



RASC

Real Academia
Sevillana de Ciencias

La barrera de los silicatos al legado de los residuos ácidos y radiactivos

discurso pronunciado por el

Ilmo. Sr. D.

José María Trillo de Leyva

en el acto de recepción como académico numerario

el día 25 de enero de 1994

y

contestación del académico numerario

Excmo. Sr. D.

Francisco González García

LA BARRERA DE LOS SILICATOS AL LEGADO DE LOS RESIDUOS ÁCIDOS Y RADIATIVOS

*Discurso pronunciado por el
Ilmo. Sr. D. JOSE MARÍA TRILLO DE LEYVA,
en el Acto de su recepción como Académico de Número
celebrado el día 25 de Enero de 1994*

PRÓLOGO

Apacentaba Moisés el ganado de Jetró, su suegro, sacerdote de Madián. Llevóle un día más allá del desierto; y llegado al monte de Dios, Hareb, se le apareció el ángel de Yaveh en llama de fuego de en medio de una zarza. Veía Moisés que la zarza ardía y no se consumía, y se dijo: «Voy a ver qué gran visión es ésta y por qué no se consume la zarza». Vio Yaveh que se acercaba para mirar, y le llamó de en medio de la zarza: «¡Moisés!, ¡Moisés!». Él respondió: «Heme aquí». Yaveh le dijo: «No te acerques. Quita las sandalias de tus pies, que el lugar en que estás es tierra santa».

Éxodo, 3.

La Tierra es tierra de Dios, pero no toda ella es tierra santa. Una zarza que ardiese se consumiría. Muchos recursos se habrán de consumir y generarán residuos, los cuales se esparcirán empobreciendo el planeta. Algunos extenderán su acción sobre el hombre a través de generaciones, en una escala geológica. A ellos se refiere esta lección.

En la europea ciudad de Estrasburgo, hace ahora cuatro años, tuve ocasión de iniciarme en el conocimiento de un problema que se cierne sobre el hombre e inquieta a quien lo conoce. Me refiero a la gestión de los residuos radiactivos de alta actividad.

Una comunicación personal sobre la interacción de iones lantánidos con una montmorillonita, presentado en la "IX International Clay Conference", perteneciente a un área de la Química puramente básica, fue incluida en una sesión de Química

aplicada, dedicada al estudio de la acción de los silicatos como barrera a la entrada en la cadena trófica de los residuos emisores de radiaciones ionizantes, con períodos de semidesintegración elevados.

He creído conveniente expresar en esta lección una serie de consideraciones acerca de la generación de dichos residuos y del tratamiento previsto para su almacenamiento definitivo. La destrucción de ellos, por reacciones de transmutación u otros medios, no es posible sin producir otros residuos nuevos con las mismas características.

En relación con el almacenamiento definitivo mencionado, se incluirán las aportaciones realizadas por el Grupo de Investigación al cual pertenezco. El conjunto de los datos experimentales serán de dicho Grupo, o de otros referenciados. Las consideraciones, sin embargo, son meramente personales, e inéditas en gran medida.

La distribución de las poblaciones beneficiadas por los procesos que generan tales residuos, frente a la de los países poseedores de los recursos necesarios, Uranio fundamentalmente, así como los receptores de las consecuencias negativas, la Humanidad en su conjunto, sugieren diversas consideraciones previas de Geografía Humana y Económica, las cuales se desarrollan, de forma excepcional, en este Prólogo-Ensayo. Los capítulos siguientes se atienen a la discusión de resultados químicos, de carácter científico o técnico.

Datos correspondientes al número de reactores en funcionamiento para cada país, suministrados por la Oficina Internacional para la Energía Atómica, con sede en Viena, y otros sobre la población de macrorregiones, así como acerca de las reservas de Uranio, obtenidos del "Statistical Yearbook", en su trigésimosexta edición, publicado por el "Department of International Economic and Social Affairs" de las Naciones Unidas el año 1990, me han permitido elaborar la Tabla que se muestra a continuación, sobre frecuencias relativas de población, reservas de Uranio y potencia nuclear instalada.

Zonas geográficas	Población Relat. (%)	Reserv. Rel. Uranio (%)	Pot. Nuclear Relat. (%)
América del Norte	5	17	35
América Central.....	2	0	0
América del Sur.....	6	11	0
Europa	10	6	40
Asia	59	2	13
Africa.....	12	35	1
Oceanía.....	1	29	0
Ex-URSS	6	—	11
España	0,8	1,7	2,4

La totalidad de los resultados se refieren al momento de transición entre la década de los ochenta y la iniciada, de los noventa. Los datos para España se han segregado de los de Europa.

Las reservas de Uranio corresponden al mineral natural que es posible extraer al precio medio del año 1987 de 80 dólares por kilogramo, ascendiendo a un valor total de 1,6 millones de toneladas en todo el planeta, faltando la cifra correspondiente a la Ex-URSS debido a su conocimiento impreciso. Se hace constar que los conocidos cálculos de Häfele, los cuales se describen más adelante, estiman las reservas mundiales en 6,4 millones de toneladas, suficientes para abastecer una potencia nuclear total instalada de 400 GW durante 100 años.

Si bien las reservas mundiales reconocidas pueden no coincidir con las reales, los métodos actuales avanzados de prospección de este tipo de mineral no sugieren una diferencia importante. Las cifras de Häfele y otros, empleadas para estimar una duración de 100 años, deben incluir la extracción de una buena parte del mineral a un precio elevado.

La Tabla anterior, una vez construida de esa forma, sugiere una serie de reflexiones, las cuales se abandonan a la libertad del observador. Así, por ejemplo, el continente africano, con un 12% de la población y un 35% de las reservas de fácil acceso, poseen una potencia nuclear instalada de un 1%. Europa, con un 10% de la población y un 6% de las reservas, posee una potencia instalada de un 40%.

Si bien la tendencia es a emplear fuentes de energía limpias y renovables, sus características no permiten eliminar la actual contribución de la de procedencia nuclear en los países industrializados. Dicha eliminación obligaría a una organización social diferente de la actual en los países avanzados. La mitad, prácticamente, de la energía consumida en Suecia es de origen nuclear; ejemplo al que se le añadirán en la presente lección, posteriormente, un conjunto de datos adicionales.

La potencia nuclear total instalada el año 1990 asciende a 318,271 GW. La estimación en 100 años de las reservas de Uranio se refieren a un valor estable estimado en 400 GW, una vez tomada la decisión, en muchos países, de no incrementar la potencia, más allá de la correspondiente a centrales proyectadas en firme o en construcción. De esa manera, las reservas se extienden a un período superior al previsto para la incorporación de la fuente elegida para sustituir a la actual, la fusión nuclear.

El examen del Proyecto Internacional del Reactor Experimental Tokamak, orientado a comercializar la fusión nuclear como fuente de energía, lleva a la estimación de una fecha en torno al año 2050 para que tal objetivo sea una realidad.

La mencionada potencia prevista de 400 GW, durante los 100 próximos años, generaría una cantidad de residuos, cuyo control se considera asequible, si bien la construcción de depósitos definitivos se halla sólo a nivel de proyectos, con aspectos esenciales aún por resolver.

Ahora bien, si se considerase la industrialización de los países poco avanzados, asociado a una contribución imprescindible de la energía de procedencia nuclear, al nivel de América del Norte respecto de la población, los datos de la Tabla anterior permiten calcular un factor de aproximadamente siete para la potencia total estima-

da. Si se atiende, adicionalmente, al aumento de población mundial previsto para los próximos quince años, no obstante la ralentización observada en diversos países, dicho factor se elevaría a un número próximo a 10.

Si se multiplica por 10 la cantidad de residuos previstos de alta actividad, el control en el almacenamiento de los mismos sería un problema grave. Por otra parte, el período estimado para la duración de las reservas de Uranio, en el caso más favorable de un factor de sólo siete, se reduciría a 14 años. Ese período es previsiblemente insuficiente para la disposición de la energía originada por la fusión nuclear.

El sistema económico actual consiste en unos principios, compartidos por el Gobierno y la Oposición de los países privilegiados, que parecen basarse en la existencia de sectores de la población mundial a un nivel muy bajo de desarrollo. Como esta conclusión no es aceptable, las consideraciones anteriores deben ser excesivamente simples y han de tomarse, meramente, como una aportación más, entre otras muchas, a la resolución del problema global; sin embargo, el planteamiento no es más simple que el utilizado para estimar en cien años la duración de las reservas de Uranio.

Dicho problema, el de los residuos generados por la actividad industrial del hombre, es extraordinariamente complejo. Las personas partidarias de nuestro sistema socio-económico encontrarán numerosos parámetros que pueden matizar la acusación social anterior. No obstante, el autor de esta lección presume un número mayor de elementos, y de mayor importancia cuantitativa, en el sentido de aumentar aún el factor mencionado de siete.

A continuación, se exponen los argumentos químicos que enmarcan el problema de los residuos radiactivos de alta actividad y se muestran algunos resultados propios.

1. INTRODUCCIÓN

Los límites del conocimiento de la estructura y comportamiento de los silicatos naturales podría considerarse, dada la atención prestada al estudio de los mismos, que se hallan bien establecidos. Sin embargo, respecto de lo inadecuado de establecer límites, sobre todo en áreas del conocimiento, conviene recordar algunos fracasos históricos, como el del filósofo francés Augusto Comte (1798-1875), el cual, en sus reflexiones acerca de los límites absolutos del conocimiento humano, incluyó entre los fenómenos que permanecerían siempre desconocidos, e incognoscibles, la constitución química de los cuerpos celestes.

La Química se ocupa de la materia, no desde el concepto del ser, ni de los fenómenos unitarios y sintéticos, sino como una Ciencia concreta que estudia los Elementos, sus compuestos, determinadas transformaciones de éstos y, preferentemente hoy día, el diseño de nuevos materiales.

Es cierta, probablemente, la afirmación de H.G.J.Worth, en el escrito ERC/1091:14 distribuido recientemente en el seno de la Federación Europea de Sociedades de Química, acerca de que la Química ha perdido en el último tercio de este siglo el crédito social alcanzado por una serie de logros orientados a la mejora de nuestra calidad de vida. Diversos desastres, como el de Chernobil, la contaminación ambiental y los efectos secundarios, no deseados, de determinados medicamentos han sido, entre otras, las causas de ello. Sin embargo, no se le puede responsabilizar del resultado más grave de la aplicación de los logros obtenidos: la distribución geográfica de los mismos.

El mantenimiento de la calidad de vida en las regiones privilegiadas e, incluso, su mejora, requieren aún del concurso de la Química. Ahora bien, el campo donde su contribución resulta imprescindible es el de la solución de una serie de problemas creados por la tecnología moderna, los cuales representan un legado grave para la Humanidad. Una característica común a todos estos problemas es su grado de deslocalización en el espacio y el tiempo. El volumen 344 de la revista *Nature*, en un número correspondiente al año 1990, incluye una noticia ilustrativa al respecto. En una reunión de la National Academy of Science (NAS), de Estados Unidos, causó sensación una de las conclusiones del Waste Isolation Pilot Program (WIPP), respecto de un depósito para residuos de alta actividad en Carlbad, New Mexico. El cumplimiento de las leyes federales exigía el nombramiento de una Comisión que asumiese el compromiso de supervisar la instalación durante un período mínimo de 10.000 años (Shulman, 1990).

Grupos de compuestos tradicionales en la Química, por sí mismos o como base para la preparación de nuevos materiales, mediante procedimientos de "chimie douce", muestran un renovado interés potencial. Ejemplo representativo es el caso de los silicatos.

Los materiales basados en los silicatos comprenden sistemas simples y múltiples, en cuanto a su composición, los cuales contienen silicio y oxígeno, además de aluminio, titanio, fósforo y otros elementos, con un grado de ordenación a escala atómica muy variable, de origen natural o sintéticos. Las zeolitas, los silicoaluminofosfatos (SAPOs), los minerales de la arcilla y las esmectitas modificadas por pilares constituyen algunos ejemplos.

El estudio de los silicatos se inició hace bastantes años, no en vano predominan en la Corteza terrestre, la cual representa menos del 0,4% de la masa total de la Tierra, pero es la capa accesible en primer lugar al hombre. En ella, el Oxígeno es el elemento más abundante, casi un 50%, seguido del Silicio, alrededor de un 25%. Los minerales de la arcilla poseen propiedades singulares y son los más abundantes en la superficie terrestre. A las aplicaciones que tradicionalmente vienen impulsando el estudio de estos minerales, se han añadido otras, las cuales han renovado, e incrementado, el interés por los mismos en la década anterior y actual. Entre las mismas poseen una relevancia especial:

- La preparación de compuestos orgánicos mediante procesos de catálisis ácida.
- La instalación de depósitos definitivos de residuos radiactivos de alta actividad (RAA).

La legislación que pretende promover la Comunidad Europea (CE) sobre efluentes industriales no permitirá el uso de cantidades crecientes de disoluciones ácidas, en procesos de catálisis homogénea. Será preciso su sustitución por catalizadores sólidos de bajo precio. Dada la gran demanda industrial de ciertos productos, el empleo de sólidos cuya actividad se ha demostrado que es alta en el laboratorio, pero su preparación complicada y cara, no es posible.

En relación con el almacenamiento de RAA, se estima para el año 2015 la generación de un volumen equivalente a 12 Km³, procedentes de usos médicos, militares, académicos e industriales, lo cual implica un problema grave.

En ambos casos mencionados se hace imprescindible el empleo de materiales basados en compuestos naturales y abundantes. Los minerales de la arcilla reúnen esas condiciones y se muestran activos como catalizadores ácidos y barrera para los residuos de alta actividad.

Las dos aplicaciones mencionadas de materiales basados en minerales de la arcilla exigen, para el establecimiento de la constitución específica de los mismos, un conocimiento estructural del cual se carece. No había sido posible hasta ahora el estudio de la denominada microestructura, a presiones parciales altas de vapor de agua, por microscopía electrónica de alto voltaje. La localización directa de protones y de ciertos cationes metálicos en la estructura de los silicatos exige el empleo de técnicas de estudio de órdenes a corto alcance, de manera que su investigación apenas se puede considerar iniciada.

El empleo de celdas especiales para el examen por microscopía electrónica de alto voltaje de muestras fuertemente hidratadas, las denominadas "humid cell", las medidas de resonancia magnética nuclear de ángulo mágico (MAS-NMR), o la espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS, XANES), han debido irrumpir en el estudio de los silicatos para la solución de los problemas estructurales mencionados.

El conocimiento básico aportado por los encomiables estudios clásicos sobre los silicatos realizados hasta ahora, juntamente con el que ha de añadir la aplicación de los métodos experimentales mencionados, habrán de permitir la elección de las condiciones apropiadas para la solución de algunas de las dificultades serias que rodean al hombre actual.

2. PROCESOS DE CATÁLISIS ÁCIDA

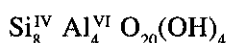
La legislación industrial relativa a la protección del medio ambiente se ha endurecido considerablemente en los últimos años, tanto en los países de Europa como

en los Estados Unidos. Pueden señalarse, al respecto, las directrices que sobre efluentes industriales emanan de la Dirección General XI de la Comunidad Europea en su Cuarto Programa, correspondiente al período 1987-1992. En la actualidad se encuentra pendiente de su aprobación definitiva el Quinto Programa, lo cual coincidirá con la puesta en marcha del Acta Única de la Comunidad. Ello implicará que los Estados miembros, entre los que se incluye España, habrán de implantar, en mayor o menor grado, la legislación y las recomendaciones comunitarias.

Como componentes de procesos industriales importantes, los catalizadores han de participar, de una forma determinante, en la eliminación del ambiente de una gran cantidad de productos nocivos. No obstante, la utilización en la actualidad de catalizadores ácidos en fase homogénea agravan la situación, al ser, en sí mismos, altamente tóxicos o corrosivos. Sirva como dato significativo el consumo anual en la industria estadounidense, a principios de los noventa, de 44 millones de toneladas de ácido sulfúrico y 12 millones de toneladas de ácido fosfórico (Thomas y Zamaiev, 1992).

Los hechos expuestos han llevado a considerar la posible utilización industrial de catalizadores ácidos sólidos que, además de facilitar la recuperación de los productos de reacción, disminuyan considerablemente la toxicidad de los efluentes y vertidos. Entre los sólidos a considerar, se hallan los silicatos laminares intercalados con cationes multivalentes o policationes. Los últimos consisten en esmectitas en las que se han introducido ciertos precursores oligoméricos entre sus láminas. Una vez descompuesto el precursor a temperaturas del orden de 400°-500°C, se forma una fase óxido que, a modo de pilar, mantiene separadas las láminas del sólido. Ello hace posible el acceso de moléculas de reactivo de tamaño apropiado al espacio interlaminar, donde se encuentran los centros activos del catalizador.

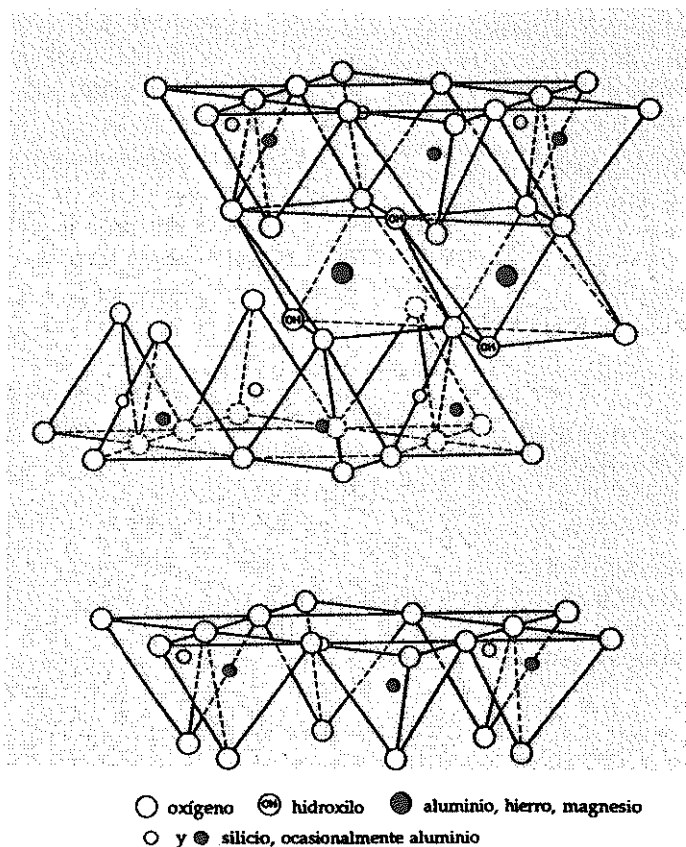
La esmectita utilizada en mayor extensión viene siendo la montmorillonita, un silicato laminar, cuya estructura se representa en la Figura 1. Las dos caras exteriores de cada capa están formadas por la unión de tetraedros SiO_4 , los cuales comparten tres vértices libres en una asociación hexagonal. Los vértices libres, completados por grupos OH, forman una lámina intermedia, de la cual 2/3 de las posiciones octaédricas se hallan ocupadas por aluminio. Esta descripción corresponde, realmente, a la pirofilita, con fórmula, por celda unidad:



La realización de sustituciones isomórficas de Si(IV) por Al(III) y de Al(III) por cationes divalentes origina una carga negativa, la cual es compensada por cationes, intercambiables con otros de una disolución acuosa, situados en la región interlaminar. Se denomina montmorillonita a aquella esmectita en la cual predominan las sustituciones en la capa octaédrica. En otro caso, se trata de beidelita.

La estructura cristalina representada en la figura anterior es la denominada de Hofmann, Endell y Wilm (HEW), considerada como de alta temperatura ($> 120^\circ\text{C}$). El estado hidratado ($T < 120^\circ\text{C}$) parece mejor representado por la estructura de

FIGURA 1
ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA SEGÚN HOFMANN,
MARSHALL Y HENDRICKS



Edelman y Favejee (EF), con la mitad de los tetraedros de silicio invertidos, de forma que sus grupos OH apicales se hallan expuestos hacia el espacio interlamilar. En el caso de cationes interlaminares multivalentes, como el Ca(II) , se acepta que a cualquier temperatura la forma existente es la HEW. Es notable que este aspecto esencial de la estructura no sea objeto aún de una aceptación generalizada.

Tanto las esmectitas homoionizadas con cationes multivalentes como aquellas que poseen pilares presentan propiedades ácidas, derivadas de la hidrólisis de los cationes de cambio o del oligómero (Plee et al., 1985; Tennakoon et al. 1986). La disponibilidad de protones en el espacio interlamilar es el parámetro que determina la capacidad de estas muestras para actuar como catalizadores. Se ha considerado de interés comparar las propiedades catalíticas de las muestras intercambiadas con cationes

multivalentes, con las que tienen pilares, siendo preciso para ello que el reactivo utilizado sea una molécula polar de pequeño tamaño. De esta forma, podría expandir la estructura laminar en muestras homoionizadas, así como acceder al espacio ya abierto entre láminas en los silicatos con pilares.

Con objeto de realizar tal comparación, se ha estudiado la actividad catalítica de ambos tipos de silicatos en la reacción de esterificación del ácido acético con etanol, la cual origina acetato de etilo, compuesto de importancia industrial, del que cada año se producen más de 100.000 Toneladas. La reacción test se ha llevado a cabo con ocasión de la estancia del Dr. J. Poyato, miembro del Grupo de Investigación al que pertenece el que suscribe, en el Instituto de Química Inorgánica de Kiel (Alemania). Dicho Centro posee una dilatada experiencia en el estudio de silicatos laminares, habiendo abordado, entre otros aspectos, las propiedades catalíticas de los mismos. Las condiciones de reacción empleadas han sido las usuales de aquel laboratorio.

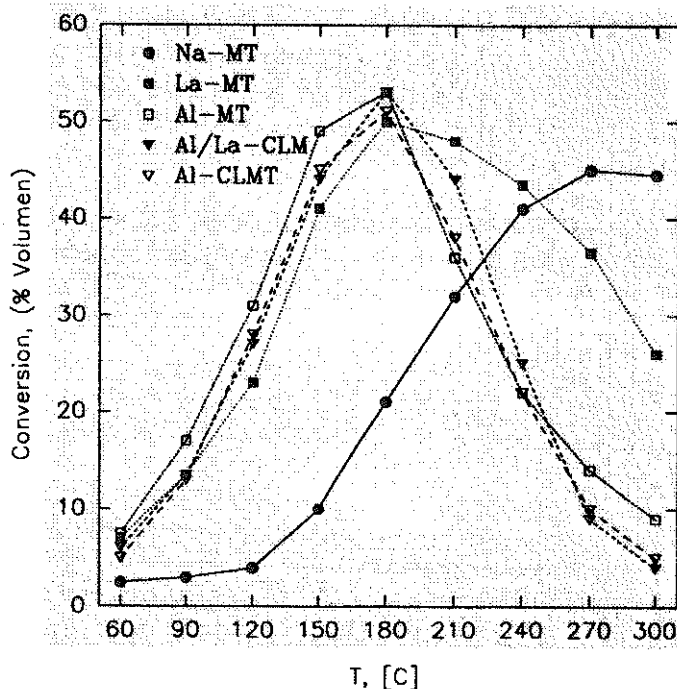
Las medidas de actividad catalítica se han realizado sobre una montmorillonita de Almería, intercambiada con los iones Na^+ , Al^{+3} o La^{+3} , así como con pilares constituidos por la descomposición del oligocatión $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$, sólo, o dopado con iones La^{+3} . Asimismo, se han medido las actividades catalíticas de muestras análogas preparadas a partir de una montmorillonita denominada M40A, utilizada habitualmente en el Departamento donde se realizó el estudio (Malberg et al., 1989). Dicha esmectita presenta un déficit de carga laminar por celda unidad de 0,60, correspondiente fundamentalmente a sustituciones isomórficas en la capa octaédrica, y posee una superficie BET del orden de $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Las Figuras 2 y 3 muestran los resultados obtenidos en el rango de temperaturas estudiado, como porcentajes de formación de acetato de etilo. La disminución en el rendimiento a partir de 180°C se corresponde con un incremento paralelo en la formación de etileno, por deshidratación del etanol.

Es de destacar cómo la totalidad de los sólidos presentan perfiles de actividad similares, si se exceptúan las muestras sódicas, que carecen de propiedades ácidas. Este resultado implica que los protones liberados por hidrólisis son disponibles en todos los casos, en igual cantidad, independientemente de la acidez del catión de cambio.

Una posible explicación radica en considerar que la protonación del alcohol, primer paso elemental del mecanismo de reacción (Ballantine, 1984), implica una separación de cargas entre la lámina estructural del silicato, donde se alojan los protones emigrados, y el espacio interlaminar, verdadera zona de reacción. Este proceso podría describirse como una "doble capa eléctrica difusa" que establecería una barrera de energía potencial a medida que transcurriera la separación de cargas. Esta hipótesis justificaría que, si bien el número total de protones generados es función de la acidez de la especie interlaminar —catión multivalente o pilar—, el número de ellos realmente disponible viene establecido por la separación de cargas mencionada, observándose un efecto nivelador. Ello implicaría considerar que los sistemas constituidos por silicatos laminares saturados con cationes multivalentes, como Al^{3+} o La^{3+} ,

FIGURA 2
DATOS DE CONVERSIÓN EN ACETATO DE ETILO A PARTIR DEL ÁREA DE
LA SEÑAL DEL CG, NORMALIZADO EN %, EN LOS CATALIZADORES INDICADOS

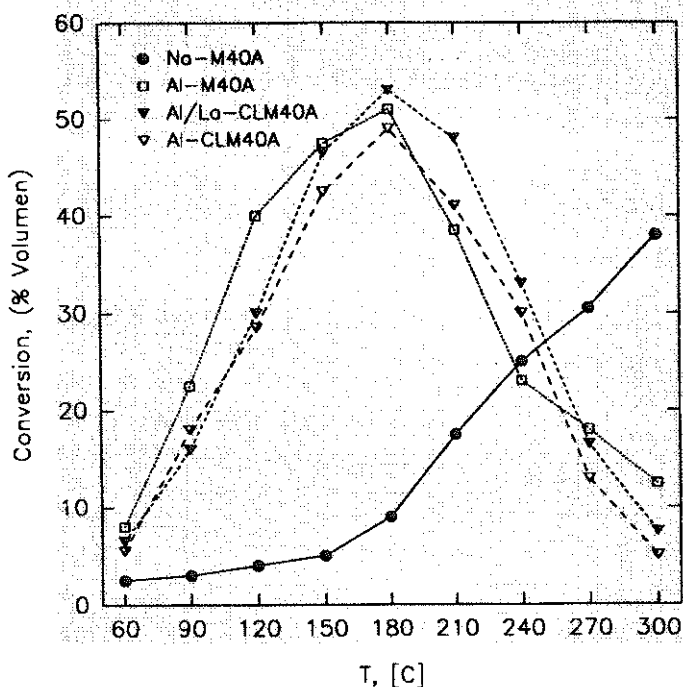


son igualmente efectivos en algunos procesos de catálisis ácida a los que poseen pilares, los cuales, si bien son preparados por un método suave de "chimie douce", necesitan un proceso de elaboración más complejo que los primeros.

Los resultados de la reacción ensayada han de tener la consideración de preliminares y nos conducen a la necesidad de su extensión futura en una doble vertiente. De una parte, hace falta elaborar un estudio cinético más completo, observando la influencia que en la reacción ejerce la variación de los parámetros utilizados, así como ampliar el tipo de medidas de actividad catalítica, incluyendo la interacción entre catalizador y reactivos en fase líquida, o el cambio de escala de los reactores hasta alcanzar la consideración de planta piloto.

Una segunda extensión del estudio realizado abarcará el desarrollo de reacciones con moléculas polares de mayor tamaño. Ello permitiría discriminar la aplicabilidad en reacciones catalíticas heterogéneas ácidas de las diferentes modificaciones realizadas sobre la montmorillonita inicial, en base a la capacidad de expansión de unas y la accesibilidad al espacio interlaminar de las otras.

FIGURA 3
DATOS DE CONVERSIÓN EN ACETATO DE ETILO A PARTIR DEL ÁREA DE LA SEÑAL DEL
CG, NORMALIZADO EN %, EN LOS CATALIZADORES INDICADOS



Los aspectos estructurales de las esmectitas responsables del comportamiento activo de las mismas en los procesos catalíticos descritos son los mismos que determinan otras aplicaciones de tales materiales. Entre las últimas, sobresale el efecto de barrera en el almacenamiento definitivos de residuos radiactivos de alta actividad, uno de los problemas más graves con los cuales se enfrenta la Humanidad hoy día. A continuación, se expresa el estado del conocimiento acerca del tema.

En relación con ello, es preciso diferenciar entre el almacenamiento controlado de las grandes cantidades de residuos que, de manera inevitable, se habrán de generar, particularmente con el desmantelamiento de las actuales centrales nucleares para la producción de energía eléctrica, programadas con unos 30 años de vida media, de una parte, y la emisión catastrófica de RAA a la Biosfera, de otra. En primer lugar, se examinará la última eventualidad, refiriendo un desastre ocurrido la década pasada, el de Chernobil.

3. EL LEGADO DE CHERNOBIL

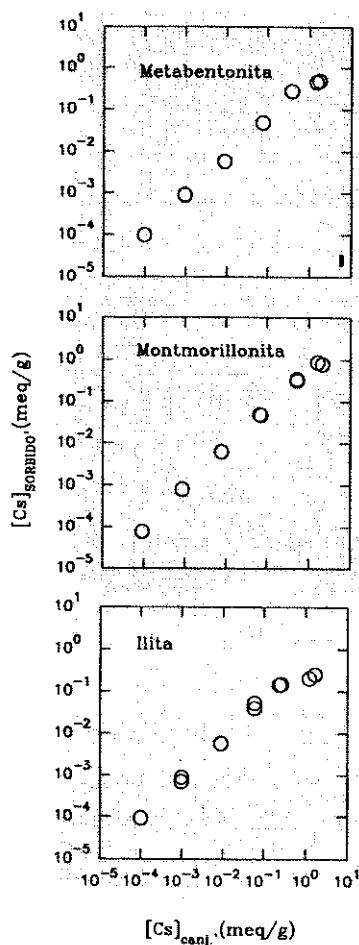
En 1991 se había apagado, a nivel popular, el clamor que en Abril de 1986 produjo el accidente ocurrido en la central nuclear de Chernobil, cuando un miembro de nuestro Grupo de trabajo, debido a su estancia en el Macaulay Land Use Research Institute, en Aberdeen (Reino Unido), nos hizo llegar vivencias actuales de aquel episodio. Ello fue con motivo de extender el estudio que venía realizando sobre la interacción de silicatos con iones lantánidos al ^{134}Cs , de interés inmediato en la región geográfica que alberga al mencionado Instituto.

El desastre de Chernobil promovió una nube de material radiactivo, la cual atravesó Europa. Intensas lluvias en el Norte de Gales y Oeste de Escocia, cuando pasaba la nube, depositó sobre esas zonas cantidades apreciables de los isótopos 134 y 137 del Cesio, en unas tierras de pastos, ricas en materia orgánica (Segal y Morris, 1991). El período de semidesintegración de esos radionucleidos es de 2,06 y 30,17 años, respectivamente, lo que extiende la contaminación por el segundo a varias décadas aún. La sociedad demanda contestación a las preguntas de cómo será de persistente el efecto y qué medidas pueden tomarse para reducirlo. La comunidad científica viene desarrollando numerosos estudios sobre el tema. Se ha observado la influencia de factores del suelo tales como el pH y la humedad, pero principalmente el contenido en sales de potasio y de minerales de la arcilla. Existe controversia sobre si las raíces de las plantas distinguen entre la absorción de K(I) y Cs(I) , de radios iónicos muy próximos, 0,133 y 0,169 nm (Comans et al., 1991).

Es un hecho probado que los suelos ricos en materia arcillosa retienen fuertemente radiocesio, evitando su transferencia a las plantas. Así, en algunas zonas del Reino Unido existe una concentración de Cesio 137, procedente aún de las pruebas con armas nucleares, del orden de las provocadas por el accidente de Chernobil. Sin embargo, debido a tratarse de suelos pobres en materia orgánica y ricos en minerales de la arcilla, el radionucleido no pasa en extensión preocupante a la cadena trófica. En las zonas primeras, ricas en materia orgánica y pobres en silicatos, el "Ministry of Agriculture, Fisheries and Foods" (MAFF) ha roto la cadena por su último eslabón, entre tanto se halla otro remedio, prohibiendo el empleo de productos procedentes de la zona.

Se ha sugerido que la interacción de radiocesio con esmectitas durante períodos prolongados conduce a una sorción irreversible de aquél. Una lectura crítica de las publicaciones sobre el tema aconseja una mayor diferenciación entre los aspectos termodinámicos y cinéticos de la sorción. En el trabajo antes mencionado, llevado a cabo con la intervención de un miembro de nuestro Grupo, se ha estudiado el intercambio de ^{134}Cs entre montmorillonita, illita e interestratificados, en condiciones de equilibrio, entre el sólido y una disolución, respecto de la concentración total de Cesio. Los resultados representados en la Figura 4 ponen de manifiesto una "reversibilidad" total, excepto a concentraciones elevadas, para las cuales puede contribuir un efecto salino (Castro et al., 1992).

FIGURA 4
CONTENIDO DE CESIO INTERCAMBIABLE A DISTINTOS VALORES
DE CESIO SORBIDO



Si se observase que con el tiempo de sorción aumenta la irreversibilidad, los estudios deben encaminarse a la determinación del mecanismo. Su conocimiento permitiría apreciar la importancia del contenido de radiocesio en los suelos.

Por otra parte, la concentración de cesio en depósitos marinos, juntamente con la de isótopos del uranio se ha estudiado a efectos de establecer la posible fijación de radionucleidos en dicho medio. Ello es de interés en relación con la deposición de residuos radiactivos.

4. LA INMOVILIZACIÓN DE RADIONUCLEIDOS EN EL FONDO MARINO

La deposición de cantidades importantes de Cesio radiactivo, debido a los ensayos de armas nucleares y al accidente de Chernobil, requiere el estudio de su impacto sobre el medio. Sobresale el estudio llevado a cabo por R.N.J. Comans et al., publicado al final de la pasada década en *Nature*, del cual se exponen a continuación las conclusiones más importantes (Comans et al., 1989).

El cesio radiactivo es sorbido fuertemente por los minerales de la arcilla, según se ha comentado, lo cual provee un mecanismo para su disminución en la Hidrosfera, depositándose con las partículas sólidas en suspensión para permanecer fijo en sedimentos del fondo de mares y lagos. Ello evitaría la dispersión a través de la Biosfera.

R.N.J. Comans et al. han obtenido evidencia de la posibilidad mencionada, estudiando los sedimentos del lago alemán Ketelmeer, donde se depositan los materiales que arrastra el río Rin. Análisis químico y XRD de los sedimentos indican que predomina la illita, junto a una contribución de montmorillonita y caolinita. El período de residencia del agua en el lago es de dos días, de manera que representa un sistema extraordinariamente apropiado para el estudio que se pretende. Los autores del trabajo han medido un máximo en la concentración de Cesio-137, a unos 18 cm de profundidad en el sedimento, relacionado con las pruebas de armas nucleares en la década de los años cincuenta y sesenta. En una zona próxima a la superficie del sedimento vuelve a observarse un enriquecimiento de dicho isótopo, debido al desastre de Chernobil. La relación entre las concentraciones de los isótopos 134 y 137 confirma la afirmación anterior. En zonas profundas dicha relación es prácticamente nula, mientras que en la superficie es de 0,5-0,6, característica del material radiactivo emitido desde Chernobil.

El coeficiente de distribución de radiocesio, K_d , entre la fase sólida y la líquida que llena los poros del sedimento, medido "in situ", no es constante, disminuye con la profundidad. Ello sólo puede interpretarse como debido a la desorción del cesio previamente fijado. Se llega a establecer en la última referencia expresada que el mecanismo de desorción consiste en el intercambio con iones NH_4^+ de la disolución. La concentración de amonio en el agua del fondo del lago es igual a 0,04 mM pero en los poros del sedimento posee un valor de 0,45 mM. Ello es el resultado de la descomposición de la materia orgánica, en una atmósfera pobre en oxígeno. En consecuencia, el cesio radiactivo es liberado y devuelto a la fase líquida a través de este mecanismo, responsable de que el cesio entre en la cadena trófica durante varias décadas aún.

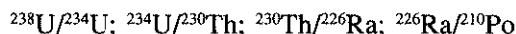
Este resultado debe compararse con el de fijación "irreversible" en los suelos ricos en minerales de la arcilla, anteriormente citado en relación con la contaminación habida en el Reino Unido. Es imprescindible establecer el mecanismo de interacción de los diversos cationes con los silicatos y la influencia de las condiciones locales de presión y temperatura. Ello sólo es posible con la aplicación de técnicas sensibles al entorno local, de corto alcance, de los cationes retenidos, dirección en la que

se hallan orientados los trabajos de nuestro Grupo en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla.

Los resultados obtenidos hasta ahora en trabajos muy meritorios, no obstante la carencia aludida de un conocimiento estructural más profundo, conducen a conclusiones diferentes, si bien se refieren a radionucleidos distintos. Como un ejemplo de estudio con resultados optimistas frente a los últimos referidos, se resumen, a continuación, las conclusiones alcanzadas recientemente sobre la movilización de radionucleidos de la serie del uranio en los sedimentos de las grandes fosas oceánicas.

En dicho estudio (Colley y Thomson, 1990) se muestra, y aplica, un método para estimar la eficacia de sedimentos marinos en la retención de residuos radiactivos, haciéndose uso de una escala de tiempo razonable. Se ha examinado un perfil de sedimento depositado hace 500.000 años, en el plano abisal de Madeira, Océano Atlántico. La muestra fue tomada a unos 6.000 m de profundidad, como una acción del Proyecto ESOPE (Étude des Sédiments Océaniques par Pénétration). A través de la evaluación de la relación entre la distribución de Uranio 238 natural y sus productos de desintegración, se ha calculado la velocidad de emigración de tales radionucleidos en el medio.

Los sedimentos, ricos en materia orgánica, se han depositado inicialmente con una concentración constante de uranio. A medida que este elemento se oxida mediante el contacto con el oxígeno disuelto en el agua, se moviliza hacia zonas más profundas. Cuando alcanza éstas, pobres en oxígeno, se reduce e inmoviliza. Simultáneamente, el depósito de una nueva capa de sedimento detiene el proceso de oxidación en la superficie. Los autores han analizado en el perfil tomado la concentración de una serie de pares de la cadena de desintegración del uranio 238:



Colley y Thompson han concluido de su estudio que el Uranio y Torio no han emigrado apreciablemente, mientras que el Radio lo ha hecho en una distancia de unos 20 cm. Este resultado es esperanzador, aunque consiste en un estudio aislado, donde algunos factores no se han tenido en cuenta. Así, la elevada temperatura que se originaría al destruirse el contenedor de los residuos radiactivos puede crear burbujas de agua en el seno del sedimento, las cuales pueden modificar sensiblemente la situación (J.K. Cochran, 1990). Este aspecto se había previsto abordar en el Proyecto "In Situ Heat Transfer Experiment", formando parte del "U S Subseabed Disposal Program". Ahora bien, el proyecto se ha cancelado debido a la falta de financiación. Ello, a su vez, se debe a la decisión, parece que definitiva, de no almacenar en el mar los residuos de alta actividad. Una serie de aspectos sobre la naturaleza de los depósitos previstos son coincidentes entre los países más avanzados en el tratamiento del tema, siendo motivo de análisis a continuación, tras unas consideraciones generales sobre la clasificación de los residuos y la producción de los mismos.

5. CLASIFICACIÓN DE LOS RESÍDUOS RADIATIVOS

Las sociedades industrializadas generan residuos, es decir, materiales para los que no está prevista utilidad alguna. Una parte de estos residuos son radiactivos, contienen isótopos que emiten radiaciones ionizantes.

Esa clase de residuos no se produce exclusivamente por las centrales nucleares, sino también por los hospitales, centros de investigación y, de manera creciente, las industrias. Todos contribuimos a la generación de residuos radiactivos: cuando compramos un periódico, pues el espesor del papel se mide en la fábrica por medio de isótopos radiactivos; cuando encendemos el butano, ya que se emplean isótopos radiactivos para medir el nivel de las bombonas; cuando nos sometemos a ciertos controles médicos, etc.. Un número elevadísimo de actividades cotidianas pueden citarse al respecto, existiendo además problemas puntuales. El Real Decreto 1428/86 del 13 de Junio disponía que los propietarios de pararrayos con cabezal radiactivo, de los cuales hay instalados en España unos 30.000, debían optar, en un período de un año, por la retirada a través de una empresa autorizada, o por su legalización como instalación radiactiva.

Los residuos radiactivos se clasifican internacionalmente en dos tipos:

De Alta actividad (RAA), cuyas características son:

- Elevada actividad específica en emisores de vida corta.
- Apreciable concentración de emisores de radiación alfa y vida larga.
- Producción de calor.

De Media y Baja actividad, cuyas características son:

- Actividad específica baja.
- Emisores de radiación beta-gamma con períodos de semidesintegración inferiores a 30 años.
- Contenido muy limitado de emisores alfa de vida larga.

Si bien las centrales nucleares de producción de energía eléctrica no son las únicas fuentes de residuos radiactivos, sí son las que contribuyen en mayor grado cuantitativamente y, prácticamente, las responsables de los denominados de alta actividad. Dichos residuos contienen isótopos inestables, radiactivos, de una serie de elementos químicos.

En la actualidad se reconocen 109 Elementos químicos, habiendo sido descubiertos los de números atómicos 107-109 en el laboratorio de Darmstadt, entre los años 1981 y 1984. Un experimento llevado a cabo en el laboratorio de Dubna, en 1987, ha sido reconocido como de interés preliminar, pero de base insuficiente, para la evidencia del descubrimiento de los Elementos 110-112 (IUPAC-IUPAP Transfermium Working Group, 1991).

Los 92 Elementos del Hidrógeno ($Z=1$) al Uranio ($Z=92$) poseen isótopos naturales, excepto el Tecnecio ($Z=43$) y Promecio ($Z=61$), si bien el último se ha detectado en algunas estrellas. Después de los Actínidos se han obtenido los Elementos 104 al 109, ambos inclusive, cada uno más inestable que el anterior. Ello podría hacer creer que no es de interés grande tratar de obtener los siguientes, pero el modelo actual sobre la estabilidad de los núcleos sugiere, teóricamente, la existencia de "islas de estabilidad" alrededor de $Z=114$ y $Z=184$.

Ningun Elemento posterior al Bismuto ($Z=83$) posee isótopos estables. Los de números atómicos entre 84 y 92 tienen todos sus isótopos radiactivos. La presencia de los mismos en la Tierra se comprende sobre la base de los equilibrios seculares con precursores radiactivos, siendo sus concentraciones relativas determinadas por los valores de los períodos de semidesintegración en la serie que los produce.

Diversos isótopos son de una vida media muy grande; así, la del torio-232 es de $1,4 \cdot 10^{10}$ años, la del Uranio-238 es $4,5 \cdot 10^9$ años y Uranio-237 $7 \cdot 10^8$ años. La del primero es del orden de magnitud de la edad del Universo, $1,8 \cdot 10^{10}$. (A.Rodríguez, 1986)

La conocida relación entre la energía de enlace nuclear por nucleón y el número másico justifica la posibilidad de reacciones de fisión y fusión, extraordinariamente exotérmicas.

En una central nuclear se utiliza un combustible nuclear en el que se producen reacciones nucleares de fisión con una elevada producción de energía, la cual se transforma posteriormente en energía eléctrica.

Una de las razones para explotar la energía nuclear en forma comercial es la abundancia en la naturaleza de los elementos empleados como combustible nuclear. Estos elementos susceptibles de ser utilizados como combustible nuclear son el Uranio y el Torio. El Plutonio también puede emplearse como combustible, aunque, debido a su período de desintegración relativamente corto, no existe en la naturaleza y sólo se obtiene en los reactores de fisión de las centrales nucleares.

El Uranio es el combustible nuclear por excelencia, con un contenido isotópico en su estado natural de 0,71% en átomos de Uranio-235. Se encuentra en la naturaleza en una proporción del 0,004%, es decir, es unas 800 veces más abundante que el oro, unas 40 veces más que la Plata y tanto como el Plomo o el Cobalto.

El Plutonio no se encuentra en la naturaleza, ya que los isótopos ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu y ^{242}Pu tienen vidas medias inferiores a la de la Tierra, razón por la cual, el posible Plutonio existente ha dejado de existir. Su producción tiene lugar en reactores nucleares mediante las reacciones de captura de neutrones con el Uranio-238.

El Torio es más abundante que el Uranio, pero al ser el Torio-232 el único isótopo disponible, su empleo en reactores nucleares es muy limitado. Estos combustibles deberán prepararse para su empleo en reactores nucleares, mediante la forma mecánica adecuada a cada tipo de reactor.

6. ESTADO DE LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA DE PROCEDENCIA NUCLEAR

La situación es compleja. La construcción de centrales nucleares para la producción de energía eléctrica se ha detenido en muchos países. Los partidarios de energías de procedencias alternativas deben resolver el problema de las limitaciones debidas a la cantidad, muy pequeña en relación con la de origen nuclear. Los otros han de hacer frente al tratamiento de los residuos radiactivos. Examinemos la realidad actual sobre las centrales en funcionamiento, de acuerdo con la Organización Internacional para la Energía Atómica (IAEA).

Al comenzar el año 1990 se habían conectado a la red eléctrica internacional 426 reactores nucleares, con una potencia total de 318.271 MW, Tabla I. Con una potencia de 1.000 MW se abastece de energía eléctrica a unas 500.000 viviendas.

Una vez en funcionamiento otros 96 reactores, en construcción, la capacidad ascendería a casi 400 GW.

Wolf Häfele, exdirector del Centro de Investigación de Jülich (Alemania) y Director adjunto del Instituto Internacional de Análisis Aplicado de Sistemas, en Laxemburg (Austria), ha analizado, desde la base de su autoridad sobre el tema, los residuos que se producirían si permaneciesen instalados durante 100 años los 400 GW mencionados (Häfele, 1990).

Las tres cuartas partes de los reactores actuales son de tipo RAL, de agua ligera, de forma que Häfele los ha tomado como punto de partida para sus precisiones. Para producir 1 GW-año de energía son necesarias 20 toneladas de Uranio-235, enriquecido al 3%, si se considera una mejora del rendimiento en el reactor, de un 15%. Ahora bien, el Uranio natural es, en su mayoría, Uranio-238. Se necesitarían, por ello, 160 Toneladas del último para obtener las 20 con la masa crítica del isótopo activo suficiente para que la fisión en cadena llegue a iniciarse. En consecuencia, la demanda mundial de Uranio natural durante los próximos 100 años alcanzaría el valor global de 6,4 millones de toneladas. Este valor coincide con las reservas estimadas, en opinión de Häfele.

La generación de 1 GW-año produciría unas 20 toneladas de residuos radiactivos, de los cuales el 94 por ciento será Uranio, el 1 por ciento Plutonio, y el 5 por ciento productos de fisión. Los 400 GW-años totalizarían 8.000 toneladas anuales. Como los depósitos de residuos nucleares se proyectan de una capacidad media de 70.000 toneladas, sería preciso inaugurar uno cada nueve años, es decir, se llegaría a 11 emplazamientos nuevos en los próximos 100 años.

Las estimaciones son conservadoras, pues se han basado en un ciclo de combustible de "un solo paso", en el cual no se reprocesa el combustible. Se halla próxima la viabilidad comercial generalizada del reactor reproductor rápido, el cual puede llegar a multiplicar casi por 100 la energía producida con la misma cantidad de Uranio natural que los RAL, debido a la transformación de Uranio no fisionable en Plutonio fisionable. En este caso, se reprocesa el combustible para la extracción del Plutonio creado durante la fisión. Dicha operación consiste, esencialmente, en la di-

TABLA I
DATOS CORRESPONDIENTES A LA POTENCIA NUCLEAR, EXPRESADA
EN MEGAWATT DE ELECTRICIDAD, Y AL NÚMERO DE REACTORES EN
FUNCIONAMIENTO PARA CADA PAÍS, SUMINISTRADOS POR LA OFICINA
INTERNACIONAL PARA LA ENERGÍA ATÓMICA, VIENA, PARA 1990

Continente	País	Reactores	Potencia
América del Norte y Central	Canadá	18	12.185
	Cuba	0	0
	México	1	654
	EE.UU.	110	98.331
América del Sur	Argentina	2	935
	Brasil	1	626
Europa	Bélgica	7	5.500
	Bulgaria	5	2.585
	Checoslovaquia	8	3.264
	Ex-RDA	6	2.102
	Finlandia	4	2.310
	Francia	55	52.588
	Hungría	4	1.645
	Italia	2	1.120
	Holanda	2	508
	Rumanía	0	0
	España	10	7.544
	Suecia	12	9.817
	Suiza	5	2.952
	Gran Bretaña	39	11.242
	Ex-RFA	24	22.716
	Yugoslavia	1	632
Asia	China	0	0
	India	7	1.374
	Irán	0	0
	Japón	39	29.300
	Pakistán	1	125
	Corea del Sur	9	7.220
	Taiwan	6	4.924
	Ex-URSS	46	34.230
Africa	Africa del Sur	2	1.842
TOTAL	—	426	318.271

solución del combustible usado en ácido nítrico y la separación, por procedimientos químicos, del Plutonio y los productos de fisión, o cenizas.

En la actualidad funcionan cuatro plantas de reprocesamiento –Sellafield (Reino Unido), La Hague (Francia), Tarapas (India) y Tokai (Japón)–, si bien la cantidad de Uranio que procesan por año es de sólo 2.500 toneladas.

Existe la posibilidad de una segunda generación de reprocesadores, los cuales no sólo separarían el Plutonio y el Uranio, sino que podrían extraer los isótopos de vida larga más peligrosos. Ello conduciría, a su vez, a una segunda generación de residuos radiactivos que requerirían mucho menos volumen.

Hans Henning Hemmiq, Güiter Kessler y Josef Elil, del Centro de Investigaciones Nucleares de Karlsruhe (Alemania) han analizado recientemente la mejora del diseño de los reactores nucleares actuales incluyendo una refrigeración de emergencia, la cual no sólo hubiese evitado las consecuencias de las emisiones de Chernobil, sino también en el caso de otros accidentes posibles. De hecho, la estructura de contención existente evitó una fuga como la de Chernobil en el accidente ocurrido en Three Mile Island, cerca de Harrisburg (Estados Unidos), el 28 de Marzo de 1978. Desgraciadamente, las normas dictadas por la IAEA, el Euratom y la Organización de Países Productores de Energía Nuclear no son de obligado cumplimiento.

El Proyecto Internacional del Reactor Experimental Tokamak –una empresa conjunta de Estados Unidos, Rusia, Japón y Europa–, posee la perspectiva, muy probable, de comercializar la fusión nuclear, como fuente de energía, para mediados de la próxima centuria. La técnica actual de fusión no es limpia, la fuga de neutrones convierte a los materiales adyacentes en radiactivos. Ciclos de combustibles más avanzados podrían reducir la emisión de neutrones y se podrían, incluso en opinión de Häfele, construir reactores híbridos, donde se combinaran la fusión y la fisión.

En cualquier caso, el tratamiento de los residuos radiactivos de alta actividad es un tema que afecta a toda la Humanidad, debiendo ser controlado por un organismo internacional con poderes suficientes para imponer la adopción de los sistemas de seguridad más avanzados en todos los reactores.

7. LA ESTRUCTURA PREVISTA PARA LA DEMANDA DE ENERGÍA PRIMARIA EN ESPAÑA HASTA EL AÑO 2.000. CONTRIBUCIÓN DE LA ENERGÍA DE PROCEDENCIA NUCLEAR

El Congreso de los Diputados, en su Sesión Plenaria celebrada el día 28 de Junio de 1984, aprobó el primer Plan Energético Nacional. De acuerdo con el mismo, el Gobierno autorizó el año 1984 la creación de una empresa, pública e independiente de las entidades generadoras de residuos, con la finalidad de llevar a cabo la gestión de todos los residuos radiactivos producidos en España. Se trata de la Empresa Nacional de Residuos, S.A. (ENRESA), legalizada mediante el Real Decreto 1522/84 de Julio. El artículo 4º de dicho Decreto impone a ENRESA la obligación de elaborar, dentro del primer semestre de cada año un documento, el cual ha de revisar to-

das las actuaciones necesarias y soluciones técnicas aplicadas durante el horizonte temporal de actividad de los residuos radiactivos.

El capital social inicial de ENRESA fue aportado por la Junta de Energía Nuclear y el Instituto Nacional de Industria. La financiación debe ser suministrada para la realización de sus objetivos por los generadores de residuos.

En el caso de las centrales nucleares productoras de energía eléctrica, se fijó una cuota porcentual sobre la recaudación por venta. Entre las hipótesis del cálculo inicial se incluyen:

1. Un valor de 7,7 GW para la potencia total instalada.
2. Una vida programada útil de las centrales de 30 años.
3. El desmantelamiento de todas las centrales al finalizar su vida útil.

A través de dicho cálculo, se ha estimado el coste para cubrir los gastos originados por la gestión y tratamiento de los residuos radiactivos.

El sistema establecido para las centrales nucleares es la fijación de una cuota porcentual sobre la facturación por venta de energía eléctrica de todo el sector eléctrico, el cual genera unos fondos por anticipado, en tanto que para los otros productores la contraprestación económica de los servicios prestados adopta la forma de precios, a pagar en el momento de la recogida de los residuos.

La Tabla II reproduce el coste de la gestión de los residuos radiactivos, en millones de pesetas del año 1991, publicado en el tercer PGRR (Tercer PGRR, 1991).

En la Figura 5 se muestra la gráfica correspondiente a la evolución de la cuota fijada distinguiéndose tres alternativas en cada caso. Dicha cuota se ha establecido teniendo en cuenta, además de las hipótesis de cálculos iniciales, anteriormente expresadas, el consumo de energía eléctrica y su precio medio, así como los costes de la gestión, en algunos casos afectados de un grado elevado de incertidumbre.

A los ocho años de vigencia del primer Plan Energético Nacional, se ha aprobado el segundo PEN (1991-2000). En el mismo se prevé un crecimiento medio de la demanda energética global del 2,4% anual.

La evolución en la estructura de la demanda de energía primaria, a lo largo de la duración del nuevo Plan, se muestra en la Tabla III.

El cambio esencial de estructura de la demanda de energía primaria, a lo largo de la década, consiste en un aumento de la contribución del gas natural, de las energías renovables y el descenso de la importancia relativa de la energía nuclear, el petróleo y el carbón.

La contribución del gas natural prevista para el año 2000 en el PEN (1991-2000), el 12,2%, representa un valor importante, teniendo en cuenta el 5,6% de partida, pero aún se halla lejos del 20% que poseerá en el año 2000 en la Comunidad Europea, o del 23% a nivel mundial (Martín, 1991).

TABLA II
COSTE DE LA GESTIÓN DE RESÍDUOS RADIATIVOS (MPT91)

Concepto	Coste hasta 12-91		Coste 1992- 2055	Coste Total
	Hasta 91	Año 1991		
Costes de Estructura (1)	8.093	2.237	92.123	102.453
Investigación y Desarrollo	1.804	1.397	59.027	62.228
Transporte	122	26	26.023	26.172
Almacenamiento RBMA	9.580	7.550	69.921	87.052
Almacenamiento RAA	5.392	4.171	472.358	481.920
Almacenamiento temporal	1.876	2.221	151.968	156.065
Almacenamiento definitivo ...	3.515	1.950	320.390	325.855
Reproc. Combustible	23.361	1.407	23.846	48.614
Clausura de Instalaciones	2.804	1.404	250.505	254.713
Centrales Nucleares	22	80	248.045	248.147
FUA	2.730	1.127	2.080	5.937
Otras instalaciones (3)	52	197	380	629
Gest. Resid. Especiales	112	177	1.950	2.239
Sist. Oper. Emergencias (2) ..	24	69	6.300	6.393
Compes. Ayuntamientos (4) .	2.683	2.389	44.020	49.092
Impuestos sobre Sociedades .	13.501	3.560	—	17.061
TOTAL	67.475	24.387	1.046.074	1.137.936

(1) Inversiones, gastos generales y comunicación social sede central ENRESA.

(2) Actividad de acuerdo con el Decreto de creación de ENRESA.

(3) Rehabilitación minas de uranio y clausura reactores experimentales.

(4) O.M. 30-12-88 y 1-12-189.

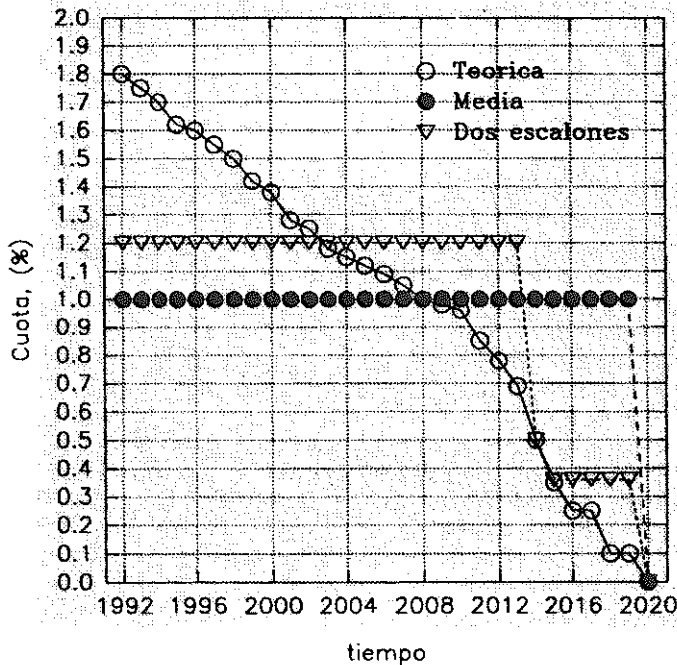
TABLA III
DEMANDA DE ENERGÍA PRIMARIA (1)

	Estructura (%)	
	1990	2000
Carbón	20,92	19,39
Petróleo	52,59	50,73
Gas Natural	5,57	12,16
Nuclear	15,76	11,28
Hidráulica	2,46	2,83
Otras energías renovables (2)	2,74	3,17
Importación neta de electricidad	-0,04	0,44

(1) Nueva metodología de la Agencia Internacional de la energía. En términos de la metodología de Eurostat, la contribución del petróleo será 50,1 %.

(2) Biomasa, residuos geotermia, solar y calores residuales usados por los autoprodutores en la generación de electricidad. La minihidráulica se incluye en la hidráulica.

FIGURA 5
EVOLUCIÓN DE LA CUOTA DE APLICACIÓN A LOS INGRESOS POR
PRODUCCIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA, SEGÚN TRES
PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS



La capacidad de producción de energía nuclear no se prevé ampliar a lo largo de la década. El peso de ella en la generación de energía eléctrica disminuirá, en consecuencia, desde un 36,7% en 1990 –tercer lugar en la Comunidad Europea–, al 23% el año 2000.

La demanda de energía eléctrica crecerá en un 3,44% en los próximos 10 años. En la estructura de generación, las centrales de fuel/gas pasarán de 3,1% en 1990 al 9%, en el 2000, y las de gas alcanzarán el valor del 4%.

El PEN (1991-2000) contiene, en su redacción, los epígrafes: Escenario Internacional, Demanda Energética, Energía y Medio Ambiente; así como dos anexos: Plan de Ahorro y Eficiencia Energética y Plan General de Residuos Radiactivos.

Entre las prioridades en I+D se consideran el control del impacto medio-ambiental de la producción y uso de la energía, incluyéndose una mejor gestión de los residuos radiactivos.

8. SISTEMA DE BARRERA MÚLTIPLE EN EL DISPOSITIVO DE SEGURIDAD DE LOS DEPÓSITOS DE RAA

El dispositivo de seguridad a adoptar internacionalmente, de forma generalizada, en la gestión de los residuos radiactivos, consiste en la interposición de una serie de barreras naturales y artificiales entre los residuos y el hombre, las cuales impidan o retarden la dispersión de los radionucleidos en la Biosfera.

Debido a que los sólidos tienen menor movilidad que los líquidos, la primera barrera, o "barrera química", se constituye inmovilizando el residuo en una matriz sólida, estable y duradera. Las matrices para los residuos de baja y media actividad son el cemento, el asfalto y los polímeros; mientras que para los residuos de alta actividad, el vidrio está considerado como más adecuado internacionalmente para la inmovilización de las disoluciones procedentes del combustible gastado.

La segunda barrera, o "barrera física", es el contenedor donde se confinan los residuos inmovilizados. El diseño de los contenedores se corresponde con la longevidad de los residuos, utilizándose bidones metálicos normalizados para los de baja y media actividad. En el caso de los de alta actividad, se proyectan recipientes metálicos especiales, de gran resistencia a la corrosión, cerrados por soldadura.

La tercera barrera, "barrera de ingeniería", es la instalación donde se depositan los contenedores, la cual ha de incluir estructuras y blindajes concebidos de acuerdo con la categoría de los residuos. El blindaje se proyecta, de manera generalizada internacionalmente, a base de minerales de la arcilla, como un material "buffer" entre los contenedores y las paredes de la formación geológica donde se almacenen...

La cuarta barrera, "geológica", la ha de constituir el medio de la corteza terrestre inmediato al depósito. Su misión es evitar, o al menos retardar, el acceso de los radionucleidos al hombre, en el caso de destrucción, con el tiempo, de las tres barreras anteriores. Los tipos de roca huésped considerados como óptimos por los diversos países, de mayor a menor frecuencia son: sales, granitos, arcillas, basaltos y lavas volcánicas consolidadas. La elección dependerá de la estructura geológica de cada país. La Figura 6 muestra una representación de dichas barreras.

G. Guidi et al, de Materials Division (ENEA, Roma), han publicado recientemente un estudio sobre las propiedades de un borosilicato, denominado BEL15, preparado para su uso como primera barrera en Italia (Cantale, 1990). Se examinan, a continuación, algunas de sus propiedades, tomándose como un ejemplo de barrera química...

La composición del borosilicato BEL 15 se muestra en la Tabla IV. Los autores del trabajo mencionado han estudiado la resistencia a la corrosión del BEL 15, frente a diversos períodos de tiempo. La Tabla V muestra las pérdidas de masa, total y de algunos elementos, experimentadas por el vidrio, después de 28 días en contacto con agua destilada, a 40°C.

Una serie de países poseen diseños relativamente avanzados para sus depósitos de residuos de alta actividad. Basado en los datos sobre los que se tiene constancia, a través de revistas, seminarios e informes técnicos, se presentarán algunas características principales, refiriendo el estudio a los países europeos Suecia, Alemania y Suiza.

FIGURA 6
REPRESENTACIÓN DEL SISTEMA DE MÚLTIPLES BARRERAS

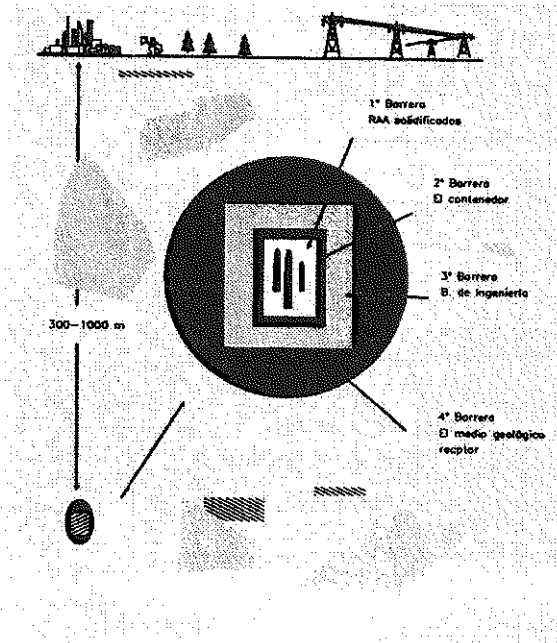


TABLA IV
COMPOSICIÓN DEL VIDRIO BOROSILICATO BEL 15 (CANTALE ET AL., 1990)

Oxido	% Peso	Oxido	% Peso
SiO ₂	43,40	B ₂ O ₃	17,00
Na ₂ O	10,67	CaO	8,93
Li ₂ O	5,00	Al ₂ O ₃	12,89
Fe ₂ O ₃	0,20	SO ₃	1,21
Cs ₂ O	0,46	SrO	0,24

9. CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS PROYECTOS EUROPEOS DE DEPÓSITOS DEFINITIVOS DE RAA

En la "IX International Clay Conference", celebrada en Estrasburgo, el año 1989, hubo ocasión de asistir a la exposición de las principales características del Proyecto sueco KBS-3, 1983, por F.Karlsson, de la Sweedish Nuclear Fuel and Waste Managment Co. (Karlsson, 1990).

TABLA V
PÉRDIDA DE MASA (ML) Y PÉRDIDAS DE MASAS ELEMENTALES
NORMALIZADAS (NL*) DE ALGUNOS ELEMENTOS A DIFERENTES RELACIONES SA/V**
TRAS 28 DÍAS EN AGUA DESTILADA A 40°C

ML(g/m ²) (SA/V=10 m ⁻¹)	1,05				
ML(g/m ²) (SA/V=100 m ⁻¹)	0,16				
Elemento	Si	Al	Na	Li	B
NL(g/m ²) (SA/V=10 m ⁻¹)	0,53	0,64	1,30	1,09	1,25
NL(g/m ²) (SA/V=100 m ⁻¹)	0,07	0,05	0,17	0,17	0,15

* NL: Relación entre la pérdida del elemento y el producto de la fracción de elemento por el área del vidrio.

** SA/V: Relación entre el área del vidrio y el volumen del líquido.

La mitad, aproximadamente, de la energía eléctrica en Suecia es de origen nuclear. Se generan cantidades importantes de residuos radiactivos de media y alta actividad. Los últimos proceden del combustible usado y se ha planificado disponer de un depósito definitivo para los mismos hacia el año 2010.

El combustible usado será inmovilizado en una matriz sólida y ésta encerrada en un contenedor de cobre de 10 cm de pared. Los contenedores serán almacenados en galerías abiertas en una zona rocosa, a unos 500 m de profundidad. El espacio entre los contenedores y la roca huésped se rellenaría de bentonita sódica (Wyoming Bentonite MX80), mientras que en las galerías y túneles de acceso se emplearía una mezcla arena-bentonita en la proporción 90/10.

Los radionucleidos mayoritarios en los residuos son: Cobalto-60, Hierro-55, Cesio-137, Cesio-134 y Estroncio-90. Asimismo, se hallan cantidades menores de Plutonio-239, Plutonio-240, Tecnecio-99, Americio-241 y Carbono-14.

El uso de la capa de bentonita compactada se ha creído conveniente por una serie de razones. Debido a su plasticidad, distribuirá la presión isostáticamente, disminuirá el efecto de movimientos de la formación geológica rocosa, y sellará las grietas. No es un material agresivo desde un punto de vista químico; por el contrario, posee un efecto regulador sobre el pH. Finalmente, es un material natural, relativamente de bajo precio y con una estabilidad química grande.

En el caso de corrosión del contenedor metálico, la liberación de los radionucleidos será retardada por la barrera de bentonita. Se ha estudiado la velocidad de difusión a través de la misma, habiéndose observado la aplicabilidad de la segunda ley de Fick:

$$t_{0,05} = 0,1 \frac{z^2}{D_a}$$

donde $t_{0,05}$ es el tiempo para que se alcance en la cara exterior de la barrera de bentonita, de espesor z , una concentración igual al 5 por ciento de la interior. D_a es el coeficiente de difusión. La Tabla VI muestra algunos datos obtenidos sobre $t_{0,05}$ para los radionucleidos que se indican. Se refieren a un valor de z igual a 0,375 m y se muestran el coeficiente de difusión y el período de semidesintegración de los radionucleidos, $t_{1/2}$ (F. Karlsson, 1990).

Se deduce del contenido de la Tabla VI que en una serie de casos la difusión a través de la barrera es lo suficientemente lenta frente a la pérdida de actividad, de manera que es segura. En otros casos, el período de semidesintegración es muy elevado y la barrera representa sólo un obstáculo que retrasa la liberación, pero no la evita. En el último caso, es preciso que la formación geológica huésped actúe como una última barrera eficaz. El estudio sobre la interacción de los radionucleidos con la barrera de bentonita puede no ser realista. Es necesario tener en cuenta las variables presión y temperatura. Esta última puede ser de unos 200°C en la superficie externa del contenedor y la presión de algunas cientos de atmósferas. En estas condiciones, se ha llegado a sugerir que algunos cationes pueden alojarse de forma "irreversible" en la estructura de la bentonita (Miller, 1983). Sobre este tema se volverá más adelante.

Una vez atravesada la barrera de bentonita, los radionucleidos se difundirán a través de las grietas de la roca huésped, de granito, trasladados por la corriente de agua en las mismas. En el caso del Proyecto sueco, medidas hidráulicas llevadas a cabo "in situ" permiten establecer un límite superior del flujo de agua subterránea entre 0,01 y 0,1 litro por metro cuadrado y año. La disolución de la pared de cobre, la cual asciende a unas 10 toneladas métricas por contenedor, ocurrirá, debido a las sales transportadas por el agua para el flujo de $0,01 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, esencialmente bisulfuros, a razón de 1,2 mg por año y contenedor. Ello, sin tener en cuenta la barrera de bentonita.

Con el flujo de agua mencionado, la disolución de la matriz conteniendo los residuos radiactivos se ha observado que ocurriría a razón de 6 mg. por contenedor y año. La cantidad total de un contenedor es de 1,4 toneladas métricas.

Las consideraciones anteriores han llevado a los autores del Proyecto KBS-3 a la conclusión de que la instalación podría evitar a generaciones futuras el problema de un alto contenido de material radiactivo en la Biosfera. No obstante, se han extrapolado medidas realizadas durante semanas, o meses en el mejor de los casos, a una escala geológica de cientos de miles de años.

TABLA VI
COEFICIENTES DE DIFUSIÓN, D_a , TIEMPOS DE OBTENCIÓN DE UN 5 % DE LA
CONCENTRACIÓN INICIAL DE RADIONUCLEIDO EN LA CARA EXTERNA DE UNA CAPA
DE BENTONITA DE ESPESOR $z=0,375$ m, $t_{0,05}$, Y TIEMPOS DE VIDA MEDIA, $t_{1/2}$, PARA
LOS RADIONUCLEIDOS EXPRESADOS

Radionucleidos	D_a (10^{-12} m ² • s ⁻¹)	$t_{0,05}$ (años)	$t_{1/2}$ (años)
¹³⁷ Cs	2,5	191	30
⁹⁰ Sr	15	32	29
¹²⁹ I	35	14	$1,6 \cdot 10^7$
⁹⁹ Tc(VII)	1,2	398	$2,1 \cdot 10^5$
⁹⁹ Tc(IV)	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^5$
²³⁸ U(IV)	1	478	$4,5 \cdot 10^9$
²³⁷ Np(V)	1	478	$2,1 \cdot 10^9$
²³¹ Pa(V)	1	478	$3,3 \cdot 10^4$
²³⁰ Th(IV)	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^4$
²³⁹ Pu	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$
²⁴⁰ Pu	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^4$	$6,6 \cdot 10^3$
²⁴¹ Am(III)	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^2$
²⁴³ Am(III)	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^4$	$7,4 \cdot 10^3$

El Gesellschaft für Strahlen und Umweltforschung (GSF) es un organismo para la investigación de la salud y el medio ambiente, en Alemania. El problema de los residuos radiactivos forma parte de su programa de trabajo desde el año 1960. Desde un principio, el Institut für Tieflagerung, del GSF, ha estudiado el interés potencial de la mina de sal de Asse, cerca de Wolfenbüttel, como emplazamiento de residuos radiactivos. El almacenamiento de residuos de baja y media actividad fue autorizado en 1978.

La extracción de potasio se inició en el túnel Asse 1, en Wittman, en 1899. Con el Asse 2 se alcanzó una profundidad de 765 m. Debido a la crisis mundial del mineral, la mina se clausuró en 1924. En la actualidad consiste en una serie de galerías, 16 niveles en total, a profundidades entre 490 m. y 930 m. El volumen total de la cavidad asciende a 3,5 millones de metros cúbicos.

Es un hecho bien establecido, aceptado generalmente, que la barrera más importante en los depósitos de RAA es la geológica. Los países estudian emplazamientos en rocas diversas, de acuerdo con sus estructuras, Tabla VII (Tercer PGRR, 1991).

Las rocas salinas se consideran entre las formaciones idóneas para albergar radionucleidos de larga vida. Las ventajas son las siguientes:

- Una buena plasticidad, lo cual permita el sellado de fisuras y grietas.
- Una conductividad calorífica elevada, de interés para los residuos emisores de calor.

- Una impermeabilidad buena frente al acceso de agua desde el exterior.
- Facilidad para la construcción de cavidades (túneles y galerías).

Existen también inconvenientes, tales como la elevada solubilidad en agua y el efecto corrosivo acentuado sobre los contenedores de residuos.

Las radiaciones ionizantes en el entorno de la misma se vienen examinando desde que comenzó a depositarse residuos de baja y media radiactividad. El aire, el suelo y la vegetación no han mostrado contaminación alguna en torno a la mina de Asse.

El objetivo actual de todas las investigaciones consiste en alimentar con resultados experimentales un programa que pretende establecer la evolución del emplazamiento conteniendo RAA en un período de cientos de miles de años.

El Proyecto Gewähr-1985 ha sido desarrollado por la National Cooperative for the Storage of Radioactive Waste (Bucher, 1989). En una formación de granito, se ha diseñado una instalación consistente en dos túneles verticales y un sistema de galerías paralelas, a una profundidad de 1.200 m, con un diámetro de 3,7 m.

El dispositivo de seguridad proyectado se basa en una barrera múltiple como la que ha sido descrita anteriormente.

La corrosión del contenedor de acero de 25 cm de espesor requiere la difusión de agua a través de la capa de bentonita. Los autores del Proyecto han estimado para ello un período de unos 1.000 años. Durante ese tiempo, la radiactividad global habrá disminuido sólo en un 1 por ciento. La actividad remanente procederá de isótopos de Torio, Uranio, Plutonio, Americio, Neptunio y otros Actínidos. Estos deben difundirse, a continuación, a través de la capa compacta de bentonita, de 135 cm de grosor. La facilidad de difusión aumenta extraordinariamente con el contenido de agua. Se estima el período para irrumpir los radionucleidos en la barrera geológica en 10^4 - 10^6 años, en cuyo caso la actividad habría disminuido hasta valores admisibles. Esta última estimación parece notablemente optimista, frente a otras ya comentadas. En el caso de ser acertada, el problema de los RAA se podría considerar resuelto. Insistimos en que la interacción radionucleidos-minerales de la arcilla requiere una investigación básica mayor que la realizada hasta ahora.

**TABLA VII
LABORATORIOS SUBTERRÁNEOS DE EXPERIMENTACIÓN
DE PRIMERA GENERACIÓN**

País	Lugar	Material
Bélgica	Mol	Arcilla
EE.UU.	Hanford	Basalto, Granito
Alemania	Asse	Sal
Suecia	Stirpa	Granito
Suiza	Grimsel	Granito
Canadá	Winnipeg	Granito
Francia	Fanay-Augeres	Granito

En el Proyecto Gewähr-1985 se ha atendido cuidadosamente al tema de la estabilidad de la bentonita, a las presiones a 1.200 m de profundidad y temperaturas en contacto con los residuos liberados del contenedor de acero, la cual puede ser de unos 150°C. La montmorillonita se transforma en illita a presiones y temperaturas elevadas, perdiendo su capacidad de expansión y, con ello, de retención de los radionucleidos.

Los autores del Proyecto consideran difícil extrapolar desde estudios en el laboratorio, referidos a semanas o meses, a una escala geológica, de millones de años. En consecuencia, recomiendan la observación de alteraciones producidas en formaciones de nuestra corteza terrestre. En particular, extraen algunas conclusiones de la observación de dos depósitos, uno en Suecia y otro en Estados Unidos. Del examen del depósito de Kimmekulle, Suecia, con 450 millones de años de antigüedad, concluyen que la incorporación de potasio a la estructura de la montmorillonita es la llave para su transformación en illita, pero con una cinética lo bastante lenta como para permitir, en un principio, la retención formulada de los radionucleidos.

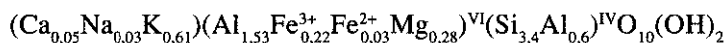
De la lectura de la información filtrada sobre los Proyectos comentados a modo de ejemplo, así como de otros, se infiere una serie de conclusiones esenciales:

1. La barrera constituida por una capa de bentonita compacta, denominada "de ingeniería" en el Primer PGRR español, se halla incluida en todos los Proyectos para el almacenamiento RAA.
2. La longevidad de la montmorillonita, en condiciones de presión y temperatura elevadas, requiere ser estudiada en función de su composición particular y de los iones que pueden difundirse desde su entorno.
3. La difusividad de los radionucleidos a través de la capa de bentonita requiere para su estimación el conocimiento del mecanismo de interacción entre aquéllos y la montmorillonita.

En la bibliografía existen algunas aportaciones, si bien aisladas e incompletas, a los estudios planteados en los puntos 2 y 3, los cuales vamos a examinar críticamente a continuación.

10. LONGEVIDAD DE LA MONTMORILLONITA A PRESIÓN Y TEMPERATURAS ELEVADAS

El mecanismo de degradación de la montmorillonita responsable de la retención de los radionucleidos por la bentonita, consiste, esencialmente, en su conversión en illita. Éste es un silicato no expandible, debido a lo cual tiene una capacidad muy pequeña para fijar a los mismos, de acuerdo con el mecanismo que se ha asumido. Weaver y Pollard han propuesto la siguiente fórmula estructural media (Weaver, 1973), después del análisis de 24 muestras:



Académicamente, se han descrito cuatro mecanismos diferentes para el proceso de degradación de la montmorillonita a illita: modelo de McEwan, asumido por Reynolds (1985); el de Nadeau y colaboradores (1984); el de Peacor (1986), a partir de medidas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y el modelo de Inoue (1987). Se observan analogías y diferencias entre los cuatro mecanismos. Posiblemente, la situación es parecida a aquella en la cual se pidió a cuatro invidentes que, una vez palpado distintas partes de un elefante, procediesen a la descripción del animal completo.

En un informe teórico de la Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., realizado por R. Push y O. Karmland, fechado en Diciembre de 1990, se incluye una serie de conclusiones sobre la estabilidad térmica de la montmorillonita, en relación con el Proyecto sueco KBS-3 para la instalación de un emplazamiento definitivo de residuos radiactivos, descrito anteriormente (Pusch, 1989).

El referido informe se basa en una serie de experimentos de laboratorio, así como en la observación de algunas formaciones geológicas. Los primeros han consistido en análisis químicos, medidas de difracción de rayos X, de microscopía electrónica y estudio reológico de una montmorillonita (SWy-1) sometida a procesos de degradación hidrotérmicos, a temperaturas hasta 200°C y en contacto con disoluciones de composición variable, particularmente de potasio.

Debido a las variables del sistema, las posibilidades de ensayos diferentes son muy elevadas, de manera que sólo se han realizado un número pequeño de ellos. No obstante, los autores consideran que, si bien es preciso multiplicar las medidas e incorporar nuevas técnicas de estudio, pueden establecerse algunas conclusiones.

La temperatura de 130°C se muestra como crítica, siendo el límite que separa un mecanismo de degradación a baja temperatura, de otro a alta temperatura. El primero debe denominarse de "neoformación", de acuerdo con la nomenclatura establecida por el Comité de la AIEA (Association International pour l'Etude des Argiles), bajo la presidencia de S.W. Bailey (1982). Consiste en una formación nueva, a partir de una redisolución del mineral de partida.

Entre 130°C y 200°C se considera que opera un mecanismo de "beidelitización", por el cual se libera silicio de la capa tetraédrica, siendo sustituido por aluminio, de procedencia exterior y de la capa octaédrica. Simultáneamente, se forma sílice y es imprescindible la accesibilidad, desde la disolución, de iones potasio, que compensen la mayor parte de la carga laminar, y de otros iones divalentes que sustituyan al Aluminio en la capa octaédrica. El resultado de este mecanismo es la conversión de montmorillonita (S) a illita (I), a través de un mineral interestratificado (I/S).

En el primer mecanismo es también esencial la aportación de potasio desde la disolución ocupando los poros del material.

El informe referido considera la temperatura de la interfase entre el residuo y la barrera de bentonita de 130°C, en el caso del Proyecto KBS-3, y el mecanismo predominante el de baja temperatura. Una concentración de potasio de 400 ppm en el agua de los poros les lleva a los autores a estimar que en 100 años se transformaría un 10% de la montmorillonita y un 60% en 2000 años.

Sin embargo, la observación del yacimiento de bentonita de Hamra, situado al sur de Götland (Suecia), lleva a una conclusión más optimista. Se trata de una capa de unos 30 cm, situada a una profundidad de 500 metros, para la que se estima una temperatura de 120°C durante 10^7 años. El contenido en montmorillonita es aún del 35%.

La desviación entre la conclusión de los experimentos de laboratorio y el estudio geológico se debe, en opinión de los autores del informe, a la accesibilidad del potasio. Cuando su concentración disminuye con la degradación, los iones del elemento deben difundirse desde otros puntos del material a través de la red de meso- y macroporos que constituyen la microestructura del material.

La conductividad hidráulica es un resultado de la macro- y microporosidad del material. Pusch et al. han utilizado una "humid cell" para el estudio de la microestructura por microscopía electrónica de montmorillonita saturada con Na y Ca, encontrando diferencias apreciables (Pusch, 1990). En realidad, los factores que determinan las condiciones experimentales, las cuales a su vez controlan la estabilidad térmica de la montmorillonita son muy numerosos.

En Japón, The Japan Atomic Energy Commission ha establecido los principios para el emplazamiento definitivo de los residuos de alta actividad en ese país. Los residuos se inmovilizarán en una matriz de borosilicato, siguiendo a ello un período de "enfriamiento" de 30 a 50 años en un depósito provisional. En el emplazamiento definitivo se incluirá una barrera de "ingeniería", a base de bentonitas japonesas. En un estudio reciente sobre las propiedades mecánicas, térmicas e hidrológicas de estas bentonitas, en comparación con otras previstas en diversos proyectos europeos, no han encontrado diferencias fundamentales (Ishikawa, 1990).

En España, J. Linares et al. han estudiado el mecanismo de retención de potasio por bentonitas procedentes de Serrata de Níjar (Almería), como una primera etapa en el establecimiento de un material apropiado para un depósito de RAA (Linares, 1991). El trabajo forma parte del programa español sobre el tratamiento de residuos radiactivos de alta actividad, bajo los auspicios de ENRESA. Las bentonitas sometidas a temperaturas entre 60°C y 175°C, en presencia de disoluciones de K^+ de 0,05 a 0,5 mM, se enriquecen en potasio. Cuando éste alcanza una cierta concentración, elevada, se observan indicios de degradación a ilita, enriqueciéndose el medio en sílice y protones. La temperatura ejerce una influencia grande en el proceso. Otros trabajos recientes de interés sobre bentonitas españolas son, por ejemplo, los citados en (Cuevas, 1991), (Galán, 1990) y (Linares, 1990).

En realidad, el número de trabajos, antiguos y recientes, es elevado, pero la información es aún insuficiente, debido a la complejidad del tema. Es notable que las conclusiones comunes y bien establecidas —prácticamente el efecto de la aportación de potasio y la temperatura— son triviales, permaneciendo muchos aspectos sin abordar. Es necesaria la realización de nuevos experimentos de laboratorio y la observación más detenida de formaciones geológicas. En cuanto a la metodología, es imprescindible una clara distinción entre factores cinéticos y termodinámicos, lo cual no es frecuente en la labor desarrollada hasta ahora.

La situación respecto del Proyecto Gewähr-1985, incluido en la sección 9, no es más avanzada en cuanto al conocimiento adquirido. Asimismo, el mecanismo de interacción de los radionucleidos con la barrera de montmorillonita ha sido peor estudiado. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

11. DIFUSIÓN DE LOS RADIONUCLEIDOS A TRAVÉS DE LA BARRERA DE BENTONITA

La sorción de radionucleidos por minerales de la arcilla ha sido estudiada por diversos grupos en las décadas anterior y actual, entre otros por Wagner y Czurda, del Department of Applied Geology (Universidad de Karlsruhe). En general, no se observa una diferenciación rigurosa entre aspectos termodinámicos y cinéticos del proceso, resultando dudosa incluso la terminología, si se atiende al Comité sobre Gas Adsorption Data de la IUPAC (Sing, 1982). La interacción se ha estudiado en sistemas estáticos y dinámicos, pero no se han reproducido las condiciones de temperatura y presión previsible en el escenario de los emplazamientos de RAA.

Aparte de la terminología y las condiciones experimentales, la metodología ha sido también inapropiada. Se ha tratado de ajustar los datos a ecuaciones cinéticas clásicas, muy simples, las cuales corresponden a modelos inaceptables para este fenómeno.

El establecimiento de ecuaciones cinéticas tiene potencialmente un interés doble. De una parte, ello permite o contribuye a la determinación del mecanismo; de otra, son útiles para el cálculo de la velocidad, para valores de las actividades de las especies diferentes de las empleadas en el experimento.

Lo último no es posible, dado el número de variables reales, de las cuales sólo se contemplan algunas, así como por la extrapolación que significa pasar de las condiciones del experimento en el laboratorio a la realidad.

En (Wagner, 1990), por citar una publicación reciente como ejemplo, Wagner y Czurda estudian la sorción de Co, Cs, Sr y Zn sobre arcillas terciarias. Observan una serie de hechos respecto de la influencia de: la concentración de radionucleido, el tiempo de contacto, el pH, ..., los cuales resultan prácticamente triviales. Las isothermas de adsorción muestran, según los autores, dos mecanismos diferentes de sorción, uno rápido sobre la superficie externa, y otro lento debido a la difusión de los cationes en el espacio interlamilar. Para la capacidad de sorción sobre las arcillas hallan la secuencia: $Zn > Cs > Co > Sr$, en condiciones estáticas, y $Cs > Zn > Sr > Co$ en dinámicas. Ninguna de ellas se justifican teóricamente, si se acepta el mecanismo de interacción referido.

Los geólogos han realizado estudios de los cuales se extraen conclusiones de gran importancia, si bien desde un punto de vista puramente práctico. Así, en (Brookins, 1989) se estudia la génesis del yacimiento de Uranio del Grants Mineral Belt de Estados Unidos (GMB), donde los minerales primarios fueron: esmectitas, ilitas, cloritas e interestratificados. Elementos contenidos en los RAA se observa en dicho yacimien-

to que han sido fijados eficientemente por esos minerales con aceptable capacidad de cambio catiónico (CEC). Posteriormente, la formación de materiales de degradación, illita y clorita, ha ocurrido quedando retenidos los elementos. El escenario del GMB parece haberse comportado de la forma que en Estados Unidos se pretende lo hagan los emplazamientos que se proyectan.

Otro caso notable de estudio geológico es el de Oklo, presentado recientemente en la revista *Nature* como un reactor nuclear natural, donde el combustible usado ha sido retenido por su entorno durante millones de años. Este caso se describirá más adelante.

El aspecto esencial para obtener beneficios del conocimiento de la interacción de los radionucleidos con los minerales de la arcilla, fundamentalmente con la montmorillonita, es el mecanismo. La necesidad de la aplicación de técnicas físicas sofisticadas para el estudio del mismo, ya que se trata de observar órdenes de corto alcance, han conducido a la situación actual. Ésta consiste en la asunción de un mecanismo excesivamente simple, según el cual los radionucleidos se difunden a través de la montmorillonita mediante un proceso de cambio iónico. El grado de retención que se observa, sin embargo, no se corresponde con esa descripción. Se observan pocos esfuerzos en la bibliografía, respecto de un examen del mecanismo, más allá del ajuste de los datos cinéticos a ecuaciones clásicas, deducidas para otras situaciones.

Un Grupo de investigadores del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Málaga (Mozas, 1980) llevaron a cabo la primera observación de importancia. Una montmorillonita saturada con iones lantánidos experimenta una disminución grande en su capacidad de cambio al ser tratadas en aire a temperaturas superiores a 170°C.

Posteriormente, Miller et al. (Miller, 1983), en un trabajo ambicioso pero austero en medidas experimentales, considera la posibilidad de que iones lantánidos a presiones y temperaturas próximas a las previstas en los depósitos definitivos de RAA, sean fijados "irreversiblemente" por la montmorillonita al emigrar a huecos vacíos de la capa octaédrica.

En una Sección posterior se incluirán las aportaciones propias llevadas a cabo sobre estos aspectos específicos, de elevada importancia en relación con la eficacia de la denominada barrera de ingeniería, en los depósitos de RAA.

12. CONOCIMIENTOS GENERADOS POR EL ESTUDIO DEL REACTOR NUCLEAR NATURAL DE OKLO

Un estudio reciente de Nagy et al. (Nagy, 1991) describe la retención del combustible consumido "in situ", en el caso de un reactor natural.

Oklo es una región de Gabón, África. Hace 1950 millones de años el precipitado habido de Uranio en ese lugar alcanzó la masa crítica para iniciarse la reacción de fisión en cadena, la cual se extendió durante un período de 100.000 a un millón

de años. La trascendencia de este reactor consiste en que, después de unos dos mil millones de años, los productos de la fisión se hallan aún allí, pudiéndose extraer una lección importante respecto del diseño de depósitos definitivos de residuos.

Las disoluciones naturales oxidantes, cuando atraviesan rocas ricas en Uranio, disuelven a éste como U(VI) y lo transportan hasta que predominan condiciones reductoras y precipita el mineral de Uranio, donde se halla como U(IV). La materia orgánica proporciona esas condiciones, predominando en muchos yacimientos de Uranio. En un principio, dicha materia orgánica sirvió para moderar los neutrones emitidos durante la reacción nuclear, como el grafito en los reactores actuales. A las temperaturas alcanzadas inicialmente, 160°-360°C, la materia orgánica formó bitumen líquido, el cual selló las grietas y fracturas en las rocas. A temperaturas aún superiores, el bitumen evolucionó a un sólido conteniendo grafito.

El bitumen no se movió lejos del reactor antes de solidificar. A diferencia de los ácidos húmicos, no abundaban los grupos carboxílicos y, por ello, no formó un co-loide. Los radionucleidos productos de la fisión, una vez reducida su actividad, a pesar del tiempo transcurrido, se hallan dentro de un radio de 50 metros desde el corazón del reactor.

Los autores del trabajo consideran que, aparte de la bentonita, la materia orgánica debe tenerse en cuenta en el diseño de emplazamientos de RAA. En relación con la barrera existen, por otra parte, nuevas ideas, tal como la denominada doble capa, la cual se expresa a continuación.

13. EL MODELO DE BARRERA DE DOBLE CAPA

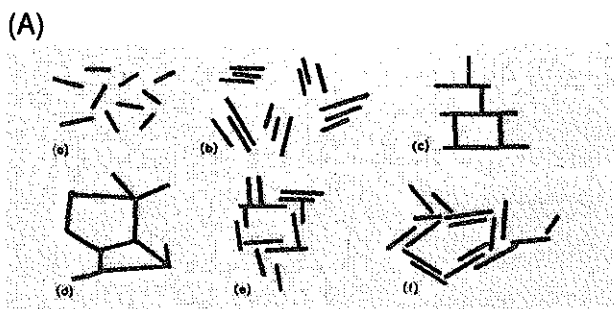
La barrera denominada de ingeniería, con la bentonita como material candidato con más posibilidades, debe realizar un doble cometido. De un lado, ha de sorber y retener a los radionucleidos en su difusión desde el contenedor hacia la roca huésped; de otro, ha de evitar el transporte de agua desde la roca, retardando así la corrosión del contenedor primario y dificultando la dispersión de los radionucleidos.

La tarea mencionada en segundo lugar es determinada por la permeabilidad de la barrera. En las esmectitas, esta propiedad viene afectada por diversos factores, destacando el papel del ion de cambio. Es un hecho establecido que entre los cationes sodio y calcio, el primero, en el espacio interlaminar, conduce a conductividades hidráulicas menores.

R. Pusch, H. Höwark y O. Karmland han llevado a cabo recientemente un estudio por microscopía electrónica de alto voltaje, usando una "humid cell", de la microestructura de una montmorillonita saturada, alternativamente, con sodio y calcio. Simultáneamente, ellos han elaborado un modelo teórico (Pusch, 1990).

Una capa compacta del mineral saturado con sodio y seco al aire, cuando se humedece, pasa por una primera etapa expandida con un hidrato correspondiente a tres capas. El material se dispone en forma de agregados separados por espacios vacíos, tal como se muestra en la Figura 7.

FIGURA 7
REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS DIVERSOS MODOS DE ASOCIACIÓN DE
PARTÍCULAS (A) Y DIAGRAMA MICROESTRUCTURAL DE UNA MONTMORILLONITA
SÓDICA (B)



a) dispersada y defloculada, b) agregada pero defloculada, c) y d) flocculada con asociaciones lado/cara y lado/lado, respectivamente, e) y f) flocculada y agregada con diferentes asociaciones lado/cara y lado/lado.

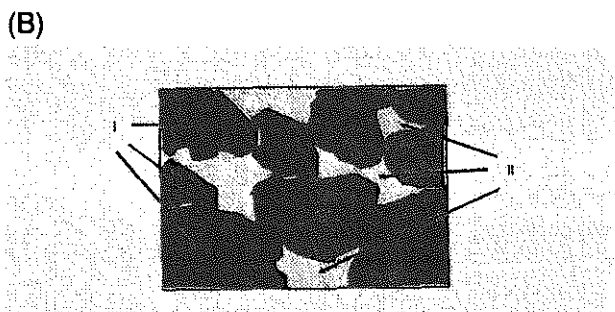


Diagrama microestructural generalizado de una Na-montmorillonita a partir de granos del polvo. "I" representa un grano expandido (hidrato interlaminar compuesto de 1 a 3 capas), y "II" poros externos con geles de diferentes densidades

Los últimos se llenan con un gel formado por paquetes delgados de láminas exfoliadas de los granos, los cuales, en un medio electrolítico débil, sobre todo si predomina el sodio, se dispone como se indica en la Figura anterior.

En el caso del calcio, los paquetes escindidos de los granos son más gruesos y resulta un gel con una densidad menor.

Si la densidad de la capa de montmorillonita es elevada, o moderada, el transporte del agua ocurre a través de una red de pocos poros interconectados, resultando una conductividad hidráulica menor para la muestra sódica. La Tabla VIII muestra algunos resultados contenidos en la publicación de Pusch et al.

TABLA VIII
CONDUCTIVIDADES HIDRÁULICAS TEÓRICAS PROMEDIO DE ARCILLAS DE REFERENCIA
A, B Y C ESTUDIADAS POR PUSCH ET AL. (PUSCH ET AL., 1990), SATURADAS EN SODIO Y
CALCIO, RESPECTIVAMENTE.

Arcilla	Saturadas con sodio			Saturadas con calcio		
	Densid. (g/cm ³)	Porosid. Efectiva	Cond. Hidrául. (m/s)	Densid. (g/cm ³)	Porosid. Efectiva	Cond. Hidrául. (m/s)
A	2,13	0,015	$2,1 \cdot 10^{-14}$	2,13	0,015	$7,5 \cdot 10^{-14}$
B	1,85	0,050	$2,6 \cdot 10^{-13}$	1,85	0,200	$2,1 \cdot 10^{-12}$
C	1,57	0,37	$4,3 \cdot 10^{-12}$	1,57	0,47	$1,1 \cdot 10^{-9}$

En consecuencia, se recomienda la bentonita sódica como material para fabricar la barrera. Ahora bien, la sustitución de los iones sodio por los multivalentes correspondientes a los radionucleidos, durante el transporte de los mismos desde el contenedor, causará un aumento perjudicial de la permeabilidad.

Recientemente, J.F. Wagner ha propuesto la fabricación de una doble capa, o DMBL (Double Mineral Base Line), (Wagner, 1991). Una primera capa, próxima al contenedor metálico de los RAA, debe poseer una elevada actividad respecto de la fijación de los radionucleidos. La segunda capa, próxima a la roca, debe poseer una conductividad hidráulica muy baja. El autor no cierra el tema definitivamente, pero sugiere una esmectita sódica y caolinita, respectivamente.

En cualquier caso, la elección del material para la barrera considerada, a base de bentonita, es un tema resuelto, en un principio, en los diversos proyectos de emplazamientos definitivos para los RAA. Sin embargo, la estabilidad térmica y la capacidad de retención son temas sobre los que no coinciden todas las opiniones y, por tanto, aún requieren de un detenido estudio. Los experimentos de laboratorio y las observaciones geológicas deben llegar a conclusiones únicas, en cuyo caso se dispondrá de fiabilidad suficiente.

14. INTERACCIÓN DE LOS RADIONUCLEIDOS CON LA BARRERA DE BENTONITA APORTACIÓN PROPIA AL TEMA

En una monografía publicada durante los años setenta en la revista *Catalysis Reviews* (Trillo, 1973), por invitación de su editor norteamericano, el Grupo de Investigación en cuyo seno se ha realizado el trabajo presente estableció las bases que dieron lugar al comienzo de un estudio acerca de las propiedades estructurales generales y de superficie de los óxidos de elementos 4f. Ello condujo a una serie de resultados sobre actividad y selectividad catalítica, publicados en los primeros años

de la década de los ochenta, en la revista *Journal of Catalysis* (Trillo, 1980), así como a otros sobre caracterización de los óxidos 4f, esencialmente acerca de la hidratación y carbonatación de los mismos, aparecidos en una serie de artículos en *Journal of the Less-Common Metals* (Alvero, 1984, 1985). La variación del radio de los iones lantánidos trivalentes, Ln(III), sufre un cambio, el cual puede denominarse catastrófico en el Lutecio, resultando una fase del hidróxido distinta de la presentada por los otros elementos. En un principio, dicho fenómeno se muestra como la explicación del comportamiento singular observado para el óxido de Lutecio. Con el objeto de obtener un modelo más completo, se concluyó la necesidad de estudiar el comportamiento de los iones Ln(III) en una matriz apropiada, la misma para todos ellos, eligiéndose las esmectitas.

Si bien las razones para abordar el estudio de las propiedades de los cationes 4f en el espacio interlaminar de silicatos laminares fueron las expuestas, relativas al conocimiento fundamental de las propiedades de hidratación de dichos iones, el establecimiento del mecanismo del fenómeno trasciende al campo aplicado de los nuevos materiales.

La inserción de iones lantánidos en sólidos 2D se relaciona con la preparación de membranas selectivas, adsorbentes y sólidos activos en procesos catalíticos heterogéneos (Figueras, 1988). Adicionalmente, la interacción particular de iones lantánidos con esmectitas ha despertado un elevado interés en relación con el tema que viene tratándose del almacenamiento de residuos radiactivos de elevada actividad (Komarneni, 1983).

La mayor parte de los experimentos acerca de la interacción radionucleidos-esmectitas, o bien de elementos lantánidos en sustitución de los primeros, se han llevado a cabo a la presión de una atmósfera, si bien la única conclusión obtenida ha sido la observación de una fijación parcial de los cationes polivalentes, con disminución de la capacidad de cambio catiónico.

Una serie de aspectos del comportamiento de la montmorillonita, esenciales respecto de sus aplicaciones, se hallan relacionados con su capacidad de expandir en una atmósfera conteniendo vapor de agua. El tratamiento térmico de muestras con determinados iones de cambio, a temperaturas superiores a unos 200°C, origina la pérdida de tal capacidad de expansión en dichas muestras. La primera observación realizada en ese sentido fue llevada a cabo, según nos consta y se refiere en la bibliografía (González, 1949), por un profesor del Departamento donde se ha realizado el trabajo presente, F. González García. En el caso de saturación con Li(I), esta propiedad ha dado lugar al denominado ensayo de Greene-Kelly, el cual permite distinguir entre montmorillonita y beidelita (Greene-Kelly, 1953).

El fenómeno descrito es acompañado de una disminución de la capacidad de cambio catiónico, la cual ha sido interpretada hasta fecha muy reciente como debida a la emigración de los iones litio a huecos en la capa octaédrica, compensándose parcialmente la carga laminar. Medidas de resonancia magnética nuclear de alta resolución, principalmente, han vertido una duda muy razonable sobre la realidad de dicho mecanismo (Luca, 1989).

Los iones polivalentes Al(III) y La(III) se encuentran entre los que conducen a una disminución de la capacidad de cambio catiónico, cuando se somete el silicato a tratamientos térmicos. En el caso del primero, se ha sugerido la producción simultánea de protones, como una explicación de la actividad catalítica que muestra la montmorillonita saturada con Al(III) en reacciones heterogéneas, catalizadas por sólidos poseyendo una elevada acidez de tipo Brönsted.

En trabajos previos realizados por este Grupo de Investigación, se ha sugerido que el efecto de barrera, para la retención de radionucleidos de alta actividad por bentonitas, es debido a un mecanismo relacionado, asimismo, con la disminución de la capacidad de cambio catiónico (Castro, 1990; Trillo, 1990).

El establecimiento del mecanismo de interacción de iones lantánidos con montmorillonita, sometidas a tratamientos térmicos, es necesario en base a determinar, con un razonable grado de fiabilidad, el potencial interés de esos sistemas sólidos como activos en procesos heterogéneos de catálisis ácida; así como la verdadera eficacia, como barrera, de los silicatos en los almacenamientos de residuos radiactivos de alta actividad, la naturaleza y seguridad de los cuales no se puede considerar aún definidos completamente, incluso en los países más avanzados en sus estudios.

De acuerdo con los resultados parciales obtenidos con Li(I) y otros iones, así como desde un punto de vista teórico, muy general, son posibles, en un principio, los diversos mecanismos representados en la Figura 8, consistentes en:

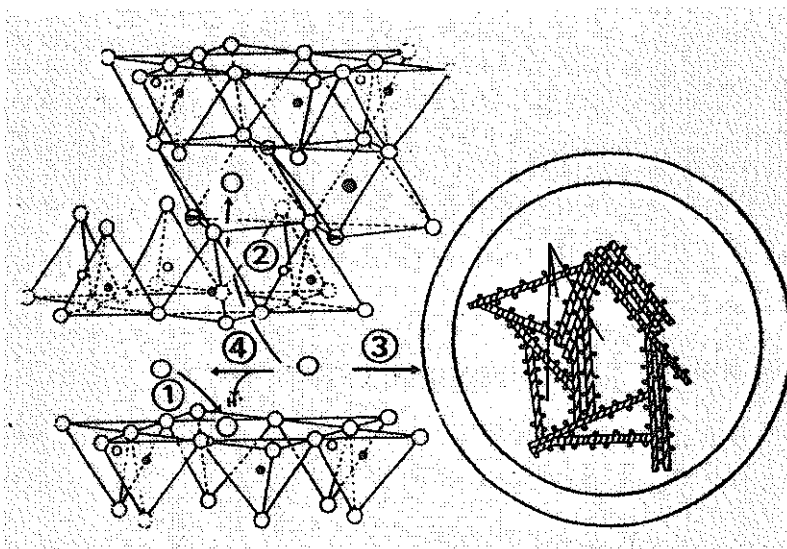
- i) Emigración a posiciones vacantes en la capa octaédrica.
- ii) Hidrólisis de los cationes hidratados y posible oligomerización.
- iii) Encapsulamiento en intraporos formados por la agregación de láminas estructurales.
- iv) Localización en huecos ditrigonales de la capa tetraédrica, con formación de enlaces tipo catión-éter corona.

Desde el punto de vista del papel que desempeñan los iones lantánidos acerca de la disminución en la capacidad de cambio de cationes, así como de la expansión laminar, se han preparado muestras saturadas con sodio y litio, realizándose en muchas ocasiones medidas paralelas sobre las mismas, en calidad de referencia (Trillo, 1991).

Los tratamientos térmicos se ha considerado oportuno llevarlos a cabo al aire y en una atmósfera seca de nitrógeno. Asimismo, se han efectuado tratamientos bajo presiones elevadas de vapor de agua, forzándose con ello la rehidratación en situaciones límite.

La pretensión de lograr los objetivos previstos ha aconsejado extender los estudios estructurales a una serie de aspectos esenciales. Aparte de la evolución de la capacidad de expansión y estabilidad de la red, se ha analizado la generación, localización y disponibilidad de protones, producto de reacciones de hidrólisis en el espacio interlaminar.

FIGURA 8
REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS DIVERSOS MECANISMOS
PROPUESTOS PARA JUSTIFICAR LA DISMINUCIÓN DE CAPACIDAD DE CAMBIO
CATIÓNICO EN LA MONTMORILLONITA



Respecto de la interpretación del mecanismo de fijación “irreversible” de los iones lantánidos, se han incorporado técnicas específicas para la determinación experimental de órdenes de corto alcance, con la finalidad de “observar” el entorno local de tales iones, tras la aplicación de tratamientos a temperaturas y(o) presiones parciales elevadas, hasta unas cien atmósferas, de vapor de agua.

Las técnicas experimentales aplicadas han sido:

- Difracción de Rayos X.
- Espectroscopía infrarroja.
- Análisis térmico-diferencial y termogravimétrico.
- Isotermas de adsorción de N_2 .
- Microscopía Electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas.
- Espectroscopías de absorción de Rayos X (EXAFS y XANES).

El estudio por absorción de rayos X ha sido esencial, junto a los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja, en cuanto a la observación de polioxocaciones, a favor del mecanismo de hidrólisis de los cationes interlaminares hidratados, denominado (ii) en el esquema general antes mencionado (Alba, 1992; Muñoz-Paez, 1993).

Se han realizado medidas adicionales de absorción de Rayos X, usándose una fuente de Radiación Sincrotrón, debido a la sensibilidad al orden a corto alcance de estas espectroscopías. Dadas las dificultades halladas en la obtención de información estructural directa respecto de los cationes intercambiables en la montmorillonita, debido a la ausencia de periodicidad, las espectroscopías de absorción de Rayos X parecen herramientas poderosas y, en consecuencia, han sido incorporadas en el estudio, realizándose dos series de medidas, la primera de las cuales fue llevada a cabo a temperatura ambiente, sin ningún tratamiento "in situ", mientras que en la segunda se empleó una celda específica, la cual permitió recoger los espectros, a la temperatura del nitrógeno líquido, antes y después de ser tratadas en corriente de helio durante 120 minutos a 125°C.

La transición más intensa en un espectro de absorción de Rayos X para el La corresponde al pico L_{III} , el cual aparece a 5485 eV, y los espectros han sido registrados en las regiones próximas al umbral de absorción (XANES) y la estructura fina tras éste (EXAFS). Sin embargo, dicha absorción, asociada con transiciones entre los niveles $2p$ y nd , posee una elevada intensidad, la cual causa la aparición de una estructura similar para todos los compuestos. La señal L_I , producida a partir de transiciones entre los niveles $2s$ y nd , presenta una menor intensidad y muestra muchas más diferencias entre los diversos compuestos. Por consiguiente, esta absorción es un indicador mucho más útil, respecto de la estructura de los poliedros en torno a los iones La(III), habiéndose medido adicionalmente a la absorción L_{III} .

Los parámetros de coordinación, obtenidos a partir de ajustes realizados en las dos series de medidas, para las muestras inicial y tratada a 300°C se incluyen en la Tabla IX. En ella se observa una gran coincidencia en los ajustes realizados para cada una de las muestras, apreciándose una disminución, compatible con las diferentes temperaturas utilizadas en la obtención de cada espectro, en el valor del parámetro de Debye-Waller en los ajustes correspondientes a los espectros medidos a temperatura de nitrógeno líquido. Todos los ajustes incluidos en la Tabla son compatibles con un modelo basado en la estructura del acuocomplejo, aunque una ligera disminución en el número de coordinación es observable para el caso de la muestra trata-

TABLA IX
PARÁMETROS DE COORDINACIÓN PARA LA MUESTRA LA-MT, INICIAL Y TRATADA
A 300°C DURANTE 6 HORAS, OBTENIDOS A PARTIR DE ESPECTROS RECOGIDOS SIN
TRATAMIENTO «IN SITU» A TEMPERATURA AMBIENTE (SERIE 1) Y EN CELDAS EXAFS
A LA TEMPERATURA DEL NITRÓGENO LÍQUIDO (SERIE 2)

Muestra	Serie	Capa	N	R(Å)	$\Delta\sigma^2(\text{Å}^2)$	$E_0(\text{eV})$
Inicial	1	La-O	10,00	2,58	0,0039	-0,50
	2	La-O	10,60	2,58	0,0000	-0,26
300°C	1	La-O	9,24	2,57	0,0100	-0,13
	2	La-O	9,29	2,57	0,0038	0,01

da a 300°C. La evacuación de las muestras produce una alteración en la intensidad de las señales que podría ser debido a una considerable disminución en la coordinación o a una reorganización de la estructura, pudiendo aparecer una segunda capa a una distancia mayor. Estos efectos son completamente reversibles, una vez rehidratadas las muestras, análogamente a lo observado por el resto de las técnicas experimentales.

El calentamiento a 500°C causa un aumento de la complejidad del espectro, mostrando una situación singular, la cual ni se puede comparar a las de baja temperatura, ni consigue adecuarse a un ajuste que incorpore todas las capas características del segundo modelo, propio de un entorno tipo óxido. Sin embargo, aunque esta situación no puede considerarse como "terminal", no se ve alterada por el tratamiento en corriente de helio a 125°C. Los resultados obtenidos, los cuales deben considerarse como provisionales, sugieren la formación de un estado de transición entre los dos diferentes entornos presentados.

Finalmente, cuando la muestra es tratada a 700°C, el empleo únicamente de los parámetros propios de un entorno tipo acuocomplejo aporta un conjunto de resultados que adolecen de sentido físico. Una mejora considerable se consigue cuando se incorporan parámetros del modelo óxido. Así, en la Tabla X, donde se incluyen los resultados obtenidos para esta muestra en las dos series de medidas, se observan dos aspectos importantes. En primer lugar, se aprecia una disminución del valor del parámetro de Debye-Waller similar al observado para las otras experiencias. En segundo, los resultados presentados aportan diferentes contribuciones de cada uno de los modelos utilizados, lo cual podría implicar un control cinético del proceso. La variación prácticamente nula de los espectros obtenidos en la serie 2 de medidas, antes y después del tratamiento en corriente de helio a 125°C, es compatible con el aumento en irreversibilidad de la transformación.

TABLA X
PARÁMETROS DE COORDINACIÓN PARA LA MUESTRA LA-MT, TRATADA A 700°C
DURANTE 6 HORAS, OBTENIDOS A PARTIR DE ESPECTROS RECOGIDOS SIN
TRATAMIENTO «IN SITU» A TEMPERATURA AMBIENTE (SERIE 1) Y EN CELDAS
EXAFS A LA TEMPERATURA DEL NITRÓGENO LÍQUIDO (SERIE 2)

Serie	Capa	N	R(Å)	$\Delta\sigma^2(\text{\AA}^2)$	$E_0(\text{eV})$
1	La-O (Mod. óxido)	2,09	2,36	0,0050	0,45
	La-O (Mod. acuoc.)	4,23	2,61	0,0001	-1,00
	La-O (Mod. óxido)	2,51	2,86	0,0000	-1,00
	La-La (Mod. óxido)	0,90	4,01	0,0090	-2,00
2	La-O (Mod. óxido)	1,64	2,36	0,0050	-1,00
	La-O (Mod. acuoc.)	5,47	2,56	0,0000	1,00
	La-O (Mod. óxido)	2,47	2,80	0,0000	2,00
	La-La (Mod. óxido)	0,76	3,98	0,0025	-2,00

En definitiva, las medidas de espectroscopía de rayos X muestran cómo los iones La(III) en estas matrices van interviniendo en reacciones de hidrólisis y polimerización, que conducen a la formación de polioxocationes. Estas transformaciones van aumentando en intensidad y en irreversibilidad conforme se eleva la temperatura del tratamiento. Si bien las temperaturas a las cuales se ha observado el fenómeno son superiores a las esperadas en la interfase entre los RAA y la bentonita, una vez destruidas las barreras química y física, los períodos de reacción han sido inferiores en un factor de 10^7 .

Los tratamientos hidrotérmicos, a presiones del orden de 100 atmósferas, han sido reveladores. Se ha observado, incluso a 400°C , la formación de disilicatos de los iones $4f$, los cuales sólo se habían descrito en la bibliografía a temperaturas entre 900° y 1800°C . Ello representaría una fijación extraordinariamente eficaz de los radionucleidos. El hecho de haberse observado la formación de tales compuestos a $400^{\circ}/500^{\circ}\text{C}$, tras un período muy corto de reacción, 24 horas, implica que, al menos a presiones elevadas, las razones para no hacerse notable dicha formación no son de índole termodinámico, sino cinético. Ésta es una posibilidad que no se había tenido en cuenta hasta ahora, según nos consta. La oligomerización observada a baja presión puede preceder a la formación de un compuesto de tipo "sandwich", donde el contacto, a nivel atómico, entre los reactivos es el correspondiente a los métodos denominados de "chimie douce", orientados a la preparación de nuevos materiales en condiciones excepcionalmente suaves de temperaturas.

En el caso de formación de disilicatos y trisilicatos, puros o mixtos, en un proceso muy lento a la temperatura del medio, la degradación simultánea de la montmorillonita no afectaría a la retención de los radionucleidos.

Los resultados propios establecen el mecanismo de interacción de cationes multivalentes, isomórficos de los radionucleidos contenidos en los RAA, con dos montmorillonitas bien diferenciadas en cuanto a la distribución de la carga laminar. Asimismo, establecen la formación a presiones elevadas, de fases que sólo habían sido observadas en el rango de 900° a 1800°C , a temperaturas muy inferiores (Castro, 1992).

El conjunto de los mencionados resultados pueden aportar una base para predecir las condiciones de seguridad óptimas en los depósitos definitivos de RAA. Al mismo tiempo, es posible que permitan la explicación de algunas observaciones de carácter geoquímico de trascendencia en relación con el tema. Ello exige la realización de estudios adicionales, la naturaleza de los cuales se infiere, en buena medida, de las conclusiones obtenidas. En ese sentido, posee un interés especial el hecho de haber solapado a un conjunto de técnicas relevantes.

REFERENCIAS

- ALVERO, R., ODRIÓZOLA, J.A., TRILLO, J.M., BERNAL, S. (1984). Lanthanide Oxides: preparation and ageing. *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*: 87-91.
- ALVERO, R., BERNAL, A., CARRIZOSA, I., ODRIÓZOLA, J.A., TRILLO, J.M. (1985). Lanthanide oxides: Lu_2O_3 hydration. *J. of Less-Common Metals* **110**: 425-432.
- BALLANTINE, J.A., PURNELL, J.H., THOMAS, J.M. (1984). Sheet Silicates: Broad spectrum catalysts for organic synthesis. *J.Mol.Catal.* **27**: 157-167.
- BROOKINS, D.G. (1990). Clay Minerals in Sandstone uranium deposits: radwaste applications. *Sci.Geol.* **3**: 85-96.
- BUCHER, F., MÜLLER-VAMMOS, M. (1989). Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive waste. *Appl.Clay Sci.* **4**: 157-177.
- CANTALE, C., CASTELLI, S., DONATO, A., GUIDI, G. (1990). Behaviour of the italian BEL 15 borosilicate glass incorporating MTR RAA with reference to the disposal in clay formations. *Sci.Geol.* **3**: 97-106.
- CASTRO, M.A., POYATO, J., TOBIÁS, M.M., TRILLO, J.M. (1990). Sorption of water by Lamontmorillonite as a mechanism for La retention at 300°C. *Sci.Geol.* **87**: 55-62.
- CASTRO, M.A., PATERSON, E., WILSON, M.J. Cesium uptake by interstratified illite/smectites. Reversibility of the process. Enviado a *Clay Miner.*
- CASTRO, M.A. (1992). Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- COCHRAN, J.K., (1990). Lessons from the deep-sea. *Nature* **346**: 219-220.
- COLLEY, S., THOMSON, J. (1990). Limited diffusion of U-series radionuclides at depth in deep-sea sediments. *Nature* **346**: 260-263.
- COMANS, R.N.J., HALLER, M., DE PETER, P. (1991). Sorption of cesium on illite: Non-equilibrium behaviour and reversibility. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**: 433-440.
- CUEVAS, J., LEGUEY, S. (1991). Hydrothermal alteration assays on saponitic materials from Madrid basin (Spain): A preliminary study on magnesium bentonites as a physicochemical barrier for the disposal of highly radioactive wastes. *Proc.7th Euroclay Conf., Dresden 91*. Greifswald, 249-252.
- FIGUERAS, F. (1988). Pillared clays as catalysts. *Cat.Rev.Sci.Eng.* **30**: 457-499.
- GALÁN, E. (1986) Characterization and technical properties of a Mg-rich bentonite. *App.Clay Sci.* **1**: 295-309.
- GONZÁLEZ, F. (1949). Influencia del tratamiento térmico sobre la capacidad de hidratación de la montmorillonita. *An. de Fís y Quím.* **45**: 1183-1209.
- GREENE-KELLY, R. (1953). Irreversible dehydration in montmorillonite. Part II. *Clay Miner. Bull* **2**: 52-56.
- HÄFELE, W. (1990). Energía Nuclear. *Investigación y Ciencia*. **170**: 95-102.
- ISHIKAWA, H., AMEMIYA, K., YUSA, Y., SASAKI, N. (1990). Comparison of fundamental properties of Japanese bentonites as buffer material for waste disposal. *Sci.Geol.* **3**: 107-115.
- IUPAC-IUPAP. (1992). Transformium working Group. *Progress in Particle and Nuclear Physics*. **29**: 453-460.
- KARLSSON, F. (1990). Utilization of certain chemical and physical properties of smectite for isolation of radioactive waste in Sweden. *Sci.Geol.* **3**: 65-73.
- KOMARNENI, S., WHITE, W. B. (1983). Hydrothermal reactions of strontium and transuranic simulator elements with clay minerals. *Clays and Clay Miner.* **31**: 113-121.
- LINARES, J. (1990). Spanish Research activities in the field of backfilling and sealing. *Proc. NEA/CEC workshop, Brussumwidge*: 15.
- LINARES, J., HUERTAS, F., BARAHOMA, E. (1991). Stability of smectites. Potassium and temperature effects. *Proc. 7th Euroclay Conf., Dresden 91*. Gräfswald, 697-702.

- LUCA, V., CARDILE, C.M., MEINHOLD, R.H. (1989). High-resolution multinuclear NMR study of cation migration in montmorillonite. *Clay Miner.* **25**: 485-498.
- MARTÍN, Y. (1991). El gas natural y el PEN 1991. *Química e Industria* **37**: 850-851.
- MILLER, S.E., HEATH, G.R., GONZÁLEZ, R. (1983). Effects of pressure on the sorption of lanthanides by montmorillonites. *Clays and Clay Miner.* **31**: 17-26.
- MOZAS, T., BRUQUE, S., RODRÍGUEZ, A. (1980). Effect of Thermal Treatment on lanthanide montmorillonites: dehydration. *Clays and Clay Miner.* **15**: 421-428.
- MUÑOZ-PAEZ, A., ALBA, M.D., ALVERO, R., CASTRO, M.A., TRILLO, J.M. (1991). Study of lanthanum local structure in montmorillonite. *Japanese J. of Appl. Phys.* **31**: 00-00.
- NAGY, B., GAUTHIER, F., HOLLIGER, P., DAVIS, D.W., MOSSMAN, O. J., LEVENTHAL, J.S., RIGALI, M.J., PARNELL, J. (1991). Organic matter and containment of uranium and fissionogenic isotopes at the Oklo natural reactors. *Nature* **354**: 472-475.
- PLEE, D., BORG, F., GATINEAU, L., FRIPIAT, J.J. (1985). High resolution solid state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays. *J.Am.Chem.Soc.* **107**: 2362-2369.
- PUSCH, R., HÖMARK, H., KARNLAND, O. (1990). Microstructural impact on the conductivity of smectite buffer clays. *Sci.Geol.* **3**: 127-137.
- RODRÍGUEZ, A. (1986). Los Elementos químicos en el Universo. Edita: Secretaría de Publicaciones de la Universidad de Málaga. ISBN 84-7496-130-0.
- SEGAL, M., MORRIS, C. (1991) The legacy of Chernobyl. *Chem. in Britain* **27**: 904-907.
- SHULMAN, S. (1990) Warning away future generations. *Nature* **344**: 576.
- SING, K.S.W. (1982). Reporting physisorption(III) and Alumina Pillars: Structural Aspects and Reactivity. *Solid State Ionics* **58**: 00-00.
- TRILLO, J.M., ALBA, M.D., CASTRO, M.A., MUÑOZ-PAEZ, A., POYATO, J., TOBÍAS M.M. (1992). Local environment study of lanthanum local structure in montmorillonite. *Clay Miner.* **27**: 423-434.
- WAGNER, J.F., CZURDA, K.A. (1990). Clay Minerals in sandstones uranium deposit: radwaste applications. *Sci. Geol.* **3**: 85-96.
- WAGNER, J.F. (1991). A double mineral base liner for waste disposal sites. *Proc. 7th Euroclay Conf., Dresden 91, Greiswald.* 1155-1160.
- WEAVER, C.E., POLLARD, L.D. (1973). The chemistry of clay minerals. 213, New York, Elsevier.

DISCURSO PRONUNCIADO POR EL EXCMO. SR. D. FRANCISCO GONZÁLEZ GARCÍA

*Académico Numerario,
en contestación al leído por el
Ilmo. Sr. D. JOSÉ MARÍA TRILLO DE LEYVA,
en el acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 25 de Enero de 1994*

Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excmas. e Ilmas. Autoridades y Representaciones, Ilustres Sres. Académicos, Sras. y Sres.

Accede hoy al cargo de Académico Numerario de esta Real Academia Sevillana de Ciencias el Ilmo. Sr. D. José María Trillo de Leyva, Catedrático de Química Inorgánica del Departamento interfacultativo de esta especialidad, de la Universidad de Sevilla que, según acaba de testificar el Ilmo. Sr. Académico Secretario, fue elegido en su día por esta Real Corporación en Junta General Extraordinaria.

Conforme a lo establecido por los Estatutos de la Academia, el Profesor Trillo acaba de dar lectura a su discurso de ingreso que ha versado sobre un tema de apasionante actualidad en los tiempos que vivimos.

Al honor que en todos los casos representa el hecho de ser designado por la Academia para contestar en nombre de la Corporación al discurso de ingreso de un nuevo Numerario, se añade en esta ocasión la satisfacción que para mí representa el asumir esta grata obligación, ya que en el recipiendario concurre la circunstancia de ser uno de mis más antiguos y apreciados colaboradores y discípulos, hoy gran maestro, el hecho de verle alcanzar el puesto a que tan merecidamente hoy accede por méritos científicos acreditados por su brillante historial, y el que ello ocurra en la plenitud de su madurez y creatividad docente e investigadora.

Nacido en Sevilla, en el seno de una ejemplar y modesta familia de la que forman parte seis hermanos, es el mayor de un grupo de tres de ellos que son hoy catedráticos de nuestra universidad, lo que dice mucho del espíritu de trabajo y de afición a la cultura y a la ciencia que los progenitores supieron crear en el seno de aquella unidad familiar y de la inteligencia de sus miembros que así la honran.

Cursó con brillantez los estudios de la Licenciatura en Ciencias Químicas en la Facultad de Ciencias de Sevilla, obteniendo el grado de Licenciado en el año 1959. Vocado desde el comienzo para el análisis crítico y el estudio de los problemas de

la ciencia química, se integró muy pronto en el grupo de investigación de la cátedra de Química Inorgánica en la que hizo su Tesis Doctoral que me cupo el honor de dirigir, junto con el Prof. D. Germán Madinabeitia de grato recuerdo entre nosotros, y durante la cual trabajó además en dos períodos de cuatro y de diez meses de duración respectivamente, en el Laboratorio de Magnetismo y Física del estado sólido de Bellevue (París) y en el Departamento de Química Física de la Universidad de Nottingham (Gran Bretaña), en este último caso bajo la dirección del Profesor Daniel D. Eley. La Tesis, que en Julio de 1963 mereció la máxima calificación en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla, versó sobre el tema RELACION ENTRE ACTIVIDAD CATALITICA Y SEMICONDUCTIVIDAD EN CATALIZADORES DE OXIDO DE CROMO (III), contribuyendo con ella a la incorporación de una nueva línea de trabajo sobre Química del Estado Sólido y Catálisis, dentro de los que sobre Química de Sólidos, en especial de Silicatos, se venían desarrollando en la Cátedra de Química Inorgánica de Sevilla desde 1952. Obtuvo el Premio Extraordinario de Doctorado otorgado entre todas las Tesis presentadas durante los años 1963 a 1966 en la Facultad de Ciencias de Sevilla.

Desde aquellos comienzos el Doctor Trillo siguió siempre el camino correcto que conduce a la obtención de una rigurosa formación científica, consustancial con su aspiración a integrarse en el Profesorado universitario: trabajo incesante en el laboratorio, asistencia a congresos científicos de la especialidad, publicación de trabajos en revistas científicas de calidad y participación simultánea responsabilizada y competente en las tareas docentes, hasta llegar a la cumbre del magisterio en ambas facetas que deben ser siempre inseparables en el quehacer de todo Profesor universitario. Fue Ayudante de Clases Prácticas desde 1960 a 1963 y Profesor Adjunto de Química Inorgánica desde 1963 a 1971. En este último año obtuvo en brillante oposición la plaza de Profesor Agregado de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla y accedió a la de Catedrático de la misma especialidad que desempeñó desde dicho año al 1976 en la Universidad de Santander y desde 1976 hasta el día de hoy, en que continúa, en la de Sevilla, primero en su Facultad de Ciencias de Cádiz, y desde 1978 en la Facultad de Farmacia en Sevilla.

Fue también Colaborador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas desde 1968 a 1971 e Investigador Científico en 1971, también en Sevilla.

En su incesante actividad científica creó grupos de trabajo que permanecen todavía activos en la Facultad de Ciencias de Santander y en la de Cádiz y, sobre todo, con particular brillantez, en la de Farmacia de la Universidad de Sevilla.

Ha realizado numerosas estancias de variada duración en universidades europeas y americanas; ha participado en 10 proyectos de investigación financiados por entidades nacionales e internacionales, siendo en seis de ellos investigador principal y ha planteado y dirigido personalmente hasta la fecha 10 Tesis Doctorales contribuyendo asimismo a la orientación de otras varias dirigidas por colaboradores suyos, habiendo publicado 77 artículos extensos en revistas especializadas, que con los que se encuentran en la actualidad en prensa o admitidos para publicación, totalizan 90

publicaciones de las que 21 aparecieron en revistas nacionales y el resto en internacionales, figurando entre ellas una monografía de revisión crítica sobre el tema de selectividad catalítica encargada por el editor americano de *Catalysis Reviews*. Ha participado asimismo en unos 40 congresos internacionales y en 20 nacionales.

Sus investigaciones se centraron desde 1960 hasta 1977 en el estudio de la constitución, propiedades y actividad catalítica de óxidos metálicos de la serie 3d de elementos de transición, por algunos de cuyos trabajos le fue concedido el Premio Alfonso el Sabio del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en 1974, junto con los profesores Guillermo Munuera y José Manuel Criado, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla y Académico electo de esta Academia, el primero, y Prof. de Investigación del C.S.I.C. también en Sevilla, el segundo.

A partir de 1978 los trabajos del Prof. Trillo se centraron en el estudio de las propiedades de los óxidos de los elementos de la serie 4f de transición o lantánidos y de su actividad catalítica, que le llevarían luego a la investigación de la interacción de estos elementos con silicatos de estructura laminar del grupo de las esmectitas, sobre los que desde 1952 se venía realizando un intenso trabajo en la cátedra de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla; a la de la actividad química del sistema lantánidos-silicato y al estudio de los procesos que podrían conducir a la fijación y retención de estos elementos y de los radionucleidos presentes en los residuos radioactivos por dichos silicatos, que con otras aplicaciones técnicas constituyen el tema central del discurso que acabamos de oír.

Ha organizado cursos internacionales de postgrado sobre Química, financiados por instituciones diversas, Consejo de Europa, Comunidad Económica Europea (Programa Stride), Universidad Internacional Menéndez Pelayo y Universidad Técnica de Viena.

Como ocurre con frecuencia a los profesores universitarios que destacan por su entrega y dedicación a la ciencia y a la docencia, el Prof. Trillo fue llamado pronto al desempeño de actividades de gobierno en la universidad, en la que ha sido Secretario de la Facultad de Ciencias de Sevilla en los años 1966 al 1968, Vicedecano y Decano de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Santander desde 1972 a 1974 y Presidente de la Comisión Gestora (Rector) de esta última universidad desde 1974 a 1976. Asimismo fue sucesivamente Director del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Santander, del de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla en Cádiz, del de la misma especialidad de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla y del Departamento Interfacultativo de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, en todos los casos con gestiones caracterizadas por la dedicación, el espíritu universitario y la eficacia.

* * *

El tema central del discurso del nuevo Académico guarda, como es lógico, relación con su trayectoria científica, en especial con la seguida en el segundo de los

periodos antes citados, que se prolonga y enlaza con los trabajos que él y sus colaboradores (o el grupo a que pertenece, como le gusta decir a él mismo) llevan a cabo en la actualidad. Como indica su título “La barrera de los silicatos al legado de los residuos ácidos y radioactivos”, el autor, especializado a la vez en catálisis y en la química de los lantánidos, incorporó con gran acierto a sus líneas de trabajo la de la interacción de estos elementos con los silicatos del grupo de las esmectitas, en particular con la montmorillonita, tema del mayor interés tanto en lo que concierne a las aplicaciones catalíticas del sistema esmectita-iones lantánidos como en lo que respecta al estudio del mecanismo de la retención y posible fijación por dichos silicatos de los radionucleidos presentes en los residuos radioactivos, que tanto preocupa en la actualidad.

Ambos aspectos se tratan ampliamente desde el comienzo en el discurso del Profesor Trillo. El primero de ellos, enunciado como “La preparación de compuestos orgánicos mediante procesos de catálisis ácida”, es una extensión del empleo que la industria realiza a gran escala de estos silicatos de estructura laminar, naturales o sintéticos, ya sea sin tratamientos previos, o simplemente saturados con cationes polivalentes, o bien, activados por procedimientos diversos, o incluso modificando parcialmente sus estructuras, en variados e importantes procesos de catálisis heterogénea. El segundo, como ha quedado bien expuesto en el discurso que acabamos de oír, es un tema de gran actualidad en orden a averiguar las mejores condiciones para el empleo de aquellos silicatos como barrera para evitar la contaminación de la Biosfera por los residuos radioactivos de alta actividad (RAA) generados principalmente por las centrales nucleares de producción de energía eléctrica, a los que se añaden los procedentes de usos clínicos, investigación e industrias diversas.

Como la resolución de los problemas citados no puede alcanzarse sin el desarrollo de una buena dosis de investigación fundamental, y como los dos aspectos en que incide su discurso se basan en el mejor conocimiento de los silicatos de estructura laminar (en especial de los denominados minerales de la arcilla), el nuevo Académico ha llevado a cabo un gran esfuerzo investigador sobre aquellas propiedades de dichos silicatos que más relación guardan con los aspectos en que ha centrado su discurso. Dicho esfuerzo investigador le ha permitido incorporar a éste aspectos novedosos de su propio trabajo y del de sus colaboradores, con lo que el tema cobra una frescura y actualidad sumamente interesantes.

No está fuera de lugar el resaltar aquí que los proyectos desarrollados en las dos áreas antes definidas, cuyo estado ha revisado el nuevo Académico, hubieran sido inalcanzables sin la poderosa investigación realizada, especialmente desde las primeras décadas de nuestro siglo, en el campo de los silicatos, que no solo ha permitido el conocimiento preciso, estructural, químico y físico, de numerosas especies naturales de estos compuestos, sino también el establecimiento de clasificaciones de los mismos basadas en criterios científicos rigurosos, entre las que pueden citarse la de William L. Bragg (1930), la de T. Zoltai (1960) y la de F. Liebau, sugerida en 1956, perfeccionada en 1962, 1972 y 1978 y establecida definitivamente en 1980, a las que podría añadirse la de Kostov de 1975, basada a la vez en criterios cristalográficos y

químicos, y otras. Este mejor conocimiento ha abierto el camino a la síntesis de otras muchas especies de silicatos, como las zeolitas, las esmectitas sintéticas, borosilicatos, vidrios especiales diversos, materiales cerámicos avanzados, etc., con todo lo cual el capítulo de los silicatos pasó de ser uno de los más intrincados y peor conocidos desde el punto de vista estructural y químico, a figurar entre los más atractivos y sistemáticamente elaborados de la Cristalografía y la Química, lo que ha ampliado considerablemente el campo de sus aplicaciones técnicas.

A este respecto ha recordado el nuevo académico que el silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, de la que representa el 27,3%, superado solo por el oxígeno con el 45,6%, a lo que puede añadirse que los silicatos naturales y el cuarzo suman el 97,6% de la misma.

Todo ello ha dado lugar al gran empleo de los silicatos en la industria. Numerosas rocas conteniendo silicatos, como granito, areniscas y otras muchas, se utilizan extensamente como materiales de construcción; una mezcla de arcilla y caliza se emplea en la producción de cerca de 1000 millones de toneladas de cemento anuales, mientras que la producción de vidrios de todas clases supera los 65 millones de toneladas y los silicatos y la sílice son componentes de toda clase de materiales cerámicos comunes, así como de no pocos refractarios, a la vez que presentan un gran interés como materias primas para la preparación de nuevos materiales modernos de interés técnico, como se resalta en el propio discurso del recipiendario.

Si la extensa investigación realizada durante el presente siglo en el campo general de los silicatos fue determinante esencial del conocimiento de este importante capítulo de las ciencias de la materia, no fue de menor transcendencia la llevada a cabo en el sector de los denominados “minerales de la arcilla” (silicatos de estructura laminar incluidos en el Tipo 3º, Subtipo a, “silicatos con láminas simples indefinidas”, de la clasificación de Zoltai, o en la Clase 4ª (CN = 4), Subclase 2ª (L = 1), Orden 1º (M = 1), Grupo 2º (D = 2) “monofilosilicatos con láminas simples indefinidas formadas por cadenas sin ramificaciones” de la de Liebau), señalados por el nuevo académico como “los más abundantes en la superficie terrestre”, lo que se comprende fácilmente si se tiene en cuenta que están presentes en todos los suelos en proporciones que varían entre varias unidades y el 30 al 50% en peso, a los que se suman en especial los que constituyen los grandes yacimientos de caolín existentes en todo el mundo, de los que España posee importantes reservas, así como los de esmectitas, sobre todo montmorillonita, asimismo bien representados en nuestro país, los de sepiolitas, etc.

Pueden señalarse claramente dos épocas en el desarrollo de esta investigación sobre los minerales de la arcilla. En la primera de ellas, que transcurre aproximadamente entre la mitad de los años veinte del presente siglo y los comienzos de la segunda guerra mundial, el esfuerzo se centró en la identificación y caracterización por sus propiedades particulares de las especies que integran el grupo, en la determinación de sus estructuras cristalinas y en su clasificación. Los métodos empleados a tales fines fueron principalmente la difracción de rayos X, los métodos químicos y los de análisis térmico.

Cuando William L. Bragg publicó en 1930 (*Z. für Kristall.* 74, 237-305) su trabajo "The structure of Silicates", incorporado en 1937 a su obra "Atomic structure of minerals", dijo en la misma: "los minerales de la arcilla ofrecen un campo de estudio fascinante para el análisis por difracción de rayos X, exploración que apenas ha comenzado". Así era, en efecto, pero el esfuerzo realizado fue tan intenso y el éxito alcanzado tan extraordinario, que en poco más de diez años se conocían las estructuras cristalinas de los principales silicatos de este grupo, abriéndose así el camino para profundizar en el estudio e interpretación de sus restantes propiedades químicas y físicas. A este trabajo está ligado el nombre de numeros investigadores entre los que, en una síntesis restringida, podrían citarse S. B. Hendriks (1929, 1936, 1938, 1939), C. S. Ross y P. F. Kerr (1931), J. W. Gruner (1932, 1933, 1934 y 1936), L. Pauling (1930), R. C. Mauguin (1928), M. Mehmél (1935), R. C. McMurchy (1924), G. Nagelschmidt (1934 y 1936), J. Orcel (1927), R. E. Warren (1941, 1942), U. Hofmann, K. Endell y D. Wilm (1933), P. F. Kerr (1937), C. H. Edelman y J. L. C. Favejee (1940), R. E. Grim y W. F. Bradley (1940), E. Magdefrau y U. Hofmann (1937), H. Stresse y U. Hofmann (1941), W. W. Jackson y J. West (1930 y 1933), S. B. Hendriks y H. E. Jefferson (1939), A. N. Winchell (1926, 1928 y 1936), W. P. Kazantzev (1934), W. F. Bradley (1940), S. Caillere (1934), H. Longchambon (1936) y otros.

La segunda época, cuyo comienzo puede situarse hacia el fin de la Segunda Guerra Mundial, se caracteriza por un fuerte crecimiento del interés de los investigadores por el estudio de estos silicatos, la constitución de grupos de trabajo dedicados a esta especialidad en numerosos países del mundo, como Gran Bretaña, Bélgica, Francia, España, República Federal Alemana, Italia, Holanda, la U.R.S.S., además de Estados Unidos, Japón y otros, y por el empleo en el estudio de estos materiales de otras muchas técnicas como la espectroscopía I. R., la microscopía electrónica en todas sus variantes y perfeccionamientos, incluida la de alta resolución, la resonancia magnética nuclear, la de fluorescencia y la del análisis por energías dispersivas de rayos X, así como por el perfeccionamiento en la tecnología instrumental de las empleadas anteriormente, tales como la propia difracción de rayos X, los métodos térmicos, los de análisis químico, etc. Con todo ello la investigación sobre los minerales de la arcilla y en general sobre los silicatos de estructura laminar ha alcanzado las más altas cotas de perfeccionamiento e interés, como lo indican los millares de artículos publicados en las revistas internacionales, algunas de ellas dedicadas expresamente a los minerales de la arcilla (*Clay Minerals*, *Clays and Clay Minerals*, *Applied Clay Science*, etc), la constante celebración de congresos nacionales e internacionales sobre esta especialidad, la aparición de monografías sobre aspectos estructurales, químicos y técnicos de estos silicatos en diversos idiomas, la existencia de numerosas sociedades científicas que agrupan a los que investigan sobre este campo, etc. No sería posible ni fácil seleccionar entre tantos valiosos investigadores una lista de científicos destacados en esta especialidad y época, por lo que prefiero limitarme a indicar que en España existe un nutrido grupo de personas que investigan sobre los minerales de la arcilla, agrupados en la Sociedad Española de

Arcillas, integrados muchos de ellos en sociedades internacionales, cuyos nombres aparecen con frecuencia en las revistas especializadas de todo el mundo, a lo que debo añadir todavía que la investigación de esta clase de silicatos alcanza asimismo en la Universidad de Sevilla y en Centros del C.S.I.C. en esta ciudad un importante desarrollo y goza de un reconocido prestigio en los ambientes internacionales.

Muy importante ha sido también la investigación realizada en los últimos tiempos sobre la Química de los elementos lantánidos a cuyo desarrollo ha contribuido también nuestro nuevo académico y las personas que con él colaboran. Descubiertos entre los años 1839 y 1907 en minerales naturales, excepto el promecio que lo fue en 1947 en los productos de fisión del uranio, no se trata (si se exceptúa el promecio y algunos lantánidos pesados) de elementos muy escasos en la corteza terrestre. Así el cerio es el vigésimo sexto elemento más abundante de los 92 que comprenden hasta el uranio, siendo su frecuencia similar a la del cobre, el 50% de la del cloro y mayor que las de plomo, estaño, boro, cobalto y otros elementos; y el lantano y el neodimio son asimismo más abundantes que otros muchos elementos existentes en la corteza terrestre. Sus aplicaciones han llegado a ser importantes, desde la más antigua de los "manguitos" Auer empleados ya en 1891 para mejorar la luminosidad de las lámparas de alumbrado por gas, hasta la aplicación del "michmetal" formado por una aleación de lantánidos, pirofórica, que se obtiene desde 1875 por electrolisis de una mezcla de sus cloruros fundidos, que adicionada de algo de hierro o de aleación ligera de magnesio se utiliza en encendedores de frotación, al empleo durante la última guerra mundial de pequeñas cantidades de lantánidos para mejorar las aleaciones de magnesio con fines aeronáuticos, al uso creciente de aleaciones lantánidos-cobalto para la fabricación de imanes permanentes y, en especial, al empleo de óxidos y otros compuestos de los lantánidos como catalizadores, sobre lo que nuestro académico tiene una notable experiencia.

Estos hechos crearon la necesidad de disponer de cantidades importantes de lantánidos y de técnicas rápidas y eficaces para la separación individual de los elementos que componen la serie, lo cual fue en principio un proceso difícil por la gran semejanza química de todos sus miembros. Después del antiguo y tedioso procedimiento de la cristalización fraccionada de disoluciones de sus sales y de la separación más fácil de algunos elementos que presentan ciertos estados estables de oxidación distintos del (III), el problema se resolvió en los años cuarenta de este siglo en Estados Unidos, dentro o en relación con el Proyecto Manhattan, gracias a los trabajos de Spedding y colaboradores, del Instituto para la Investigación Atómica y el Departamento de Química del Iowa State College, así como a los de Thompkins, Boyd, Darwin, Keteley, Meyer, Marinsky, Glendenin y Coriel (los tres últimos descubridores del Pm) y otros, todos ellos del Clinton National Laboratory y de otros investigadores de la Dow Chemical Co. y de la Resinous Products and Chemical Co., reunidos en 15 artículos publicados en el vol. 69 del J.A.C.S. 2769-2881, 1947 y reimprimos en un folleto o libro separado, en el mismo año, por la A.C.S.

Estos estudios establecieron los procedimientos definitivos, basados en el proceso de cambio iónico y de complejación con resinas cambiadoras de iones, que se

emplean desde entonces para la separación de estos elementos con alto rendimiento, eficacia y pureza, en las cantidades necesarias para usos químicos e industriales, ya se trate de isótopos radioactivos de los mismos, presentes en las cenizas de las pilas de uranio, o bien de sus isótopos estables existentes en yacimientos minerales en diversos países como India, África del Sur, Australia, Malasia y, en particular en el gran yacimiento de bastnaesita, un fluorocarbonato de lantánidos, ($\text{Ln CO}_3\text{F}$), de las montañas de Sierra Nevada del Oeste de Estados Unidos.

* * *

Los dos grandes capítulos en que pueden agruparse los que componen el discurso del nuevo académico, es decir, el de los medios químicos empleados o a utilizar contra la contaminación de la Biosfera por los residuos ácidos de la gran industria y el que se refiere a la creación de barreras contra la emigración a la Biosfera de los radionucleidos presentes en los residuos radioactivos de alta actividad (RAA), procedentes principalmente de las centrales productoras de energía de origen nuclear, tienen en común la utilización de las propiedades de los silicatos de estructura laminar, en particular de los minerales de la arcilla, e incluso el perfeccionamiento o la modificación de aquellas que guarden relación con ambos problemas.

El elevado precio pagado por la humanidad por el desarrollo de la gran industria química, de fertilizantes, cementos, combustibles, disolventes, polímeros y fibras artificiales, pesticidas, productos farmacológicos, etc., es el de la contaminación ambiental por el vertido de residuos de todas clases, entre ellos los residuos ácidos, que aumenta cada día en proporciones alarmantes hasta el punto de constituir una grave amenaza, no solo para el equilibrio ecológico, sino para la propia vida de la humanidad.

Como ha indicado nuestro académico en su discurso, estos hechos están dando lugar al endurecimiento de la legislación sobre protección del medio ambiente por parte de las autoridades nacionales como muestran al respecto las directrices emanadas de la Comunidad Europea que afectarán a todos los países miembros, los cuales habrán de adaptar a las mismas sus propias legislaciones.

Lugar importante ocupa en estas preocupaciones la preparación en gran escala de productos industriales mediante el empleo de catalizadores ácidos en fase homogénea, que ocasiona el vertido al ambiente de grandes cantidades de residuos tóxicos y corrosivos, hecho cuya gravedad ha resaltado el Prof. Trillo señalando que a comienzos de los años noventa la sola industria estadounidense empleó en estos procesos 44 millones de toneladas de ácido sulfúrico y 11 millones de toneladas de ácido fosfórico lo que, con otros muchos casos análogos que podrían citarse, ha llevado a considerar la necesidad urgente de sustituir en la industria los procesos de catálisis ácida en fase homogénea por los de catálisis heterogénea, haciendo uso de catalizadores ácidos sólidos que, además de facilitar la recuperación de los productos de la reacción, disminuyen fuertemente la proporción y toxicidad de los vertidos y efluentes, señalando acertadamente que entre los catalizadores sólidos empleados

o a utilizar para tales fines ocupan un lugar destacado los silicatos de estructura laminar, en particular los minerales de la arcilla.

El empleo de las arcillas como catalizadores es tan antiguo como la historia de la propia catálisis. Ya en 1864, es decir, 29 años después de la definición del concepto de catálisis por Berzelius (1836), Justus Von Liebig mencionó la capacidad de la porcelana pulverizada para poner en marcha la reacción de combinación del hidrógeno con el oxígeno para dar agua y la del ácido sulfuroso con el oxígeno para producir ácido sulfúrico.

Desde 1910 a 1923 se utilizó la paligorskita natural, o activada por tratamiento térmico, así como otras arcillas, para catalizar el desarrollo de diversas reacciones químicas, como la isomerización y polimerización de olefinas (pentenos, hexenos), la oxidación de alcoholes a aldehidos, etc., y desde 1923 las de craqueo de petróleos, si bien este proceso no se realizó en gran escala hasta 1938 en que se resolvió por Houdry el problema de la recuperación de los catalizadores. Aunque a comienzos de los años cincuenta surgió a estos fines la competencia de los geles de sílice-alúmina, el consumo de arcillas en Estados Unidos alcanzó las 155.000 toneladas anuales con un valor de 60 millones de dólares en 1952; y si bien pocos años más tarde las zeolitas sintéticas pasaron a constituir, con el 11 al 15% en peso, la parte más activa de los catalizadores de craqueo, las arcillas sumaban el resto, es decir, del 85 al 89% de la masa de los mismos, en lo que constituye la denominada por algunos autores la "matriz" o soporte cuya función en esta catálisis no se ha estudiado todavía suficientemente.

El Profesor Trillo ha señalado también que en relación con la catálisis ácida heterogénea, el mayor interés entre los silicatos de estructura laminar corresponde a las esmectitas, ya sea saturadas con cationes metálicos trivalentes, casi la totalidad de los cuales se encuentra, como es sabido, en los espacios entre láminas del silicato compensando la carga negativa de las mismas, o bien lo hayan sido con cationes poliatómicos de gran tamaño, los más importantes de los cuales son los oxo y oxohidroxo cationes polinucleares (como el $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_x^{7+}$ y otros) que actúan como oligómeros precursores que por calentamiento a 400-500°C se transforman en una fase óxido que a modo de pilar o pilares modifica la estructura del silicato soldando las láminas y manteniéndolas a distancias fijas. El sistema así constituido contiene numerosos poros o cavidades cuya magnitud, superior por lo general a los de las zeolitas, depende principalmente del tamaño del oligómero y del de los pilares resultantes.

Tanto las esmectitas saturadas con cationes polivalentes como las de estructuras modificadas por pilares, presentan propiedades ácidas debidas a la hidrólisis de los cationes de cambio o del oligómero, que crean de este modo numerosos centros ácidos Brönsted en el material. A estos se suman otros centros ácidos cuyo origen fueron centros Lewis debidos a coordinación deficiente de iones aluminio situados en las superficies de ruptura de los cristales que, por aceptación de moléculas de agua que aportan pares de electrones, se convierten en centros Brönsted. Las propiedades ácidas de estos sistemas pueden comprobarse o incluso valorarse con bases diversas,

con aminas e indicadores adecuados o por métodos espectroscópicos. En casos necesarios, en particular en el de catalizadores de craqueo, el número de sitios o centros ácidos puede aumentarse por tratamiento controlado de las arcillas (en particular esmectitas y haloisitas) con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico que disuelven parte del aluminio de la capa octaédrica, a la vez que crean numerosos defectos en la estructura y aumentan la superficie específica del material.

Como acertadamente ha señalado en su discurso el prof. Trillo, aunque quedan todavía algunas incógnitas sobre la situación en la estructura del silicato de los protones creados por la hidrólisis de los cationes polivalentes, si bien algunos autores sugieren su emigración a la capa octaédrica, es lo cierto que la disponibilidad de los mismos en el espacio interlamilar es el parámetro que determina la capacidad de estos materiales para actuar como catalizadores. Tiene interés a este respecto la comparación de la actividad catalítica, frente a la misma reacción, de las montmorillonitas simplemente saturadas con cationes trivalentes y las de estructuras modificadas por pilares. Tal comparación se ha realizado por el prof. J. Poyato, uno de los miembros del grupo a que pertenece nuestro académico, con ocasión de una estancia en el Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Kiel (Alemania) empleando una montmorillonita de Almería estudiada en el Departamento de Química Inorgánica de Sevilla, con déficit de carga por celda unidad de 0,87, del que son responsables en un 41% las sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica, y otra de Wyoming (Estados Unidos) con déficit de carga por celda unidad de 0,60, debido en su totalidad a sustituciones isomórficas en la capa octaédrica. Partes de ambas esmectitas se emplearon además para la preparación de sendas muestras con estructuras modificadas por pilares, por saturación con el oligómero $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ (solo o dopado con La(III)) y calentamiento posterior durante seis horas a 300°C, estudiándose la actividad catalítica de estas muestras y de las simplemente saturadas con los cationes trivalentes en la reacción de esterificación del ácido acético con etanol para producir acetato de etilo; en un sistema de flujo con gas helio como portador.

Excepto las muestras sódicas (también incluídas) de escasas o nulas propiedades ácidas, ya que no deben poseer otros protones que los creados sobre los defectos y primitivos centros Lewis de las superficies externas del silicato, todas las restantes presentan un comportamiento análogo, aumentando la proporción de acetato de etilo formado desde los 60 hasta los 180°C, a partir de cuya temperatura decrece por formación de etileno, para anularse a 300°C. No hay por consiguiente a este respecto diferencias significativas entre las montmorillonitas saturadas con Al(III) o con La(III) ni entre ellas y las de estructura modificada por pilares de óxido de aluminio, a pesar de la considerable diferencia de acidez entre unos y otros cationes, incluído el oligómero citado que debe dar lugar al mayor número de ellos. Los autores de la publicación nacida de este estudio, entre ellos nuestro académico, estiman como explicación posible de estos resultados el hecho de que “el primer paso de la reacción estudiada debe ser la protonación de alcohol, lo cual implicaría una separación constante de cargas entre las láminas estructurales del silicato, donde se alojan los

protones emigrados, y el espacio interlaminar en el que en realidad ocurre la reacción, lo que podría describirse como una doble capa eléctrica difusa que establecería una barrera de potencial que ejercería un efecto nivelador del número de protones disponibles, a pesar de que el total del número de los generados por cada catión (incluido el oligómero) sea muy diferente”.

Es oportuno citar aquí que, según la bibliografía, la protonación como primer paso de las reacciones catalizadas por arcillas saturadas por cationes polivalentes, lo es también en no pocos de los numerosos procesos industriales en que se utilizan estos catalizadores, y que este importante poder catalítico tiene su primer origen en el carácter de cambiadores catiónicos de estos materiales, sobre la importancia del cual se insistirá más adelante.

Este que acaba de tratarse es a mi juicio, si no el más importante, uno de los principales en lo que concierne a las aplicaciones industriales de las arcillas, aunque sería fácil mencionar otros muchos asimismo de interés capital.

El que ocupa lo que denominamos el segundo capítulo del discurso del nuevo académico, es decir, el de las arcillas como barrera frente a los radionucleidos presentes en los RAA, es sin duda uno de ellos que, además, tiene la particularidad de ser novedoso y de presentarse como posible solución a un problema, no ya acuciante sino angustioso, para una humanidad asombrada por el extraordinario progreso realizado en los últimos tiempos en el dominio de la energía nuclear y, al mismo tiempo, preocupada por las terribles consecuencias que del manejo y, sobre todo, del mal uso de la misma podrían derivarse. El contribuir a presentar un horizonte esperanzador para liberarla al menos de los daños que un deficiente almacenamiento o eliminación de los residuos radioactivos pudiera ocasionar, es un acierto que debemos agradecer a nuestro académico.

Varios aspectos pueden considerarse introductorios, aunque esenciales, en esta parte del discurso del recipiendario. En primer lugar, la consideración efectuada de la evolución prevista de la demanda de energía en España según el segundo Plan Energético Nacional (PEN 1991-2000), a lo largo del cual el crecimiento de la demanda de energía global en nuestro país será del 2,4% anual, con un aumento en la contribución del gas que en el año 2000 alcanzará a ser el 12% del consumo total de energía, porcentaje que, sin embargo, es muy inferior a los previstos para la C.E. y para el consumo mundial que se estiman en el 20 y 23% respectivamente. Aumentará asimismo la contribución de las energías renovables y disminuirán las aportaciones debidas al petróleo, carbón y energía nuclear, en desacuerdo también con lo previsto para las demandas de la C.E. que suponen un aumento de la contribución del carbón y de la energía nuclear.

La producción de la energía nuclear para su utilización con fines pacíficos implica riesgos nada despreciables para la humanidad por la posible producción de accidentes en las centrales nucleares con emisión de elementos radioactivos a la Biosfera. El más importante, por sus consecuencias, de los sucedidos hasta el presente en instalaciones de esta clase fue el de Chernobil, ocurrido en la antigua URSS el 26 de Abril de 1986, que afectó de un modo grave a más de 150.000 personas de

las repúblicas de Ucrania y Bielorrusia y de un modo más leve a unos 75 millones de personas de varios países. La emisión de radionucleidos a la atmósfera se prolongó durante 10 días, la nube radioactiva se extendió con mayor o menor intensidad por todo el hemisferio norte y una parte importante de los elementos en aquella presentes, como los isótopos 134 y 137 del cesio, fue arrastrada por las aguas de lluvia incorporándose a los suelos y a los sedimentos de ríos y lagos.

No cabe duda de que, con independencia de tales accidentes cuya producción no podrá evitarse nunca de un modo absoluto, el mayor riesgo para la humanidad lo representan por el momento los residuos radioactivos de todas clases, en especial los de alta actividad cuyo almacenamiento en condiciones que eviten su emigración a la Biosfera constituye una preocupación importante en los gobiernos de todos los países.

El segundo aspecto introductorio, relacionado con el anterior, se refiere a la potencia nuclear instalada en el mundo para producción de energía eléctrica que a comienzos de 1990 contaba con 426 reactores, de los que 184 se encuentran en Europa, 132 en América, 108 en Asia y la antigua URSS y 2 en África (siendo los países más nuclearizados, Francia, Gran Bretaña y Alemania en Europa, Estados Unidos y Canadá en América, la antigua URSS y Japón en Este de Europa y Asia, y África del Sur) (España cuenta con 10 reactores, de ellos 9 en actividad). El conjunto descrito representa en total la producción anual de unas 8.000 toneladas de RAA compuestos aproximadamente por el 94% de uranio, el 1% de plutonio y un cinco por ciento de otros elementos entre los que se encuentran los isótopos 134 y 137 del cesio, el cerio 141 y 154, estroncio 85 y 90, el circonio 95, rutenio 103 y 106, yodo 131 y otros, a los que se suman los procedentes de usos industriales, científicos, clínicos, etc., y cuyo almacenamiento en condiciones de máxima seguridad ha de preverse.

Como resulta evidente, la seguridad absoluta en un almacenamiento de esta clase de residuos no podrá garantizarse nunca, por la vida media extraordinariamente larga de algunos de aquellos elementos (U-238, $4,5 \times 10^9$ años; Pu-239, $2,4 \times 10^4$ años; I-129, $1,6 \times 10^7$ años; Tc-99, $2,1 \times 10^5$ años, etc) y por las variaciones que en tan largos periodos de tiempo podrían producirse en toda clase de condiciones, ambientales (presión, temperatura, etc.), geológicas (desplazamientos, fracturas, invasión por fluidos, etc) en la zona o zonas de la corteza terrestre que alberguen los depósitos de almacenamiento y que podrían afectar a los mismos. La alternativa a la seguridad absoluta frente a esta clase de riesgos sería la no existencia de residuos radioactivos (que tampoco se dará en la práctica de un modo total, ya que no se podrá prescindir probablemente del uso de isótopos radioactivos, de producción propia o adquiridos, para usos médicos, de investigación científica y otros) lo que supone, claro está, la renuncia a la producción de energía eléctrica de origen nuclear. Después de un gran esfuerzo económico para la puesta en marcha de los 10 (9 actualmente) reactores de esta clase existentes en España, con una potencia total que ronda los 7,5 GW_e, y a pesar de poseer reservas no despreciables de uranio natural, ésta es, al menos por el momento, la opción adoptada por nuestro país para cuando termine el periodo de vida activa de las centrales existentes, no obstante nuestra carencia de petróleo, la

escasa calidad y elevado coste de nuestros carbones y la baja significación de otras contribuciones como la hidroeléctrica y la de energías renovables, todavía en fase experimental, lo que representa para España el pago de una costosa factura de energía importada de otros países, en particular de Francia (el país más nuclearizado de Europa).

No estoy defendiendo la aprobación ni el rechazo a la producción de energía de origen nuclear, sino exponiendo datos que conviene tener en cuenta. Otros países han adoptado también esta opción, por renuncia voluntaria los menos, o por carecer de la tecnología y los recursos necesarios los más, como es el caso de los de América central y del sur (con las excepciones no significativas de Argentina, Brasil y Méjico), de los países africanos y de bastantes asiáticos; pero todos necesitan aumentar o disponer de mayores cantidades de energía; los inmersos en el subdesarrollo y en la pobreza cultural, social y económica, para salir de esta injusta y lamentable situación; los industrializados o en vías de serlo, para la mejora del nivel alcanzado (que siempre parece insuficiente) o para acceder al club de los afortunados. Con ello concuerda el hecho de que, según los datos y las previsiones efectuadas, la demanda de energía en los países de la C.E. en los años 1995 al 2010 crecerá a una media anual del 0,78% (de la que 0,37 corresponde a la energía nuclear) mientras que la demanda mundial lo hará con una media anual del 3,59% (de la que 0,27 corresponderá asimismo a la energía de origen nuclear).

Parece pues que puede afirmarse con seguridad suficiente que el mundo demandará cada vez cantidades mayores de energía disponible y que el obtenerla exigirá, al menos por ahora, aportaciones crecientes de la que procede de la fisión nuclear, por lo que la humanidad seguirá conviviendo todavía con los riesgos que entraña el manejo de esta última y con los problemas que plantea el almacenamiento seguro de los residuos nucleares. Cabe incluso preguntarse si la humanidad llegará a liberarse algún día de tales riesgos y problemas con la puesta a punto de la obtención industrial de energía a través del proceso de fusión nuclear que se persigue con esfuerzos crecientes y esperanzadores, en qué medida será "limpia" esta energía e incluso si la disminución de algunos riesgos pudiera suponer el aumento de la magnitud de otros, todo lo cual no hace sino justificar sobradamente la importancia que el nuevo académico ha concedido a esta segunda parte de su discurso.

Como acabamos de oír, la seguridad de los depósitos para el almacenamiento definitivo de los RAA descansa en unos cuantos factores entre los que destacan la preparación de los propios residuos y su inclusión en contenedores adecuados, la ubicación del conjunto de éstos en almacenamientos situados a gran profundidad, en el seno de formaciones geológicas apropiadas para impedir la emigración de los radionucleidos a la Biosfera; y finalmente, la disposición entre roca y contenedores de una o varias barreras de ingeniería formadas por masas compactas de bentonita, es decir de silicatos del grupo de las esmectitas.

Como ha indicado nuestro académico, las formaciones geológicas elegidas para situar el sistema de contenedores de los residuos, consisten en masas profundas de granitos (las más comunes), basaltos, lavas volcánicas consolidadas, arcillas o sales;

los contenedores son de aceros o metales resistentes a la corrosión, los residuos se engloban en vidrios de silicato o de borosilicato y las bentonitas han de estar formadas por montmorillonitas sódicas de buena calidad.

Las propiedades más destacadas de las montmorillonitas en las que se basan importantes aplicaciones técnicas de las mismas, como las catalíticas mencionadas anteriormente, son entre otras las de poseer una elevada capacidad de cambio de cationes (que supera en ocasiones los 100 meq/100 g) los cuales se sitúan en los espacios entre las láminas del silicato neutralizando la carga negativa de éstas; el tener una gran capacidad de hidratación y, en consecuencia, de retención de agua que da lugar a la expansión o hinchamiento del material con aumento del espaciado interlaminar que varía con el grado de hidratación; el poseer una baja conductividad hidráulica; el tener una elevada superficie específica y el gozar de una razonable estabilidad y resistencia al ataque químico. Este comportamiento constituye la base del empleo de las bentonitas como barrera contra la emigración de los radionucleidos y de la posible retención de los mismos en los depósitos definitivos de almacenamiento RAA.

Nuestro nuevo académico ha efectuado una adecuada revisión de las aportaciones realizadas hasta ahora sobre aquella posibilidad de retención, en cuyo estudio él y sus colaboradores tienen una acreditada experiencia.

En definitiva, como la gran parte de los radionucleidos presentes en los RAA son o pueden conducir a iones multivalentes, el estudio de su posible retención se ha efectuado con cationes de esta clase, como el Al^{3+} o los iones lantánidos Ln^{3+} , como hace asimismo nuestro académico, ya que en particular estos últimos tienen radios iónicos (comprendidos entre 103,6 pm para el La^{3+} y 86,1 pm para el Lu^{3+}) análogos a los de bastantes radionucleidos presentes en los RAA, como los iones del uranio y de algunos transuránidos (89 pm para el U^{4+} ; 86 pm para el Pu^{4+} , 85 pm para el Am^{4+} ; 64 pm para el Th^{4+} ; etc.). Interesa, sin embargo, también conocer el ciclo que seguirán iones o elementos monovalentes, como los isótopos 134 y 137 del cesio, de lo que se ocupa también el Prof. Trillo.

El nuevo académico ha recordado en su discurso la propiedad, tradicionalmente admitida en la bibliografía, de la reversibilidad en la hidratación de la montmorillonita si la deshidratación de este silicato se efectúa a temperatura no superior a 400°C, a partir de la cual ocurriría la deshidroxilación del mismo y el colapso definitivo de su estructura, si bien esto último no es total hasta temperaturas superiores a 700-800°C. Y él ha citado también, y yo lo agradezco, que en la investigación que yo mismo llevé a cabo con una montmorillonita de Tidinit (Marruecos) sobre las propiedades de esta clase de silicatos encontré que, contrariamente a lo admitido hasta entonces, la reversibilidad del fenómeno de la deshidratación de la montmorillonita por tratamiento térmico depende de las características del catión de cambio presente en la misma, de modo que en las muestras saturadas con Li^+ como único catión de cambio, calentadas hasta pesada constante a temperaturas de 200°C, o superiores, sin superar los 400°C, la deshidratación es ya irreversible, no recuperándose el agua perdida por exposición posterior de las muestras al aire húmedo, ni siquiera por in-

mersión de las mismas durante varias horas en agua líquida. Este fenómeno ocurre asimismo en las muestras saturadas con Mg^{2+} , mientras que las que se saturan con K^+ , Sr^{2+} o Ba^{2+} y se tratan en las mismas condiciones citadas, se rehidratan reversiblemente. Estos resultados se publicaron en los Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química (Madrid), Serie B, QUIMICA, 1183-1210, 1949, atribuyendo el fenómeno a un reforzamiento de la interacción de los cationes de cambio de pequeño tamaño y de intenso campo eléctrico, deshidratados, con las láminas del silicato, con lo cual se crea una situación algo semejante a la de las micas, lo que supone que dichos cationes quedarían alojados en las cavidades hexagonales o pseudohexagonales de la capa tetraédrica.

Un resultado igual al obtenido y ya publicado por nosotros en la revista citada se publicó un año más tarde (sin cita bibliográfica de nuestro trabajo) por Hofmann y Klemen en Z. anorg. Chemie, 262, 95-99, 1950, atribuyendo el fenómeno observado a que durante el calentamiento de las muestras ocurre una emigración de los iones Li^+ a los sitios vacantes no ocupados por Al^{3+} de la capa octaédrica; y todavía un año más tarde (1952) (y con igual omisión bibliográfica) volvió a publicarse el mismo resultado por Greene-Kelly (Clay Miner. Bull. 5, 56-72, 1952) admitiendo la explicación dada por Hofmann y Klemen y basando en ella un método para distinguir entre montmorillonita y beidellita.

Nuestros estudios continuaron y los resultados obtenidos se comunicaron en nuevos artículos publicados en la misma revista anterior; (F. González García, An. Real Soc. Esp. de Fis. y Quim. Tomo XLVI QUIMICA, 89-100, 1950 y Tomo XLVII, QUIMICA, 357-369, 1951) y en otros posteriores aparecidos en 1953 (F. González García y S. González García, Anales de Edaf. y Fisiol. Veg. del CSIC, Madrid, Tomo XII, 925-992 y Tomo XII, 995-1031, 1953.), ampliando el estudio a una montmorillonita de Almería (además de la de Tidinit) y a todos los cationes alcalinos y alcalino-térreos, a los que se añadieron el Zn^{2+} y el Ce^{3+} . Los dos últimos, análogamente a lo ocurrido con el Li^+ y el Mg^{2+} , reducen también la capacidad de rehidratación de las montmorillonitas por calentamiento a temperaturas de 200 a 400°C. En estos nuevos estudios se comprobó además que la disminución de la capacidad de rehidratación de ambos materiales va acompañada de una reducción paralela de la capacidad de cambio de cationes, de la de retención de etilenglicol (EG) y del espaciado d_{001} en los registros de DRX, fenómenos que se acentúan todos al aumentar la temperatura de tratamiento en el intervalo señalado.

* * *

Podría decirse que el “nudo gordiano” en la resolución del importante problema que con acierto aborda nuestro académico, es decir, el de la eficacia de la montmorillonita como barrera frente a la emigración de los radionucleidos, se desdobra a su vez en dos cuestiones parciales: una, la de la duración o resistencia de la montmorillonita a su destrucción o a su transformación en las condiciones existentes en los depósitos de RAA; y la segunda referente al mecanismo de la retención

de los radionucleidos por dicha barrera, si bien, como se deduce del discurso del Prof. Trillo ambas se reducen en realidad a una sola, ya que en las dos interviene un proceso de retención de elementos químicos.

La longevidad o duración de la montmorillonita, salvo el caso, que no se ha mencionado todavía en esta clase de estudios, quizás por estimarse poco probable, de una invasión de la masa de esmectita por fluídos cargados de ácidos o de bases, ante los cuales el material acabaría destruyéndose, parece depender de la posibilidad de que, en ciertas condiciones ambientales, la montmorillonita se transforme en otro material de naturaleza y propiedades diferentes. A este respecto, como indica el nuevo académico en su discurso, diversos autores han comprobado por vía experimental u observado en medios naturales la transformación de la montmorillonita en illita, un mineral de la arcilla, con red de tres capas, carga laminar que importa aproximadamente dos tercios de la de las micas (la de la montmorillonita viene a ser un tercio de la de las micas), un contenido de potasio próximo al 6 ó 6,5%, expresado como K_2O (en las micas moscovita y flogopita teóricas es del 9,81 y 9,37% respectivamente), baja capacidad de cambio (20 a 35 meq/100g, frente a 70-90 meq/100g en la montmorillonita) y pequeño contenido de agua de hidratación (del 1 al 2% en peso, frente al elevado de la montmorillonita, desde varias unidades al 20-22%).

Acertadamente ha mencionado nuestro académico que no se conocen suficientemente los mecanismos de esta transformación de montmorillonita en illita, pero de los estudios experimentales efectuados como de la observación de yacimientos naturales cuya antigüedad y circunstancias geológicas y ambientales son bien conocidas, se deduce que para dicha transformación es indispensable una aportación de potasio del medio exterior y que el proceso viene favorecido por el aumento de temperatura hasta 130-200°C, señalando algunos autores que por encima de 130°C, con pérdida parcial de sílice y aportación de otros cationes del medio exterior, la montmorillonita se transforma en beidellita, una esmectita cuya carga laminar proviene totalmente de la sustitución parcial de silicio por aluminio en la capa tetraédrica y que no contiene potasio.

Es evidente que la transformación de montmorillonita en illita representa un cambio profundo en las propiedades del material que guardan relación con la posible fijación o retención de radionucleidos, ya que estando los iones potasio de la illita deshidratados y situados como los de las micas entre las láminas negativamente cargadas del silicato (y alojados en las cavidades hexagonales de la capa tetraédrica) a las que unen por fuertes acciones electrostáticas, el espacio interlaminar de la illita resulta inaccesible a los cationes externos, por lo que su posibilidad de retención quedará anulada o fuertemente disminuída.

Como se mencionó anteriormente, el nuevo académico ha insistido con razón en la necesidad de impedir a toda costa la emisión a la Biosfera de los radionucleidos Cs-134 y Cs-137, con periodo de semidesintegración de 3,06 y 30,17 años respectivamente; y ha referido los datos conocidos sobre la posible retención del cesio por las arcillas del suelo así como por los sedimentos fluviales o marinos y su absorción por las plantas a semejanza del potasio, del que le separa una pequeña diferencia de radio iónico (K^+ 138 pm y Cs^+ 167 pm).

A este respecto cabe mencionar que el fenómeno de la retención del potasio por los sedimentos terrestres fue advertido hace tiempo por los geoquímicos, atribuyendo el hecho de que siendo potasio y sodio de abundancia comparable en la corteza terrestre ($\text{Na}=2,27\%$ y $\text{K}=1,84\%$ de la misma) el sodio sea unas 20 veces más abundante que el potasio en las aguas de mares y océanos, a que en el proceso de erosión de las rocas masivas y transporte de los elementos disueltos, el potasio queda retenido en los sedimentos, lo cual puede atribuirse a que en los procesos de cambio iónico que ocurren en estos, el potasio alojado en los espacios interlaminares de las arcillas se ajusta mejor a las cavidades hexagonales de los planos de iones óxido de las capas tetraédricas.

El aumento de temperatura (que da lugar a la deshidratación del ión potasio) favorece el proceso de retención de este elemento, fenómeno que se conoce por los químicos agrícolas con el nombre de “fijación del potasio” que se intensifica cuando las muestras se someten a ciclos de humedecimiento y secado.

Dyal y Hendricks (1950) atribuyeron a esta “fijación” la menor capacidad de retención de etilenglicol que presentan las muestras de montmorillonita saturadas con potasio en comparación con las saturadas con calcio, sodio, etc. En nuestros trabajos antes citados publicados en 1953 se encontró, en efecto, que las muestras de montmorillonita saturadas con rubidio o con potasio tenían una capacidad de retención de etilenglicol de 0,0980 a 0,1123 g/g, que viene a ser aproximadamente la mitad del que retienen las saturadas con Li^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , etc (0,1866 a 0,2093 g/g). Dicha capacidad de retención de las muestras potásicas no variaba por calentamiento previo de las mismas a temperaturas de 200 a 400°C, y el potasio contenido, tanto en las originales como en las sometidas a tratamiento térmico antes de la solvatación, resultó ser, después de ésta, totalmente extraíble por cambio iónico con disoluciones que contienen iones como NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , etc. Al mismo tiempo los datos de DRX demostraron que mientras las muestras saturadas con Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc. y solvatadas con EG tenían un espaciado d_{001} de 17,1 que corresponde a la existencia de dos capas de moléculas de EG entre las láminas del silicato, las saturadas con K^+ o con Rb^+ tanto originales como calentadas previamente a las temperaturas ya indicadas, tenían, después de solvatadas con EG, un espaciado $d_{001} = 13,6 \text{ \AA}$ que corresponde a una sola capa de moléculas de EG entre las láminas, quedando así aclarada la causa de la baja capacidad de solvatación de las muestras potásicas observada por Dyal y Hendricks y no confirmado el fenómeno de la fijación del potasio, resultado que se incorporó a la bibliografía internacional por Mc Ewan (Mc Ewan D. M. C. *Montmorillonite Minerals*, cap. IV de “X-ray identification and crystal structure of clay minerals”, Ed. G. Brown, Mineralogical Society, London, 1972).

La denominación “fijación del potasio” no pudo por lo tanto comprobarse y es probable que no exista, al menos en presencia de humedad suficiente y de otros cationes en la solución, por lo que sería más adecuado llamarle “retención”. Algo análogo debe ocurrir con el cesio y por ello, como ha referido en su discurso nuestro académico, por una parte el cesio transportado por la nube emitida por Chernobil e incorporado a los suelos ricos en arcilla del norte de Gales, quedó suficientemente

retenido como para no incorporarse a la cadena trófica, mientras que el que lo fue a suelos del oeste de Escocia, con poca arcilla, muy húmedos y ricos en materia orgánica sí lo hizo, por lo que hubo de prohibirse el consumo de productos agrícolas de esta zona, mientras se halla otro remedio o pasa el tiempo suficiente; y por otra parte, según los estudios de Comans (1991), como ha referido nuestro académico, el cesio de los sedimentos aportados por el Rhin al lago Ketelmeer, procedente el de los más profundos, de las pruebas atómicas de los años cincuenta, y el de los más someros de la nube emitida por Chernobil, tiene un coeficiente, K_d , de distribución entre la fase sólida del sedimento y la líquida que llena los poros del mismo, que disminuye con la profundidad, debido a la desorción del cesio previamente "retenido", por intercambio con cationes amonio de la disolución que tienen mayor concentración en los poros del sedimento (0,44 mM) que en el agua libre del fondo del lago (0,04 mM). Con este cuestionable fenómeno de la "fijación" del cesio (como ocurría con la del potasio) concuerda también el hecho, citado por el Prof. Trillo, de que en un estudio llevado a cabo por Castro (1992) (uno de sus colaboradores) sobre el intercambio del cesio en arcillas se haya observado una reversibilidad total en la situación del cesio.

Con gran acierto nuestro académico ha puesto el mayor énfasis en el estudio del fenómeno de interacción con los minerales de la arcilla, en particular con la montmorillonita, de los radionucleidos multivalentes presentes en los RAA, tales como los iones de diferente grado de oxidación (III, IV, V, VI) que pueden presentar el uranio, neptunio, plutonio y algunos otros elementos transuránidos con periodos largos de semidesintegración, así como otros de elementos más comunes como hierro, rutenio, etc., todo ello en relación con el comportamiento de aquellos silicatos como barrera frente a los radionucleidos.

También en este caso nuestro académico ha aportado numerosos datos para abordar el problema, unos procedentes de la observación directa de fenómenos naturales en los que ocurren o han ocurrido tales procesos y otros de estudios experimentales llevados a cabo sobre esta cuestión.

Entre los primeros ha mencionado el Prof. Trillo los estudios de Colley y Thompson (1990) sobre un perfil de sedimentos del plano abisal de Madeira que contienen uranio, analizando la concentración de una serie de parejas de elementos de la serie de desintegración del U-238, concluyendo de este estudio que ni el uranio ni el torio han emigrado apreciablemente, mientras que el radio lo ha hecho a unos 20 cm. Asimismo menciona a este respecto los estudios de carácter geológico llevados a cabo por Brookin (1989) sobre la génesis del yacimiento de uranio del Grant Mineral Belts de Estados Unidos. En él las esmectitas, cloritas y minerales interestratificados preexistentes fijaron eficientemente radionucleidos de la misma clase que los que se hallan en los RAA, que continuaron retenidos posteriormente al degradarse aquellos silicatos a illita y clorita. Finalmente, dentro de estos estudios de yacimientos naturales posee un destacado interés el del llamado "reactor natural de Oklo", fenómeno tratado en un Simposio celebrado en Viena en 1975 cuyo contenido se publicó en los Proceedings de dicha reunión y se divulgó en varias revistas

(Scientific American, 235, 36-47, 1976; J.Chem. Ed. 53, 336-340, 1976). Fue descubierto por observación de las grandes diferencias en la concentración de U-235 en las distintas zonas de la mina de Oklo (Gabón), de las que los científicos han deducido que hace 1950 millones de años, en varias bolsas del precipitado de uranio de la mina se alcanzó la masa crítica, poniéndose en marcha una reacción de fisión en cadena, moderada por sustancias naturales, agua, materia orgánica, betún, grafito, etc., que duró probablemente entre 10^5 y 10^6 años, encontrándose en la actualidad en el yacimiento, además de uranio no fisionado, los radionucleidos estabilizados procedentes de la fisión que, según se ha comprobado, se hallan dentro de un radio de 50 m de lo que fuera el centro del reactor.

Estas observaciones parecen indicar que los minerales de las arcillas actuaron de un modo eficaz en la inmovilización o fijación de los radionucleidos presentes en los yacimientos mencionados.

De estos hechos y, sobre todo, del conocimiento que se tiene de las propiedades de los minerales de las arcillas se ha derivado una intensa investigación que ha citado nuestro académico, y en la que él mismo y su grupo participan, encaminada a averiguar los mecanismos de interacción de los radionucleidos con tales silicatos, en especial con la montmorillonita, que puedan conducir a la inmovilización o retención de aquellos elementos. Entre ellos figura el llevado a cabo por Wagner y Czurda, de la universidad de Karlsruhe en 1991 con criterios termodinámicos y cinéticos de los que concluyen que en la adsorción de dichos elementos intervienen dos mecanismos: uno rápido, sobre las superficies externas, y otro lento, de difusión de los cationes en los espacios interlaminares. En otro estudio, realizado en 1980, Mozas y colaboradores, de la universidad de Málaga, investigaron el efecto del tratamiento térmico sobre la deshidratación de montmorillonitas saturadas con iones lantánidos, concluyendo que en este proceso tales materiales experimentan una disminución de la capacidad de cambio de cationes por calentamiento al aire a 170°C , lo que coincide con nuestros resultados referidos anteriormente y publicados en los años 1949 a 1953, sobre los efectos que el tratamiento térmico ejerce sobre la capacidad de cambio de cationes y capacidad de retención de etilenglicol (EG) de motmorillonitas saturadas con cationes de características muy distintas en lo que respecta a carga eléctrica y radio iónico (que incluyeron la serie de los cationes alcalinos desde el Li^+ al Rb^+ , de los alcalinotérreos desde el Mg^{2+} al Ba^{2+} , así como del Zn^{2+} y el Ce^{3+}) en el sentido de que las muestras saturadas con cationes pequeños y de elevado campo eléctrico (Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} y Ce^{3+}), experimentan una fuerte reducción de las tres propiedades mencionadas cuando se calientan previamente a temperaturas de 200 a 400°C sin rebasar esta última; atribuyendo el fenómeno a la fijación de los cationes de cambio entre las láminas del silicato en una situación semejante a la que ocurre en las micas y que otros autores atribuyen a la emigración de los mismos a las posiciones vacantes de la capa octaédrica.

Refiere también nuestro académico que Miller y col. (1983) en un trabajo que califica como ambicioso pero austero en datos experimentales, sugieren la posibilidad de que los iones lantánicos, a presión y temperatura del orden de las que deben

existir en los depósitos de RAA sean fijados irreversiblemente por la montmorillonita al emigrar a los huecos vacíos de la capa octaédrica.

Otros estudios referidos asimismo en el discurso del nuevo académico, han tratado de aspectos concretos que conciernen al comportamiento probable o posible de la barrera de bentonita frente a los radionucleidos en proyectos reales de depósitos definitivos de RAA, tales como el proyecto sueco, respecto al cual Karlsson comentó en 1990 que a la difusión de dichos elementos a través de una barrera de aquella clase puede aplicarse la ley de Fick: $t_{0.05} = 0.1 \cdot z^2 / D_a$, donde t es el tiempo necesario para que en la cara anterior de la barrera de bentonita de espesor z se alcance una concentración de radionucleido igual al 5% de la que existe en la cara interior; y D_a es el coeficiente de difusión del radionucleido de que se trate, deduciéndose que para una serie de radionucleidos de coeficientes de difusión bajos o medios y períodos de semidesintegración no muy largos, la difusión a través de la barrera es suficientemente lenta y la barrera resulta segura, mientras que para elementos con períodos de semidesintegración muy grandes, la barrera vendría a ser solo un obstáculo que retrasaría la liberación pero no la evitaría.

Por su parte Bucher y col. (1989) en relación con el proyecto Gevär suizo han indicado que el proceso completo de emigración de radionucleidos a través de la barrera de bentonita en los depósitos de RAA comprende en primer lugar, la difusión del agua a través de la misma y la corrosión de los contenedores de acero, lo cual han calculado en unos 1.000 años, y la difusión posterior de los radionucleidos a través de la barrera, que es más fácil al aumentar el contenido de agua de la misma pero que, no obstante, haría ascender a 10^4 - 10^5 años el tiempo necesario para la irrupción de aquellos ante la barrera geológica natural, y última, lo que estiman suficiente para una reducción satisfactoria de su radioactividad.

Nuestro académico ha comentado en cada momento de su discurso con espíritu crítico y objetivo los estudios mencionados, concluyendo que el problema de la eficacia de la barrera de bentonita frente a los radionucleidos de los RAA, requiere una mayor aproximación al proceso real que tenga en cuenta las condiciones (presión, temperatura, presencia o ausencia de fluidos, etc.) en que el mismo se desarrollaría y tratando de profundizar en el conocimiento de los mecanismos a través de los cuales transcurren los fenómenos que se producen en la interacción bentonita-radionucleidos y en el del estado real alcanzado por el sistema radionucleidos-bentonita en aquellas condiciones. Se trata de precisar el significado concreto de los términos inmovilización, retención, fijación, etc., traduciéndolos a su verdadero significado basado en datos experimentales suficientes y adecuados. Para tal precisión, dice el Prof Trillo, no bastarían los conocimientos derivados de las investigaciones clásicas, sumamente útiles y que marcaron e iniciaron el camino, pero que deberán complementarse con el empleo de nuevas técnicas ahora utilizables que permitan conocer el entorno muy próximo de los átomos o iones y, por consiguiente, la naturaleza de la situación alcanzada en el sistema silicato-radionucleidos, de interés tanto para el problema de la catálisis como para el estudio del comportamiento de la barrera de silicatos en los depósitos de RAA.

En el desarrollo de esta planteamiento, que en mi opinión constituye la cima del discurso del nuevo académico se centran en este momento los trabajos que llevan a cabo el Profesor Trillo y las personas que con él colaboran habitualmente y que están aportando datos de gran interés con técnicas hasta ahora poco utilizadas en esta clase de problemas. Es que el científico puede y ha de procurar siempre hacer avanzar la ciencia sobre la base de datos que constituyan fundamentos sólidos, pero no sobre extrapolaciones inadecuadas que vienen a ser a veces como saltos en el vacío que conducen fácilmente al error.

No encontré nunca suficientemente fundada la explicación que otros idearon sobre las causas a que se debe la fuerte disminución en la capacidad de hidratación, en la de cambio de cationes y en la de solvatación que experimentan las montmorillonitas saturadas con cationes como Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} y Ce^{3+} cuando se calientan durante varias horas a 200, 300 ó 400°C, para las que, como se refirió en otro lugar, suponen que durante el calentamiento los cationes de cambio emigran a los huecos vacíos de la capa octaédrica del silicato; y ello no porque me pareciera imposible (que no sería razón suficiente ni científica) sino porque los datos experimentales aportados no daban razón suficiente para ello, y no es la fe (que nunca he creído opuesta a la ciencia) sino la experiencia, la medida precisa, el dato correcto y adecuado, el camino para llegar a ella; y en segundo lugar, porque a falta de razones más sólidas parecía una especie de danza caprichosa el que aquellos cationes, supuestamente emigrados a los huecos de la capa octaédrica, volvieran a extraerse de nuevo con tanta facilidad como la de solvatar en frío con etilenglicol o agentes análogos. Así lo creyó también Tetenhorst (1962) como reseñó en su trabajo publicado en *Am. Mineralogist* indicando que no había encontrado base suficiente para aquella explicación en el análisis de los espectros de IR que obtuvo de las muestras calentadas, sugiriendo en cambio que tales cationes deben situarse más bien en las cavidades pseudo hexagonales de las capas tetraédricas, muy próximas al espacio interlaminar; y tampoco la han encontrado Miller y col. (1983) en otros estudios a los que antes me referí; y asimismo, los estudios de resonancia magnética nuclear de alta resolución llevados a cabo por Luca y col. (1989) “han vertido una duda razonable” sobre el mencionado mecanismo que se postula de emigración de los cationes a la capa octaédrica.

El nuevo académico y sus colaboradores han retomado el tema, referido ahora principalmente a la interacción lantánidos-montmorillonita, aunque sin excluir al Li^+ y otros cationes, en el doble aspecto a que antes me refería de incorporar técnicas específicas para la “determinación experimental de órdenes de corto alcance” con la finalidad de conocer el entorno local inmediato de los iones tras el tratamiento térmico, y también la realización de estudios experimentales a temperaturas y a presiones elevadas semejantes a las que pueden existir en los depósitos de RAA.

A este respecto, como nuestro académico ha referido en su discurso un estudio cuidadoso de los espectros de absorción de rayos X procedentes de una fuente de radiación sincrotrón de muestras de montmorillonita saturadas con lantano, registrados en las regiones próximas al umbral de absorción (XANES) y de la estructura

fin de estos (EXAFS) ha mostrado que los datos para muestras calentadas previamente a 300°C son compatibles con un modelo basado en la estructura de acuocomplejo; el calentamiento previo a 500°C da lugar a espectros más complicados que no se ajustan al modelo adecuado para temperaturas bajas ni a las características de un modelo tipo óxido y, finalmente el tratamiento previo a 700°C origina espectros que se ajustan bien solo al modelo tipo óxido, sugiriendo además sus datos un aumento en la irreversibilidad de la transformación, de todo lo cual deducen que a lo largo de estas experiencias (calentamiento progresivo) los iones lantánidos contenidos en la montmorillonita van interviniendo en reacciones de hidrólisis y polimerización que conducen a la formación de polioxocaciones, y que estas transformaciones y la irreversibilidad del proceso se acentúan al aumentar la temperatura de tratamiento, todo lo cual resulta del mayor interés en relación con lo que puede ocurrir en la interacción radionucleidos-barrera de silicatos en los depósitos de RAA.

El segundo aspecto introducido en esta investigación es el tratamiento hidrotérmico de las muestras montmorillonita-lantánidos a presiones de vapor de agua de 100 atmósferas y temperaturas de 300, 400 y 500°C, incluyendo en el estudio también muestras de montmorillonita-Li, encontrando que mientras que las muestras saturadas con lantánidos o con Li^+ sufren poca transformación a 300°C, se ha observado en unas y en otras incluso desde 400°C y muy claramente a 500°C la formación de diortosilicatos de lantánidos, $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, o de litio, $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$.

Estos diortosilicatos de lantánidos son compuestos conocidos en la bibliografía a partir, sobre todo, de los trabajos que Belov y sus colaboradores realizaron desde los años cincuenta en adelante que condujeron a la preparación por síntesis a partir de los óxidos a temperaturas superiores a 900°C, y por otros métodos, de numerosas especies (en todas las cuales juega un papel destacado la existencia de grupos $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$) y que dieron lugar a lo que vino a denominarse “segundo capítulo de los silicatos”, en el que se integran los silicatos con grandes cationes (Ca^{2+} y otros, incluidos los lantánidos) cuya estructura viene determinada por el modo en que se acoplan los aniones $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ con las cadenas de grandes octaedros MO_6 que comparten aristas, estén aquellos o no acompañados de otros aniones extraños, dando lugar a numerosas especies como la “tilleyita” $\text{Ca}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{CO}_3)_2$, el “TSH” (Silicato tricálcico hidratado, del cemento) $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$, la “cuspidina” $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH},\text{F})_2$, la “hellandita” $(\text{Ca},\text{Ln},\text{Mn})_3(\text{Al},\text{Fe})(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}$, H_2O (que contiene lantánidos), y otras muchas.

Es de advertir que la química de los silicatos de lantánidos es muy amplia por lo que no sería de extrañar la aparición de otras especies en experiencias como las referidas, a poco que se varíen las condiciones de trabajo. En particular en lo que concierne a los diortosilicatos, se conocen algunas especies naturales, como la *rinkita* $(\text{Na},\text{Ca})_3(\text{Ca},\text{Ce})_4(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{F})$ que contiene aniones extraños O^- y F^- , cuya estructura cristalina fue estudiada por Galli y Alberti en 1971 y la *miserita* $\text{K}_2\text{Ca}_{10}(\text{Y},\text{Ln})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{HO})_2\text{F}_2$ que además de iones diortosilicato contiene aniones formados por cadenas cuádruples ($M=4$) no ramificadas, de tetraedros silicio oxígeno, junto con aniones OH^- y F^- y al menos 20 especies sintéticas entre las cuales los

de La, Nd, Sm, Gd, Er eYb responden estrictamente a la fórmula $M_2Si_2O_7$, mientras que otros, además de los iones diortosilicato $Si_2O_7^{6-}$ contienen otros aniones silícicos, como ocurre en los compuestos

- $BaGd_4(Si_2O_7)(Si_3O_{10})$ diorto-triorto silicato de gadolinio y bario.
- $Eu_4Pb(Si_2O_7)(Si_3O_{10})$ diorto-triorto silicato de europio y plomo.
- $NaBa_3Nd_3(Si_2O_7)(Si_4O_{13})$ diorto-tetraorto silicato de neodimio, bario y sodio.
- etc.

existiendo además numerosas otras especies, naturales y sintéticas que comprenden silicatos con aniones discretos, lineales o cíclicos, sencillos o dobles, de tetraedros silicio oxígeno (alguno incluso con estructura de granate), a silicatos con aniones formados por cadenas indefinidas de tetraedros silicio oxígeno, como la *nordita*, a otras especies con aniones formados por láminas simples indefinidas de tetraedros silicio oxígeno como la *sazhinita* y la *semenovita* e incluso, al menos, un tectosilicato (esqueleto aniónico tridimensional silicio oxígeno) de fórmula $K_2Ce(Si_6O_{15})$, además de oxoortosilicatos (algunos con estructura tipo apatito) etc., en cuya mención detenida no podemos entrar.

* * *

El haber comprobado la formación de diortosilicatos en las condiciones referidas, es a mi juicio de un gran interés en relación con la posible fijación de los radionucleidos por la montmorillonita. No cabe duda de que los estudios que nos ha referido el nuevo académico y en especial los que él mismo y sus colaboradores están llevando a cabo, además de tener un destacado interés científico poseen una gran importancia práctica en los campos a los que ha dedicado su discurso, el de la catálisis heterogénea como remedio contra el vertido de residuos ácidos al medio ambiente y el de barreras de silicatos para la retención e inmovilización, si es posible, de los radionucleidos contenidos en los depósitos de RAA a los fines de impedir su emigración a la Biosfera.

Otras varias barreras existen también en estos depósitos, como corresponde al peligro que están llamadas a detener y evitar. En ellas se incluyen desde la propia matriz cerámica vítrea de silicatos o borosilicatos en que se integran los RAA, a los contenedores de aceros o metales resistentes a la corrosión en que se encierran dichos vidrios y, finalmente, a la barrera geológica en cuyas entrañas se encuentra o dispone todo el conjunto. Lo mejor además de continuar trabajando es, sin duda, esperar o pedir (que no está de más el pedir cuando existe necesidad) que estas barreras no resulten nunca inútiles porque el riesgo nos venga desde las propias zonas de la Biosfera, como los mares, océanos, ríos y sobre todo la atmósfera, en las que nunca podremos poner barreras adecuadas.

No me restan más que tres cosas: la primera el felicitar al Profesor Trillo que ha entrado hoy con tanto éxito a formar parte de esta Academia que espera mucho de él y que está segura de haber incorporado esta tarde del 25 de Enero de 1994 a un miembro de destacados merecimientos; la segunda el felicitar a la Real Academia (aunque sea un poco felicitarme yo mismo) por el acierto en esta designación y la tercera el pedir perdón a tan ilustre auditorio por la extensión de mi discurso y agradecer a todos los asistentes a este acto la atención con que me han escuchado.

He dicho.