

FUNDAMENTOS DE LA INMOVILIZACION DE RESIDUOS RADIATIVOS EN MATRICES VITREAS Y VITROCERAMICAS (1)

**M. HIDALGO.
J. M.^a RINCON**

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C., Arganda del Rey (Madrid).

RESUMEN

El uso de matrices vítreas o cerámicas para la producción de materiales compuestos con residuos radiactivos, que permitan la inmovilización química de estos residuos en enterramientos geológicos adecuados, está dando lugar a numerosas investigaciones en el mundo. Ambas familias de matrices tienen sus ventajas e inconvenientes, de manera que el posible uso de matrices de materiales vitrocerámicos puede aportar grandes ventajas sobre las anteriores.

Se revisan en este artículo las investigaciones realizadas en este campo. Después de una breve descripción de los fundamentos del uso de matrices vítreas de borosilicato, se describen las formulaciones y procesado de matrices vitrocerámicas de esfena y polucita. Se dedica una especial atención al uso de matrices vitrocerámicas de basalto, como las más prometedoras para el aislamiento de residuos radiactivos.

Nuclear waste immobilization in glasses and glass-ceramic matrices

The nuclear waste management with glasses and ceramics matrices for producing composite materials which allow the chemical immobilization on geological repositories is giving rise to a tremendous research in the world. Both matrices show advantages and inconvenients. Therefore, the glass-ceramics matrices as intermediate products for nuclear waste management can be of great interest. This is a review paper of the up-to-date research in this field. The borosilicate glasses, sphene and polucite glass-ceramics matrices are reviewed shortly. A more detailed description of the basalt glass-ceramics matrices is given, as the more promising matrices for these purposes.

Bases de l'immobilisation chimique des déchets radioactifs dans des matrices en verre et en vitroceramique

L'emploi de matrices en verre ou en céramique pour la production de matériaux composés de déchets radioactifs qui permettaient l'immobilisation chimique de ces déchets dans des formations géologiques appropriées fait actuellement l'objet de nombreuses recherches dans le monde. Les deux familles de matrices ont leur avantage et leurs inconvenients, si bien que l'utilisation éventuelle de matrices en vitroceramique pourrait représenter un net progrès. Cet article passe en revue les recherches réalisées dans ce domaine. Après un bref rappel des bases de l'emploi des matrices en verre borosilicaté, il décrit les formules et le traitement des matrices en vitroceramique composée de sphène et de pollucite. Une attention spéciale est accordée à l'utilisation de matrices en vitroceramique de basalte, jugées être les plus prometteuses pour l'isolation des déchets radioactifs.

Grundlagen für chemische Immobilisierung radioaktiver Rückstände in Glasmatrizen und verglaster Keramik

Der Gebrauch von verglasten oder keramischen Matrizen zur Erzeugung von Mischmaterial radioaktiver Rückstände, die eine chemische Immobilisierung derartiger Rückstände gestatten bei geeigneten geologischen Einbettungen, gibt Anlass zu zahlreichen Forschungen in der ganzen Welt. Die Matrizen jeder der beiden Arten bezeugen Vorteile und Nachteile, sodass die mögliche Verwendung von Matrizen aus verglasten Keramikmaterial grosse Vorteile gegenüber früher gebrauchter Matrizen bringen kann.

Die auf diesen Gebiet erzielten Forschungen werden in dieser Arbeit einer Überprüfung unterzogen. Nach einer kurzen Beschreibung der Grundlagen zum Gebrauch von gläsernen Matrizen aus Borosilikat folgen die Formulierungen und Verfahren für Glaskeramikmatrizen aus Sphen und Polluzit. Besondere Beachtung gilt der Verwendung von Glaskeramikmatrizen aus Basalt als höchst vielversprechend für die Isolierung von radioaktiven Rückständen.

1. INTRODUCCION

Los principios fundamentales para la inmovilización química de residuos radiactivos (RR en adelante) por mezcla de los mismos en matrices de tipo cerámico han sido expuestos recientemente (1). Asimismo, el funda-

mento de la inmovilización de estos RR en matrices de vidrio ha sido también expuesta recientemente por Mari en (2). Así, pues, las ideas básicas sobre la composición y situación de los RR en diferentes países, así como los proyectos de investigación más destacados sobre el tema pueden encontrarse en los citados trabajos. Sin embargo, hasta la fecha nada se ha publicado en nuestro idioma sobre la posible utilización de matrices de tipo vitrocerámico, que se obtienen por la desvitrificación contro-

(1) Original recibido el 12 de diciembre de 1986.

lada de vidrios, para la inmovilización de RR en matrices resistentes al calor, a la radiación y al ataque químico.

La tabla I muestra esquemáticamente las ventajas e inconvenientes, tanto de las matrices de tipo vítreo como de las de tipo cerámico para el aislamiento de RR. Las matrices de tipo vitrocerámico pueden ser consideradas como productos intermedios entre ambos tipos de materiales. Después de un breve apartado sobre la utilidad de las matrices de vidrios de borosilicato en la inmovilización química de los RR, este artículo incidirá sobre el interés de la aplicación de materiales vitrocerámicos a este problema.

TABLA I

COMPARACION ENTRE LAS MATRICES CERAMICAS Y VITREAS PARA LA INMOVILIZACION DE RR

	Matrices cerámicas	Matrices vítreas
Procesado	—	+
Contaminación	—	+
Economía	—	+
Conductividad térmica	—	+
Lixiviado	+	—
Efecto de la radiación	+	—

+ Ventajas relativas.

— inconvenientes relativos.

2. VIDRIOS DE BOROSILICATO

Aunque se han estudiado diferentes tipos de matrices vítreas de muy diversas composiciones, las matrices que mejores resultados han dado hasta ahora son las del tipo borosilicato y aluminoborosilicato. Estos vidrios presentan la ventaja de fundir a temperaturas relativamente bajas y poseer una buena resistencia al ataque químico por soluciones acuosas.

En la tabla II se recogen las composiciones típicas de algunos vidrios base empleados en la inmovilización química de residuos radiactivos de alta actividad. Como puede verse, dichas composiciones varían dentro de límites bastante amplios, pero predominan los vidrios de borosilicato y de fosfato.

TABLA II

COMPOSICIONES QUIMICAS MAS FRECUENTES DE VIDRIOS MATRIZ PARA LA INMOVILIZACION DE RR (2)

Componente	% Peso	% Peso
Na ₂ O	5-20	0-30
B ₂ O ₃	9-20	0-15
SiO ₂	30-60	0-20
P ₂ O ₅	—	40-70
ZnO	0-20	0-5
PbO	—	0-30
Al ₂ O ₃	0-2	5-40
TiO ₂	0-8	—
Fe ₂ O ₃	—	5-40
CaO	0-5	—
Li ₂ O	0-5	—
Sistema básico de composición	Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅

Los vidrios de borosilicato son los únicos que han tenido hasta ahora aplicación a escala industrial para el fin que nos ocupa. Esto se debe a que, al añadir entre un 9 y un 20 % de B₂O₃ a un vidrio de silicato, mejora su resistencia hidrolítica, disminuye la temperatura de fusión y se facilita la disolución de otros óxidos. Algunos componentes tienen una función específica; así, por ejemplo, el TiO₂ se agrega para disminuir la volatilización del Cs₂O (2).

Los vidrios de fosfato tienen intervalos de fusión más bajos que los de silicato, y presentan una buena capacidad de disolución de residuos radiactivos, pero su resistencia a la lixiviación por soluciones acuosas es peor que en los vidrios de silicato y además son altamente corrosivos en estado fundido. La adición de los iones de elementos de residuos radiactivos en elevados contenidos modifica la estructura de estos vidrios, lo que se traduce en una disminución de su durabilidad.

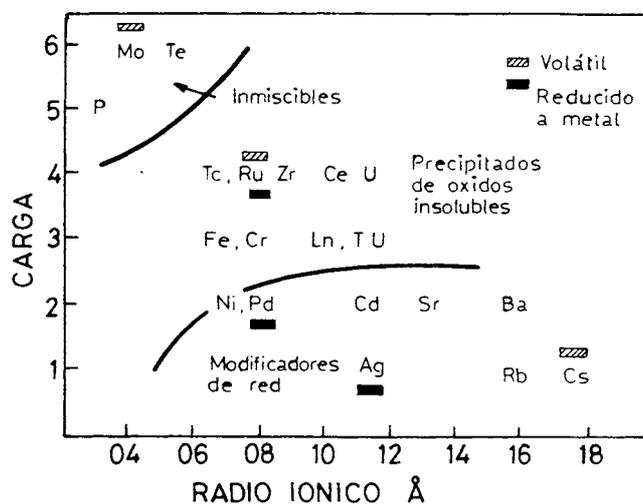


Fig. 1.—Comportamiento de los constituyentes de un RR en un vidrio de borosilicato (3).

Como puede observarse en la fig. 1 (3), especies altamente cargadas como MoO₄³⁻, PO₄³⁻, tienden a ser inmiscibles en fundidos de borosilicato, dando lugar a separaciones de fases líquido-líquido (4). Por otro lado, iones trivalentes y tetravalentes exhiben solubilidades relativamente bajas en el vidrio y, cuando se exceden dichas solubilidades, forman segregaciones cristalinas. Los cationes mono y divalentes grandes son relativamente solubles. Los compuestos de Mo, Rb y Cs son relativamente volátiles durante el proceso de fusión del vidrio, y los de Ag, Pd y Pt son reducidos rápidamente a su estado metálico, a no ser que se mantengan condiciones fuertemente oxidantes durante el proceso de fusión. Todos estos factores se combinan para hacer difícil la producción de vidrios homogéneos en los cuales los constituyentes del residuo se disuelvan verdaderamente a escala atómica cuando el contenido de residuos se aproxime al 10 %.

Los residuos liberan cantidades sustanciales de calor. Teniendo en cuenta la relativamente baja conductividad térmica de los vidrios de borosilicato, altos contenidos en residuos radiactivos podrían conducir a una elevación

importante de la temperatura en el interior del vidrio, pudiendo producir desvitrificaciones y afectando a la durabilidad del material compuesto: vidrio/RR.

Los vidrios con alto contenido de sílice tienen una durabilidad mayor que los de borosilicato, pero poseen altos puntos de reblandecimiento y un poder de disolución menor para muchos iones de residuos radiactivos en relación a los vidrios de borosilicato, por lo que no son matrices apropiadas para la inmovilización de estos residuos. Sin embargo, este tipo de matrices poseen intrínsecamente una alta resistencia a la lixiviación y mejor durabilidad, especialmente a más altas temperaturas y en medios acuosos, que las matrices de vidrios de borosilicato. Además, según Strachan (5), para la mayor parte de los vidrios de residuos nucleares, la velocidad de lixiviado de elementos específicos medidos según aparecen en disolución, no es necesariamente una medida de la velocidad de corrosión del vidrio. La velocidad a la cual un elemento aparece en solución en una prueba de lixiviado, tanto estática como dinámica, parece depender de la cinética de precipitación y disolución de una fase cuando se forma. Según el modelo presentado por este mismo autor, la velocidad de disolución en condiciones dinámicas es proporcional a la velocidad de reacción y al grado de saturación. Con el incremento de la velocidad de flujo en el intervalo de 1,4-14 ml/día a 90° C, se observan menores concentraciones de los elementos individuales en la solución, manteniendo constantes las otras variables. Sin embargo, para elementos que pueden precipitar, la composición de la solución lixivante juega un importante papel en el comportamiento de un cierto elemento.

En los vidrios de borosilicato alcalino, un incremento en la velocidad de flujo da como resultado una disminución del ataque sobre la superficie del vidrio (6). Aunque no se conocen los mecanismos de ataque y formación de películas finas en la superficie del vidrio, estos procesos dan como resultado la formación de multicapas en la superficie de los vidrios, por lo que las velocidades de ataque son diferentes para cada elemento, mostrando el B y Na las más altas velocidades. Las relativamente pequeñas velocidades de lixiviado de todos los elementos, incluyendo el Si, comparadas con las de Na y B

sugieren que tiene lugar una pequeña disolución de la red. Al mismo tiempo que tiene lugar el lixiviado, una fina capa enriquecida en Fe, Al y U, y tierras raras, se forma en la superficie externa del vidrio. Por lo tanto, se forman al menos dos capas:

1. Una capa lixiviada adyacente al grueso del vidrio y
2. Una capa por encima de la capa lixiviada compuesta de Fe, Al, U y tierras raras.

Estas capas superficiales pueden ser o no ser homogéneas, continuas y protectoras.

En cuanto al proceso empleado para mezclar el residuo radiactivo con la matriz vítreo encapsulante (denominado de vitrificación) cabe señalar el desarrollado en el Pacific Northwest Laboratory para la inmovilización de los residuos de Hanford en Richland, Washington; y en West Valley, New York (7), que se muestra en la fig. 2.

Otro proceso de vitrificación para los residuos de alto nivel en West Valley es el empleado por la Comisión de Energía Atómica francesa y se conoce por las siglas AVM (8) y se muestra en la fig. 3. Este método de vitrificación avanzada (AVM) es una técnica de vitrificación y calcinación que emplea un calcinador rotatorio en el cual los residuos son evaporados, secados y parcialmente calcinados. El polvo sólido calcinado fluye continuamente hasta un horno de inducción, donde se inyecta simultáneamente una frita de vidrio.

Un proceso denominado proceso de flujo laminar se emplea también para la vitrificación de los residuos de alto nivel en West Valley, el cual se muestra en la fig. 4 (8). Este tipo de proceso se emplea para la inmovilización de componentes radiactivos en vidrios de borosilicato, y consta, como puede observarse de cuatro sistemas funcionales: descontaminación sobrenadante, preparación de la mezcla, vitrificación y desgasificación.

3. MATRICES VITROCERAMICAS DE ESFENA Y POLUCITA

3.1. Matrices vitrocerámicas de esfena

Se han seleccionado este tipo de matrices para la inmovilización de los RR procedentes del programa de

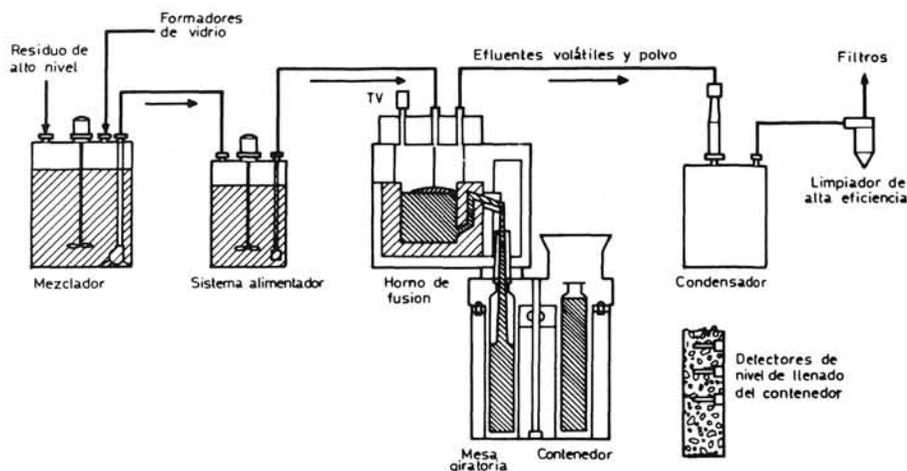


Fig. 2.—Diagrama del proceso de vitrificación de residuos líquidos de alto nivel según (6).

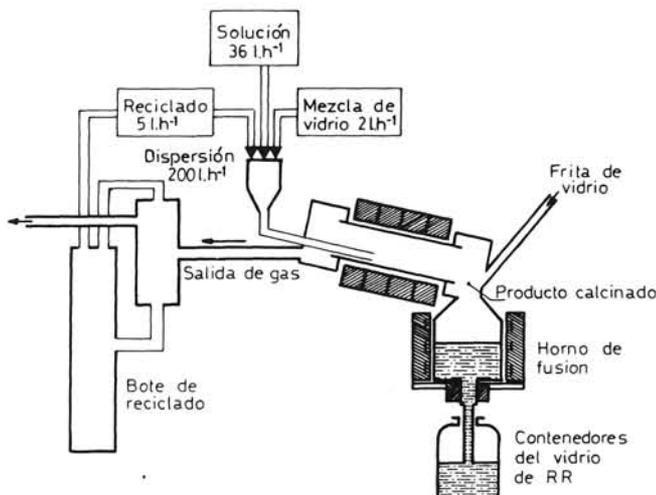


Fig. 3.—Diagrama elemental del proceso de vitrificación AVM usado en Francia (7).

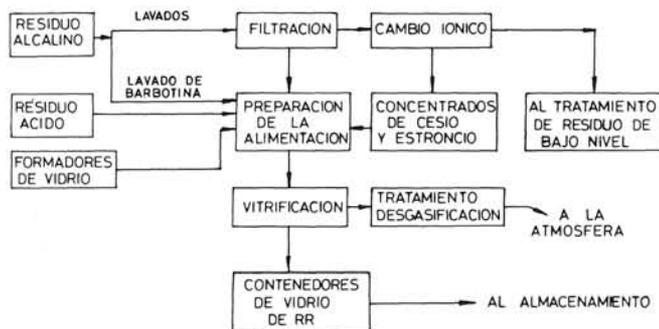


Fig. 4.—Diagrama del flujo simplificado del proceso vítreo de los RR de Alto Nivel en el West Valley (USA) (7).

defensa canadiense de manipulación de RR, que provienen del reprocesamiento del combustible CANDU (Canadian Deuterium Uranium) (9), (10).

Se ha comprobado que las matrices vitrocerámicas basadas en esfena son candidatas aptas para la inmovilización de los RR de este programa, debido a que los cristales de esfena, principal fase cristalina de estas matrices, son termodinámicamente estables. Se ha podido comprobar mediante recientes experimentos de lixiviado (11) y análisis termodinámicos (12) que la esfena es estable en enterramientos salinos como los utilizados en el programa de defensa canadiense a una profundidad de 500-1.000 m (12). Además, se ha observado que el mineral engloba una amplia variedad de iones en solución sólida (13). Se ha desarrollado un proceso para la obtención de matrices vitrocerámicas basadas en esfena, que consiste en mezclar los RR junto con materiales inorgánicos que son buenos cambiadores de iones, como el titanato de sodio, mordenita y apatito (14), junto con un material que suministra Ca y Si insolubles, como la wollastonita. Se ha comprobado que el titanato de sodio es una fase adecuada para la inmovilización de ⁹⁰Sr y de ²³²U/²³³U procedentes ambos del residuo, mientras que la mordenita lo es para ¹³⁷Cs y el apatito para ¹⁰⁶Ru.

En la tabla III pueden verse las composiciones de matrices de esfena expresadas en porcentaje de óxido y en porcentajes en peso de mordenita, titanato de sodio, apatito y wollastonita.

TABLA III

COMPOSICION PORCENTUAL PROMEDIO Y MINERALOGICA DE MATERIALES VITROCERAMICOS DE ESFENA (14)

Componente	(%)	Fase cristalina	(%)
Na ₂ O	8.68	Mordenita (forma de Na)	52.3
CaO	13.23		
TiO ₂	16.22		
Al ₂ O ₃	4.55	Titanato de sodio	24.3
SiO ₂	56.40	Apatito	4
P ₂ O ₅	0.92	Wollastonita	19.4

La matriz de aluminosilicato que queda después de la cristalización de la esfena es un material altamente duradero en lo que respecta a la inmovilización de los iones procedentes del RR que no se han alojado en la fase esfena. Además, en caso de dilatación de la red de la esfena debida a daño por radiación o debida a la transmutación de los productos de fusión, una viscosidad baja en la matriz vítrea podría retrasar o disminuir la formación de tensiones internas (9).

Se ha encontrado que todos los vidrios de esfena sufren una separación de fases rápida al enfriar el fundido al aire, resultando vidrios opacos. Estudios mediante MET/AXDE en el vidrio base han demostrado que la inmiscibilidad da lugar a la aparición de una fase en forma de gotas enriquecida en Ca y Ti dispersa en una matriz rica en Si. Por otro lado, se ha comprobado que la sustitución de óxidos como Cs₂O, SrO ó La₂O₃ en una proporción de hasta un 2,0 % en moles por mol de CaO, no influye seriamente en el comportamiento de la cristalización (9). Para vidrios dopados con Ce y U, sin embargo, se ha visto que se forman fases adicionales durante el recocido, las cuales incluyen fases con estructuras de fluorita y wollastonita, aunque dichas fases se ha observado que recrystalizan en gran parte para formar esfena entre 1.050 y 1.100° C.

Las temperaturas de cristalización en general dependen del tamaño de partículas, concentración del ión del residuo y velocidad de enfriamiento de los fundidos de los vidrios precursores (15). Las figs. 5 A-B muestran los diagramas de ATD del vidrio original y del mismo vidrio con adiciones del 2 mol% CeO₂ y del 0,5 mol% de UO_{2+x}.

Por último, hay que añadir que se ha realizado un estudio comparativo de lixiviación de un vidrio de borosilicato y un vitrocerámico de esfena en una solución salina sintética (como las que se encuentran en los cementerios radiactivos de los programas de defensa canadienses) (14). Los resultados pueden verse en la fig. 6. En las inmovilizaciones de RR en vitrocerámicos de esfena, el procesado de los residuos es más fácil y los volúmenes de productos son menores comparados con otros métodos de inmovilización.

3.2. Matrices vitrocerámicas de polucita

La polucita (CsAlSi₂O₆) es un mineral isoestructural con otros aluminosilicatos más comunes, como son la

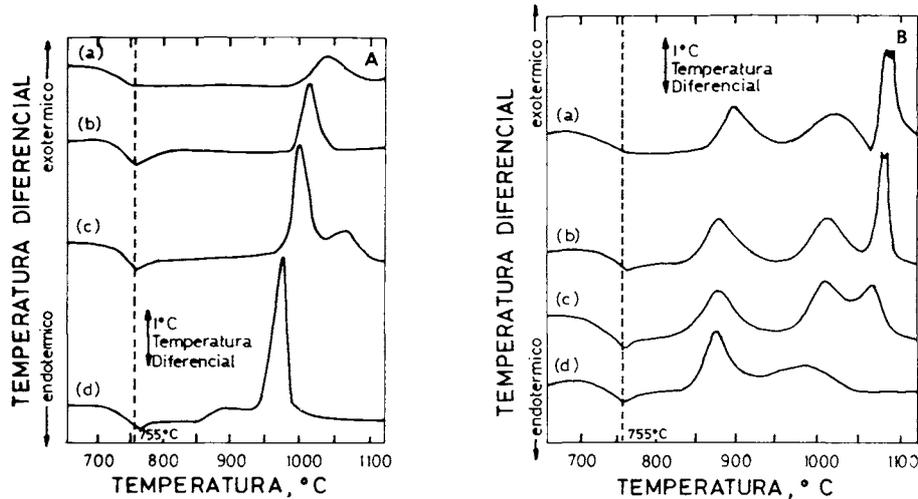


Fig. 5.— Diagramas de ATD de vidrios de esfena usados como matrices de RR con adiciones del 2% mol de CeO₂ (fig. 5a) y del 0,5% mol de ²⁷⁷UO (fig. 5B) (15).

analcita (NaAl₂.Si₂O₆.H₂O) y la leucita (KAlSi₂O₆). La obtención de un vitrocerámico de polucita implica tratamientos térmicos entre 1.000° C y 1.600° C (16). La secuencia de cristalización depende del mecanismo de nucleación.

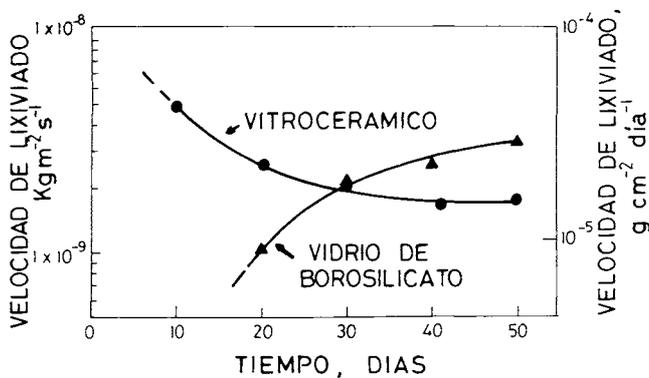


Fig. 6.— Comparación del comportamiento de lixiviación de un vidrio de borosilicato y de un vitrocerámico de esfena (14).

Las principales propiedades de las matrices vitrocerámicas de polucita son las siguientes: elevada refractariedad (con una estabilidad térmica hasta 1.600° C), resistencia a la corrosión, una expansión térmica de baja a moderada y porosidad cero. Esto permite considerar dichas matrices como un material adecuado para la inmovilización de RR. Las ventajas con respecto a los vidrios son su mayor estabilidad térmica y la resistencia a la corrosión, siendo este tipo de matriz vitrocerámica una matriz específicamente idónea para la inmovilización de Cs de un residuo radiactivo. Además, pueden modificarse las composiciones a la hora de obtener matrices vitrocerámicas basadas en polucita, para permitir el desarrollo de fases adicionales duraderas como, por ejemplo, titanatos.

4. MATRICES VITROCERAMICAS DE BASALTO

Durante los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios e investigaciones, sobre todo en USA, en el problema de la inmovilización y aislamiento de RR, especialmente de residuos nucleares que contienen especies o elementos transuránicos, empleando matrices vitrocerámicas de basalto (17, 18, 19, 20 y 21). Son precisamente estos RR contaminados con elementos transuránicos provenientes de los programas de defensa e investigaciones del Gobierno USA, los que mayor peligrosidad encierran a largo plazo si no son inmovilizados y almacenados adecuadamente. Como lugares de enterramiento para RR se han realizado investigaciones en formaciones de basalto en Hanford, en el estado de Washington (22), siguiendo la hipótesis de que el lugar más idóneo para el enterramiento de RR será aquél donde la roca es lo más similar al material encapsulante empleado como matriz. De esta manera, las interacciones entre el residuo ya inmovilizado en una matriz y el medio que lo rodea son mínimas en lo que se refiere a la disolución y transporte de radionúclidos.

Se ha desarrollado un procedimiento para la obtención de una matriz vitrocerámica de basalto conteniendo los residuos transuránicos por mezcla al 50 % en peso de un residuo transuránico sintético y un basalto de Pomona (18). La composición del material vitrocerámico obtenido se muestra en la tabla IV.

Se ha comprobado por diversas técnicas (MEB, MET-AXDE, DRX) que la matriz vitrocerámica está compuesta por pequeños cristales rodeados de otros de menor tamaño que los anteriores. Estos pequeños cristales están embebidos en una matriz vítrea continua y existen pequeñas gotitas correspondientes a separaciones de fases líquido-líquido en el vidrio de partida. También se han identificado seis fases cristalinas diferentes incluyendo la matriz vítrea. Sus composiciones se muestran en la tabla V.

Se han identificado cristales de ilmenita (FeTiO₃) y hematita (Fe₂O₃). Ambos tipos de cristales poseen estructuras cristalinas hexagonales (romboédricas) y dan lugar a series continuas de soluciones sólidas. A la vista de la

composición de estos cristales se ha comprobado que éstos son titanatos de hierro con una relación de átomos Fe/Ti de 3:1. De aquí se ha concluido que esta fase es un producto intermedio en las series de soluciones sólidas con una composición próxima a la de la hematita.

TABLA IV

COMPOSICIONES DE RR MEZCLADO CON BASALTO DE POMONA Y VIDRIO DE RR DE BASALTO (DETERMINADOS POR ICP) (18)

Oxido	RR sintético mezclado (no radiactivo)	Basalto de Pomona	Vidrio con RR de basalto
SiO ₂	42.3	52.4	46.1
Al ₂ O ₃	6.8	14.1	10.1
Fe ₂ O ₃	17.7	11.9	15.4
MgO	4.3	6.8	5.4
CaO	7.6	10.3	8.8
Na ₂ O	7.9	2.7	5.2
TiO ₂	7.2	1.6	4.2
MnO ₂	0.1	0.2	0.1
Cr ₂ O ₃	0.1	—	0.1
P ₂ O ₅	4.9	—	2.7
BaO	0.3	—	0.2
SrO	0.1	—	0.1
CuO	0.2	—	0.1
ZnO	0.5	—	0.2
CeO ₂	—	—	1.3

Se han identificado también cristales de clinopiroxenos con distintas composiciones: un silicato rico en Fe y Ti con altos contenidos de Al y Mg y bajos contenidos de Ca, y un silicato de Ca, Mg, Al y Fe. Por comparación entre las composiciones de estos piroxenos y las dadas en (23) se deduce que estos segundos cristales tienen composiciones en el rango de la augita. La composición de la matriz del vitrocerámico medida por STEM/EDX se muestra en la misma tabla V.

Los elementos Ti y Fe se hallan concentrados en la fase vítrea dispersa del vidrio de partida y en la hematita

y clinopiroxeno del vitrocerámico. Por otro lado, también se ha comprobado que la cristalización elimina el Mg y Ca de la matriz vitrocerámica, ya que una de las fases predominantes, la augita, es un silicato de Ca y Mg. Además, los análisis indican que la matriz vitrocerámica está enriquecida en Na. Se ha comprobado que la fase continua en el vidrio de partida está empobrecida en Fe y Ti y ligeramente enriquecida en otros elementos, puesto que la fase dispersa en el vidrio de partida está sólo enriquecida en Fe y Ti.

La matriz vitrocerámica tiene aproximadamente la mitad de Mg y Ca, y alrededor de un 50 % de sodio más que la matriz del vidrio de partida (tabla V). Sin embargo, el efecto de la distribución de los alcalinotérreos debería compensar la disminución del Na. Se ha calculado la relación de átomos de oxígeno no enlazados por átomo de silicio en la matriz del vidrio de partida, siendo de 0,9, mientras que para la matriz vitrocerámica la relación es de 0,7, basados estos cálculos en concentraciones de Ca, Mg, Na y Si. Esto indica que para la disolución de la matriz del vidrio de partida se requiere la rotura de un número menor de enlaces que para la matriz vitrocerámica. En vidrios simples calcosódicos, la adición de CaO aumenta la durabilidad hasta un determinado punto, después del cual posteriores adiciones aumentan su disolución (24).

En el vidrio de partida, la relación (CaO + MgO)/Na₂O es de 3.1, lo cual se aleja excesivamente de la relación ideal, mientras que para el vitrocerámico la relación es 1.1, próxima al rango óptimo. Esto prueba por qué la matriz vitrocerámica es más duradera desde el punto de vista químico que la matriz del vidrio de partida. De aquí que la formación de la augita rica en alcalinotérreos sea la responsable del aumento de la durabilidad química de un vitrocerámico de basalto conteniendo RR.

Después de ensayos de lixiviado, elementos tales como Cr, Co, P, Zn y Ce están por debajo de los límites de detección. Ba, Mn, Sr y Ti han sido escasamente detectados. El Fe se libera en cantidades detectables, pero muy bajas, tanto para el vidrio de partida como para el vitrocerámico. El P y Ti, aunque no se encuentran

TABLA V

MICROANÁLISIS MEB/AXDE DE LAS FASES CRISTALINAS IDENTIFICADAS EN UN VITROCERAMICO DE BASALTO BGC-50 (17)

FASE \ OXIDO	OXIDO								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Hematita titanoferosa	3	2	66	2.5	1	2	<0.5	22.5	<0.5
Clinopiroxeno desconocido	26	9.5	38	7	4	5	<1.0	7	2.5
Clinopiroxeno (posiblemente augita) ...	44	7	9	13	15	2	0.5	3	6.5
Magnetita (con impurezas)	1	4	76	7	1	2	<0.5	8	<0.5
Ilmenita (TiO ₃ Fe ₂ + Si,Al,Mg)	11	8.5	48	8.5	3	4	<0.5	16	<0.5
Material global	46	10	15	5	9	5	—	4	3
Fase vítrea residual	55	12	9	2.5	5.5	9	—	3	2

en grandes concentraciones en estos materiales, pueden ser detectados en el líquido de lixiviado si se comparan su pérdidas normalizadas con la del Si. Los elementos anteriormente citados se cree que permanecen en la superficie del material en vez de formar precipitados o deposiciones en las paredes del contenedor.

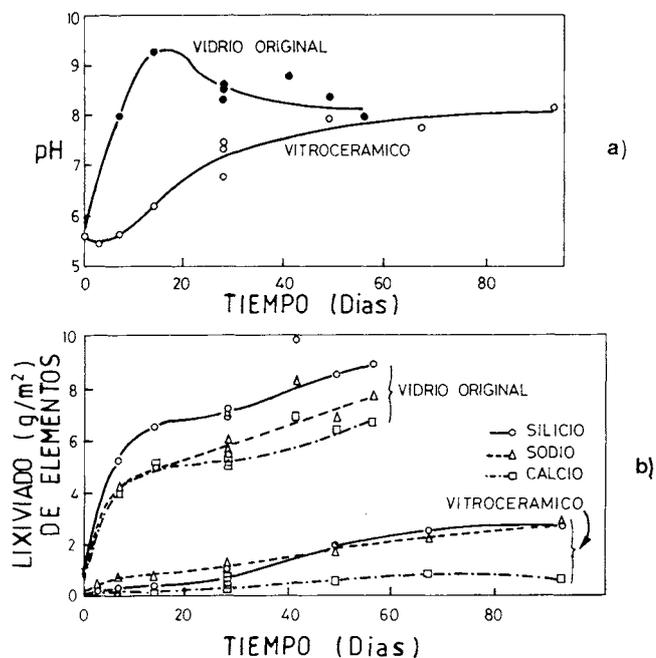


Fig. 7.—a) Resultado de la variación del pH de la solución en una prueba de lixiviación estática según (25) (90° C, agua desionizada y SA/V = 10 m⁻¹).

b) Pérdidas normalizadas acumuladas de elementos para un ensayo de lixiviación estática semejante al anterior (25).

Las figs. 7a y 7b muestran los resultados de las pruebas de lixiviación de un material vitrocerámico de basalto. El pH óptimo para el lixiviado está en pH = 9 para el vidrio original y ligeramente menor (pH = 8) para

el vitrocerámico. La concentración de las especies que se lixivian varía de forma muy diferente en función del tiempo. Se ha visto que el pH es controlado por un tampón que determina las relaciones entre las concentraciones de las especies en solución en lugar de las magnitudes de las concentraciones.

Se ha realizado una comparación de la lixiviación de este tipo de matriz vitrocerámica con otro tipo de matrices que contienen RR transuránicos (25). En la tabla VI se muestran los resultados de un test de lixiviación estático MCC-1 durante 28 días. En esta tabla se observa que el Pu lixiviado de la matriz de basalto (0,03 g/m²) es mucho menor que el Al, Ca, Na y Si. La velocidad de lixiviado del Pu es comparable a la del Fe y Ti. En dicha tabla se puede también observar que la matriz vitrocerámica de basalto se disuelve relativamente más despacio que los otros tipos de matrices, teniendo las menores pérdidas de elementos tales como Al, Ca, Na y Si. También se ha visto que los componentes de los restantes tipos de matrices (excepto las matrices cerámicas sinterizadas por prensado en frío) se disuelven más rápidamente, dando una solución de pH más alto que en el caso de la matriz vitrocerámica de basalto.

Por todo lo anteriormente reseñado, se puede concluir que las matrices vitrocerámicas de basalto son excelentes materiales para la inmovilización de RR. Aparte de exhibir bajas velocidades de lixiviación, son relativamente insensibles a parámetros tales como temperatura y tiempo, y también al proceso de almacenamiento (19, 20, 21). Las velocidades de lixiviación después de la recristalización de los vitrocerámicos de basalto no se ven grandemente afectadas por cambios en los tratamientos térmicos o en el almacenamiento del residuo. Esto se debe a que la matriz vítrea es amorfa, y es capaz de adaptarse a las variaciones de composición sin cambios extremos o discontinuos en sus propiedades.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento, por sus valiosos comentarios, al profesor J. A. Apps, de la Universidad de California, Berkeley, y al Dr. E. Mari, del INTI, Argentina.

TABLA VI

COMPARACION DE LA LIXIVIACION ESTATICA DE UN BASALTO DE VITROCERAMICO CON OTRAS MATRICES DE RR CONTENIENDO PU²³⁹ (28 días de lixiviado) (25)

Material	Cemento prensado en frío	Mat. cerámico prensado en frío y sinterizado	Vidrio Borosilicato	Vidrio Aluminosilicato	Vitrocerámico de Basalto BGC - 50
Elemento liberado (g/m ²)					
Al	8,2	0,4	3	3	0,2
Fe	0,03	<	<	2	<
Ca	30	9	5	6	1
Na	1300	4	15	9	2
Si	5	1	12	7	1
Pu	0,001	0,01	0,003	0,005	0,003
pH	11,7	5,4	9,5	8,7	5,6

BIBLIOGRAFIA

1. RINCÓN, J.M.^a; HIDALGO, M.: Fundamentos de la inmovilización de residuos radiactivos en matrices cerámicas. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 26 (1987) 3, 171-180.
2. MARI, E. A.: El desarrollo de las tecnologías de vitrificación para la inmovilización de residuos radiactivos. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 25 (1986) 5, 307-314.
3. GLASSER, F. P.: The role of ceramic cement and glass in the immobilization of radioactive wastes. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 84 (1985) 1, 1-8.
4. RINCÓN, J. M.^a, y DURÁN, A.: Separación de fases en el vidrio. El sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Edit. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, Madrid* 1982.
5. STRACHAN, D. M.: Effect of flow rate on the leaching of nuclear waste glass. *Advances in Ceramics*. Vol. 8: Nuclear waste management, págs. 312-317. *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio, 1984*.
6. CLARK, D. E.; CHRISTENSEN, H.; WERME, L.: Effects of flow on corrosion and surface film formation on an alkali borosilicate glass. *Advances in Ceramics*. Vol. 8: Nuclear waste management., págs. 19-29. *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio 1984*.
7. PÉREZ, J. M.; BLAIR, H. T.: Impacts of improved slurry rheology on processing in a ceramic melter. *Pacific Meeting of the Am. Cer. Soc. 1984. San Francisco. California*.
8. HUGHS, G. M.; KNABENSCHUH, J. L.; HESS, E. G.; PLUETZ, D. K.: Conceptual design of high-level waste vitrification process at West Valley using a slurry-fed ceramic melter. *Advances in Ceramics*. Vol. 8: Nuclear waste management, págs. 143-148. *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio, 1984*.
9. HAYWARD, P. J.; VANCE, E. R.; CANN, C. D.; MITCHELL, S. L.: Crystallization of sphene-based glass-ceramics for immobilization of high-level nuclear fuel reprocessing wastes. *Advances in Ceramics*. Vol. 8. Nuclear waste management, págs. 291- 301. *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio, 1984*.
10. HAYWARD, P. J.; CECCHETTO, E. V.: Development of sphene-bases glass-ceramics tailored for canadian waste disposal conditions, págs. 97-98 in Scientific basis for nuclear waste management. *Edit. S. V. TOPP. Elsevier, New York, 1981*.
11. NESSBITT, H. W.; BANCROFT, G. M.; KARKHANIS, S. N., y FYTE, W. S.: The stability of perovskite sphene in the presence of backfill and repository materials: a general approach, págs. 131-138 in Scientific basis for nuclear waste management. *Edit. J. G. MOORE. Plenum, New York, 1980*.
12. FRITZ, P.; y FRAPE, S. K.: Saline groundwaters in the canadian strield. A first overview. *Chem. Geol.* 36 (1982), 179.
13. VANCE, E. R.; AGRAWAL, D. K.: Incorporation of radionuclides in crystalline titanates. *Nucl. Chem. Waste Management.* 3 (1982) 229-34.
14. SPERANZINI, R. A., y HAYWARD, P. J.: Development of sphene-bases glass-ceramics for disposal of some canadian wastes. *Advances in Ceramics*. Vol. 8. Nuclear waste management, págs. 273-281. *Edit. Cer. Soc. Columbus, Ohio, 1984*.
15. THAKUR, R. L.; THRAGARAJAN, S.: Studies on the catalyzed crystallization of glasses-DTA method. *Cent. Glass. Ceram. Res. Inst. Calcutta Bull.* 13 (1966) 33.
16. BEALL, G. H.; RITTLER, H. L.: Glass-ceramics based on pollucite, págs. 301-312. *Advances in Ceramics*. Vol. 4: Nucleation and crystallization in glasses.
17. CHICK, L. A.; LOKKEN, R.; THOMAS, L. E.: Basalt glass-ceramics for the immobilization of transuranic nuclear waste. *Cer. Bull.* 62 (1983) 505-509, 516.
18. FLINN, J. E. Y col.: Characterization of iron enriched synthetic basalt for transuranic containent, pág. 201 in Scientific basis for nuclear waste management. Vol. 3. *Edit. J. G. Moore, Plenum, New York, 1981*.
19. WELCH, J. M. Y col.: Iron-enriched basalt for containent of nuclear waste, pág. 23 in Scientific basis for nucleat waste management. Vol. 4. *Edit. S. V. Topp, Elsevier, New York, 1982*.
20. KELSEY, P. V. Y col.: Iron-enriched basalt and its application to three Mile Island radioactive waste disposal, pág. 533 in Scientific basis for nuclear waste management. Vol. 4. *Edit. S. V. Topp, Elsevier, New York, 1982*.
21. KELSEY, P. V., y MILEY, D. V.: Microstructural analysis of Synroc waste forms from basaltic melts, 15. *Annual Meeting of International Metallographic Society, July, 18-21, 1982*.
22. DONATH, F. A.: Relation of solids to nuclear waste isolation, págs. 13-29. *Proceedings of the Conference on high-level radioactive solid waste forms, NUREC/CP-005. L. A. Casey, Edit. U. S. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Material Safety and Safeguards, December 19-21, 1978, Denver, Colorado*.
23. DEERR, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J.: An introduction to the rock forming minerals. *Edit. Logmann, London, 1978*.
24. PAUL, A.: Chemical durability of glasses: a thermodynamic approach. *J. Mat. Sci.* 12 (1977) 2246-68.
25. CHIKALLA, T. D.; POWELL, J. A.: Nuclear waste management quarterly progress report april through, june 1981. PNL-3000-10, *Pacific. Northwest Lab., Richland, WA, 1981*.