

MEMORIA del PLAN DE INVESTIGACIÓN

DOCTORANDO/A: Carla Soto Ruiz

DNI/PASAPORTE: 53986608L

TUTOR/DIRECTOR: María Teresa Pineda Rodríguez

PROGRAMA DE DOCTORADO: Electroquímica, Ciencia y Tecnología

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: ELECTROQUÍMICA-ECYT-UCO

DEPARTAMENTO: Química Física y Termodinámica Aplicada

TÍTULO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN (ESPAÑOL): Procesos acoplados en el interfaz contenedor metálico / barrera de arcilla de un almacenamiento de residuos radiactivos: impacto en la migración de radionucleidos.

TÍTULO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN (INGÉS): Coupled processes at the metal container/clay barrier interface of a radioactive waste disposal: impact on radionuclide migration.

(Extensión máxima 3 páginas)

1. Describir brevemente las razones por las cuales se considera pertinente plantear esta investigación y, en su caso, la hipótesis de partida en la que se sustentan los objetivos del proyecto de tesis (máximo 20 líneas)

El almacenamiento geológico profundo (AGP) es la opción más aceptada para confinar los residuos radiactivos de alta actividad y la Directiva Europea Euratom 2011/70 obliga a los estados miembros a implementarlos, evitando cargas indebidas a futuras generaciones.

El AGP es un sistema multibarrera, destinado a retrasar la migración de los radionucleidos (RN) a la biosfera hasta que su radiación sea inocua. Los residuos se confinan en contenedores metálicos, rodeados de una barrera de arcilla compactada a alta densidad y emplazados en una formación geológica.

Los estudios de seguridad de un AGP necesitan identificar qué procesos deben incluirse en los modelos de evaluación, para garantizar predicciones realistas.

El objetivo la investigación es analizar el impacto de factores coexistentes en el interfaz contenedor metálico / barrera de bentonita, en la migración de los RN. Los residuos radiactivos producen temperatura e irradiación, cuyo efecto combinado puede degradar las propiedades de ambas barreras. La corrosión del contenedor puede alterar la química del entorno, cambiando las condiciones redox e introduciendo productos de corrosión en la arcilla. Todos estos procesos pueden mermar la capacidad de las barreras de retener la migración de los RN.

La hipótesis de partida es que todos los procesos mencionados (temperatura, irradiación, geoquímica, presencia de nuevas fases), afectan a la seguridad del AGP. Es necesario realizar más estudios experimentales y de modelización para entender los procesos acoplados.

2. Indicar los antecedentes y resultados previos que avalan la validez de la hipótesis de partida

En las últimas décadas, los estudios destinados a evaluar el comportamiento de los almacenamientos geológicos profundos (AGP) de residuos radiactivos han identificado las principales incertidumbres relacionadas con los procesos acoplados que pueden afectar las predicciones a largo plazo de la migración de los radionucleidos (RN).

El grupo en el que se desarrolla el plan de investigación propuesto tiene amplia experiencia en estudios de retención y migración de RN en las barreras del AGP [1-10] pero apenas existen datos experimentales que estudien el efecto acoplado de temperatura e irradiación en la migración de los radionucleidos en la interfase contenedor metálico/ barrera de arcilla.

Además, la corrosión del contenedor lleva a la formación de diferentes productos de corrosión, que pueden cambiar significativamente el entorno químico de la interfaz y el potencial redox del sistema. Estos cambios químicos tienen un impacto relevante en la especiación de los RN y su comportamiento a largo plazo. Los estudios de retención y migración se han realizados hasta ahora sólo en las fases minerales puras.

3. Enumerar brevemente y describir con claridad, precisión y de manera realista (es decir, acorde con la duración prevista de la tesis) los **objetivos concretos** que se persiguen

En el plan de trabajo se persiguen los siguientes objetivos concretos:

- 1) Analizar el efecto acoplado de la temperatura e irradiación gamma sobre los materiales seleccionados (metales y bentonita) e identificar valores umbral necesarios para alterar las propiedades relacionadas con la capacidad de retención de radionucleidos (RN)
- 2) Analizar las propiedades superficiales de la arcilla en presencia de los productos de corrosión del contenedor y evaluar sus posibles implicaciones en los procesos de retención y solubilidad de los RN.
- 4) Estudiar en detalle los procesos de retención y migración de RN en condiciones realistas: arcilla compactada con presencia de productos de corrosión, sometidas a temperatura e irradiación.
- 5) Analizar los datos obtenidos mediante la modelización termodinámica y geoquímica para interpretar los procesos de solubilidad, retención y migración de RN. El análisis mecanicista aumentará la comprensión de los procesos acoplados y tendrá un impacto directo en la seguridad del concepto de AGP

Para este estudio se han preseleccionado los siguientes materiales: la barrera de arcilla será la bentonita española de referencia para el AGP (Bentonita FEBEX); los metales a analizar serán acero al carbono y cobre (según diferentes diseños de AGP en Europa). En cuanto a los RN se han pre-seleccionado cuatro elementos sensibles al redox ($^{75}\text{Se(IV)}$, $^{99}\text{Tc(VII)}$, $^{233}\text{U(VI)}$ / $^{239}\text{Pu(IV)}$).

4. Especificar brevemente el diseño experimental (en su caso) o el trabajo empírico a realizar en términos de metodología y procedimientos objetivables (máximo 500 palabras), o indicar **3 publicaciones** de los últimos 6 años del director/es en las que se utilice dicha metodología.

- 1) Preparación y caracterización inicial de los materiales [1, 2, 5]

Caracterización fisicoquímica. Se caracterizarán la composición, las características químicas y las condiciones estructurales de todas las muestras iniciales y tratadas. La microestructura se analizará mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se utilizarán técnicas espectroscópicas (FT-IR, Raman, RMN) de difracción de rayos X, XRD y TG-DGS para analizar la composición.

Parámetros de superficie. Se determinarán todos los parámetros pertinentes necesarios para describir la retención de radionúclidos en la superficie de las partículas de arcilla de bentonita y los productos de corrosión seleccionados y en la bentonita, CEC, BET, densidades de sitio con valoraciones potenciométricas y carga eléctrica superficial. Para evaluar si la presencia conjunta de arcilla de bentonita y productos de corrosión (nanopartículas de óxidos Al/Fe/Cu/Ti) o bacterias modifican las propiedades superficiales de la arcilla o de cualquiera de los otros componentes, se analizarán las propiedades superficiales de las partículas de arcilla en presencia de productos de corrosión. La carga superficial en condiciones variables (pH 3-11 y fuerza iónica 10⁻³ a 0,1 M) se analizará mediante electroforesis utilizando la electroforesis láser Doppler. El tamaño de las partículas de las mezclas de materiales también se analizará mediante espectroscopia de correlación de fotones (PCS).

- 2) Especiación y solubilidad de RN [3,4,7]

La especiación y solubilidad de $^{75}\text{Se(IV)}$, $^{99}\text{Tc(VII)}$, $^{233}\text{U(VI)}$ / $^{239}\text{Pu(IV)}$ se analizará mediante modelización geoquímica. Cuando sea necesario, se realizarán análisis experimentales complementarios para la identificación de especies acuosas y sólidas con las técnicas disponibles (FTIR, RAMAN y UV-vis).

- 3) Adsorción de RN en materiales puros y sistemas mixtos [3,6,8,10]

Los experimentos de sorción se realizan manteniendo los materiales en suspensión en un electrolito inerte al que se han añadido los RN, para determinar la distribución del radionucleido entre las fases sólida y líquida en el equilibrio y evaluar la capacidad de adsorción en distintas condiciones (pH, fuerza iónica, condiciones redox, temperatura). Se planifica inicialmente el estudio con los siguientes RN [$^{75}\text{Se(IV)}$, $^{99}\text{Tc(VII)}$, $^{233}\text{U(VI)}$ / $^{239}\text{Pu(IV)}$].

- 4) Modelización geoquímica y termodinámica de los procesos involucrado con los códigos: CHESSE, y Geochemical Workbench [3,4,9]

5. Referencias bibliográficas (máximo 10, de gran relevancia para el trabajo que se emprende) que han debido ser mencionadas de manera precisa en los apartados 2 y 4

1. Missana T., Alonso U., Fernández V, García-Gutiérrez M. Colloidal properties of different smectite clays: significance for the bentonite barrier erosion and radionuclide transport in radioactive waste repositories. *Applied Geochemistry* 97, 157-166 (2018).
2. Fernández A.M, Marco J.M, Nieto P., León F.J., Robredo L., Clavero, M.A., Cardona A.I., Fernández S., Svensson S, Sellin P. Characterization of Bentonites from the In situ ABM5 Heater Experiment at Äspö Hard Rock Laboratory. *Minerals* 12(4), 471 (2022).
3. Missana T., Alonso U, García-Gutiérrez, M. Evaluation of component additive modelling approach for europium adsorption on 2:1 clays. *Experimental, thermodynamic databases, and models Chemosphere*, 272 (2021).
4. Mayordomo, N., H. Foersterndorf, J. Lutzenkirchen, K.Heim, S. Weiss, U.Alonso, T. Missana, K. Schmeide, N. Jordan. Selenium(IV) sorption onto γ -alumina: a consistent description of the surface speciation by spectroscopy and thermodynamic modelling, *Environmental Science and Technology* 52(2), 581-588 (2018) I. F.: 6.65.
5. Alonso U., Missana T., Fernández A.M., García-Gutiérrez M. Erosion behaviour of raw bentonites under compacted and confined conditions: relevance of smectite content and clay/water interactions. *Applied Geochemistry*, 94, 11-20 (2018)
6. Missana T., E Colás, F. Grandia, J.Olmeda, M.Mingarro, M. García-Gutiérrez, I.Munier, J.C. Robinet, M. Grivé. Sorption of radium onto Early Cretaceous clays (Gault and Plicatules Fm). Implications for repository of low-level long-lived radioactive waste, *Applied Geochemistry*, 86, 36-48 (2017)
7. Mayordomo N., Foersterndorf H., Lutzenkirchen J., Heim K., Weiss S., Alonso U., Missana T., Schmeide K., Jordan N.. Selenium(IV) sorption onto γ -alumina: a consistent description of the surface speciation by spectroscopy and thermodynamic modelling. *Environmental Science and Technology* 52(2), 581-588 (2018)
8. Mayordomo N., Alonso U., T. Missana. Analysis of the improvement of selenite retention in smectite by adding alumina nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 572 1025-1032 (2016)
9. Payne T.E., V. Brendler, M. Ochs, B. Baeyens, P.L. Browne, J.A. Davis, C. Ekberg, D.A. Kulik, J. Lutzenkirchen, T. Missana, Y. Tachi, L.R. Van Loon, S. Altmann. Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal. *Environmental Modelling & Software*, 42, 1-14 (2013).
10. García-Gutiérrez M., Cormenzana J.L, Missana T., Mingarro M. Molinero J. Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology*, 32(1), 37-54 (2006).

EL DOCTORANDO/A

EL TUTOR/DIRECTOR

Fdo.: Carla Soto Ruiz

Fdo.: María Teresa Pineda Rodríguez

Se informa que el proyecto de tesis puede ser desarrollado en el periodo señalado por la normativa de Doctorado de la UCO, y que cuenta con los medios y financiación necesarios.