX												
		7.71	0.29	0.29	2.68	0.39	0.85	0.01	1.05	0.60	0.09	1.29

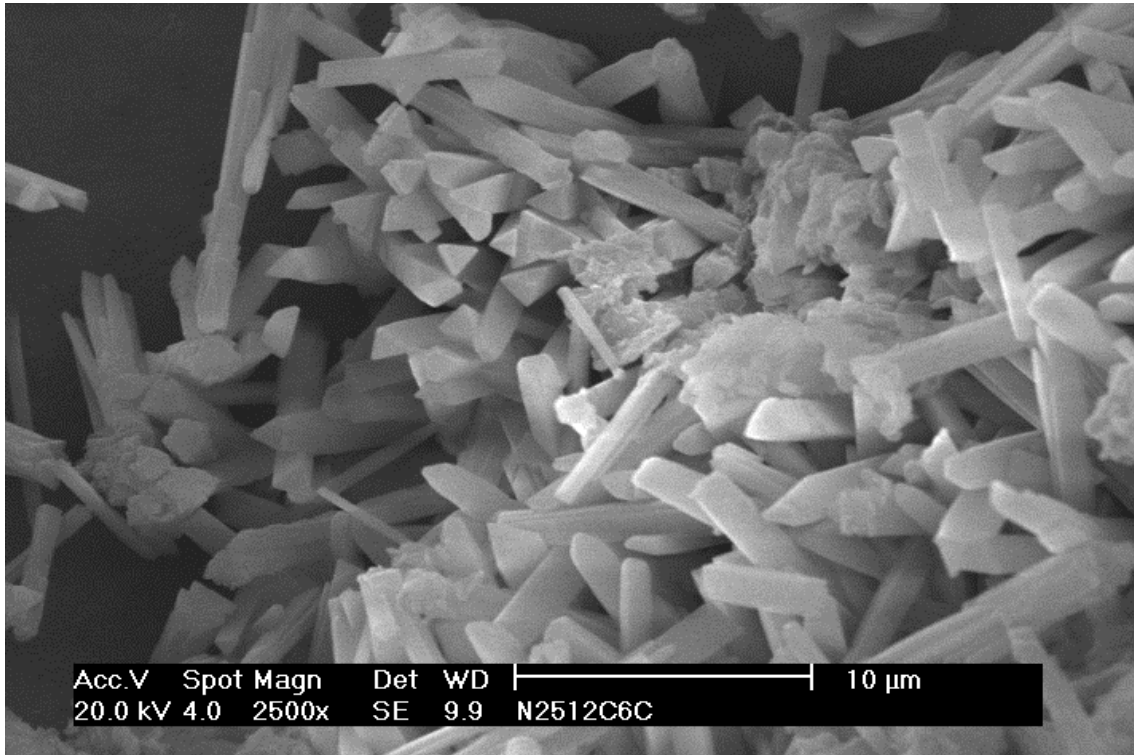
Anexo IV-12: Fotografías obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) en bentonita sometida a ensayos de percolación durante 12 meses.



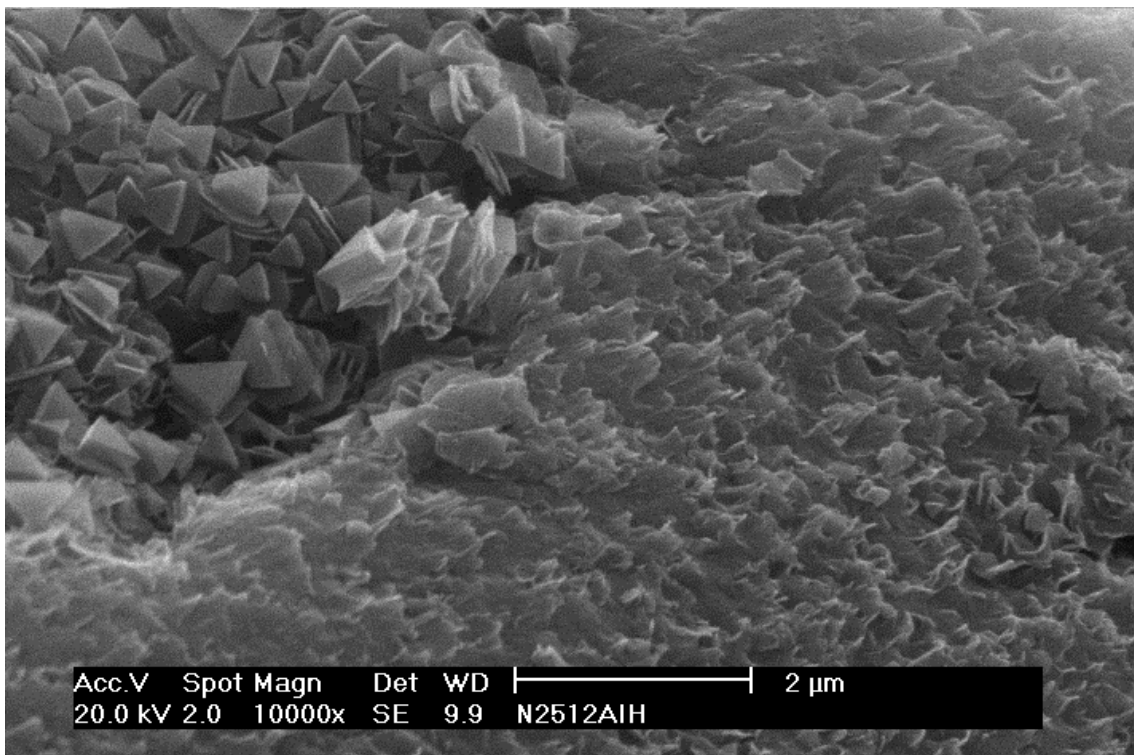
Fotografía 4.1: **NaOH, 25 °C**. Tapizado de huecos por depósitos indiferenciados de silicatos de magnesio.



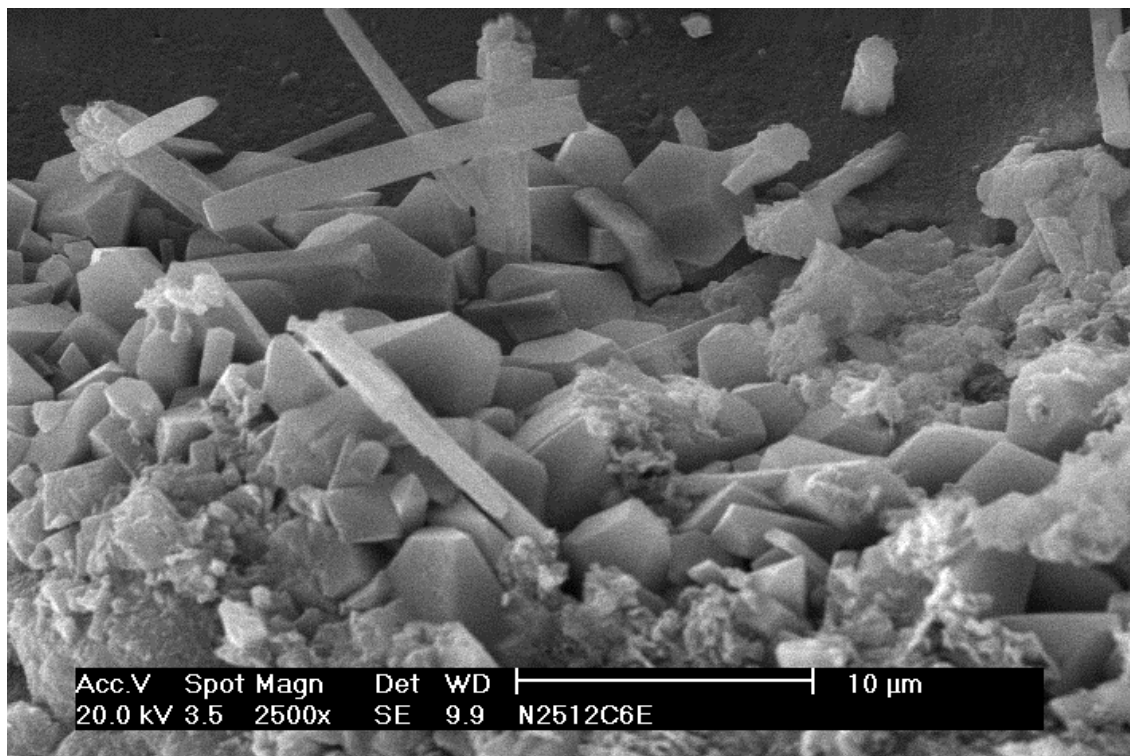
Fotografía 4.2: **NaOH, 25 °C**. Estructura en panal de abeja de arcilla magnésica.



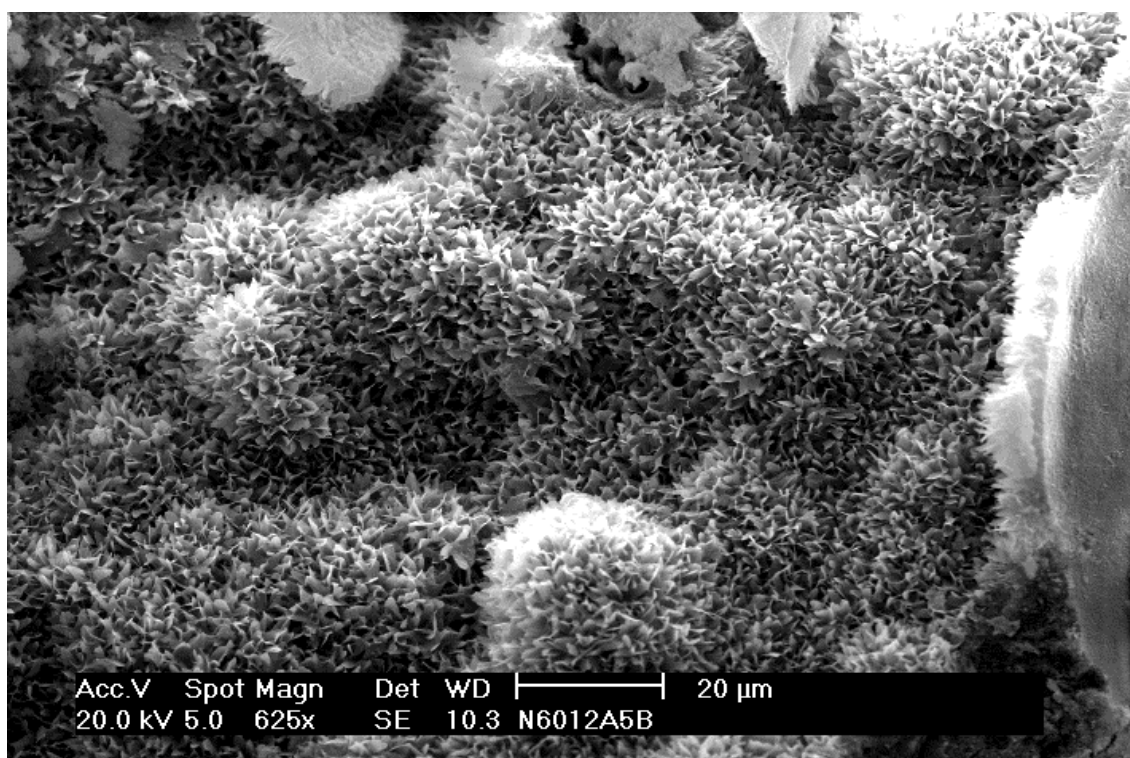
Fotografía 4.3: **NaOH, 25 °C**. Prismas trigonales de brucita en la zona del hormigón.



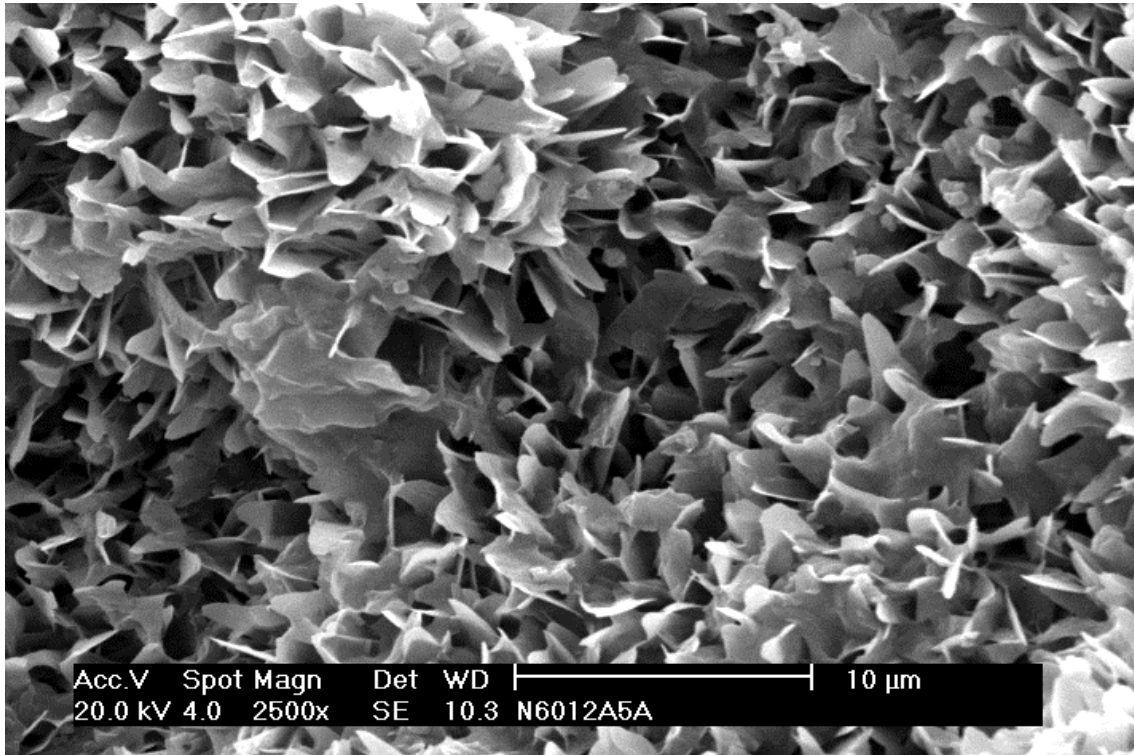
Fotografía 4.4: **NaOH, 25 °C**. Brucita en la interfase hormigón-arcilla.



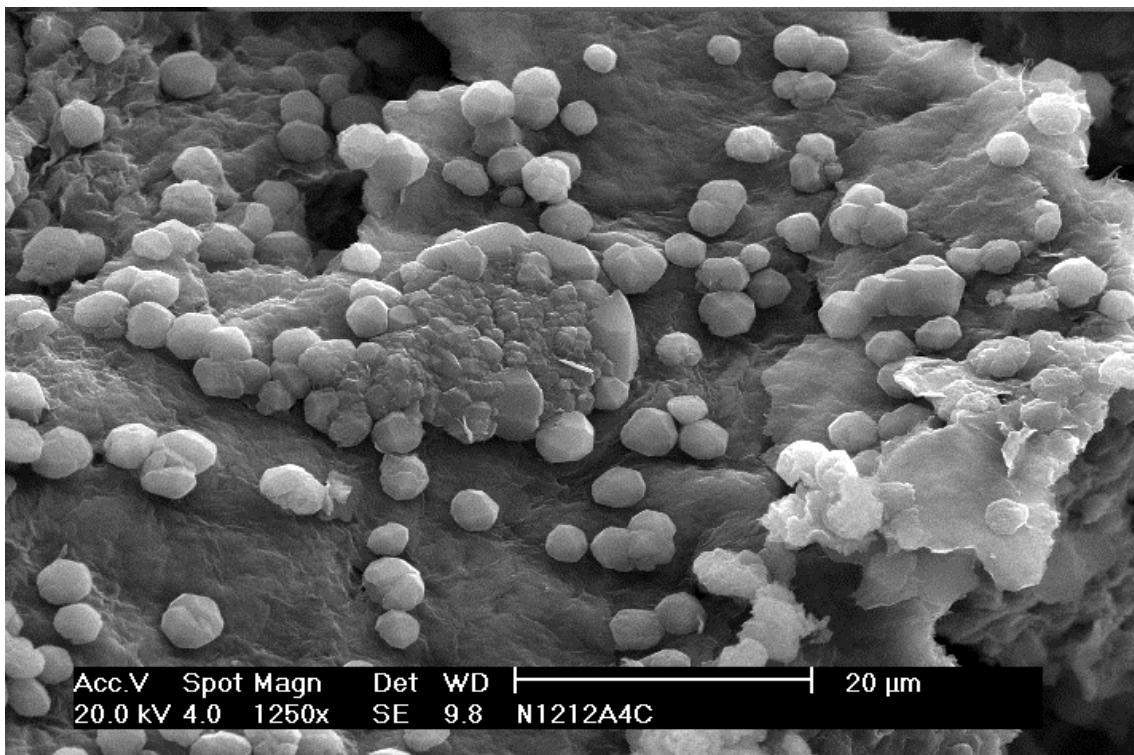
Fotografía 4.5: **NaOH, 25 °C**. Interfase con hormigón. Aspecto típico de gel-CSH tabular y morfologías con aspecto de analcima.



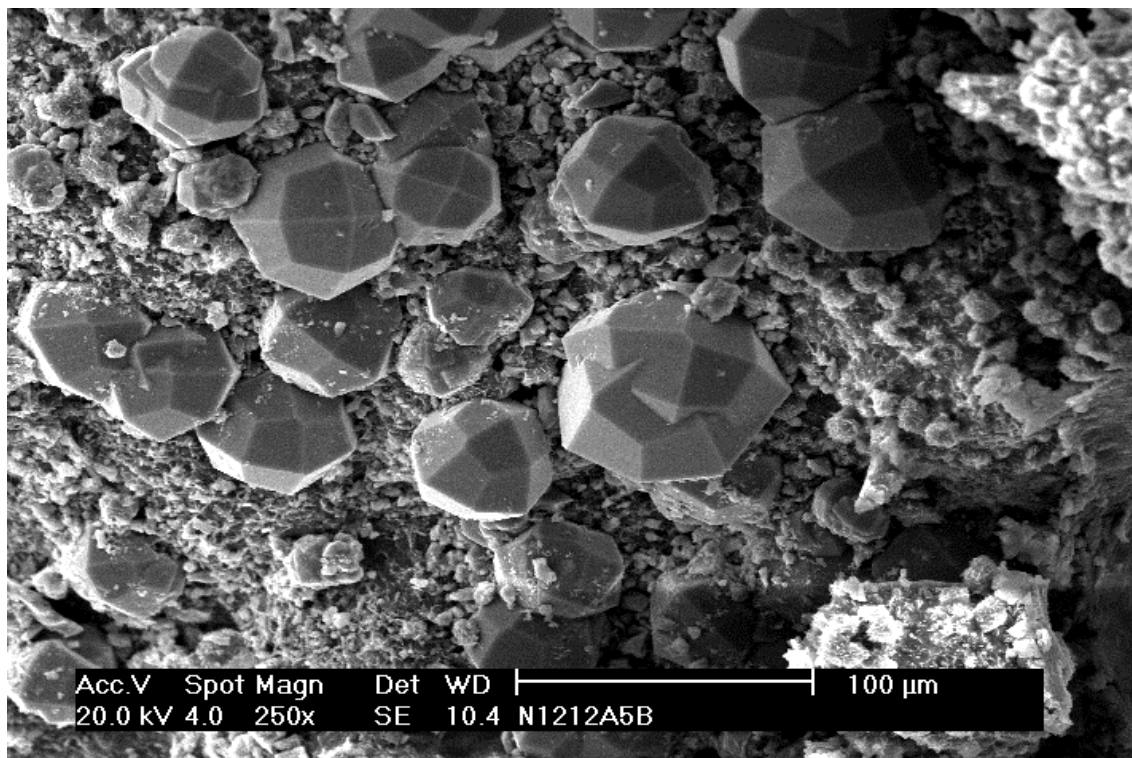
Fotografía 4.6: **NaOH, 60 °C**. Gel-CSH laminar tipo tobermorita (relación $M^{+}/(Si^{4+} + Al^{3+}) = 0.8$).



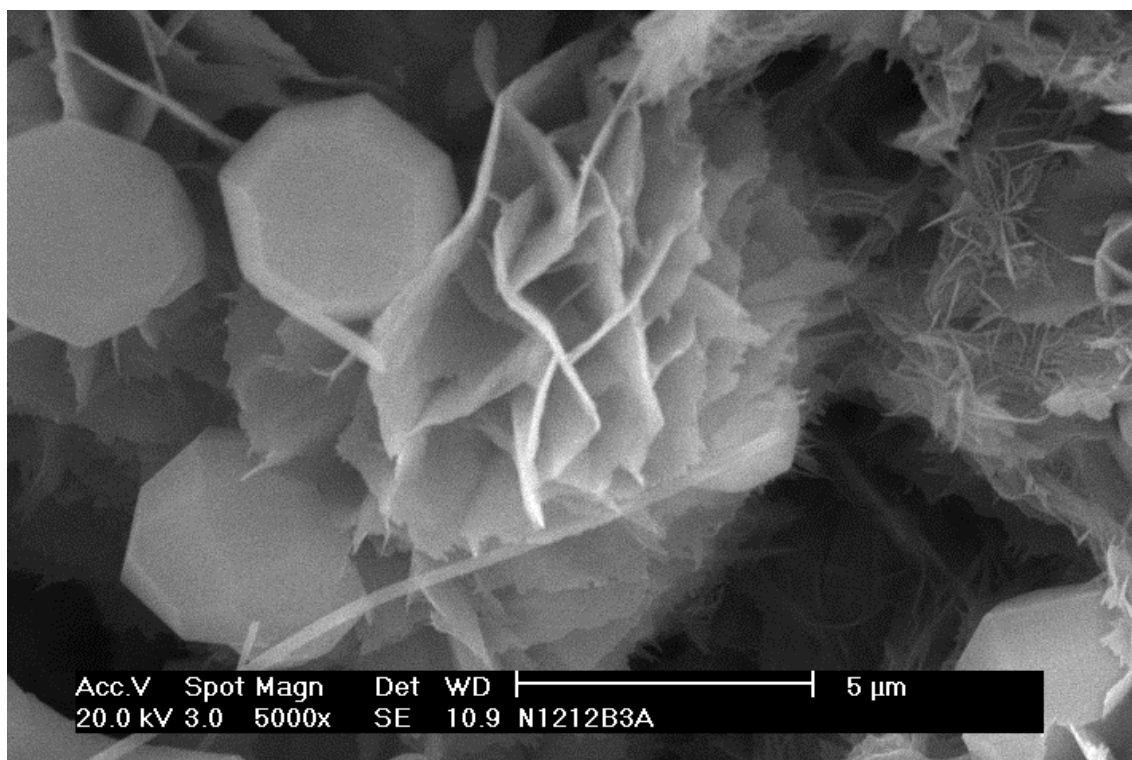
Fotografía 4.7: **NaOH, 60 °C**. Gel-CSH laminar tipo tobermorita (detalle).



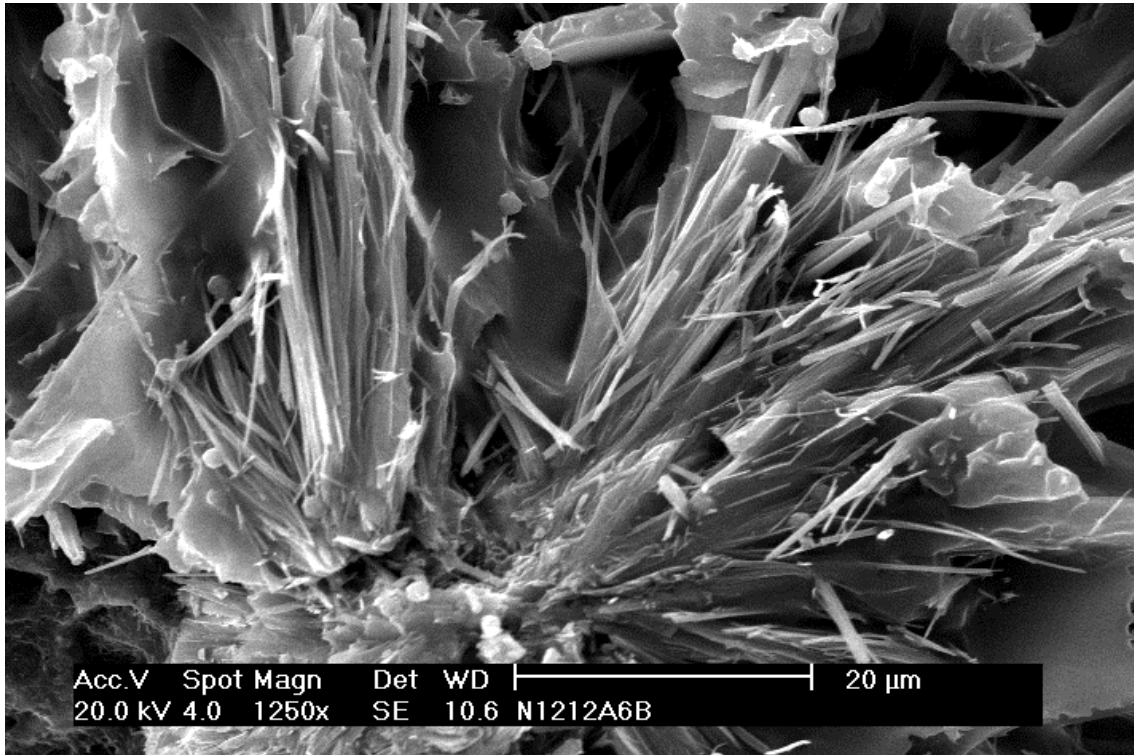
Fotografía 4.8: **NaOH, 120 °C**. Analcima sobre la superficie de un agregado arcilloso.



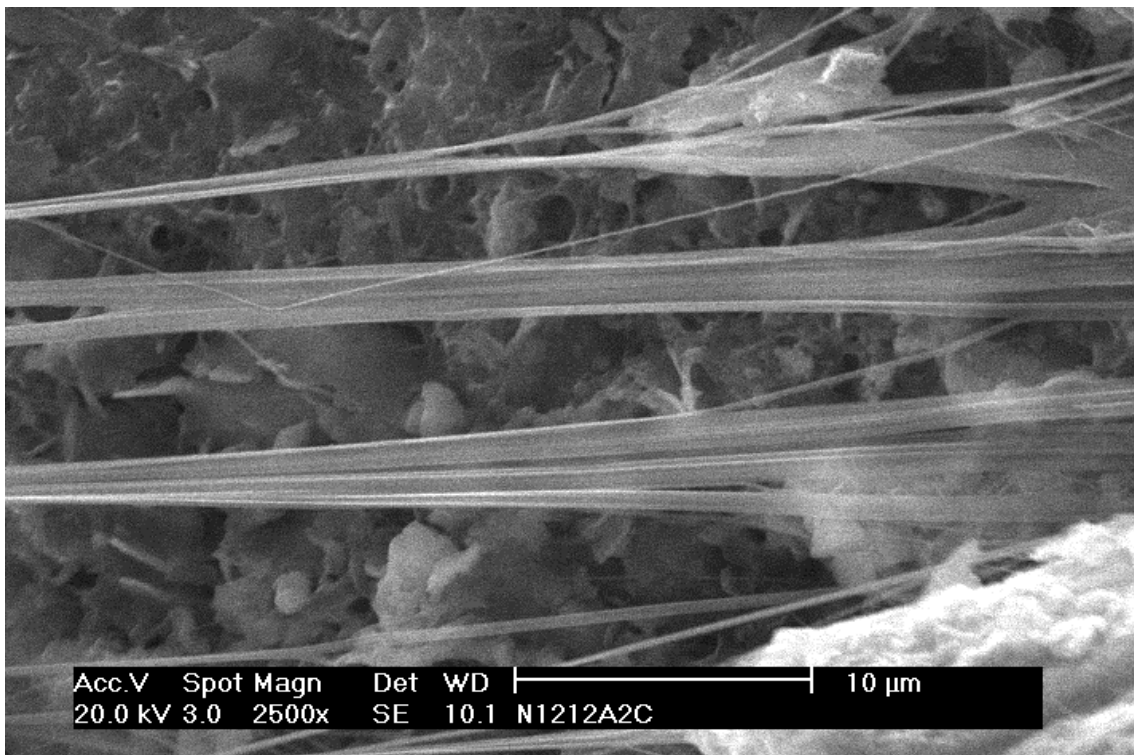
Fotografía 4.9: **NaOH, 120 °C**. Macrocristales de analcima en arcilla.



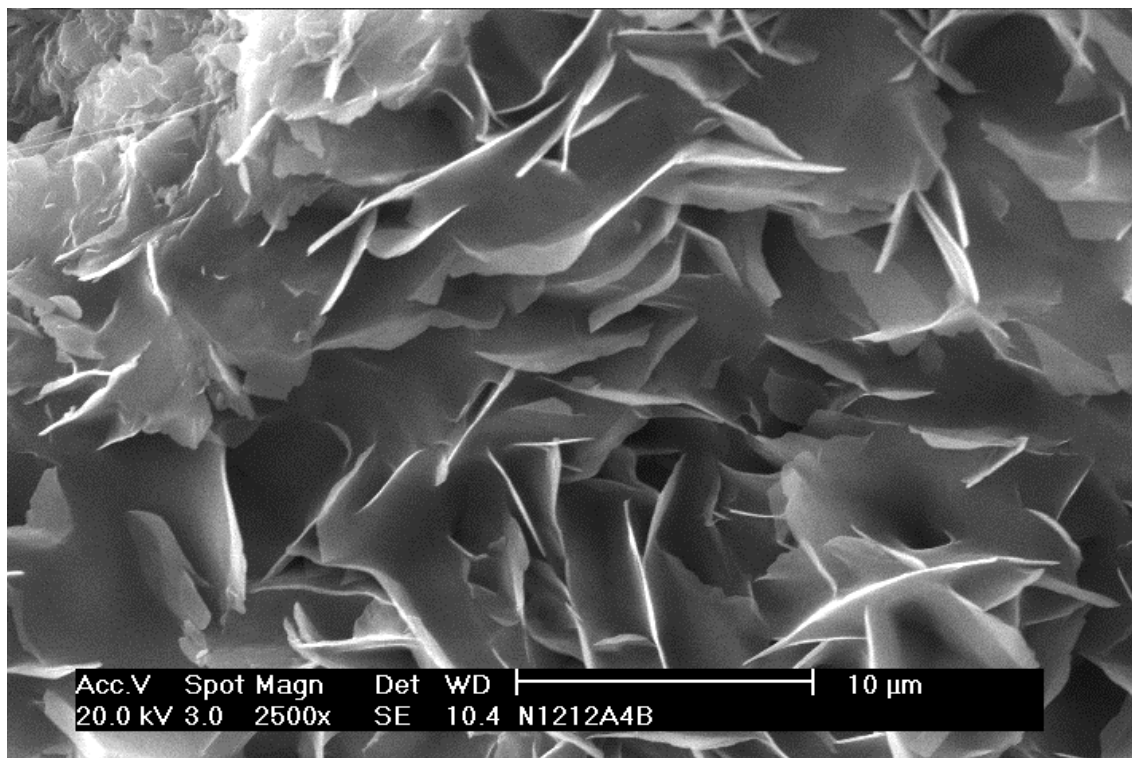
Fotografía 4.10: **NaOH, 120 °C**. Cristalización de analcima y gel-CSH en matriz arcillosa.



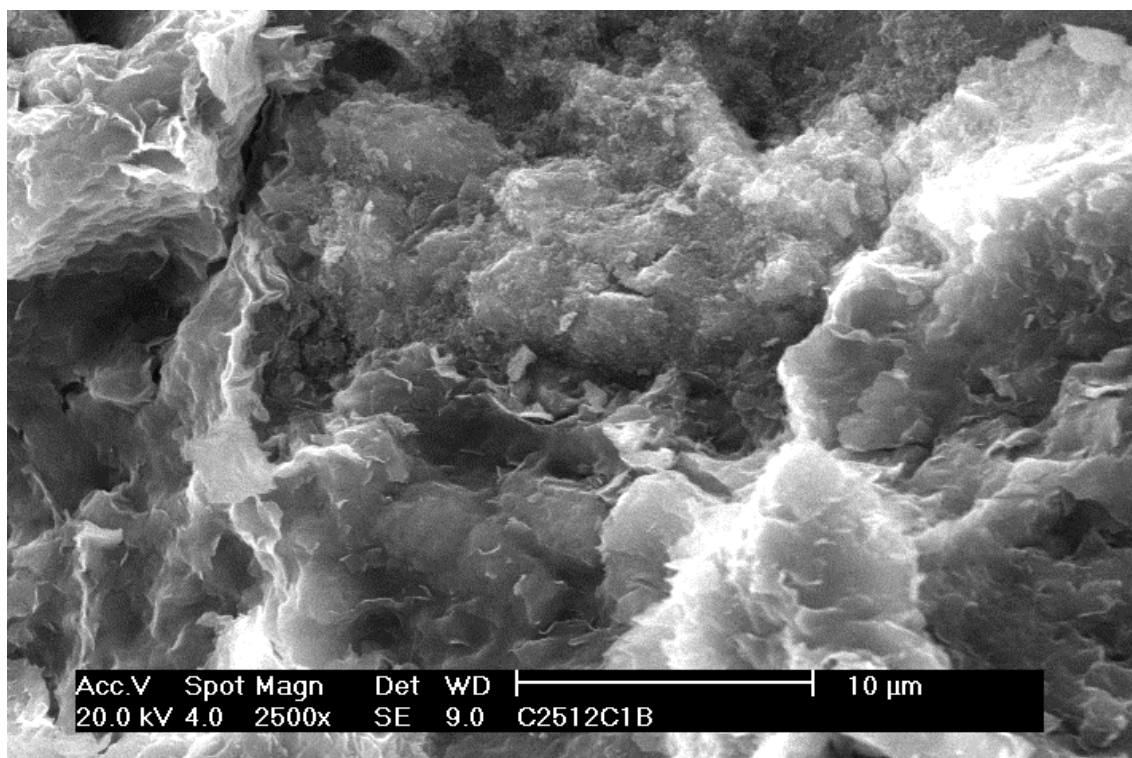
Fotografía 4.11: NaOH, 120 °C. Formas hojosas que presenta el gel-CSH de tipo tobermorita.



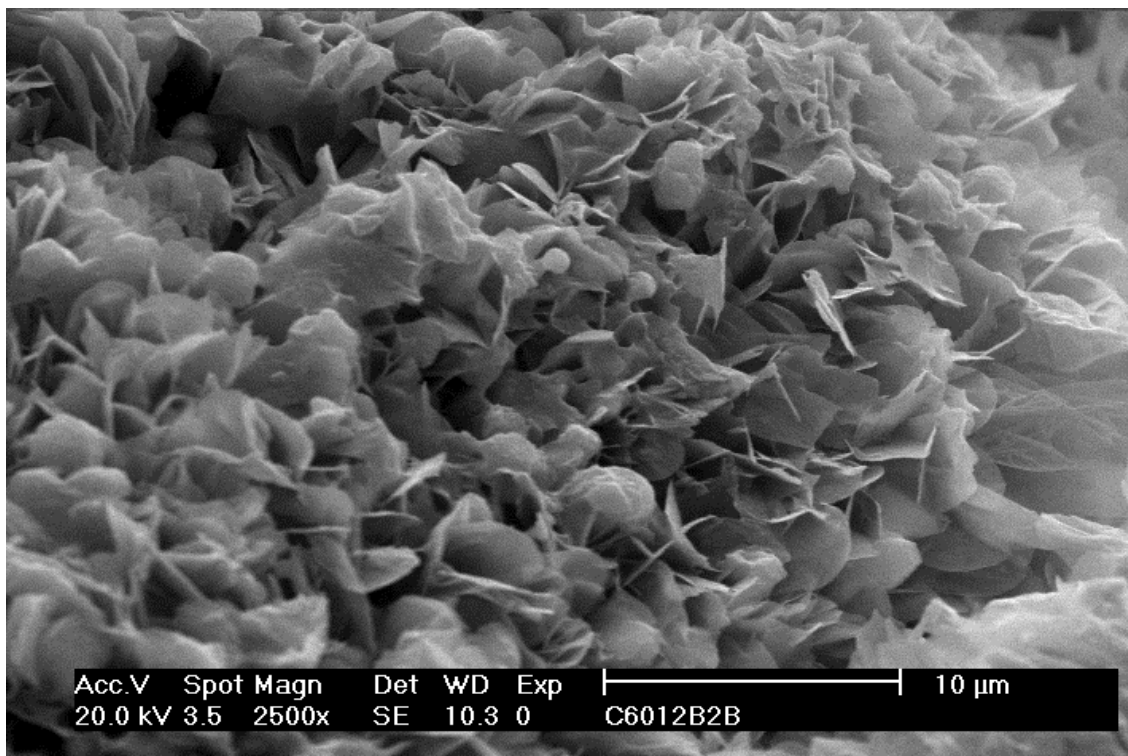
Fotografía 4.12: NaOH, 120 °C. Geles con relación $M^{+}/(Si^{4+} + Al^{3+}) > 1.5$ (CSH-II).



Fotografía 4.13: NaOH , 120 °C. Formas fibrosas y laminares características de la tobermorita.



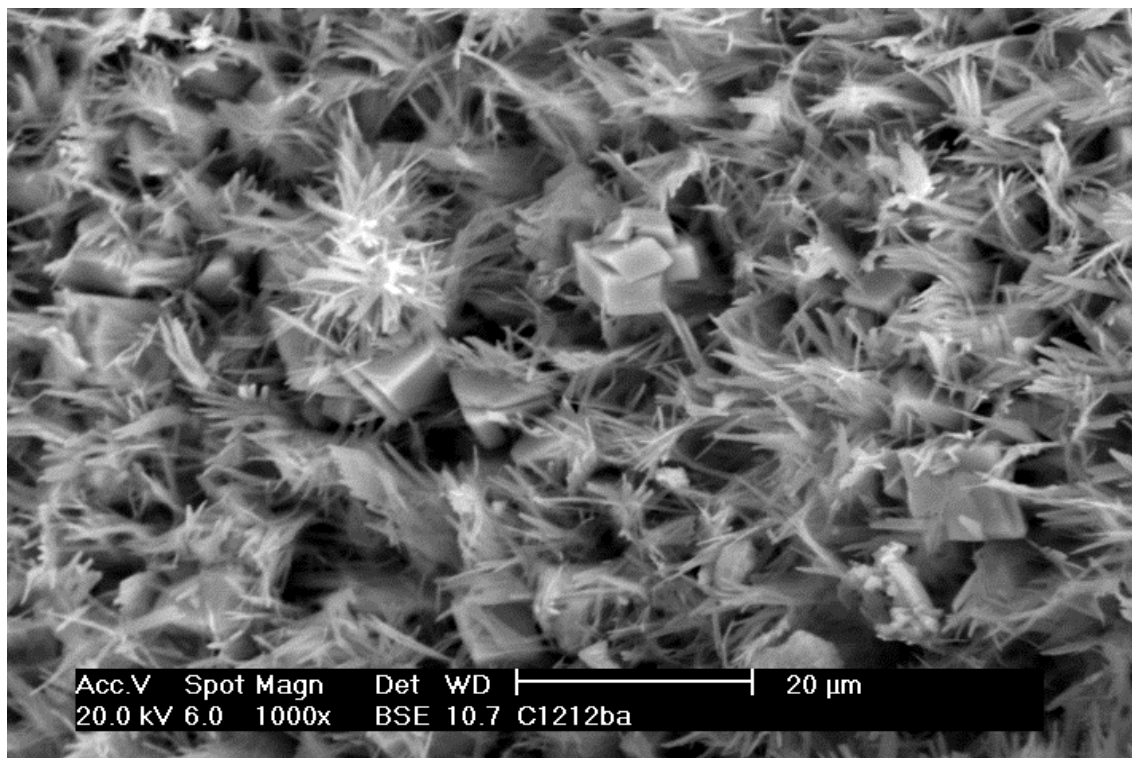
Fotografía 4.14: Ca(OH)_2 , 25 °C. Interfase con hormigón. Aspecto típico de agregado rico en calcio y magnesio en el seno de la bentonita sin alterar.



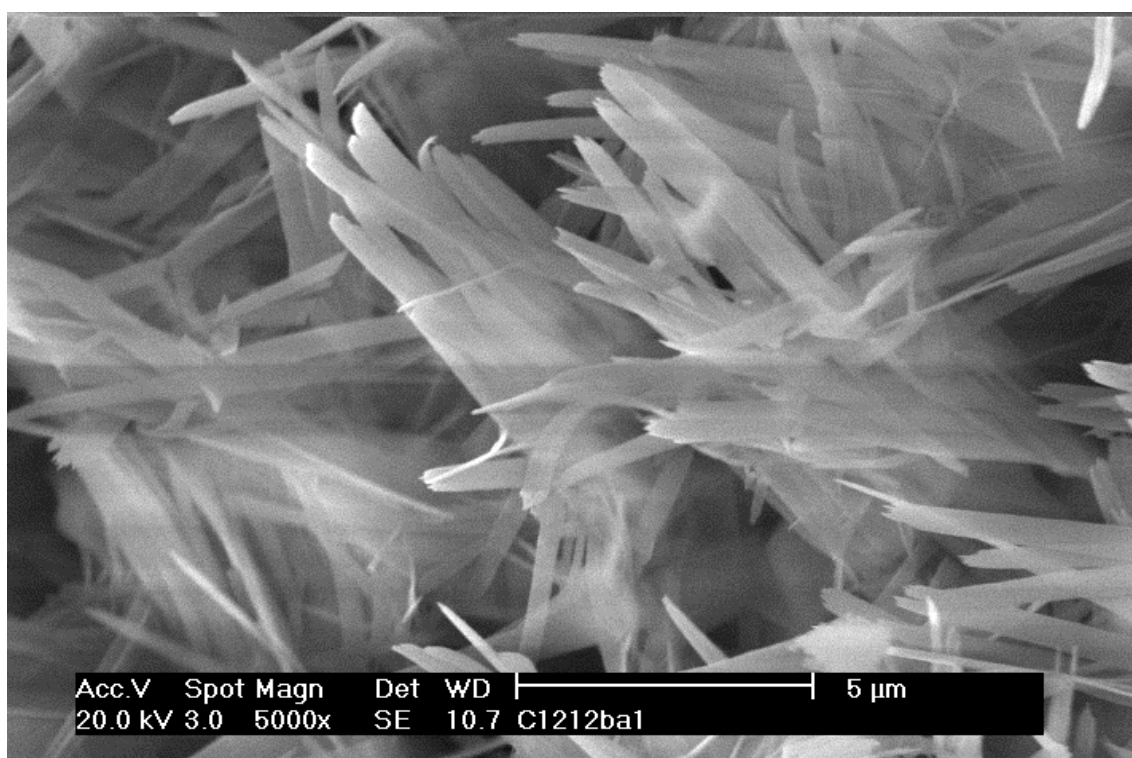
Fotografía 4.15: Ca(OH)_2 , 60 °C. Interfase con hormigón (cara del hormigón). Aspecto típico de depósito arcilloso con gel-CSH.



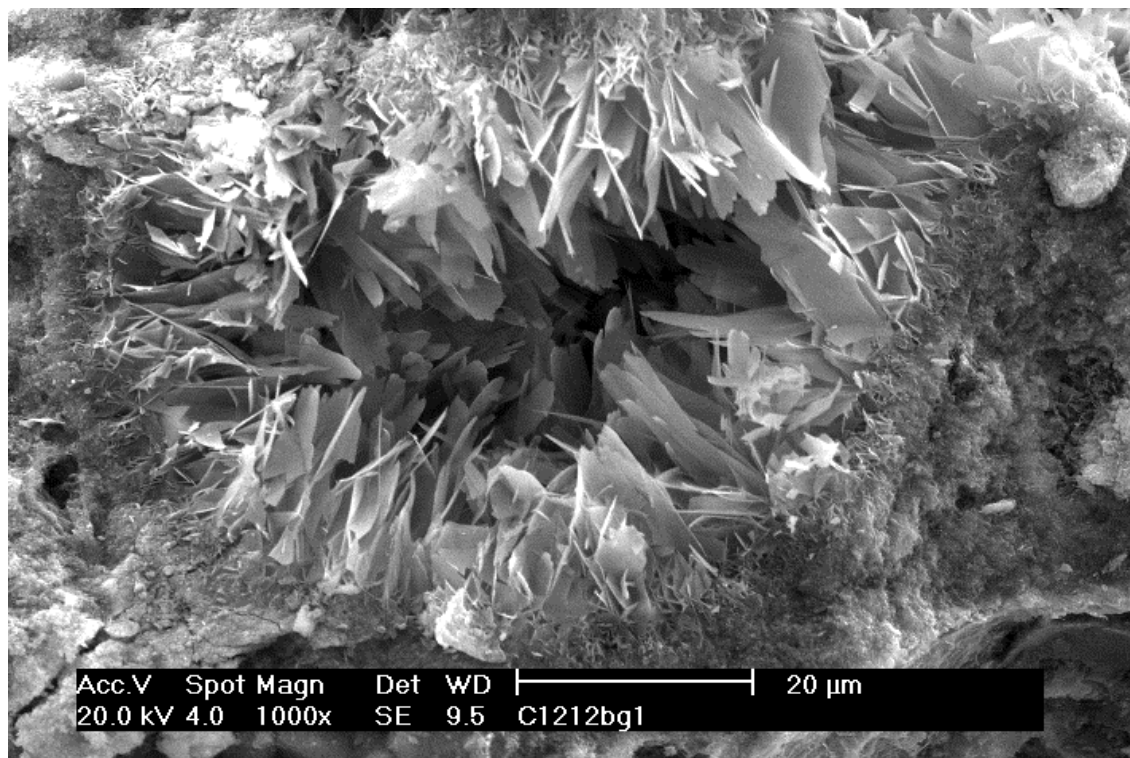
Fotografía 4.16: Ca(OH)_2 , 60 °C. Interfase con hormigón (cara del hormigón). Aspecto típico de depósito arcilloso con gel-CSH (detalle).



Fotografía 4.17: Ca(OH)_2 , 120 °C. Interfase con hormigón (cara del hormigón). Aspecto típico de gel-CSH – tobermorita.

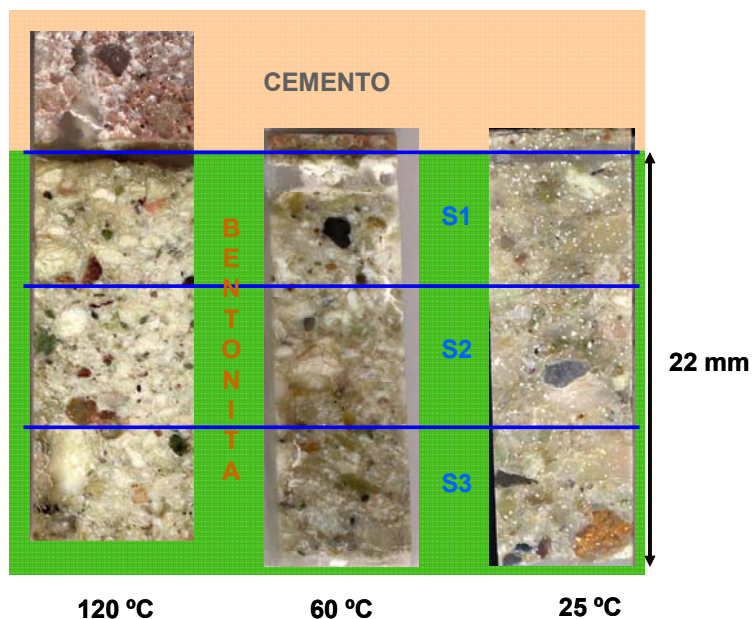


Fotografía 4.18: Ca(OH)_2 , 120 °C. Interfase con hormigón (cara del hormigón). Aspecto típico de gel-CSH – tobermorita (detalle).

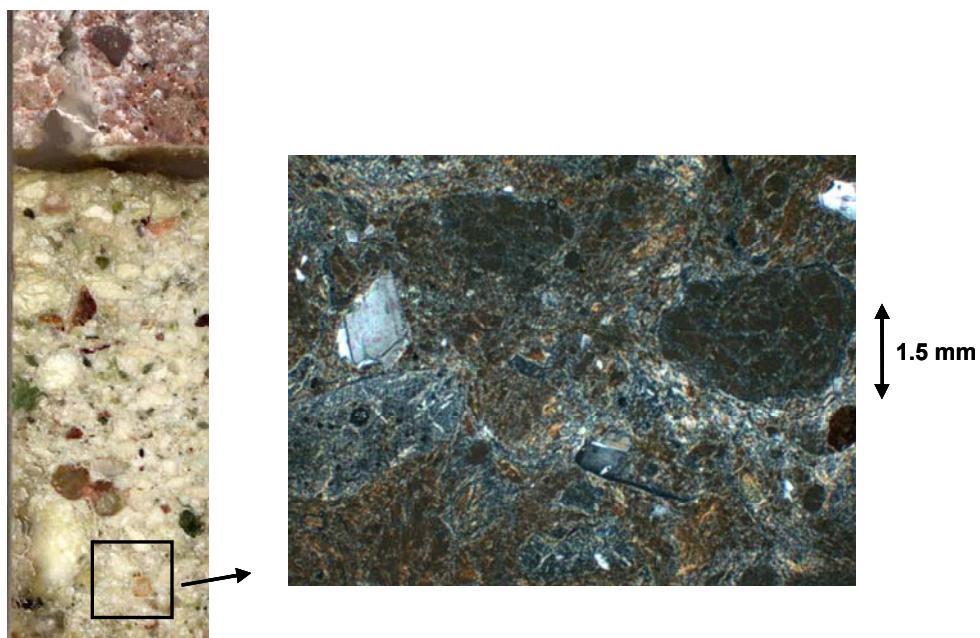


Fotografía 4.19: Ca(OH)_2 , 120 °C. Gel-CSH laminar tipo CSH-I.

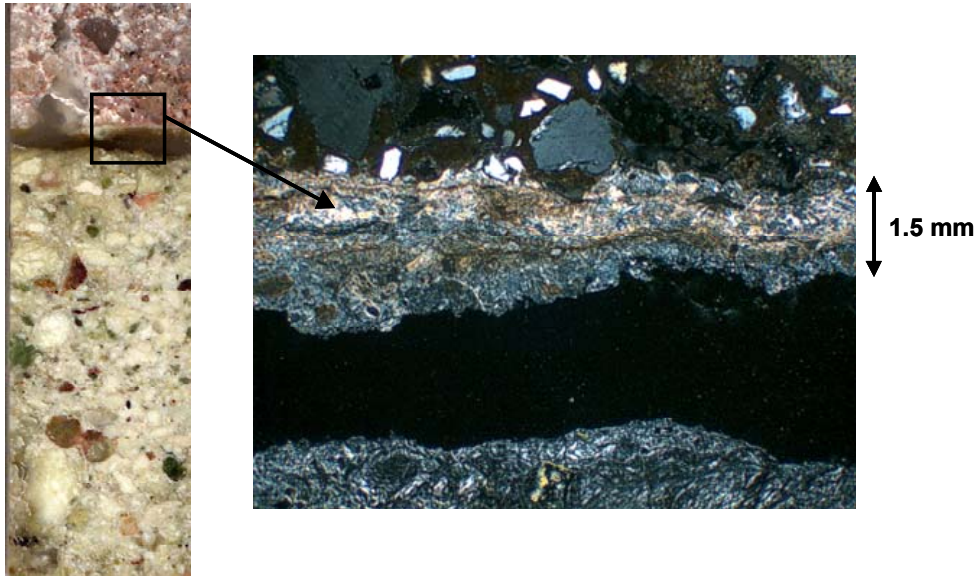
Anexo IV-13: Fotografías sobre secciones pulidas e imágenes obtenidas con el microscopio óptico en bentonita sometida a ensayos de percolación durante 12 meses.



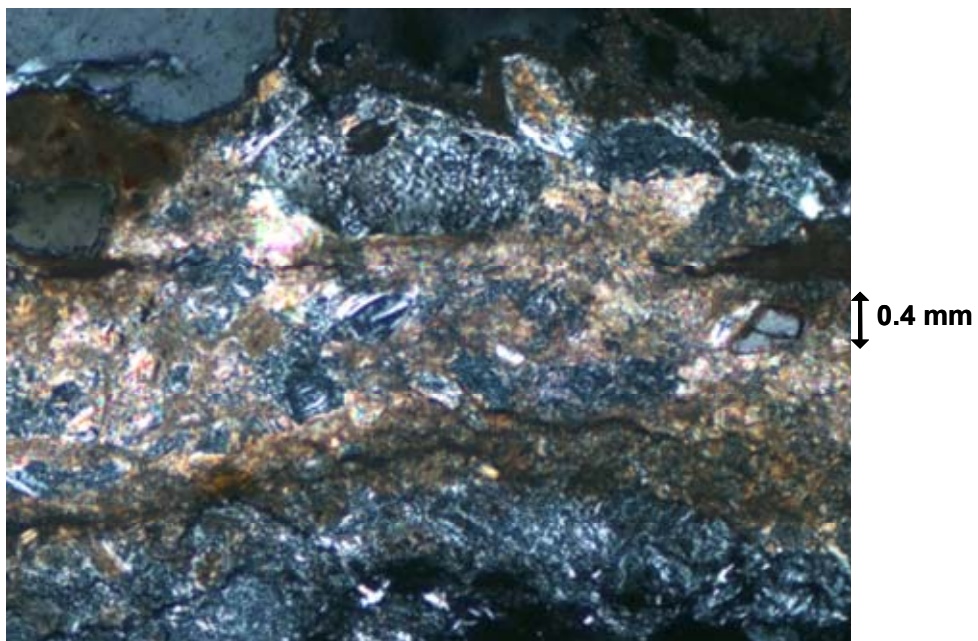
Fotografía 4.20: Secciones pulidas L correspondientes a los ensayos NaOH a distintas temperaturas.



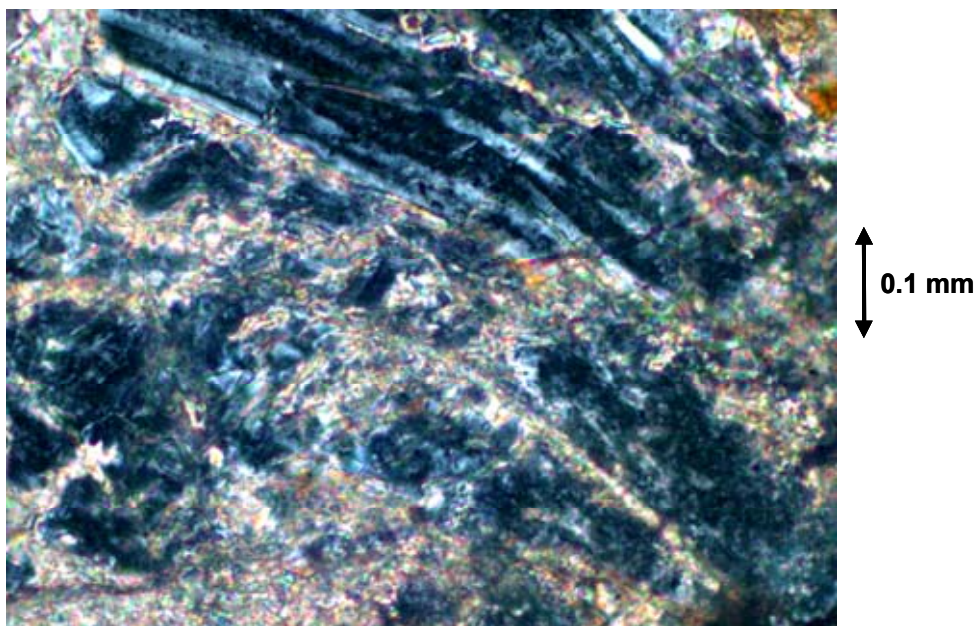
Fotografía 4.21: Aspecto textural de la sección 3. **Ensayo NaOH, 120 °C.** Fábrica característica de la bentonita hidratada con signos visibles de alteración.



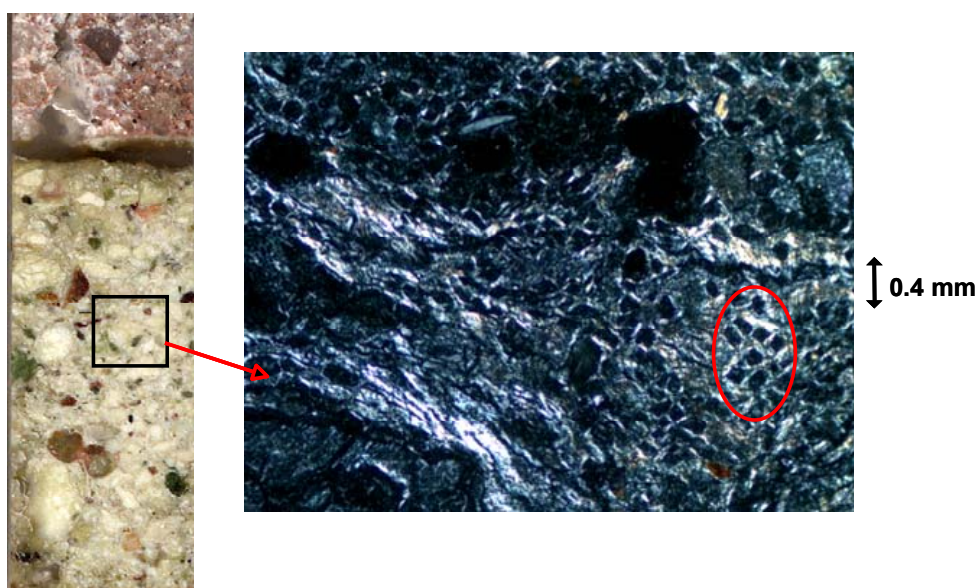
Fotografía 4.22: Aspecto textural de la sección 1. **Ensayo NaOH, 120 °C.** Cinturón birrefringente de 1.5 mm de espesor en el contacto con el mortero de cemento.



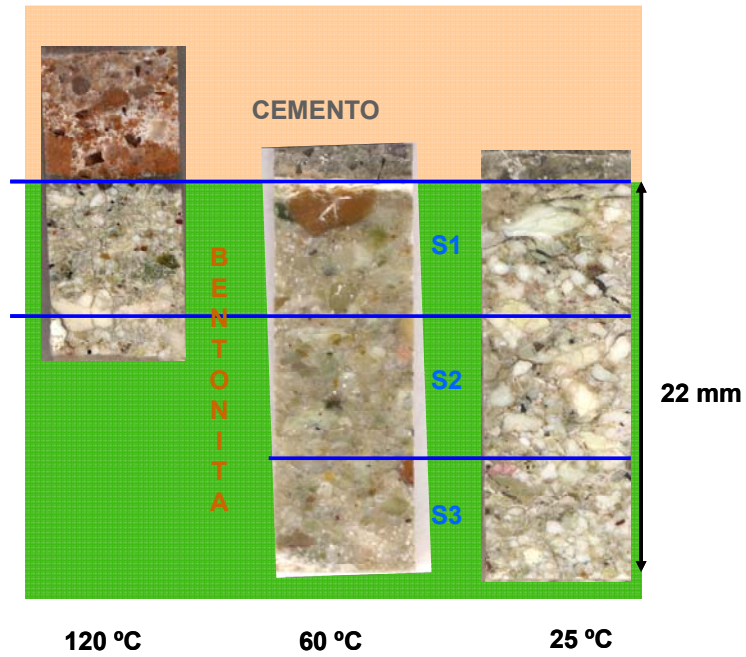
Fotografía 4.23: Detalle del cinturón birrefringente de la sección 1. **Ensayo NaOH, 120 °C.**



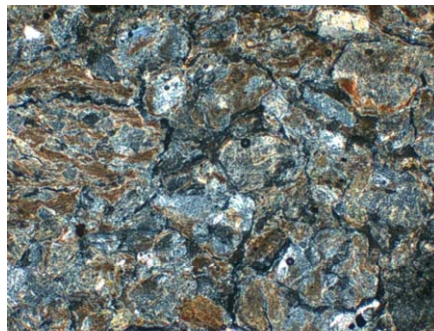
Fotografía 4.24: Detalle aumentado del cinturón birrefringente de la sección 1. **Ensayo NaOH, 120 °C.**



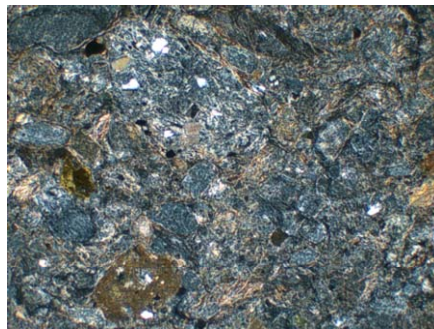
Fotografía 4.25: Aspecto textural de la sección 2. **Ensayo NaOH, 120 °C.** Formación de analcima (señalados bajo un círculo rojo se observa un grupo de cristales de analcima, como secciones de color negro; fotografía tomada con luz polarizada y nícoles cruzados).



Fotografía 4.26: Secciones pulidas L correspondientes a los ensayos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a distintas temperaturas.



NaOH, 60 °C, S2



$\text{Ca}(\text{OH})_2$, 60 °C, S2

Fotografía 4.27: Comparación del aspecto textural a 60 °C en la sección 2, entre los ensayos NaOH (bordes de grano definidos) y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (bordes de granos difuminados).

Anexo V-1: Archivo de entrada de datos en la simulación del Modelo 0 (PHREEQC).

```

SOLUTION 0 inlet solution NaOH 0.25 M
  temp      25
  pH        7 charge
  pe        4
  redox     pe
  units     mol/l
  density   1
  Na        0.25
  -water    0.0019
END

SOLUTION 1-3 Interstitial solution of cement
  temp      25
  pH        13.3
  pe        4
  redox     pe
  units     mmol/l
  density   1
  Na        203.1
  K         1137 charge
  Ca        140.9 Portlandite 0
  Mg        0.0012
  Al        0.018
  Si        0.26
  S(6)     23.4
  -water    0.0019

EQUILIBRIUM_PHASES 1-3 Cement phases
  Brucite   0 0.007382106 dissolve_only
  CSH1.8    0 0.016227876 dissolve_only
  Ettringite 0 0.000411647 dissolve_only
  Hydrogarnet 0 0.001365409 dissolve_only
  Portlandite 0 0.040656377 dissolve_only

PHASES
Brucite
Mg(OH)2 = +1.0Mg+2 +2.0H2O -2.0H+
  log_k      16.8400

CSH1.8
Ca1.8Si09H10.4 +3.6 H+ = + 1.8 Ca++ + 1.0 SiO2 + 7.0 H2O
  log_k      32.4100
  -delta_H   0

Ettringite
Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0 H+ = + 2.0 Al+++ + 3.0 SO4-- + 6.0
Ca++ + 38.0 H2O
  log_k      62.5362
  -delta_H   -382.451 kJ/mol
  -analytic -1.0576e+3 -1.1585e-1 5.9580e+4 3.8585e+2 1.0121e+3

Hydrogarnet
Ca3Al2O6:6H2O +12.0 H+ = + 3.0 Ca++ + 2.0 Al+++ + 12.0 H2O
  log_k      80.8000
  -delta_H   0
END

```

```
SOLUTION 4-25 Interstitial solution of bentonite
  temp      25
  pH        7.49
  pe        4
  redox     pe
  units     mg/l
  density   1
  Cl        2200 charge
  Alkalinity 67 as HCO3
  Si        10.9
  S         603
  Al        0.34
  Ca        350.36 Calcite 0
  Mg        291.97
  Na        1895.99
  K         48.18
  -water    0.0019

EXCHANGE 4-25 Exchanger in equilibrium with FEBEX-Montmor and solution
  X         0
  CaX2     FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.0976
  MgX2     FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.076
  NaX      FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.106
  KX       FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.00708
  -equilibrate with solution 4

PHASES
FEBEX-Montmor
K0.055Na0.135Ca0.125Mg0.1(Al1.545Mg0.425)(Si3.86Al0.145)O10(OH)2 +
6.56H+ = 0.135Na+ + 0.055K+ + 0.125Ca++ + 0.525Mg++ + 1.69Al+++ +
3.86SiO2 + 4.28H2O
  log_k    5.76

EQUILIBRIUM_PHASES 4-25 bentonite phases
  Calcite      0 0.00107649
  FEBEX-Montmor 0 0.013358929
  Quartz       0 0.005378867
  Analcime     0 0
  Brucite      0 0
  Saponite-Mg  0 0
  Tobermorite-11A 0 0

END

TRANSPORT
  -cells      25
  -shifts     250
  -time_step  630720
  -flow_direction forward
  -boundary_conditions flux flux
  -lengths    3*0.00233333333 22*0.001
  -correct_disp true
  -diffusion_coefficient 1e-011
  -punch_frequency 25
  -warnings   true

USER_PUNCH
  -headings pore volume
  -start
  10 PUNCH (STEP_NO + .5) / 25.
```

```
-end

SELECTED_OUTPUT
  -file                modelo0.out
  -reset               true
  -state               false
  -step                false
  -pe                  false
  -reaction            false
  -charge_balance      false
  -totals              Al C Ca Na Si K Mg
                      Cl S
  -molalities          CaX2 NaX MgX2 KX
  -equilibrium_phases Analcime Brucite Calcite
                      FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg
                      Tobermorite-11A CSH1.8
                      Portlandite
                      Ettringite Hydrogarnet
  -saturation_indices Analcime Brucite Calcite
                      FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg
                      Tobermorite-11A CSH1.8
                      Portlandite
                      Ettringite Hydrogarnet

END
```

Anexo V-2: Archivo de entrada de datos en la simulación del **Modelo 1** (PHREEQC).

```

SOLUTION 0 inlet solution NaOH 0.25 M
  temp      120
  pH        7 charge
  pe        4
  redox     pe
  units     mol/l
  density   1
  Na        0.25
  -water    0.0019
END

SOLUTION 1-3 Interstitial solution of cement
  temp      120
  pH        11.5
  pe        4
  redox     pe
  units     mmol/l
  density   1
  Na        203.1
  K         1137 charge
  Ca        140.9 Portlandite 0
  Mg        0.0012
  Al        0.018
  Si        0.26
  S(6)     23.4
  -water    0.0019

EQUILIBRIUM_PHASES 1-3 Cement phases
  Brucite   0 0.007382106 dissolve_only
  CSH1.8    0 0.016227876 dissolve_only
  Ettringite 0 0.000411647 dissolve_only
  Hydrogarnet 0 0.001365409 dissolve_only
  Portlandite 0 0.040656377 dissolve_only

PHASES
Brucite
Mg(OH)2 = +1.0Mg+2 +2.0H2O -2.0H+
  log_k      16.8400
  delta_h    -113.3864
  -analytic  -3.024798E+00 -0.000000E+00 5.922689E+03 -
0.000000E+00 0.000000E+00

CSH1.8
Ca1.8SiO9H10.4 +3.6 H+ = + 1.8 Ca++ + 1.0 SiO2 + 7.0 H2O
  log_k      32.4100
  -delta_H   0

Ettringite
Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0 H+ = + 2.0 Al+++ + 3.0 SO4-- + 6.0
Ca++ + 38.0 H2O
  log_k      62.5362
  -delta_H   -382.451 kJ/mol
  -analytic  -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002
1.0121e+003

```

```

Hydrogarnet
Ca3Al2O6:6H2O +12.0 H+ = + 3.0 Ca++ + 2.0 Al+++ + 12.0 H2O
      log_k          80.8000
      -delta_H      0

```

END

SOLUTION 4-25 Interstitial solution of bentonite

```

temp      120
pH        7.49
pe        4
redox     pe
units     mg/l
density   1
Cl        2200    charge
Alkalinity 67    as HCO3
Si        10.9
S         603
Al        0.34
Ca        350.36  Calcite 0
Mg        291.97
Na        1895.99
K         48.18
-water    0.0019

```

EXCHANGE 4-25 Exchanger in equilibrium with FEBEX-Montmor and solution

```

X         0
CaX2     FEBEX-Montmor    equilibrium_phase    0.0976
MgX2     FEBEX-Montmor    equilibrium_phase    0.076
NaX      FEBEX-Montmor    equilibrium_phase    0.106
KX       FEBEX-Montmor    equilibrium_phase    0.00708
-equilibrate with solution 4

```

PHASES

FEBEX-Montmor

```

K0.055Na0.135Ca0.125Mg0.1(Al1.545Mg0.425)(Si3.86Al0.145)O10(OH)2 +
6.56H+ = 0.135Na+ + 0.055K+ + 0.125Ca++ + 0.525Mg++ + 1.69Al+++ +
3.86SiO2 + 4.28H2O
      log_k    0.41

```

EQUILIBRIUM_PHASES 4-25 bentonite phases

```

Calcite      0 0.00107649
FEBEX-Montmor 0 0.013358929
Quartz       0 0.005378867
Analcime     0 0
Brucite      0 0
Saponite-Mg  0 0
Tobermorite-11A 0 0

```

END

TRANSPORT

```

-cells          25
-shifts        250
-time_step     126144
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-lengths       3*0.00233333333 22*0.001
-correct_disp  true
-diffusion_coefficient 1e-10
-punch_frequency 25

```

```
-warnings                true

USER_PUNCH
-headings pore volume
-start
10 PUNCH (STEP_NO + .5) / 25.
-end

SELECTED_OUTPUT
-file                    model01.out
-reset                  true
-state                  false
-step                   false
-pe                     false
-reaction               false
-charge_balance         false
-totals                 Al C Ca Na Si K Mg Cl S
-molalities             CaX2 NaX MgX2 KX
-equilibrium_phases     Analcime Brucite Calcite
                        FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg
                        Tobermorite-11A CSH1.8
                        Portlandite
                        Ettringite Hydrogarnet
-saturation_indices     Analcime Brucite Calcite
                        FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg
                        Tobermorite-11A CSH1.8
                        Portlandite
                        Ettringite Hydrogarnet

END
```

Anexo V-3: Archivo de entrada de datos en la simulación del Modelo 2 (PHREEQC).

```

SOLUTION 0 inlet solution NaOH 0.25 M
  temp      25
  pH        7 charge
  pe        4
  redox     pe
  units     mol/l
  density   1
  Na        0.25
  -water    0.0019
END

SOLUTION 1-3 Interstitial solution of cement
  temp      25
  pH        13.3
  pe        4
  redox     pe
  units     mmol/l
  density   1
  Na        203.1
  K         1137 charge
  Ca        140.9 Portlandite 0
  Mg        0.0012
  Al        0.018
  Si        0.26
  S(6)     23.4
  -water    0.0019

EQUILIBRIUM_PHASES 1-3 Cement phases
  Brucite   0 0.007382106 dissolve_only
  CSH1.8    0 0.028576685 dissolve_only
  Ettringite 0 0.000411647 dissolve_only
  Hydrogarnet 0 0.001365409 dissolve_only
  Portlandite 0 0.040656377 dissolve_only

PHASES
Brucite
Mg(OH)2 = +1.0Mg+2 +2.0H2O -2.0H+
  log_k      16.8400

CSH1.8
Ca1.8SiO9H10.4 +3.6 H+ = + 1.80 Ca++ + 1.0 SiO2 + 7.0 H2O
  log_k      32.4100
  -delta_H   0

Ettringite
Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0 H+ = + 2.0 Al+++ + 3.0 SO4-- + 6.0
Ca++ + 38.0 H2O
  log_k      62.5362
  -delta_H   -382.451 kJ/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002
1.0121e+003

Hydrogarnet
Ca3Al2O6:6H2O +12.0 H+ = + 3.0 Ca++ + 2.0 Al+++ + 12.0 H2O
  log_k      80.8000
  -delta_H   0
END

```

SOLUTION 4-25 Interstitial solution of bentonite

```
temp      25
pH        7.49
pe        4
redox     pe
units     mg/l
density   1
Cl        2200 charge
Alkalinity 67 as HCO3
Si        10.9
S         603
Al        0.34
Ca        350.36 Calcite 0
Mg        291.97
Na        1895.99
K         48.18
-water    0.0019
```

EXCHANGE 4-25 Exchanger in equilibrium with FEBEX-Montmor and solution

```
NaX      FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.106
```

PHASES

FEBEX-Montmor

```
K0.055Na0.135Ca0.125Mg0.1(Al1.545Mg0.425)(Si3.86Al0.145)O10(OH)2 +
6.56H+ = 0.135Na+ + 0.055K+ + 0.125Ca++ + 0.525Mg++ + 1.69Al+++ +
3.86SiO2 + 4.28H2O
log_k    5.76
```

EQUILIBRIUM_PHASES 4-25 bentonite phases

```
Calcite      0 0.000524942
FEBEX-Montmor 0 0.013418764
Quartz       0 0.00524593
Analcime     0 0
Brucite      0 0
Saponite-Mg  0 0
Tobermorite-11A 0 0
```

END

TRANSPORT

```
-cells      25
-shifts     250
-time_step   630720
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-lengths     3*0.00233333333 22*0.001
-correct_disp true
-diffusion_coefficient 1e-011
-punch_frequency 25
-warnings    true
```

USER_PUNCH

```
-headings pore volume
-start
10 PUNCH (STEP_NO + .5) / 25.
-end
```

```
SELECTED_OUTPUT
-file                modelo2.out
-reset              true
-state              false
-step               false
-pe                 false
-reaction            false
-charge_balance     false
-totals             Al C Ca Na Si K Mg Cl S
-molalities         CaX2 NaX MgX2 KX
-equilibrium_phases Analcime Brucite Calcite
                   FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg
                   Tobermorite-11A CSH1.8
                   Portlandite
                   Ettringite Hydrogarnet
-saturation_indices Analcime Brucite Calcite
                   FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg
                   Tobermorite-11A CSH1.8
                   Portlandite
                   Ettringite Hydrogarnet

END
```

Anexo V-4: Archivo de entrada de datos en la simulación del **Modelo 3** (PHREEQC).

```

SOLUTION 0 inlet solution NaOH 0.25 M
  temp      120
  pH        7 charge
  pe        4
  redox     pe
  units     mol/l
  density   1
  Na        0.25
  -water    0.0019
END

SOLUTION 1-3 Interstitial solution of cement
  temp      120
  pH        11.5
  pe        4
  redox     pe
  units     mmol/l
  density   1
  Na        203.1
  K         1137 charge
  Ca        140.9 Portlandite 0
  Mg        0.0012
  Al        0.018
  Si        0.26
  S(6)     23.4
  -water    0.0019

EQUILIBRIUM_PHASES 1-3 Cement phases
  Brucite   0 0.007382106 dissolve_only
  CSH1.8    0 0.028576685 dissolve_only
  Ettringite 0 0.000411647 dissolve_only
  Hydrogarnet 0 0.001365409 dissolve_only
  Portlandite 0 0.040656377 dissolve_only

PHASES
Brucite
Mg(OH)2 = +1.0Mg+2 +2.0H2O -2.0H+
  log_k      16.8400
  delta_h    -113.3864
  -analytic  -3.024798E+00 -0.0e+0  5.922689e+3 -0.0e+0  0.0e+0

CSH1.8
Ca1.8Si0.9H10.4 +3.6 H+ = + 1.8 Ca++ + 1.0 SiO2 + 7.0 H2O
  log_k      32.4100
  -delta_H   0

Ettringite
Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12 H+ = + 2 Al+++ + 3 SO4-- + 6 Ca++ +38 H2O
  log_k      62.5362
  -delta_H   -382.451 kJ/mol
  -analytic  -1.0576e+3 -1.1585e-1 5.9580e+4 3.8585e+2 1.0121e+3

Hydrogarnet
Ca3Al2O6:6H2O +12.0 H+ = + 3.0 Ca++ + 2.0 Al+++ + 12.0 H2O
  log_k      80.8000
  -delta_H   0
END

```

SOLUTION 4-25 Interstitial solution of bentonite

```

temp      120
pH        7.49
pe         4
redox     pe
units     mg/l
density   1
Cl        2200  charge
Alkalinity 67  as HCO3
Si        10.9
S         603
Al        0.34
Ca        350.36  Calcite 0
Mg        291.97
Na        1895.99
K         48.18
-water    0.0019

```

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

```

Z          Z-
T          T-
R          R-
Q          Q-

```

EXCHANGE_SPECIES

```

Z- = Z-
  log_k          0.0
T- = T-
  log_k          0.0
R- = R-
  log_k          0.0
Q- = Q-
  log_k          0.0

```

```

K+ + Z- = KZ
  log_k    0.7
  -llnl_gamma  3.0
  delta_h   -4.3

```

```

Na+ + T- = NaT
  log_k    0.0
  -llnl_gamma  4.0

```

```

Ca+2 + 2R- = CaR2
  log_k    0.8
  -llnl_gamma  6.0
  delta_h   7.2

```

```

Mg+2 + 2Q- = MgQ2
  log_k    0.6
  -llnl_gamma  8.0
  delta_h   7.4

```

EXCHANGE 4-25 Exchanger in equilibrium with FEBEX-Montmor

```

KZ      FEBEX-Montmor  equilibrium_phase  0.00708
NaT     FEBEX-Montmor  equilibrium_phase  0.106
CaR2    FEBEX-Montmor  equilibrium_phase  0.0976
MgQ2    FEBEX-Montmor  equilibrium_phase  0.076

```

```
PHASES
FEBEX-Montmor
K0.055Na0.135Ca0.125Mg0.1(Al1.545Mg0.425)(Si3.86Al0.145)O10(OH)2 +
6.56H+ = 0.135Na+ + 0.055K+ + 0.125Ca++ + 0.525Mg++ + 1.69Al+++ +
3.86SiO2 + 4.28H2O
    log_k  0.41

EQUILIBRIUM_PHASES 4-25 bentonite phases
    Calcite      0 0.000524942
    FEBEX-Montmor 0 0.013418764
    Quartz       0 0.00524593
    Analcime     0 0
    Brucite      0 0
    Saponite-Mg  0 0
    Tobermorite-11A 0 0
END

TRANSPORT
    -cells          25
    -shifts         250
    -time_step      126144
    -flow_direction forward
    -boundary_conditions flux flux
    -lengths        3*0.00233333333 22*0.001
    -correct_disp   true
    -diffusion_coefficient 1e-010
    -punch_frequency 25
    -warnings       true

USER_PUNCH
    -headings pore volume
    -start
    10 PUNCH (STEP_NO + .5) / 25.
    -end

SELECTED_OUTPUT
    -file           modelo3.out
    -reset          true
    -state          false
    -step           false
    -pe             false
    -reaction       false
    -charge_balance false
    -totals         Al C Ca Na Si K Mg Cl S
    -molalities     CaR2 NaT MgQ2 KZ
    -equilibrium_phases
        Analcime Brucite Calcite
        FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg
        Tobermorite-11A CSH1.8
        Portlandite
        Ettringite Hydrogarnet
    -saturation_indices
        Analcime Brucite Calcite
        FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg
        Tobermorite-11A CSH1.8
        Portlandite
        Ettringite Hydrogarnet
END
```

Anexo V-5: Archivo de entrada de datos en la simulación del Modelo 4 (PHREEQC).

```

SOLUTION 0 inlet solution NaOH 0.25 M
  temp      25
  pH        7 charge
  pe        4
  redox     pe
  units     mol/l
  density   1
  Na        0.25
  -water    0.0019
END

SOLUTION 1-3 Interstitial solution of cement
  temp      25
  pH        13.3
  pe        4
  redox     pe
  units     mmol/l
  density   1
  Na        203.1
  K         1137 charge
  Ca        140.9 Portlandite 0
  Mg        0.0012
  Al        0.018
  Si        0.26
  S(6)     23.4
  -water    0.0019

EQUILIBRIUM_PHASES 1-3 Cement phases
  Brucite   0 0.007382106 dissolve_only
  CSH1.8    0 0.016227876 dissolve_only
  Ettringite 0 0.000411647 dissolve_only
  Hydrogarnet 0 0.001365409 dissolve_only
  Portlandite 0 0.040656377 dissolve_only

PHASES
Brucite
Mg(OH)2 = +1.0Mg+2 +2.0H2O -2.0H+
  log_k      16.8400
  delta_h    -113.3864
  -analytic  -3.024798E+00 -0.0e+0  5.922689E+03 -0.0e+0  0.0e+0

CSH1.8
Ca1.8Si0.9H10.4 +3.6 H+ = + 1.80 Ca++ + 1.0 SiO2 + 7.0 H2O
  log_k      32.4100
  -delta_H   0

Ettringite
Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0 H+ = + 2.0 Al+++ + 3.0 SO4-- + 6.0
Ca++ + 38.0 H2O
  log_k      62.5362
  -delta_H   -382.451 kJ/mol
  -analytic  -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002
1.0121e+003

```

Anexos

Hydrogarnet

Ca₃Al₂O₆:6H₂O +12.0 H+ = + 3.0 Ca⁺⁺ + 2.0 Al⁺⁺⁺ + 12.0 H₂O
log_k 80.8000
-delta_H 0

END

SOLUTION 4-25 Interstitial solution of bentonite

temp 25
pH 7.49
pe 4
redox pe
units mg/l
density 1
Cl 2200 charge
Alkalinity 67 as HCO₃
Si 10.9
S 603
Al 0.34
Ca 295 Calcite 0
Mg 385
Na 800
K 7.5
-water 0.0019

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

Z Z-
T T-
R R-
Q Q-

EXCHANGE_SPECIES

Z- = Z-
log_k 0.0
T- = T-
log_k 0.0
R- = R-
log_k 0.0
Q- = Q-
log_k 0.0

K+ + Z- = KZ
log_k 0.7
-llnl_gamma 3.0
delta_h -4.3

Na+ + T- = NaT
log_k 0.0
-llnl_gamma 4.0

Ca⁺² + 2R- = CaR₂
log_k 0.8
-llnl_gamma 6.0
delta_h 7.2

Mg⁺² + 2Q- = MgQ₂
log_k 0.6
-llnl_gamma 8.0
delta_h 7.4


```

EXCHANGE 4-25 Exchanger in equilibrium with FEBEX-Montmor
  KZ      FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.00708
  NaT     FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.106
  CaR2    FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.0976
  MgQ2    FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.076

SURFACE 4-25 Surface sites
  Hfo_sOH FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.000876 22078.3
  Hfo_wOH FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.0175

PHASES
FEBEX-Montmor
K0.055Na0.135Ca0.125Mg0.1(Al1.545Mg0.425)(Si3.86Al0.145)O10(OH)2 +
6.56H+ = 0.135Na+ + 0.055K+ + 0.125Ca++ + 0.525Mg++ + 1.69Al+++ +
3.86SiO2 + 4.28H2O
  log_k  5.76

EQUILIBRIUM_PHASES 4-25 bentonite phases
  Calcite      0 0.00107649
  FEBEX-Montmor 0 0.013358929
  Quartz       0 0.005378867
  Analcime     0 0
  Brucite      0 0
  Saponite-Mg  0 0
  Tobermorite-11A 0 0

END

TRANSPORT
  -cells          25
  -shifts         250
  -time_step      630720
  -flow_direction forward
  -boundary_conditions flux flux
  -lengths        3*0.00233333333 22*0.001
  -correct_disp   true
  -diffusion_coefficient 1e-011
  -punch_frequency 25
  -warnings       true

USER_PUNCH
  -headings pore volume
  -start
  10 PUNCH (STEP_NO + .5) / 25.
  -end

SELECTED_OUTPUT
  -file           modelo4.out
  -reset          true
  -state          false
  -step           false
  -pe            false
  -reaction       false
  -charge_balance false
  -totals         Al C Ca Na Si K Mg Cl S
  -molalities    CaR2 NaT MgQ2 KZ
  -equilibrium_phases Analcime Brucite Calcite
                    FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg
                    Tobermorite-11A CSH1.8

```

```
-saturation_indices Portlandite  
Ettringite Hydrogarnet  
Analcime Brucite Calcite  
FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg  
Tobermorite-11A CSH1.8  
Portlandite  
Ettringite Hydrogarnet
```

END

Anexo V-6: Archivo de entrada de datos en la simulación del Modelo 5 (PHREEQC).

```

SOLUTION 0 inlet solution NaOH 0.25 M
  temp      120
  pH        7 charge
  pe        4
  redox     pe
  units     mol/l
  density   1
  Na        0.25
  -water    0.0019
END

SOLUTION 1-3 Interstitial solution of cement
  temp      120
  pH        11.5
  pe        4
  redox     pe
  units     mmol/l
  density   1
  Na        203.1
  K         1137 charge
  Ca        140.9 Portlandite 0
  Mg        0.0012
  Al        0.018
  Si        0.26
  S(6)     23.4
  -water    0.0019

EQUILIBRIUM_PHASES 1-3 Cement phases
  Brucite   0 0.007382106 dissolve_only
  CSH1.8    0 0.016227876 dissolve_only
  Ettringite 0 0.000411647 dissolve_only
  Hydrogarnet 0 0.001365409 dissolve_only
  Portlandite 0 0.040656377 dissolve_only

PHASES
Brucite
Mg(OH)2 = +1.0Mg+2 + 2.0H2O - 2.0H+
  log_k      16.8400
  delta_h    -113.3864
  -analytic  -3.024798e00 -0.0e+0  5.922689e+3 -0.0e+0  0.0e+0

CSH1.8
Ca1.8SiO9H10.4 +3.6 H+ = + 1.80 Ca++ + 1.0 SiO2 + 7.0 H2O
  log_k      32.4100
  -delta_H    0

Ettringite
Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0 H+ = + 2.0 Al+++ + 3.0 SO4-- + 6.0
Ca++ + 38.0 H2O
  log_k      62.5362
  -delta_H    -382.451    kJ/mol
  -analytic  -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002
1.0121e+003

```

Hydrogarnet

Ca₃Al₂O₆:6H₂O +12.0000 H⁺ = + 3.0000 Ca⁺⁺ + 2.0000 Al⁺⁺⁺ + 12.00 H₂O
log_k 80.8000
-delta_H 0

END

SOLUTION 4-25 Interstitial solution of bentonite

temp 120
pH 7.49
pe 4
redox pe
units mg/l
density 1
Cl 2200 charge
Alkalinity 67 as HCO₃
Si 10.9
S 603
Al 0.34
Ca 295 Calcite 0
Mg 385
Na 800
K 7.5
-water 0.0019

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

Z Z-
T T-
R R-
Q Q-

EXCHANGE_SPECIES

Z- = Z-
log_k 0.0
T- = T-
log_k 0.0
R- = R-
log_k 0.0
Q- = Q-
log_k 0.0

K⁺ + Z⁻ = KZ
log_k 0.7
-llnl_gamma 3.0
delta_h -4.3

Na⁺ + T⁻ = NaT
log_k 0.0
-llnl_gamma 4.0

Ca⁺² + 2R⁻ = CaR₂
log_k 0.8
-llnl_gamma 6.0
delta_h 7.2

Mg⁺² + 2Q⁻ = MgQ₂
log_k 0.6
-llnl_gamma 8.0
delta_h 7.4

```

EXCHANGE 4-25 Exchanger in equilibrium with FEBEX-Montmor
  KZ      FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.00708
  NaX     FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.106
  CaR2    FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.0976
  MgQ2    FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.076

SURFACE 4-25 Surface sites
Hfo_sOH  FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.000876  22078.3
Hfo_wOH  FEBEX-Montmor      equilibrium_phase  0.0175

PHASES
FEBEX-Montmor
K0.055Na0.135Ca0.125Mg0.1(Al1.545Mg0.425)(Si3.86Al0.145)O10(OH)2 +
6.56H+ = 0.135Na+ + 0.055K+ + 0.125Ca++ + 0.525Mg++ + 1.69Al+++ +
3.86SiO2 + 4.28H2O
  log_k  0.41

EQUILIBRIUM_PHASES 4-25 bentonite phases
  Calcite      0 0.00107649
  FEBEX-Montmor 0 0.013358929
  Quartz       0 0.005378867
  Analcime     0 0
  Brucite      0 0
  Saponite-Mg  0 0
  Tobermorite-11A 0 0

END

TRANSPORT
-cells          25
-shifts        250
-time_step     126144
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-lengths       3*0.002333333333 22*0.001
-correct_disp  true
-diffusion_coefficient 1e-10
-punch_frequency 25
-warnings      true

USER_PUNCH
-headings pore volume
-start
10 PUNCH (STEP_NO + .5) / 25.
-end

SELECTED_OUTPUT
-file          modelo5.out
-reset        true
-state        false
-step         false
-pe           false
-reaction     false
-charge_balance false
-totals       Al C Ca Na Si K Mg Cl S
-molalities   CaR2 NaX MgQ2 KZ
-equilibrium_phases Analcime Brucite Calcite
                  FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg
                  Tobermorite-11A CSH1.8
                  Portlandite

```

Anexos

```
-saturation_indices  Ettringite Hydrogarnet
                    Analcime Brucite Calcite
                    FEBEX-Montmor Quartz Saponite-Mg
                    Tobermorite-11A CSH1.8
                    Portlandite
                    Ettringite Hydrogarnet

END
```

Anexo V-7: Archivo de entrada de datos en la simulación del Modelo 6 (CRUNCHFLOW).

```
TITLE
Cement-Bentonite Column
END

DATABASE
r2_datacom.dbs
END

RUNTIME
time_units      days
gimrt           true
debye-huckel    true
database_sweep  false
speciate_only   false
lag_activity     false
correction_max  2.0
graphics        kaleidagraph
END

OUTPUT
time_units      days
spatial_profile 0.2 1 30 60 90 120 150 180 210 240 270 300 330 360
time_series_at_node Cem_node7.out      7
time_series_at_node FEB_node8.out      8
time_series_at_node FEB_node9.out      9
time_series_at_node FEB_node10.out     10
time_series_at_node FEB_node11.out     11
time_series_at_node FEB_node12.out     12
time_series_at_node FEB_node13.out     13
time_series_at_node FEB_node14.out     14
time_series_print pH Na+ Cl- K+ Ca++ SO4-- SiO2(aq)
time_series_interval 1
END

GASES
CO2(g)
END

DISCRETIZATION
xzones      7 0.001  8 0.001  7 0.002  1 0.100
END

INITIAL_CONDITIONS
NaOH_solution 0
Cement        1-7
FEBEX_Bentonite 8-22
Deposit       23
```

END

BOUNDARY_CONDITIONS

X_begin NaOH_solution flux

X_end Deposit flux

END

TRANSPORT

distance_units meters

time_units seconds

fix_diffusion 1.0e-10

END

FLOW

constant_flow 9.32e-9

END

Condition NaOH_solution

temperature 120

set_porosity 1.0

pH 12

Al+++ 0.00

Ca++ 0.00

Cl- 0.00

CO2(aq) 0.00

K+ 0.00

Mg++ 0.00

Na+ charge

SiO2(aq) 0.00

SO4-- 0.00

X_FEBEX- 0.00

END

Condition Cement

temperature 120

set_porosity 0.08

pH 12

Al+++ 1.80e-5

Ca++ Portlandite

Cl- 0.00

CO2(aq) 0.00

K+ 3.54e-1

Mg++ 1.20e-6

Na+ charge

SiO2(aq) 2.60e-4

SO4-- 1.53e-2

Brucite 0.01 100

Quartz 0.02 100

Portlandite 0.55 1000

```
Ettringite      0.00      1000
X_FEBEX-       0.00
END
```

```
Condition      FEBEX_Bentonite
temperature    120
set_porosity   0.48
pH             7.49
Al+++         1.3e-5
Ca++          1.2e-2
Cl-           1e-1
CO2(aq)       Calcite
K+            1.2e-3
Mg++         1.2e-2
Na+           charge
SiO2(aq)      3.9e-4
SO4--         6.3e-3
Brucite       0.00      100
Quartz        0.03232   100
Montmor-FEBEX 0.47715   1000
Calcite       0.01053   100
Analcime     0.00      1000
Tobermorite-11A 0.00      1000
Saponite-Mg  0.00      1000
X_FEBEX-     3.4
END
```

```
Condition      Deposit
temperature    120
set_porosity   1.0
pH             charge
Al+++         0.00
Br-           0.00
Ca++          0.00
Cl-           0.00
CO2(aq)       0.00
K+            0.00
Mg++         0.00
Na+           0.00
SiO2(aq)      0.00
SO4--         0.00
X_FEBEX-     0.00
END
```

```
ION_EXCHANGE
exchange      X_FEBEX-
convention    Gaines-Thomas
END
```

PRIMARY_SPECIES

H+
Al+++
Ca++
Cl-
CO2(aq)
K+
Mg++
Na+
SiO2(aq)
SO4--
END

SECONDARY_SPECIES

OH-
Al(OH)2+
CaSO4(aq)
CaCO3(aq)
CaHCO3+
CaOH+
CO3--
HCO3-
KCl(aq)
KSO4-
KOH(aq)
MgCl+
MgSO4(aq)
MgCO3(aq)
MgHCO3+
NaCl(aq)
NaSO4-
NaHSiO3(aq)
NaOH(aq)
NaCO3-
NaHCO3(aq)
H2SiO4--
END

MINERALS

Brucite
Quartz
Portlandite
Ettringite
Montmor-FEBEX
Calcite
Analcime
Tobermorite-11A
Saponite-Mg
END

Anexo V-8: Archivo de entrada de datos en la simulación del Modelo 7 (CRUNCHFLOW).

```
TITLE
Cement-Bentonite Column
END

DATABASE
r2_datacom.dbs
END

RUNTIME
time_units      days
gimrt           true
debye-huckel    true
database_sweep  false
speciate_only   false
lag_activity     false
correction_max  2.0
graphics        kaleidagraph
END

OUTPUT
time_units      days
spatial_profile 0.2 1 30 60 90 120 150 180 210 240 270 300 330 360
time_series_at_node Cem_node7.out      7
time_series_at_node FEB_node8.out      8
time_series_at_node FEB_node9.out      9
time_series_at_node FEB_node10.out     10
time_series_at_node FEB_node11.out     11
time_series_at_node FEB_node12.out     12
time_series_at_node FEB_node13.out     13
time_series_print pH Na+ Cl- K+ Ca++ SO4-- SiO2(aq)
time_series_interval 1
END

GASES
CO2(g)
END

DISCRETIZATION
xzones      7 0.001  8 0.001  7 0.002  1 0.100
END

INITIAL_CONDITIONS
NaOH_solution 0
Cement 1-7
FEBEX_Bentonite 8-22
Deposit 23
END
```

```
BOUNDARY_CONDITIONS
X_begin   NaOH_solution   Dirichlet
X_end     Deposit         Dirichlet
END
```

```
TRANSPORT
distance_units  meters
time_units     seconds
fix_diffusion   1.0e-10
END
```

```
FLOW
constant_flow   9.32e-9
END
```

```
Condition      NaOH_solution
temperature     120
set_porosity    1.0
pH              12
Al+++           0.00
Ca++            0.00
Cl-             0.00
CO2(aq)         0.00
K+              0.00
Mg++           0.00
Na+             charge
SiO2(aq)        0.00
SO4--           0.00
X_FEBEX-        0.00
END
```

```
Condition      Cement
temperature     120
set_porosity    0.10
pH              12
Al+++           1.80e-5
Ca++            Portlandite
Cl-             0.00
CO2(aq)         0.00
K+              3.54e-1
Mg++           1.20e-6
Na+             charge
SiO2(aq)        2.60e-4
SO4--           1.53e-2
Brucite         0.0475    100
Quartz          0.0575    100
Portlandite     0.7950    1000
Ettringite      0.00      1000
X_FEBEX-        0.00
```

```

END

Condition      FEBEX_Bentonite
temperature    120
set_porosity   0.48
pH             7.49
Al+++         1.3e-5
Ca++          1.2e-2
Cl-           1e-1
CO2(aq)       Calcite
K+            1.2e-3
Mg++         1.2e-2
Na+          charge
SiO2(aq)     3.9e-4
SO4--        6.3e-3
Brucite      0.00      100
Quartz       0.03232   100
Montmor-FEBEX 0.47715   1000
Calcite      0.01053   100
Analcime     0.00      1000
Tobermorite-11A 0.00   1000
Saponite-Mg  0.00      1000
X_FEBEX-    3.4
END

```

```

Condition      Deposit
temperature    120
set_porosity   1.0
pH             charge
Al+++         0.00
Br-           0.00
Ca++          0.00
Cl-           0.00
CO2(aq)       0.00
K+            0.00
Mg++         0.00
Na+          0.00
SiO2(aq)     0.00
SO4--        0.00
X_FEBEX-    0.00
END

```

```

ION_EXCHANGE
exchange      X_FEBEX-
convention    Gaines-Thomas
END

```

```

PRIMARY_SPECIES
H+

```

Al+++
Ca++
Cl-
CO2(aq)
K+
Mg++
Na+
SiO2(aq)
SO4--
END

SECONDARY_SPECIES

OH-
Al(OH)2+
CaSO4(aq)
CaCO3(aq)
CaHCO3+
CaOH+
CO3--
HCO3-
KCl(aq)
KSO4-
KOH(aq)
MgCl+
MgSO4(aq)
MgCO3(aq)
MgHCO3+
NaCl(aq)
NaSO4-
NaHSiO3(aq)
NaOH(aq)
NaCO3-
NaHCO3(aq)
H2SiO4--
END

MINERALS

Brucite
Quartz

Portlandite
Ettringite
Montmor-FEBEX
Calcite
Analcime
Tobermorite-11A
Saponite-Mg
END

Anexo V-9: Archivo de entrada de datos en la simulación del Modelo 8 (CRUNCHFLOW).

```
TITLE
Cement-Bentonite Column
END

DATABASE
r2_datacom.dbs
END

RUNTIME
time_units      days
gimrt           true
debye-huckel    true
database_sweep  false
speciate_only   false
lag_activity     false
correction_max  2.0
graphics        kaleidagraph
END

OUTPUT
time_units      days
spatial_profile 0.2 1 30 60 90 120 150 180 210 240 270 300 330 360
time_series_at_node Cem_node7.out      7
time_series_at_node FEB_node8.out      8
time_series_at_node FEB_node9.out      9
time_series_print  pH Na+ Cl- K+ Ca++ SO4-- SiO2(aq)
time_series_interval 1
END

GASES
CO2(g)
END

DISCRETIZATION
xzones      7 0.001  8 0.001  7 0.002  1 0.100
END

INITIAL_CONDITIONS
NaOH_solution  0
Cement         1-7
FEBEX_Bentonite 8-22
Deposit        23
END

BOUNDARY_CONDITIONS
X_begin  NaOH_solution  Dirichlet
X_end    Deposit        Dirichlet
```

END

TRANSPORT

distance_units meters
time_units seconds
fix_diffusion 1.0e-10

END

FLOW

constant_flow 9.32e-9

END

Condition NaOH_solution
temperature 120
set_porosity 1.0
pH charge
Al+++ 0.00
Ca++ 0.00
Cl- 0.00
CO2(aq) 0.00
K+ 0.00
Mg++ 0.00
Na+ 0.25
SiO2(aq) 0.00
SO4-- 0.00
Portlandite 0.00 1000
X_FEBEX- 0.00
END

Condition Cement
temperature 120
set_porosity 0.10
pH charge
Al+++ 1.80e-5
Ca++ Portlandite
Cl- 0.00
CO2(aq) 0.00
K+ 3.54e-1
Mg++ 1.20e-6
Na+ 1.0e-1
SiO2(aq) 2.60e-4
SO4-- 1.53e-2
Brucite 0.0467 100
Quartz 0.0565 100
Portlandite 0.7220 1000
Ettringite 0.0749 1000
X_FEBEX- 0.00
END


```

Condition      FEBEX_Bentonite
temperature    120
set_porosity  0.2
pH             7.49
Al+++         1.3e-5
Ca++          1.2e-2
Cl-           1e-1
CO2(aq)       Calcite
K+            1.2e-3
Mg++          1.2e-2
Na+           charge
SiO2(aq)      3.9e-4
SO4--         6.3e-3
Brucite       0.00      100
Quartz        0.04972   100
Montmor-FEBEX 0.73408   1000
Calcite       0.01620   100
Analcime      0.00      1000
Tobermorite-11A 0.00   1000
Saponite-Mg   0.00      1000
X_FEBEX-     12.6
END

```

```

Condition      Deposit
temperature    120
set_porosity  1.0
pH             charge
Al+++         0.00
Br-           0.00
Ca++          0.00
Cl-           0.00
CO2(aq)       0.00
K+            0.00
Mg++          0.00
Na+           0.00
SiO2(aq)      0.00
SO4--         0.00
X_FEBEX-     0.00
END

```

```

ION_EXCHANGE
exchange      X_FEBEX-
convention    Gaines-Thomas
END

```

```

PRIMARY_SPECIES
H+
Al+++
Ca++
Cl-

```

Anexos

CO2(aq)
K+
Mg++
Na+
SiO2(aq)
SO4--
END

SECONDARY_SPECIES

OH-
Al(OH)2+
CaSO4(aq)
CaCO3(aq)
CaHCO3+
CaOH+
CO3--
HCO3-
KCl(aq)
KSO4-
KOH(aq)
MgCl+
MgSO4(aq)
MgCO3(aq)
MgHCO3+
NaCl(aq)
NaSO4-
NaHSiO3(aq)
NaOH(aq)
NaCO3-
NaHCO3(aq)
H2SiO4--
END

MINERALS

Brucite
Quartz
Portlandite
Ettringite
Montmor-FEBEX
Calcite
Analcime
Tobermorite-11A
Saponite-Mg
END

Anexo V-10: Archivo de entrada de datos en la simulación del Modelo 9 (CRUNCHFLOW).

```
TITLE
Cement-Bentonite Column
END

DATABASE
r2_datacom.dbs
END

RUNTIME
time_units      days
gimrt           true
debye-huckel    true
database_sweep  false
speciate_only   false
lag_activity    false
correction_max  2.0
graphics        kaleidagraph
END

OUTPUT
time_units      days
spatial_profile 0.2 1 30 60 90 120 150 180 210 240 270 300 330 360
time_series_at_node Cem_node7.out      7
time_series_at_node FEB_node8.out      8
time_series_at_node FEB_node9.out      9
time_series_at_node FEB_node10.out     10
time_series_at_node FEB_node11.out     11
time_series_print pH Na+ Cl- K+ Ca++ SO4-- SiO2(aq)
time_series_interval 1
END

GASES
CO2(g)
END

DISCRETIZATION
xzones      7 0.001  8 0.001  7 0.002  1 0.1000
END

INITIAL_CONDITIONS
NaOH_solution 0
Cement         1-7
FEBEX_Bentonite 8-22
Deposit        23
END

BOUNDARY_CONDITIONS
```

Anexos

```
X_begin NaOH_solution Dirichlet
X_end Deposit Dirichlet
END
```

```
TRANSPORT
distance_units meters
time_units seconds
fix_diffusion 1.0e-11
END
```

```
FLOW
constant_flow 1.86e-9
END
```

```
Condition NaOH_solution
temperature 25
set_porosity 1.0
pH charge
Al+++ 0.00
Ca++ 0.00
Cl- 0.00
CO2(aq) 0.00
K+ 0.00
Mg++ 0.00
Na+ 0.25
SiO2(aq) 0.00
SO4-- 0.00
X_FEBEX- 0.00
END
```

```
Condition Cement
temperature 25
set_porosity 0.1
pH charge
Al+++ 1.80e-5
Ca++ Portlandite
Cl- 0.00
CO2(aq) 0.00
K+ 3.54e-1
Mg++ 1.20e-6
Na+ 1.0e-1
SiO2(aq) 2.60e-4
SO4-- 1.53e-2
Brucite 0.0303 100
Quartz 0.0367 100
Portlandite 0.1928 1000
Ettringite 0.0487 1000
CSH(1.1) 0.0358 1000
CSH(1.8) 0.4556 1000
```

```

X_FEBEX-      0.00
END

Condition      FEBEX_Bentonite
temperature     25
set_porosity   0.2
pH             7.49
Al+++         1.3e-5
Ca++          1.2e-2
Cl-           1e-1
CO2(aq)       Calcite
K+            1.2e-3
Mg++         1.2e-2
Na+           charge
SiO2(aq)      3.9e-4
SO4--         6.3e-3
Quartz        0.04972      100
Montmor-FEBEX 0.73408      1000
Calcite       0.01620      100
Analcime     0.00      1000
Tobermorite-11A 0.00      1000
Saponite-Mg  0.00      1000
X_FEBEX-     12.6
END

```

```

Condition      Deposit
temperature     25
set_porosity   1.0
pH             charge
Al+++         0.00
Br-           0.00
Ca++          0.00
Cl-           0.00
CO2(aq)       0.00
K+            0.00
Mg++         0.00
Na+           0.00
SiO2(aq)      0.00
SO4--         0.00
X_FEBEX-     0.00
END

```

```

ION_EXCHANGE
exchange      X_FEBEX-
convention    Gaines-Thomas
END

```

```

PRIMARY_SPECIES
H+

```

Al+++
Ca++
Cl-
CO2(aq)
K+
Mg++
Na+
SiO2(aq)
SO4--
END

SECONDARY_SPECIES

OH-
Al(OH)2+
CaSO4(aq)
CaCO3(aq)
CaHCO3+
CaOH+
CO3--
HCO3-
KCl(aq)
KSO4-
KOH(aq)
MgCl+
MgSO4(aq)
MgCO3(aq)
MgHCO3+
NaCl(aq)
NaSO4-
NaHSiO3(aq)
NaOH(aq)
NaCO3-
NaHCO3(aq)
H2SiO4--
END

MINERALS

Brucite
Quartz
CSH(1.1)
CSH(1.8)
Portlandite
Ettringite
Montmor-FEBEX
Calcite
Analcime
Tobermorite-11A
Saponite-Mg
END



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Applied Geochemistry xxx (2006) xxx–xxx

**Applied
Geochemistry**www.elsevier.com/locate/apgeochem

Reactivity of the cement–bentonite interface with alkaline solutions using transport cells

Raúl Fernández, Jaime Cuevas *, Laura Sánchez,
Raquel Vigil de la Villa, Santiago Leguey

*Dpto. Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid,
Campus Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain*

Received 25 July 2005; accepted 8 February 2006
Editorial handling by J.-C. Petit

Abstract

Clayey formations are considered as suitable host rocks to develop a Deep Geological Repository (DGR) for nuclear wastes. A concrete ring, located between the clayey formation and the bentonite barrier, is needed as structural support for the galleries. This material will act as a source of alkaline fluids when the formation's pore water saturates the system. This investigation evaluates the performance of the concrete-bentonite system by means of both geochemical codes and experimental results.

A column made of compacted bentonite from La Serrata (Almería, Spain) (1.4 g/cm^3 , dry density) was held in contact with an ordinary Portland cement (OPC) mortar. Two alkaline solutions ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated and NaOH 0.25 M) were injected from the mortar's side at 25, 60 and 120 °C. The permeability of the system and the effluent fluid composition were determined periodically. Finally, the solid phase was sampled and analyzed after 1 year of treatment.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated fluids does not alter the mineralogy over the experiment time scale. NaOH fluids produced minor changes at 60–25 °C but at 120 °C a thin tobermorite layer of 1.5 mm precipitates in the clay aggregate surfaces at the interface. After this layer, analcime nucleates in heterogeneous patches affecting the whole compacted bentonite probe (2 cm thickness). The use of the PHREEQC code thermodynamic approach predicts the mineralogical transformations. However, it is necessary to introduce kinetic laws and to consider the existence of stagnant zones in the model in order to simulate the heterogeneous spatial alteration observed.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years numerous investigations have been conducted, in either experimental or modelling fields, in order to evaluate the behaviour of clayey barriers

in a Deep Geological Repository (DGR) for high-level radioactive wastes. To achieve this objective it is necessary to predict mineralogical changes and transformations that are expected to occur in the barrier during the time required for radioactive wastes to reach non-hazardous radioactivity levels (tens of thousands of years to get the natural background (Ilustre Colegio Oficial de Físicos, 2000).

* Corresponding author. Fax: +34 91 397 4900.

E-mail address: jaime.cuevas@uam.es (J. Cuevas).

41 The approach to this task requires the use of geo-
 42 chemical codes that have to be validated with exper-
 43 imental results. Some of the reactive transport codes
 44 applied in this field to evaluate the stability of ben-
 45 tonite by coupled thermodynamic and kinetic
 46 approaches are PHREEQC (Parkhurst and Appelo,
 47 1999), EQ3/6 (Wolery et al., 1998), TRANQUIKIN
 48 (Ayora et al., 1996), RETRASO (Saaltink et al.,
 49 1997), PRECIP (Noy, 1998), CORE-LE (Samper
 50 et al., 1998), CRUNCH (Steeffel and Yabusaki
 51 (1996), Steeffel (2001)) and RAIDEN 3 (Benbow
 52 and Watson, 2004).

53 Clayey formations are considered as suitable host
 54 rocks to develop the DGR. Under this repository
 55 model, it is necessary to build a concrete ring,
 56 located between the clayey formation and the ben-
 57 tonite barrier that serves as a structural support
 58 for the galleries. The concrete will act as a source
 59 of alkaline fluids when the formation's pore water
 60 saturates the system.

61 Previous work on transport-reactivity systems,
 62 involving claystone in contact with hyper-alkaline
 63 fluids, predicted that the main reaction processes
 64 are dominated by ion exchange in the short-term,
 65 or at greater distances from cement (Gaucher
 66 et al., 2004). However, dissolution–precipitation of
 67 minerals will prevail over the long-term, at lower
 68 distances from cement and/or higher temperatures
 69 (Savage et al., 2002). The last type of reactions will
 70 influence the porosity evolution as well. Nakayama
 71 et al. (2004) have shown an increase of porosity and
 72 permeability in compacted bentonite, in contact
 73 with a highly alkaline (NaOH, pH 14) solution tank,
 74 due to montmorillonite dissolution.

75 When two porous media, like concrete and clay,
 76 act as fluid transport pathways, the evolution of
 77 porosity is dependent on the dominant reactive
 78 transport process. For instance, porosity reduction
 79 is predicted in the reacted clay matrix by means of
 80 a diffusion–reaction process (Savage et al., 2002;
 81 De Windt et al., 2004). This fact has been experi-
 82 mentally observed in claystone by Read et al.
 83 (2001) and Adler et al. (2001). In contrast, advective-
 84 dominated transport will increase the porosity
 85 (Steeffel and Lichtner, 1994). Besides, more com-
 86 plexity can be added if it is taken into account that
 87 the nature of the secondary minerals will be strongly
 88 affected by the cation content of reactive fluids and
 89 the pH (i.e., Chermak, 1992; Vigil et al., 2001;
 90 Ramírez et al., 2005).

91 The nature of the reactive fluids in the concrete-
 92 clay system is a function of the leaching stage of

the concrete. The pH buffering in a concrete, made
 with an ordinary Portland cement (OPC) paste, is
 controlled by local equilibrium reactions, which
 work as the concrete matrix is being leached by
 dilute groundwaters (Taylor, 1987; Glasser and
 Atkins, 1994; Faucon et al., 1998; van Eijk and
 Brouwers, 2000). During concrete leaching, the pH
 of the pore-water may rise above 13.5 due to the
 release of Na and K hydroxides. When these
 hydroxides have been leached, the pH is controlled
 by the dissolution of portlandite (pH 12.5) and later,
 by the dissolution of Ca silicate hydrates or gel CSH
 of different Ca/Si molar ratios (1.7–0.6; pH 12.6–
 10). Ettringite or monosulphate phase dissolves also
 during this stage. This evolution requires consider-
 ation of at least two main stages in the potential
 bentonite alteration:

1. Short-term initial stage (pH > 13): characterized
 by the alkaline dissolution of montmorillonite
 and formation of Na/K-zeolites and tri-octahe-
 dral Mg smectite (Vigil et al., 2001; Ramírez
 et al., 2002, 2005; Sánchez et al., submitted).
2. Long-term (pH ≈ 12.5; prolonged stage of port-
 landite dissolution equilibrium); characterized
 by the formation of CSH gels and Mg clays in
 the concrete–clay interface (Read et al., 2001;
 Savage et al., 2002; Ramírez et al., 2002).

This premise has been taken into account in the
 design of experiments that are now presented (Cue-
 vas, 2005).

Thermal calculations carried out on the evolution
 of a DGR in clay, have established that the maxi-
 mum temperature that can reach the bentonite bar-
 rier is 100 °C (metallic canister surface). In turn, the
 clay barrier will be at 90–60 °C for at least several
 hundred of years (ENRESA, 1997). The experi-
 ments reported in this paper have been performed
 at temperatures in relation to the expected ones in
 the concrete–bentonite contact (<90 °C) and also
 at 120 °C. The increase of temperature slightly
 above the expected conditions attempt to get results
 for accelerated reactivity.

Once the experimental conditions were chosen, the
 reactions expected will include changes in porosity,
 in the mineralogy and in the sorption capacity of the
 bentonite (Savage, 1997). In addition, this will induce
 further changes in permeability apart from the tem-
 perature effect. Hence, the main objective of this work
 is the interpretation of mineralogical transformations
 and textural changes produced in the bentonite as a

144 consequence of the propagation of the alkaline plume
145 from the concrete toward the bentonite.

146 The experiments have been designed in order to
147 allow the alkaline solutions to pass through the sys-
148 tem by an advective flow. This will aid in determina-
149 tion of the clay thickness, starting from the contact
150 with the cement, where the alkaline conditions pro-
151 duce mineralogical transformations. The spatial
152 extension of mineralogical transformations has been
153 modelled by means of the PHREEQC geochemical
154 code (Parkhurst and Appelo, 1999).

155 2. Materials and methods

156 The Spanish reference bentonite (“La Serrata”
157 bentonite) has been used in the experiments. This
158 clay has a very high content of smectite ($92 \pm 3\%$
159 montmorillonite) mixed with accessory minerals,
160 such as quartz, K-feldspar, plagioclases, calcite
161 and siliceous minerals, and Fe and Ti oxides (Table
162 1) (Linares et al., 1993; Fernández et al., 2004;
163 Ramírez et al., 2002; Leguey et al., 2002). This clay
164 is the selected clay for the sealing required in the
165 Spanish concept of an Engineered Barrier System
166 (EBS). In addition to the content of smectite, the
167 presence of given accessory minerals determines
168 important aspects of the geochemical behaviour of
169 the bentonite. For example, calcite, as a main com-
170 ponent of the carbonate system, is a well known pH
171 buffer due to the carbonate solubility equilibrium.

Table 1
Mineralogical and chemical composition of the FEBEX bentonite

Mineral phases	FEBEX (wt%)
Smectite	92 ± 3
Quartz	2 ± 0.5
K-Feldspar	2 ± 1
Plagioclase	1 ± 0.7
Cristobalite	2 ± 0.2
Calcite	1 ± 0.7
SiO ₂	53.44
Al ₂ O ₃	16.62
Fe ₂ O ₃	3.274
CaO	1.879
TiO ₂	0.229
MnO	0.037
K ₂ O	0.936
MgO	4.036
Na ₂ O	1.483
P ₂ O ₅	0.036
Loss on ignition	18.03

Trace minerals, as Fe and Ti oxy-hydroxides are not shown but are present, according to literature cited in the text.

172 On the other hand, the existence of high-charge sites
173 in the smectite or reactive surfaces in Fe and Ti oxy-
174 hydroxides, suppose specific sites for radionuclide
175 retention (Chisholmbrause et al., 1994). In turn,
176 the siliceous minerals, other than quartz (volcanic
177 glass and cristobalite) contribute to a potential
178 increase in the solubility of silica and to induce
179 cementation processes during the transport of these
180 species. This will become of special importance
181 under alkaline conditions.

182 The cement used in the experiments was an
183 ordinary Portland cement (OPC-CEM-I) provided
184 by the IETcc-CSIC cement group, whose composi-
185 tion, once hydrated, are detailed in Table 2 (Hidalgo
186 et al., 2003). The percentages are shown in ranges,
187 because the solid phases that compose it are hetero-
188 geneous, sometimes amorphous, and their charac-
189 terization and quantification proves to be difficult.
190 In these experiments, cement material (mortar) is
191 required: (1) to be a permeable medium to allow
192 an advective alkaline flow to pass through the
193 cement–bentonite column; (2) to provide a potential
194 source of Ca in order to allow cation exchange and
195 to study its spatial evolution in the bentonite.

196 The experimental design is composed of a benton-
197 ite cylindrical column, uniaxially compacted (1400
198 kg/m^3 , dry density) with dimensions 2.2 cm height
199 and 7.0 cm diameter. A mortar column (quartz
200 sand + cement: 3 + 1; water/cement ratio 0.45);
201 0.7 cm height and 5.5 cm diameter, hardened over
202 28 days) is held in direct contact with the bentonite
203 column. The cement mortar was hardened inside a
204 teflon ring-shirt with an external diameter of
205 7.0 cm, in order to be tightly located in a teflon cell
206 confined by a carbon steel carcass. In this system,
207 an alkaline solution is injected from the mortar’s side
208 by means of a piston pump at a head pressure of
209 1.1 MPa. The design permits homogeneous satura-

Table 2
Composition of dehydrated minerals and distribution of hydrated phases in a CEM I Portland cement (Hidalgo et al., 2003)

Dehydrated minerals	CEM-I (wt%)
C ₃ S	56
C ₂ S	17
C ₃ A	9
C ₄ AF	8
Hydrated phases	
Calcium silicate hydrate (CSH)	40–60
Portlandite (Ca(OH) ₂)	20–25
Afm, Aft-type phases	10–20
Pore solution	10–20
NaOH, KOH, Mg(OH) ₂	0–5

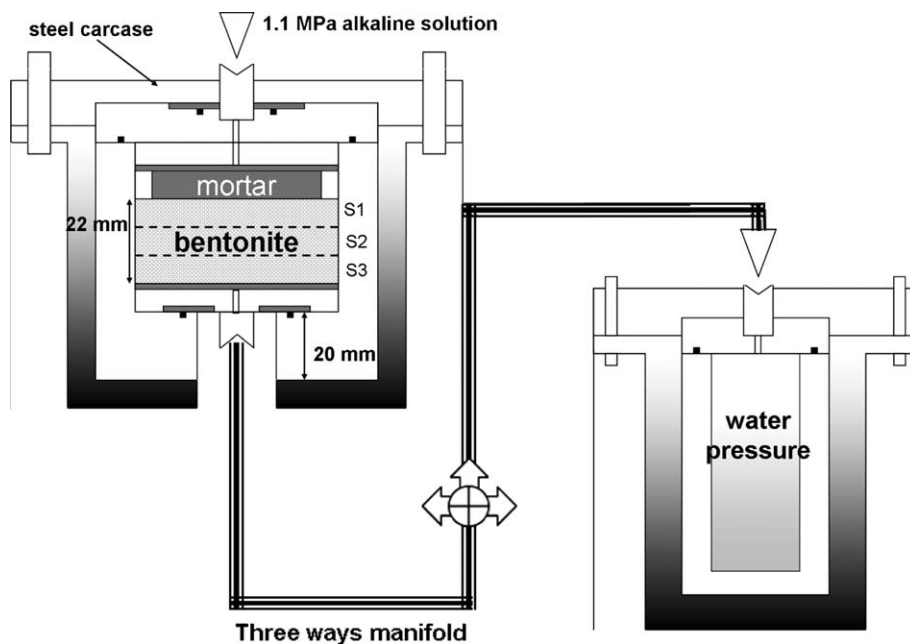


Fig. 1. Experimental design used in cell tests.

tion of the system. The fluid percolated is collected in a deposit and analyzed periodically (see Fig. 1). The pore volume in the bentonite is 37.4 cm^3 . This value is taken as the volume occupied by the total water amount in the compacted bentonite at saturation.

Experimental variables were temperature and injected solution composition. The tests have been carried out at 25, 60 and 120°C . Either a NaOH 0.25 M solution or a saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution was injected. Three replicate experiments were run and dismantled at 1, 6 and 12 months. Results obtained at 1 and 6 months were used to calculate average values for effluent compositions. No significant impacts were detected in the solid phase after 6 months.

At the end of the tests, the bentonite columns were withdrawn from reactors and stored in paraffin to isolate them from possible reactions with atmospheric gases. A thin film of clay ($<0.5 \text{ mm}$) that remained adhered to the mortar side was sampled in order to perform electronic microscopy using a PHILIPS XL 30 model device. A 5 mm slice of the bentonite disc was cut with a diamond thread cutter in the direction of fluid flow. This slice was freeze dried and embedded with a LR-White resin allowing the making of a thin section for optical microscopy study. The remaining material was cut into three sections (S1, S2 and S3, according to proximity to the interface) perpendicular to the direction of flow.

These were dried in a glove box, isolated with a vacuum-pump. Once dry, they were crushed to 1 mm in order to perform mineralogical and physicochemical analyses. X-ray powder diffraction of every section and the characterization of exchangeable cations, specific surface and porosity have been made. Methods are described in Sánchez et al. (submitted).

A porosity study of samples was carried out in an ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) 2000 MICROMERITICS™ equipment, by N_2 adsorption isotherms. BET (Brunauer et al., 1938) surface (external surface) and pore size distribution has been determined using BJH equation (Webb and Orr, 1997), applying the ASTM D 3663-84 method “Surface Area of Catalysis” of the “American Society for Testing Materials”.

3. Results

3.1. Permeability and effluents composition

Fig. 2 shows the number of bentonite pore volumes (37.4 cm^3) that have been percolated as a function of time. A linear fit of the data is feasible for each temperature (constant permeability), except for the NaOH 120°C case, which fitting is polynomial. In this case permeability was significantly increased with time. Unfortunately, this increase was enough to cause the experimental device not to operate for

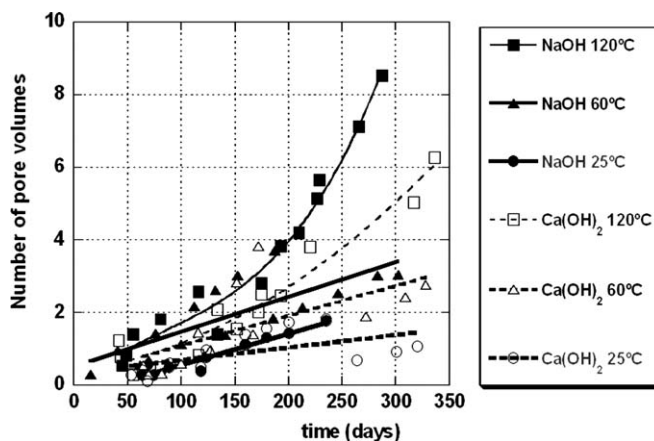


Fig. 2. Pore volume (number of pore volumes percolated) evolution as a function of time and mathematical curve fit for each test (correlation coefficient, R , included). See text for comments on experiment 120 °C NaOH.

265 collecting the total amount of percolated solution, so
 266 that we the volume could not be measured properly.
 267 Mass balance calculations, taking into account the
 268 exchangeable Na increase and the composition of
 269 the sampled solutions, have shown that from 6 to
 270 12 months, the volume percolated was twice the
 271 value that had been sampled. However, for up to 6
 272 months, in this experiment, and for the whole time
 273 range for the others, mass balance was satisfied.

274 It is necessary to mention also that the percola-
 275 tion times do not correspond exactly with the peri-
 276 ods of 1, 6 and 12 months, even though this
 277 reference will be used for reasons of clarity. On
 278 the other hand, as the 1 and 6 month tests constitute
 279 replicates of the first results of the 12 month tests,
 280 the chemical analyses obtained have been averaged
 281 for the same number of pore volumes percolated
 282 through the bentonite.

283 The permeability of the cement–bentonite column
 284 increases when temperature rises. In turn, higher per-
 285 meability was observed when Na solution was
 286 injected than when the Ca solution was injected,
 287 although values of hydraulic conductivity remain in
 288 all cases within the normal values of the 1.4 g/cm³
 289 compacted bentonite, 10⁻¹³ m/s. (Villar and Rivas,
 290 1994) (Table 3).

291 At 25 °C, the volume of NaOH solution that
 292 crosses the column in 1 year is 75 cm³ (2 pore vol-
 293 umes) raising the pH to 8.3. When the solution is

Ca(OH)₂, the obtained results are very similar. Also
 results obtained at 60 °C for both are alike. In both
 cases, the solution volume that crosses is equivalent
 to 4 pore volumes, raising the pH to 9.2–9.1. This
 increment in pH is very moderate and is determined
 by the buffering exerted by the bentonite, even when
 the flow rate has been incremented. In the test car-
 ried out at 120 °C, with NaOH 0.25 M solution,
 the flow rate grows more than twice over that at
 60 °C (>9.5 pore volumes/329 days). The buffering
 capacity of bentonite is lost after 4 pore volumes,
 when measured pHs reach 12.3. pHs are measured
 just before analysis of the aqueous phase, once the
 reservoir reactors get to room temperature. These
 pHs would be two orders of magnitude lower if they
 were measured in situ, at 120 °C.

In contrast, in the experiments carried out at
 120 °C with Ca(OH)₂ saturated solution, even
 though permeability increases significantly (7 pore
 volumes/336 days), the buffer capacity of bentonite
 is maintained, and pH values are below 9.5 (Table 4).

From the examined parameters, specifically in
 the more reactive case (120 °C, NaOH) three stages
 can be indicated that characterize the evolution of
 effluents deriving from hyperalkaline alteration:

1. A first stage of *leaching* of the initially present
 bentonite pore-water, due to the neutralization
 of NaOH solution at the interface zone and the

Table 3

Averaged values of hydraulic conductivity, K (m s⁻¹)

Solution/ T (°C)	25	60	120
NaOH 0.25 M	$(1.59 \pm 0.46) \times 10^{-13}$	$(4.10 \pm 1.33) \times 10^{-13}$	$(5.57 \pm 1.53) \times 10^{-13}$
Ca(OH) ₂ sat.	$(1.52 \pm 0.68) \times 10^{-13}$	$(2.58 \pm 1.50) \times 10^{-13}$	$(3.77 \pm 1.72) \times 10^{-13}$

Table 4
pH and concentration of major aqueous components (mmol/L) at the effluent deposit in the tests carried out at 120 °C

T (°C)	Pore volume	Time (days)	Na ⁺	SiO ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Alkalinity	pH
<i>NaOH solution 0.25 M, pH 13.26</i>								
120	0.50	29	43.72	0.17	21.00	13.92	1.00	7.19
	1.00	51	63.56	0.42	30.24	17.48	1.08	8.00
	2.00	121	50.61	7.48	5.43	17.41	16.20	9.94
	3.00	155	69.34	18.92	2.18	4.60	64.37	11.49
	4.00	189	177.35	14.80	2.18	5.90	171.89	12.32
	5.00 ^a	212	230.78	19.17	0.92	8.81	231.60	12.44
	7.00	252	758.62	287.24	0.50	3.70	738.07	12.65
	9.00	285	373.46	94.10	0.42	1.22	388.62	12.39
<i>Ca(OH)₂ saturated solution, pH 12.60</i>								
120	1.00	80	49.26	5.82	17.47	16.83	3.71	6.74
	2.00	150	31.39	0.40	4.61	14.35	2.90	8.16
	3.00	203	29.62	8.59	2.05	13.84	2.02	8.62
	4.00	245	25.39	10.95	1.58	12.00	1.27	8.75
	5.00	284	21.52	4.75	1.10	7.25	3.03	9.00
	6.00	317	17.03	8.60	0.74	4.70	5.22	9.46
	7.00	336	12.65	10.25	0.65	3.52	5.37	9.47
FEBEX bentonite			60.69	0.17	78.13	8.96	1.29	7.34

Values are averaged for the same number of bentonite pore volumes. Initial pore water concentration of FEBEX bentonite.

^a The data taken before this pore volume did not correspond to the total water amount percolated due to the unexpected increase in permeability.

322 transport of the ions dissolved in the pores of
323 FEBEX bentonite. For instance, Cl⁻ and SO₄²⁻
324 ions get out of the column.

325 2. A stage of *dissolution* of smectite and siliceous
326 minerals, which produces the progressive enrichment
327 of silica in the effluent solution.

328 3. A stage of *transport* of the hyperalkaline solution:
329 the permeability of the system increases,
330 multiplying by a factor bigger than 4. The Na⁺
331 concentrations measured in the effluent reach
332 punctually higher values than those of the input
333 solution concentration (0.25 mol/L). These values
334 become compensated, in the charge balance
335 by the anionic siliceous phases. In this third
336 stage, the hyperalkaline solution moves through
337 the bentonite with less interaction with the clayey
338 matrix. The buffering capacity of bentonite is significantly
339 broken. As it is known that 2/3 of the
340 initially present minerals were unaltered at the
341 end of the experiment, the creation of some
342 flow-paths enhancing the solution transport can
343 be envisaged.
344

345 3.2. Specific surface and porosity

346 Porosity in bentonite is principally micro- (2 nm
347 pore diameter) and mesoporosity (20–50 nm). The
348 N₂ adsorption isotherms are performed on a dry

and powdered sample, and do not show the real 349
porosity when the bentonite is saturated and 350
expanded. Nevertheless, the specific surface, porosity 351
(adsorbed N₂ volume), and the obtained pore size dis- 352
tributions, definitely show certain pathologies suffered 353
by samples. These are expressed as coupled 354
losses of porosity and specific surface (cementation 355
phenomena and pore occlusions), decrease of specific 356
surface (crystal growth), or, in other cases, increase of 357
the specific surface and mesoporosity decrease (swelling 358
and individualization of smectite sheets). Eventually, 359
hypotheses on the meaning of changes in specific 360
surface and porosity must be confirmed with mineral- 361
ogical and microstructural results. 362

363 3.2.1. Ca(OH)₂ experiments

364 The distribution of pore sizes in the tests carried 364
out at 60–25 °C exhibit similar shapes to the initial 365
FEBEX bentonite (Fig. 3a). The slight decrease of 366
specific surface can be explained by means of a more 367
coherent rearrangement of clay platelets (crystal 368
growth) by means of the increase of divalent cations 369
in the interlayer region. However, at 120 °C, the 370
shape of the pore size distribution remains the same 371
but the curve show a significantly lower N₂ volume 372
adsorption (porosity) linked to a severe loss of 20– 373
30 Å diameter pores and also of specific surface 374
(15 m²/g). This is attributed to cementation phe- 375
nomena and pore clogging. 376

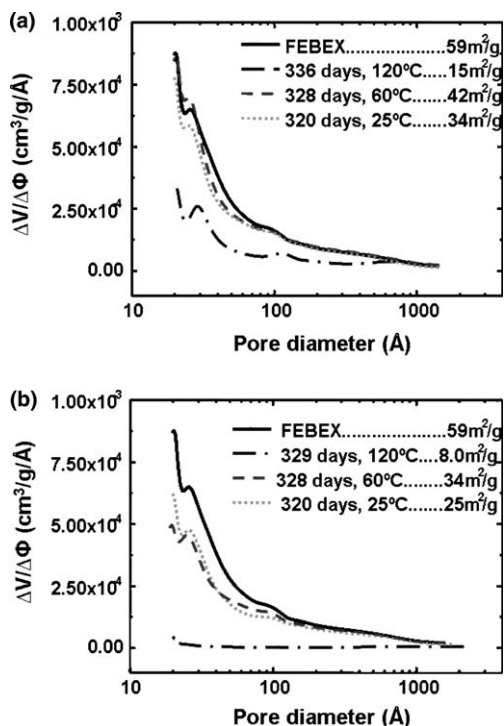


Fig. 3. Pore size distribution and BET surface in initial FEBEX bentonite and Section 1 of altered bentonite. (a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solution; (b) NaOH 0.25 M solution. Pores size distribution has been determined by N_2 adsorption (>50 data points), using the BJH equation. $\Delta V/\Delta\Phi$: increment of volume (N_2 at standard pressure) to diameter increment ratio.

3.2.2. NaOH experiments

The effect described for the altered bentonite with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, is amplified when studying samples where NaOH has percolated. The clays facing the mortar (S1) at 60–25 °C, are now affected by a significant decrease in porosity (small size 20–30 Å pores) and specific surface (Fig. 3b). This is due to the precipitation of zeolites, brucite or CSH phases that have been determined by electron microscopy.

At 120 °C, the pore-size distribution of the S1 section shows clogging of the initial micro- and mesoporosity. This process has taken place by the precipitation of secondary minerals (mainly analcime). Then, the observed increase of permeability in this test should operate by means of the formation of preferential pathways (macropores), decreasing in this way the interaction with the remaining clay buffering phases. This is argued because as much as more than 70% of the initial montmorillonite (the swelling component) remained unaltered in this section.

3.3. Cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations (EC)

The exchange complex composition is characterized by the increase of Na or Ca contents according to the injected solution, however, significant changes are only detected at 120 °C.

Most of the analyzed sections in the experiments, show similar CEC values to the initial bentonite (101 ± 2 cmol(+)/kg). Only in the NaOH , 120 °C test, does CEC diminish to 58% in the section next to the interphase with mortar. On the other hand, S2 and S3 sections are saturated in Na^+ , while the interface zone (S1) has significant contents of Ca^{2+} . In this case, an excess of the cation amount has been observed regarding the EC total value (Table 5). This is attributed to the fact that Ca comes from the dissolution of Ca silicate hydrates (CSH gels) in the exchangeable cations extraction medium (Na-OAc , at pH 8), and not properly from its displacement as an exchangeable cation. Demonstration of this fact is the peak position of the basal spacing of smectite in this section (12.37 Å: Fig. 4), characteristic of a Na saturated smectite. This, in addition, agrees with the exchangeable Na value closely approaching the CEC value for this section (92 cmol(+)/kg). On the other hand, formation of CSH gels is a demonstrated characteristic in the alkaline reaction of bentonite when portlandite is present (interface zone) (Cuevas, 2005).

Another prominent fact in connection with the distribution of ECs is that exchangeable magnesium ends up disappearing from the exchangeable complex as time advances and temperature rises. This implies that magnesium is displaced from the exchangeable complex and precipitates as silicates or hydroxides, since these are very insoluble at alkaline pHs.

3.4. Mineralogy

3.4.1. X-ray diffraction

As a general rule, significant changes do not exist in the mineralogy of the analyzed bentonite. The only exception again is found in the NaOH 0.25 M test, at 120 °C and 329 days duration. This experiment represents a critical alkalinity increment associated with a parallel increase in the permeability, starting from the first 6 months duration. It is indicative that in the specific test developed for 6 months, this sudden change was not observed.

Fig. 4 shows diffractograms that characterize this experiment compared with a sample without

399
400401
402
403
404405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427428
429
430
431
432
433
434

435

436

437
438
439
440
441
442
443
444
445446
447

Table 5

Exchangeable cations (EC) and cation exchange capacity (CEC) (mequiv./100 g)

<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (days)	Section	Ca ²⁺	Ca ²⁺ exc.	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	EC	CEC
<i>NaOH solution 0.25 M, pH 13.26</i>									
25	320	S1	64	50	39	25	1.8	130	97
	320	S2	62	25	17	24	1.8	104	96
	320	S3	59	17	17	25	1.8	102	103
60	328	S1	98	43	–	38	2.2	139	99
	328	S2	66	10	–	39	2.0	108	101
	328	S3	67	14	–	37	1.9	106	97
120	329	S1	75	45	–	92	1.7	168	59
	329	S2	36	–	–	99	2.1	136	72
	329	S3	25	–	–	101	2.1	128	81
<i>Ca(OH)₂ saturated solution, pH 12.60</i>									
25	320	S1	68	33	29	17	2.0	115	97
	320	S2	66	14	17	17	2.2	102	104
	320	S3	65	23	20	18	2.2	105	97
60	328	S1	51	2	15	14	1.8	82	94
	328	S2	66	23	19	15	2.2	102	101
	328	S3	66	29	20	16	2.1	103	100
120	336	S1	91	2	–	13	1.7	105	98
	336	S2	88	23	–	14	2.0	104	105
	336	S3	84	29	–	13	1.7	98	91
FEBEX bentonite			50 ± 1	–	39 ± 2	27 ± 1	1.8 ± 0.1	117 ± 1	101 ± 2

Note. –, Not measurable.

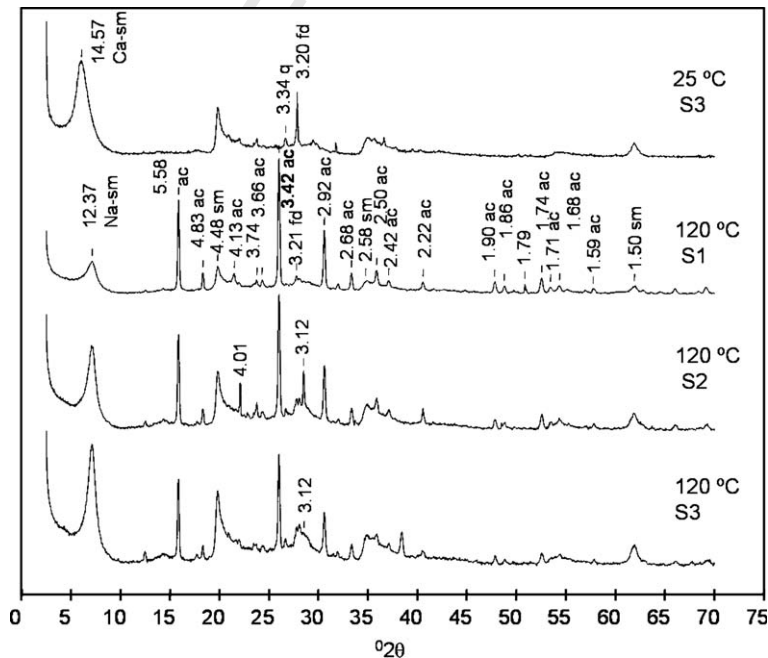


Fig. 4. X-ray powder diffractograms from altered bentonite sections, S1, S2 and S3. NaOH 0.25 M, 120 °C, 329 days test: Ca-sm, Ca-smectite; Na-sm, Na-smectite; ac, analcime; q, quartz; fd, feldspar; c, calcite. Peak positions are shown in Å.

448 evidence of alteration (S3, NaOH, 25 °C). Analcime
449 formation (17% in weight, in the first section, S1)
450 develops to a lower extent in the rest of the benton-
451 ite. Although small peaks at 3.08–3.12 Å are
452 detected, the calculated amount of smectite and
453 analcime explains 98% of the total in the sample,
454 this implies that significant quantities of crystalline
455 CSH gel have not been formed. Moreover, quartz
456 and feldspar contents, diminish due to their partial
457 dissolution. This fact is of major interest, since the
458 clayey matrix interphase with accessory minerals
459 constitutes preferred transport paths, a fact that jus-
460 tifies its potential dissolution (Cuevas et al., 2002).

461 3.4.2. Scanning electron microscopy (SEM) and 462 energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis

463 In order to study in more detail the spatial exten-
464 sion of the mineralogical changes, two types of anal-
465 ysis have been carried out, utilizing SEM combined
466 with EDX. First, morphologies and composition of the
467 alteration products have been studied at the

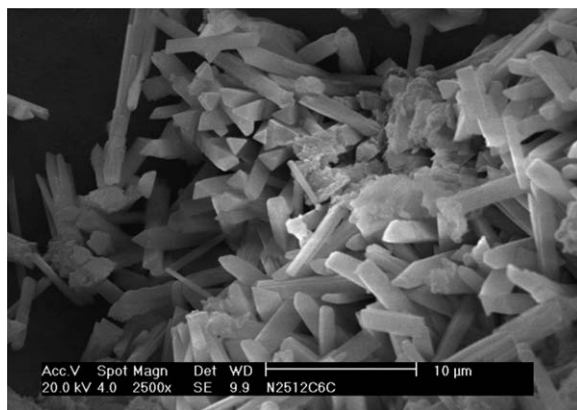


Fig. 5. SEM photograph. Triangular sections of brucite. NaOH 0.25 M, 25 °C.

468 interface. As a general characteristic, detectable in
469 the whole range of temperatures, an enrichment of
470 Mg is detected in the region of clay–cement contact.
471 This agrees with the displacement of Mg coming
472 from the smectite interlayer space toward the alkali
473 interface. Thus, a second type of analysis has
474 evaluated the thickness of bentonite from the inter-
475 phase affected by the enrichment in Mg. This has
476 been measured by EDX in polished sections of the
477 probe, after hardening with resin according to the
478 procedure described by Cobeña et al. (1999).

479 The altered thickness in the bentonite column,
480 measured in the experiment performed at 25 °C over
481 1 year, with NaOH 0.25 M solution, was <0.1 mm.
482 Brucite formation has been observed (Fig. 5 and
483 Table 6). The formation of brucite provokes pore
484 occlusion at the interface, partially impeding the
485 passing and therefore explaining the low permeabil-
486 ities measured in this experiment. Percolation of
487 Ca(OH)₂ saturated fluid, causes smaller entity
488 changes that those observed with NaOH 0.25 M.
489 Over the two contact surfaces, concrete and clay,
490 some Mg,Ca-rich non-crystalline-shaped deposits
491 are observed, nevertheless, most of the microstruc-
492 ture is a bentonitic material without alteration signs.

493 SEM observations in the NaOH 0.25 M and
494 60 °C test, clearly show the formation of a laminar
495 CSH gel of tobermorite type (Ca/Si, ideally = 0.8),
496 in the proximate zone to the cement interface. The
497 ratio ($\sum \text{Na,K,Ca,Mg}/(\text{Si} + \text{Al})$) was 0.8, consider-
498 ing that non-ideal tobermoritic phases can contain
499 Al substituting Si, and also alkali cations in place
500 of Ca (Komarneni et al., 2002); Fig. 6, Table 6.
501 The thickness affected by the Mg enrichment was
502 also <0.1 mm in this experiment.

503 In the NaOH 0.25 M and 120 °C long-duration
504 test, the thickness affected by the layer of Mg

Table 6

Typical composition expressed as structural formula (analcime, tobermorite) or % oxide (brucite) of the mineral phases characterized at the cement–bentonite interface

Formula	NaOH 120 °C analcime (5) ^a	NaOH 60 °C tobermorite (4) ^a	Oxide %	NaOH 25 °C brucita (3) ^a
	Na _x Al _x Si _{3-x} O ₆ · [(3 - x)/2]H ₂ O	Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ · 4.5H ₂ O		
Na ⁺	1.18 ± 0.19	0.30 ± 0.05	Na ₂ O	0.95 ± 0.29
Mg ²⁺	0.16 ± 0.04	0.24 ± 0.12	Al ₂ O ₃	1.33 ± 0.27
Al ³⁺	1.51 ± 0.02	0.81 ± 0.14	SiO ₂	10.33 ± 2.82
Si ⁴⁺	4.42 ± 0.05	5.52 ± 0.38	CaO	10.72 ± 10.85
K ⁺	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.01	MgO	75.07 ± 8.01
Ca ²⁺	0.11 ± 0.03	4.34 ± 0.05	K ₂ O	0.18 ± 0.07
	Si/Al: 2.92	M/(Si + Al): 0.78 ± 0.09	TiO ₂	0.41 ± 0.14
			MnO	0.12 ± 0.03
			Fe ₂ O ₃	2.13 ± 0.25

Note. Analcime and tobermorite phases have been expressed as chemical formula compared with ideal compositions.

^a Number of SEM-EDX analysis.

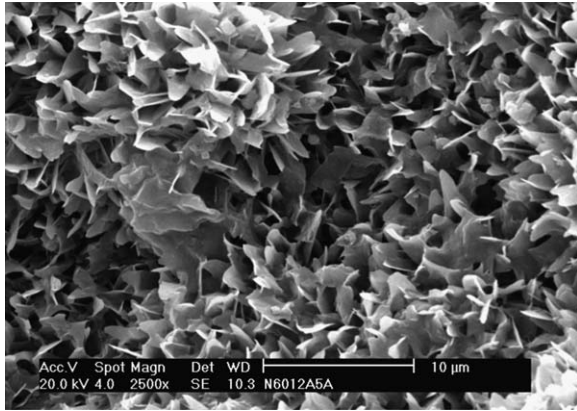


Fig. 6. SEM photograph. Laminar CSH gel of tobermorite type (Ca/Si = 0.8). NaOH 0.25 M, 60 °C.

enrichment was about 3 mm. Si-rich analcime (Neuhoff et al., 2004) formation was confirmed by SEM-EDX analysis (Table 6) in the clay matrix facing the mortar. These zeolite crystals are frequently present on the clay surface (Fig. 7) or accompanying different crystallization forms of CSH gel. Brucite has not been observed at this temperature, but numerous non-crystalline shaped coatings with MgO contents close to 25% in weight have been observed. These contents are characteristic saponite-type clay values (Cuevas et al., 2003). This means that when the temperature and the extent of bentonite alteration are increased, Mg-silicate formation rather than hydroxides are favoured.

Finally, in the experiments performed with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 120 °C, both sides at the interface are characterized by the crystallization of tobermorite-

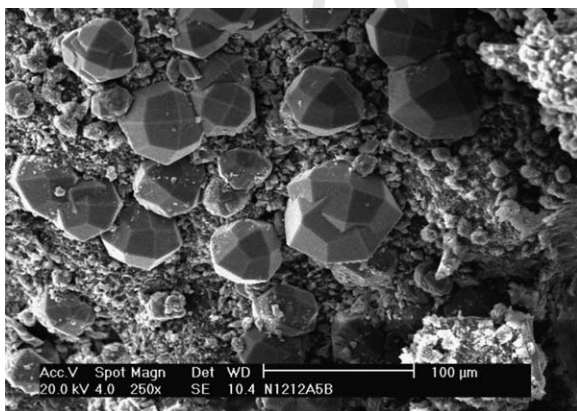


Fig. 7. SEM photograph. Isometric analcime on clay surface. NaOH 0.25 M, 120 °C.

type CSH gels and no other new formed silicates are detected. Typical <2 mm Mg-enrichment has been detected also in this and lower temperature experiments with $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.4.3. Optical microscopy

The typical aspect of all thin sections examined is the one belonging to the unaltered bentonite (soldered clayey aggregates patched with accessory minerals, mainly plagioclase, quartz or dark volcanic rock fragments). Polarized light optical microscopy reveals that clay is significantly altered for up to 15 mm thickness in the NaOH 0.25 M experiment at 120 °C. First, a 0.5–1.5 mm CSH gel layer is developed in contact with the mortar (Fig. 8a). CSH gels appear like birefringent belts that surround unaltered clayey laminar packages. This is a very important fact, since alteration is not produced as a net front, rather it dissolves and cements the clayey matrix, leaving part of the original material unaltered. Analcime formation takes place after this layer and its localization is very heterogeneous. Crystallization is distributed in discrete zones and is characterized by the presence of isotropic cubic sections (Fig. 8b; black under crossed nicols polarized light). The presence of oriented clays (high birefringence belts), surrounding these patches, evidences the role of the preferred paths in the alteration of the clay.

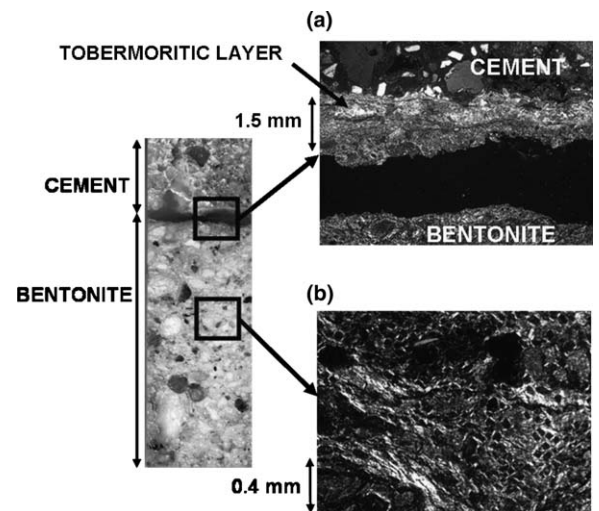


Fig. 8. (a) Bright belt (Ca phases) at the interface mortar–bentonite. The horizontal black gap is due to a preparation artefact. (b) Isotropic cubic sections (analcime) surrounded by thin films of oriented clays as seen by optical microscopy in thin section (see right bottom zone of the photograph). NaOH 0.25 M, 120 °C.

550 **4. Modelling**

551 Considering that mineralogical alteration is sig-
 552 nificantly evident with NaOH, transport cell tests
 553 have been simulated in NaOH 0.25 M, at 25 and
 554 120 °C. The reactive-transport geochemical code
 555 PHREEQC, version 2 (Parkhurst and Appelo,
 556 1999), has been used in order to verify that (1) the
 557 main mineralogical changes observed (formation
 558 of new phases), (2) pH evolution and (3) exchange-
 559 able cations distribution can be thermodynamically
 560 predicted. This code implements a one-dimensional
 561 model of the process. The model consists of a series
 562 of cells according to a distance frame, each one
 563 defined by a solid and aqueous composition, and
 564 also exchangeable species in equilibrium with solu-
 565 tion. A 0.25 M NaOH solution passes through each
 566 cell and reacts.

567 In this paper, a first attempt at modelling has
 568 been performed in order to get an initial approach
 569 to the experimental results. Only CSH gels and port-
 570 landite have been taken into account as a source of
 571 Ca from the cement phases. Brucite, ettringite and
 572 hydrogarnet have been also included as cement
 573 phases to equilibrate them with the pore cement
 574 solution provided by Hidalgo et al. (2003). 11Å-
 575 tobermorite and Mg-saponite have been introduced

as possible alteration resulting phases, and FEBEX-
 montmorillonite has been included in the database
 as the main quantitative phase in bentonite.

The thermodynamic database used for calcula-
 tions has been the Lawrence Livermore National
 Laboratory one (Wolery, 1998). The cation
 exchange constants and the enthalpy of these reac-
 tions have been modified according to (Leguey
 et al., 1996). In addition, a new montmorillonite
 has been included (in concordance with the benton-
 ite used in these experiments) based on data given
 by Cama et al. (2000). Initial conditions and ther-
 modynamic data considered are shown in Tables 7
 and 8.

4.1. Results of the model at 25 °C

The transport of 2 pore volumes of fluid in 1 year
 has been considered, in agreement with the experi-
 mental results. Besides advective transport, diffusion
 has been considered, with a 8×10^{-12} m²/s mean
 value for the diffusion of ions, a value obtained in
 previous experiments (Martín et al., 2000).

After 365 days, a lineal front advances affecting
 the bentonite mineralogy up to 2.0 mm from mor-
 tar. 11Å-tobermorite, saponite and analcime precip-
 itate and fill 65% of the volume. The porosity has

Table 7
 Mass percentage and equilibrium constants for primary and secondary minerals

Mineral	Formula	% (mass)	Molar volume (cm ³ /mol)	log <i>K</i> (25 °C)	log <i>K</i> (60 °C)	log <i>K</i> (120 °C)
<i>Cement</i>						
Brucite ^a	Mg(OH) ₂	5	24.54	16.85	14.76	12.05
CSH 1.8 ^b	Ca _{1.8} SiO ₆ H _{10.4}	48	230.05	32.41	–	–
Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ · 26H ₂ O	6	706.32	62.50	56.04	49.53
Hydrogarnet ^b	Ca ₃ Al ₂ O ₆ · 6H ₂ O	6	148.43	80.80	–	–
Portlandite	Ca(OH) ₂	35	33.06	22.56	20.20	17.17
<i>Bentonite</i>						
Primary minerals						
Calcite	Ca(CO) ₃	1	36.93	1.83	1.32	0.52
FEBEX-Montmor ^c	K _{0.055} Na _{0.135} Ca _{0.125} Mg _{0.1} (Al _{1.545} Mg _{0.425})(Si _{3.86} Al _{0.145})O ₁₀ (OH) ₂	93	134.88	5.76	3.72	0.41
Quartz	SiO ₂	6	22.69	–4.03	–3.47	–2.90
Secondary minerals						
Analcime	Na _{0.96} Al _{0.96} Si _{2.04} O ₆ · H ₂ O		91.19	6.06	4.59	2.39
Brucite ^a	Mg(OH) ₂		24.54	16.85	14.76	12.05
Saponite-Mg	Mg _{3.165} Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂		141.81	26.12	22.11	16.46
Tobermorite-11Å	Ca ₅ Si ₆ H ₁₁ O _{22.5}		230.05	65.41	59.92	52.10

All data are taken from LLNL database (included in PHREEQC code) except those marked with superindex. Where data is missing at high temperature, the value for 25 °C is used instead.

^a Taken from Hummel et al. (2002).

^b Taken from HATCHES database; Ilett and Tweed (1999).

^c Modified from Cama et al. (2000).

Table 8
Simplified pore solution compositions for cement and bentonite used in the model simulations

Pore solution composition for master species	Conc. (mmol/L)
<i>Cement</i>	
Al ³⁺	0.018
Ca ²⁺ (in equiv. with portlandite)	141
K ⁺	Charge balance
Mg ²⁺	0.0012
Na ⁺	203
SO ₄ ²⁻	23.4
H ₄ SiO ₄	0.26
<i>Bentonite</i>	
	Conc. (mmol/L) ^a
Al ³⁺	0.013
Alkalinity (as HCO ₃ ⁻)	1.10
Ca (in equiv. with calcite)	91.1
Cl ⁻	Charge balance
Mg ²⁺	2.00
Na ⁺	12.7
SO ₄ ²⁻	19.8
H ₄ SiO ₄	0.65
Mg ²⁺	0.46

Si, and Al master species are speciated at high pH to be H₃SiO₄⁻, H₂SiO₄²⁻ and Al(OH)₄⁻.

^a Modified from ENRESA (2000).

601 been calculated knowing the molar volumes of the
602 distinct mineral phases.

603 A reduction of porosity is observed on the ben-
604 tonite side. Although permeability is restrained by
605 bentonite, porosity is higher in bentonite than in
606 cement because there is no distinction between
607 mobile and immobile porosity. All porosity (free
608 space and interstitial solution) is assumed to be
609 mobile, but this has no drastic effects on reactivity
610 for the time simulated. Mineralogical distribution
611 in the probe is shown in Fig. 9.

612 A pH graph at 25 °C (Fig. 10), is shown as a rep-
613 resentative parameter of the aqueous phase. Each

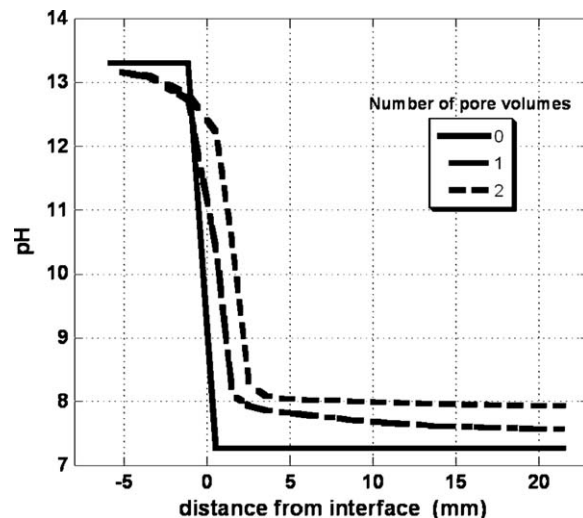


Fig. 10. Simulation of the column pH (2 pore volumes). NaOH 0.25 M, 25 °C.

614 line characterizes the pH for every pore volume. 614
615 The cement reduces the pH value in the cells close 615
616 to the interface from the initial pH 13.3–12.8, and 616
617 increases in the clay cells close to the cement, as 617
618 mineralogy changes. Experimental pHs are compa- 618
619 rable with the last cell of simulation (pH ~ 8.0). 619

620 For exchangeable cation reactions, calculations 620
621 predict Na saturation at the interface (1 mm) and 621
622 after it (1–3 mm), an increment in Ca, because the 622
623 Na is consumed in analcime formation (Fig. 11). 623
624 After this zone, Ca is slightly displaced by Na. Tak- 624
625 ing into account that the average cation distribution 625
626 in the first 7 mm of bentonite (S1) has been measured, 626
627 the modelled data fits well with the measured 627
628 trend, except for the generalized Mg decrease. Obvi- 628
629 ously, in the real 25 °C experiments, analcime is not 629

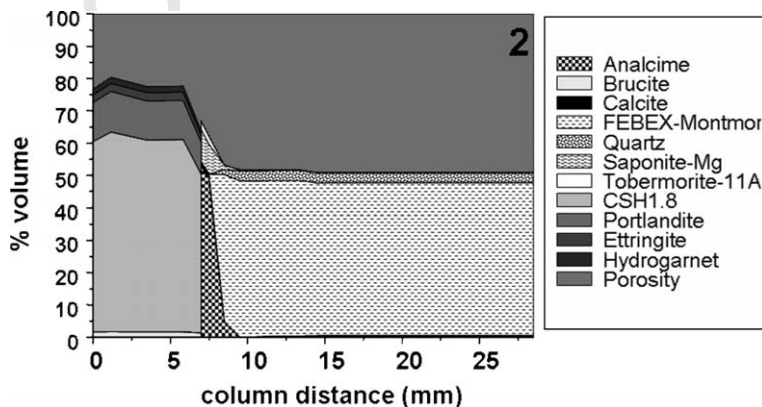


Fig. 9. Simulation of mineralogical transformations in the cement–bentonite column as function of distance, after 1 year of reaction (2 pore volumes). NaOH 0.25 M, 25 °C.

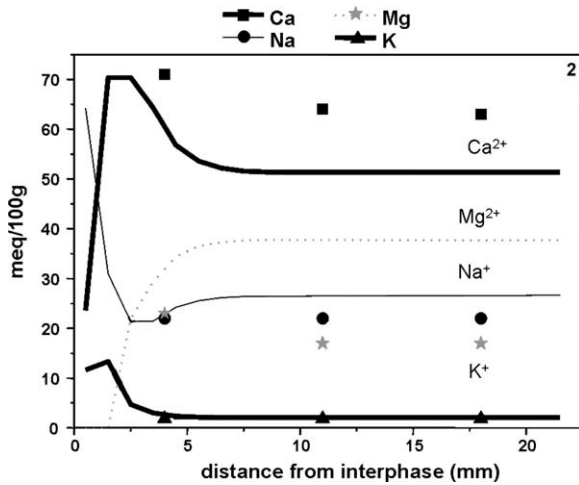


Fig. 11. Experimental (points) and simulated (lines) exchangeable cations distribution. NaOH 0.25 M, 25 °C.

630 formed, and Ca diffusion from the cement prevails
631 in the exchange reaction.

632 4.2. Results of the model at 120 °C

633 At 120 °C, the flow rate was higher. Ten pore vol-
634 umes have been simulated in 1 year, and a diffusion
635 coefficient higher than that at 25 °C has been used,
636 $3.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (Martín et al., 2000). After 1 year
637 the reactive front advances 5 mm, altering the more
638 proximate cells to the interface, leaving virtually
639 unaltered the remaining cells (Fig. 12). The formation
640 of a millimetre scale layer of tobermorite and a slight
641 reduction of porosity is well simulated by the model.

642 The pH values at 120 °C obtained with PHRE-
643 EQC showed the strong pH buffering potential of
644 the alkaline reaction of montmorillonite (Fig. 13).

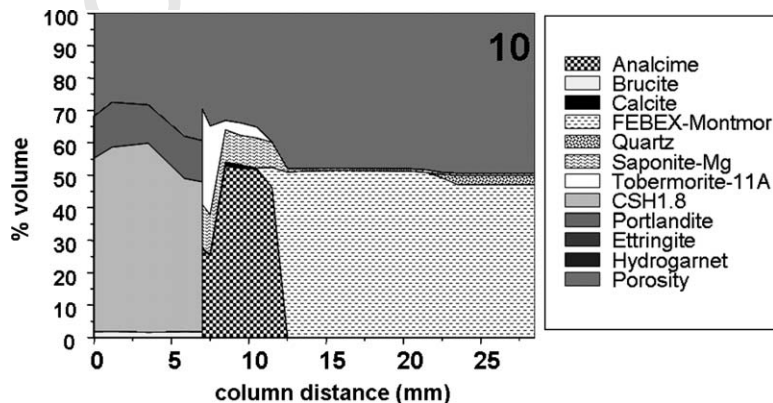


Fig. 12. Simulation of mineralogical transformations in the cement–bentonite column as function of distance, after 1 year of reaction (10 pore volumes). NaOH 0.25 M, 120 °C.

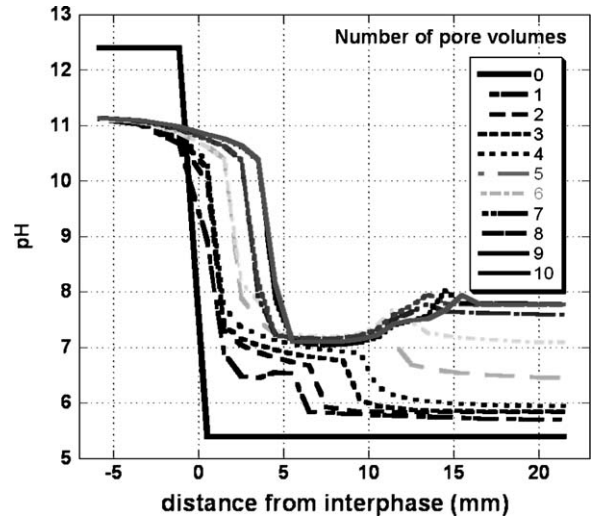


Fig. 13. Simulation of the column pH (10 pore volumes). NaOH 0.25 M, 120 °C.

This is the case when the reaction is complete, without the creation of isolated unaltered zones, and also when no preferential pathways of fluid circulation have been created.

The simulated distribution of exchangeable cations after 1 year, predicts well the Ca diffusion towards the interface zone, as well as the observed drastic Mg decrease. However, the modelled values for the unaltered parts of the column are not in agreement with the experimental results but with the model expected reactivity (Fig. 14). Experimentally, the analcime distribution spread out the whole column, but not as a linear front, so the exchangeable species are more related to the incoming Na solution (not completely reacted) and Ca diffusion from cement than to the predicted mineralogical

645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660

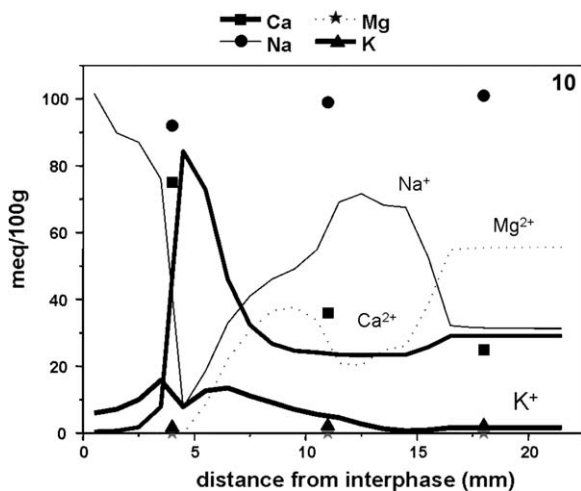


Fig. 14. Experimental (points) and simulated (lines) exchangeable cations distribution. NaOH 0.25 M, 120 °C.

661 distribution. The incomplete alkaline reaction of
662 bentonite had the consequence of lowering the pH
663 buffering capacity and hence, favouring the precipi-
664 tation, at high pH, of the Mg exchanged, as hydrox-
665 ides or silicates. This leads to a drastic loss of
666 exchangeable Mg.

667 Finally, both models showed that the mortar will
668 be less affected in its chemical constituents than the
669 bentonite at the interface. Ettringite and hydrogar-
670 net phases are dissolved at 120 °C, providing sul-
671 phates to the solution phase (see Table 3) and also
672 aluminates. The Al is then easily incorporated into
673 zeolite minerals on the bentonite side.

674 5. Discussion

675 5.1. Experimental results

676 Numerous factors impose conditions on the
677 obtained results, beginning with FEBEX bentonite
678 and cement mortar intrinsic properties and followed
679 by the experimental conditions (temperature, time
680 and alkaline solutions). The experiments described
681 in this article, are complementary to batch experi-
682 ments realized at 25–200 °C temperatures (Cuevas,
683 2005). In this context, at least at 120 °C, the char-
684 acteristic minerals of alkaline bentonite alteration
685 in the presence of concrete have been validated, these
686 are, CSH gels, analcime and Mg clays. An added
687 value is that, in turn, it has been checked that these
688 phases are compatible with the applicability of a
689 theoretical model based on the chemical behaviour
690 of these experiments.

691 Transport of solutes in partially saturated hetero-
692 geneous media, can be quantified, as some authors
693 indicate (Gwo et al., 1995; Bai and Roegiers, 1997),
694 as a function of pore size (micropores, mesopores
695 and macropores), the mass transport occurring
696 principally in macropores by means of dispersion-
697 convection mechanisms; transport in mesopores by
698 convection and by diffusion in micropores. This dis-
699 cretization is especially valid to explain the results
700 obtained at 120 °C, where micropores and mesop-
701 ores disappear progressively (the specific surface
702 area diminishes) at the same time as transport
703 becomes faster. In close relationship with this fact,
704 reactive surface is the critical parameter that
705 controls the dissolution or precipitation rate of a
706 mineral (Steeffel and Van Cappellen, 1990). Mont-
707 morillonite dissolution, the mineral that contributes
708 mainly to the reactive surface, allows the passage of
709 different chemical species into solution, that precipi-
710 tate in the interphase under alkaline conditions
711 (CSH gels and brucite) and in the clayey bentonite
712 matrix (analcime). These two factors, sectorial dis-
713 tribution of precipitate and reactive surface suggests
714 that they be considered in complex models that
715 admit restrictions which are textural as well as
716 kinetic. In this sense, the isolation of bentonite sec-
717 tors in the alteration causes the alkaline plume to
718 propagate itself when the buffering that montmoril-
719 lonite exerts, decreases the alkaline reaction.

5.2. Verification and validation of model

721 Results obtained by modelling have practical use
722 when they can be verified and validated (Lecomte,
723 2003). The most important code limitations have
724 been described, beside others, by Saaltink et al.
725 (2001), and Parkhurst and Appelo (1999). On the
726 other hand, the validation consists of building the
727 correct representation, assuring that modelled
728 results are correct in relation to system behaviour.
729 Amongst the distinct criteria of validation, the more
730 consistent is the comparison with experimental
731 results (Godoy and Dardati, 2001).

732 As has been shown in this work, a good qualita-
733 tive description of the mineralogy and the spatial
734 distribution of the alkaline reaction of compacted
735 bentonite have been achieved. The simulation
736 results differ from the experimental ones, however,
737 up to now, most of the work carried out on reactive
738 modelling of radioactive waste repositories, have
739 been accomplished for long-term times (100 ka, De
740 Windt et al., 2004; 3.2 ka, Savage et al., 2002; 104

741 a, Yokozeki et al., 2004). The authors believe that it
 742 is important to improve future validation by using
 743 kinetic laws that govern reactions, as well as using
 744 new codes. If a successful quantitative approach of
 745 the model to short-term experimental results can
 746 be achieved that will be the time to extrapolate
 747 results to longer times.

748 6. Conclusions

749 The main processes of mineralogical alteration
 750 observed in the transport NaOH 0.25 M cell tests,
 751 principally affect the first millimeter of the mortar–
 752 bentonite interface at low temperature (25–60 °C).
 753 The low temperature reaction consisted of the pre-
 754 cipitation of CSH gels and brucite. At higher tem-
 755 perature, 120 °C, changes are observed in the
 756 whole column: tobermorite at the interface, Mg sap-
 757 onite growth up to 10 mm thickness and analcime
 758 crystallization distributed in the whole probe. These
 759 mineralogical changes are developed at a wider spa-
 760 tial scale than the model can predict. This is due to
 761 the increase of reactivity and permeability with the
 762 increment of temperature and time. However, the
 763 tests carried out with Ca(OH)₂ are less reactive,
 764 and mineralogy is only altered by the presence of
 765 Ca phases in the interface (tobermorite, CSH gels).
 766 Thermodynamic modelling of the tests have been
 767 carried out showing a good qualitative description
 768 of the experimental data. They should be improved
 769 in the future, taking advantage of available develop-
 770 ments using kinetic equations that relate mineralog-
 771 ical changes to reactive surface and variations in
 772 fluid flow. On the other hand, experimental data
 773 showed that potential reactions at the pore scale will
 774 influence the effective reactive surface of the clay
 775 matrix. These textural effects should be also
 776 included in reaction and transport models.

777 Acknowledgements

778 The European Commission (Contract No. FI4W-
 779 CT-2000-00028) and ENRESA have supported this
 780 work.

781 References

782 Adler, M., Mader, U.K., Waber, H.N., 2001. Core infiltration
 783 experiment investigating high-pH alteration of low-perme-
 784 ability argillaceous rock at 30 °C. In: Proceedings of the 10th
 785 International Symposium. Water–Rock Interaction, vol. 2,
 786 Villasimius, Italy, pp. 1299–1302.

Ayora, C., Benet, I., Saaltink, M., 1996. TRANQUIKIN, 787
 Fortran Code for Solving 2D Reactive Transport Problems, 788
 Users 's guide, E.T.S.I. Caminos, Canales and Puertos, 789
 Universitat Politècnica de Catalunya and Institute of Earth 790
 Sciences, CSIC. 791
 Bai, M., Roegiers, J.C., 1997. Triple porosity analysis of solute 792
 transport. *J. Contam. Hydrol.* 28, 247–266. 793
 Benbow, S.J., Watson, C.E., 2004. "Raident 3 User Guide", 794
 Quintessa Report QRS-1259A-1. Quintessa Ltd., UK. 795
 Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases 796
 in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. 797
 Cama, J., Ganor, J., Ayora, C., Lasaga, A., 2000. Smectite 798
 dissolution kinetics at 80 °C and pH 8.8. *Geochim. Cosmo-* 799
chim. Acta 64, 2701–2717. 800
 Chermak, J.A., 1992. Low experimental temperature investiga- 801
 tion of the effect of high pH NaOH solutions on the Opalinus 802
 Shale, Switzerland. *Clays Clay Miner.* 19, 321–333. 803
 Chisholmbrause, C., Conradson, S.D., Buscher, C.T., Eller, P.G., 804
 Morris, D.E., 1994. Speciation of uranyl sorbed at multiple 805
 binding sites on montmorillonite. *Geochim. Cosmochim.* 806
Acta 58, 3625–3631. 807
 Cobeña, J.C., Cuevas, J., Martín, M., Ramírez, S., Vigil de la 808
 Villa, R., Leguey, S., 1999. Estudio de la mineralogía y 809
 microestructura de una bentonita compactada. Efectos de 810
 calentamiento e hidratación. *Boletín de la Sociedad Española* 811
de Mineralogía 22, 235–247. 812
 Cuevas, J., 2005. Geochemical reactions in FEBEX bentonite. In, 813
 Andra (2005). *Ecoclay II: Effects of Cement on Clay Barrier* 814
Performance – Phase II. Final Report. EC Project No. 815
FIKW-CT-2000-00028; Andra Report No. CRPASCM04- 816
0009, pp. 103–115. 817
 Cuevas, J., Villar, M.V., Martín, M., Cobeña, J.C., Leguey, S., 818
 2002. Thermo-hydraulic gradients on bentonite: distribution 819
 of soluble salts, microstructure and modification of the 820
 hydraulic and mechanical behaviour. *Appl. Clay Sci.* 22, 821
 25–38. 822
 Cuevas, J., Vigil de la Villa, R., Ramírez, S., Petit, S., Meunier, 823
 A., Leguey, S., 2003. Chemistry of Mg-smectites originated in 824
 lacustrine sediments from the sepiolite deposit of Vicalvaro 825
 (Madrid Neogene Basin, Spain). *Clays Clay Miner.* 51, 457– 826
 472. 827
 De Windt, L., Pellegrini, D., van der Lee, J., 2004. Coupled 828
 modelling of cement/claystone interactions and radionuclide 829
 migration. *J. Contam. Hydrol.* 68, 165–182. 830
 ENRESA., 1997. PA-arcillas. Interim Report. 831
 ENRESA., 2000. FEBEX Project. Full-Scale Engineered Barriers 832
 Experiment for a Deep Geological Repository for High Level 833
 Radioactive Waste in Crystalline Host Rock. Final Report. 834
 Faucon, P., Adenot, F., Jacquinet, J.F., Petit, J.C., Cabrillac, R., 835
 Jorda, M., 1998. Long-term behavior of cement pastes used 836
 for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mech- 837
 anisms of water degradation. *Cement Concrete Res.* 28, 847– 838
 857. 839
 Fernández, A.M., Baeyens, B., Bradbury, M., Rivas, P., 2004. 840
 Analysis of the pore-water chemical composition of a spanish 841
 bentonite used in an engineered barrier. *Phys. Chem. Earth* 842
 29, 105–118. 843
 Gaucher, E.C., Blanc, P., Matray, J.-M., Michau, N., 2004. 844
 Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier. 845
Appl. Geochem. 19, 1505–1515. 846
 Glasser, F.P., Atkins, M., 1994. Cements in radioactive waste 847
 disposal. *MRS Bull.* XIX, 33–38. 848

- 849 Godoy, L.A., Dardati, P.M., 2001. Validación de modelos en
850 mecánica computacional. *Mecánica Computacional* 20, 663–
851 670.
- 852 Gwo, J.P., Jardine, P.M., Wilson, G.V., Yeh, G.T., 1995. A
853 multiple pore region concept to modelling mass transfer in the
854 subsurface media. *J. Hydrol.* 164, 217–237.
- 855 Hidalgo, A., Alonso, C., Andrade, C., Fernández, L., 2003.
856 ECOCLAY II. Review of concrete formulations actually
857 defined for radioactive repositories waste. IETCC (CSIC).
858 Madrid, Spain. ENRESA Interim Report.
- 859 Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T.,
860 2002. Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01.
861 Universal Publishers/UPUBLISH.com, USA.
- 862 Ilett, D.J., Tweed, C.J., 1999. HATCHES (The HARwell/Nirex
863 Thermodynamic Database for CHEmical Equilibrium Stud-
864 ies). User Manual. AEA Technology Environment. Harwell,
865 U.K.
- 866 Ilustre Colegio Oficial de Físicos, 2000. Origen y gestión de
867 residuos radiactivos.
- 868 Komarneni, S., Komarneni, J.S., Newalkar, B., Stout, S., 2002.
869 Microwave-hydrothermal synthesis of Al-substituted toberm-
870 orite from zeolites. *Mater. Res. Bull.* 37, 1025–1032.
- 871 Lecomte, K.L., 2003. Verificación y validación de modelos
872 geoquímicos realizados con un software específico. Problemas
873 del conocimiento en ingeniería y geología, vol. I. Universitas
874 Ed. pp. 65–76.
- 875 Leguey, S., Cuevas, J., Garralón, A., 1996. Estudio de Longev-
876 idad en Bentonitas: Estabilidad Hidrotermal de Saponitas.
877 ENRESA. Publicación Técnica 05/96.
- 878 Leguey, S., Cuevas, J., Martín, M., Vigil de la Villa, R., Ramírez,
879 S., García, R., 2002. Procesos geoquímicos y modificaciones
880 texturales en bentonita FEBEX compactada sometida a un
881 gradiente termohidráulico. ENRESA. Publicación Técnica
882 10/2002.
- 883 Linares, J., Huertas, F., Cuadros F.J., 1993. Investigación de
884 bentonitas como materiales de sellado para almacenamiento
885 de residuos radiactivos de alta actividad. Zona de Cabo de
886 Gata, Almería. Publicación Técnica ENRESA 01/1993.
- 887 Martín, M., Cuevas, J., Leguey, S., 2000. Diffusion of soluble
888 salts under a temperature gradient after the hydration of
889 compacted bentonite. *Appl. Clay Sci.* 17, 55–70.
- 890 Nakayama, S., Sakamoto, Y., Yamaguchi, T., Akai, M., Tanaka,
891 T., Sato, T., Lida, Y., 2004. Dissolution of montmorillonite in
892 compacted bentonite by highly alkaline aqueous solutions and
893 diffusivity of hydroxide ions. *Appl. Clay Sci.* 27, 53–65.
- 894 Neuhoff, P.S., Hovis, G.L., Balassone, G., Stebbins, J.F., 2004.
895 Thermodynamic properties of analcime solid solutions. *Am.*
896 *J. Sci.* 304, 21–66.
- 897 Noy, D.J., 1998. User Guide to PRECIP, a Program for Coupled
898 Flow and Reactive Solute Transport, Brit. Geol. Surv. Tech.
899 Rep. WE/98/13, British Geological Survey, Keyworth, UK.
- 900 Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHRE-
901 EQC (version 2) – a computer program for speciation, batch
902 reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical
903 calculations: US Geol. Surv. Water-Resour. Investig. Rep. 99-
904 4259.
- 905 Ramírez, S., Cuevas, J., Vigil, R., Leguey, S., 2002. Hydrother-
906 mal alteration of “La Serrata” bentonite (Almería, Spain) by
907 alkaline solutions. *Appl. Clay Sci.* 21, 257–269.
- 908 Ramírez, S., Righi, D., Petit, S., 2005. Alteration of smectites
909 induced by hydrolytic exchange. *Clay Min.* 40, 15–24.
- Read, D., Glasser, F.P., Ayora, C., Guardiola, M.T., Sneyers, A., 910
2001. Mineralogical and microstructural changes accom- 911
panying the interaction of Boom Clay with ordinary Portland 912
cement. *Adv. Cement Res.* 13, 175–183. 913
- Saaltink, M., Benet, I., Ayora, C., 1997. RETRASO, Fortran 914
Code for Solving 2D Reactive Transport of Solutes, Users' 915
guide, E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos, Universitat 916
Politécnica de Catalunya and Institute of Earth Sciences, 917
CSIC. 918
- Saaltink, M., Carrera, J., Ayora, C., 2001. On the behavior of 919
approaches to simulate reactivate transport. *J. Contam.* 920
Hydrol. 48, 213–235. 921
- Samper, J., Juncosa, R., Delgado, J., Montenegro, L., 1998. 922
CORE-LE Users Manual. Draft version. Universidad de La 923
Coruña. 924
- Sánchez, L., Cuevas, J., Ramírez, S., Ruiz de León, D., 925
Fernández, R., Vigil de la Villa, R., Leguey, S., submitted. 926
Geochemical reactions of FEBEX bentonite in hyperalkaline 927
conditions resembling the cement–bentonite interface. *Appl.* 928
Clay Sci. 929
- Savage, D., 1997. Review of potential the effects of alkaline 930
plume migration from a cementitious repository for radioac- 931
tive waste. Implications for performance assessment. UK 932
Environment Agency Technical Report P60. 933
- Savage, D., Noy, D., Mihara, M., 2002. Modelling the interac- 934
tion of bentonite with hyperalkaline fluids. *Appl. Geochem.* 935
17, 207–223. 936
- Steefel, C.I., 2001. GIMRT, Version 1.2: Software for Modeling 937
Multicomponent, Multidimensional Reactive Transport. 938
Users Guide. Technical Report UCRL-MA-143182, Lawr. 939
Liv. Nat. Lab., Livermore, CA. 940
- Steefel, C.I., Lichtner, P.C., 1994. Diffusion and reaction in rock 941
matrix bordering a hyperalkaline fluid-filled fracture. *Geo-* 942
chim. Cosmochim. Acta 58, 3595–3612. 943
- Steefel, C.I., Van Cappellen, P., 1990. A new kinetic approach to 944
modeling water–rock interaction: the role of nucleation, 945
precursors, and Ostwald ripening. *Geochim. Cosmochim.* 946
Acta 54, 2657–2677. 947
- Steefel, C.I., Yabusaki, S.B., 1996. OS3D/GIMRT, Software for 948
Multicomponent–Multidimensional Reactive Transport, User 949
Manual and Programmers Guide. PNL-11166. Technical 950
Report, Pacific Northwest National Laboratory. 951
- Taylor, H.F.W., 1987. A method for predicting alkali ion 952
concentrations in cement pore solutions. *Adv. Cement Res.* 953
1, 5–16. 954
- van Eijk, R.J., Brouwers, H.J.H., 2000. Prediction of hydroxyl 955
concentrations in cement pore water using a numerical cement 956
hydration model. *Cement Concrete Res.* 30, 1801–1806. 957
- Vigil, R., Cuevas, J., Ramírez, S., Leguey, S., 2001. Zeolite 958
formation during the alkaline reaction of bentonite. *Eur. J.* 959
Mineral. 13, 635–644. 960
- Villar, M.V., Rivas, P., 1994. Hydraulic properties of montmo- 961
rillonite–quartz and saponite–quartz mixtures. *Appl. Clay* 962
Sci. 9, 1–9. 963
- Webb, P.A., Orr, C., 1997. Analytical Methods in Fine Particle 964
Technology. Micromeritics ® Instrument Corporation. 965
- Wolery, T.J., 1998. EQ3/6 Version 7.2c. Software for Geochem- 966
ical Modelling. Lawrence Livermore National Laboratory. 967
- Yokozeki, K., Watanabe, K., Sakata, N., Otsuki, N., 2004. 968
Modeling of leaching from cementitious material used in 969
underground environment. *Appl. Clay Sci.* 26 (1–4), 293–308. 970
971

The background is a dark blue to purple gradient. It features several bright, glowing lines in shades of magenta and purple that crisscross the frame. A prominent bright light source is located in the lower-left quadrant, creating a lens flare effect with rays extending outwards. The overall aesthetic is futuristic and abstract.

TESIS DOCTORAL