



# Transporte por difusión de radionucleidos en suelos y arcillas

David Aldaba Muñoz

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Tesis Doctoral

# Transporte por difusión de radionucleidos en suelos y arcillas

David Aldaba Muñoz



Dos campus d'excel·lència internacional

**B:KC** Barcelona  
Knowledge  
Campus

**HUB<sup>c</sup>** Health Universitat  
de Barcelona  
Campus

Programa de Doctorat:  
Química Analítica del Medi Ambient i la Pol·lució

## **TRANSPORTE POR DIFUSIÓN DE RADIONUCLEIDOS EN SUELOS Y ARCILLAS**

Memòria presentada per

**David Aldaba Muñoz**

per tal d'optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

El Dr. Miquel Vidal Espinar, catedràtic del Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona y la Dra. Anna Rigol Parera, professora titular del Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona,

FAN CONSTAR:

que el present treball d'investigació ha estat realitzat pel Sr. David Aldaba Muñoz al Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona sota la seva direcció.

Barcelona, 16 de setembre de 2013

Dr. Miquel Vidal

Dra. Anna Rigol

Sr. David Aldaba



*Dedicado a todos los que me habéis sostenido,*

*y a los que ya no están...*

*Gracias por no dejarme caer.*

*“ Todo pasa y todo queda*

*pero lo nuestro es pasar,*

*pasar haciendo caminos,*

*caminos sobre la mar”*

*Antonio Machado “Campos de Castilla”*

“La Oruga y Alicia se estuvieron mirando largo rato en silencio.

Por fin, la Oruga, quitándose la pipa de la boca se dirigió a Alicia

con una voz lánguida y somnolienta:

-¿Puede saberse quién eres *tú*?-preguntó la Oruga.

No era lo que se dice un comienzo muy alentador para una conversación.

Alicia contestó, algo intimidada:

- La verdad, señora, es que en estos momentos no estoy muy segura de

quién soy. El caso es que sé muy bien quién era esta mañana, cuando

me levanté, pero desde entonces he debido sufrir varias

transformaciones-”

*Lewis Carroll “Alicia en el País de las Maravillas”*



# Índice

---

---





<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Gestión de los residuos radiactivos.....	3
1.1.1. Gestión de residuos de media y baja actividad.....	6
1.1.2. Gestión de residuos de alta actividad.....	8
1.2. Los suelos como medio receptor final de radionucleidos.....	18
1.2.1. Fase sólida.....	18
1.2.2. Fase líquida.....	23
1.2.3. Propiedades edáficas de los suelos.....	24
1.3. Factores que gobiernan la interacción en suelos de los radionucleidos estudiados en el presente trabajo.....	26
1.3.1. Radiocloro.....	26
1.3.2. Radioestroncio.....	27
1.3.3. Radiocesio.....	28
1.3.4. Radioselenio.....	28
1.3.5. Radioazufre.....	29
1.4. Mecanismos de transporte de radionucleidos en suelos.....	31
1.4.1. Transporte por dispersión mecánica.....	31
1.4.2. Transporte por dispersión hidrodinámica.....	32
1.4.3. Difusión en medios porosos insaturados.....	33
1.5. Métodos para la caracterización del transporte por difusión de radionucleidos en medios porosos.....	40
1.5.1. Método de difusión en capilar.....	41
1.5.2. Métodos en estado estacionario.....	44
1.5.3. Métodos en estado transitorio.....	48

1.6. Parámetros de sorción: relación con parámetros de difusión.....	65
1.7. Referencias.....	68
<b>Capítulo 2. Objetivos y plan de trabajo.....</b>	<b>81</b>
2.1. Objetivos.....	83
2.2. Plan de trabajo.....	85
<b>Capítulo 3. Resultados y discusión.....</b>	<b>91</b>
3.1 Suitability of various materials for porous filters in diffusion experiments.....	93
3.1.1. Introduction.....	95
3.1.2. Materials and methods.....	97
3.1.3. Results and discussion.....	103
3.1.4. References.....	113
3.2 Diffusion and sorption of radiosulphate and radiocaesium in KGa-2 kaolinite.....	117
3.2.1 Introduction.....	119
3.2.2 Materials and methods.....	121
3.2.3 Diffusion experiments and data treatment.....	123
3.2.4 Results and discussion.....	130
3.2.5 References.....	145
3.3 Difusión de radionucleidos catiónicos y aniónicos en suelos insaturados.....	151
3.3.1 Publicación 1. “Laboratory experiments to characterize radiochloride diffusion in unsaturated soils”.....	153
3.3.2 Publicación 2. “Diffusion experiments for estimating radiocesium and radiostrontium sorption in unsaturated soils from Spain: comparison with batch sorption data”.....	161

3.3.3	Publicación 3. “Comparison of laboratory methodologies for evaluating radiostrontium diffusion in soils: planar-source versus half-cell methods”.....	171
3.3.4	Publicación 4. “Transport of radioselenium oxyanions by diffusion in unsaturated soils”.....	179
3.3.5	Discusión de resultados.....	211
	<b>Capítulo 4. Conclusiones.....</b>	<b>241</b>



# Capítulo 1. Introducción

---

---



## 1.1 Gestión de los residuos radiactivos

La generación y acumulación de residuos, que aumenta paralelamente al grado de desarrollo industrial, constituye un problema ambiental de primer orden. Dentro de la amplia variedad de residuos generados por la actividad humana, los residuos radiactivos destacan por su peligrosidad e imposibilidad de eliminación a corto plazo, lo cual genera una percepción social muy negativa que se traduce en una gran exigencia científica y técnica para su correcta gestión. En este contexto, la gestión de residuos radiactivos comprende al conjunto de acciones técnicas y administrativas dirigidas al aislamiento de los residuos del medio ambiente durante periodos de tiempo tales que permitan el decaimiento radiactivo hasta niveles que no impliquen riesgo para el ser humano y su entorno y sus descendientes.

La correcta gestión de los residuos radiactivos constituye un problema ambiental de gran complejidad debido a la heterogeneidad de su composición, a las diferentes propiedades radioquímicas de los radionucleidos (y radioisótopos) presentes y a su persistencia en el tiempo. La persistencia temporal de un radioisótopo puede variar desde fracciones de segundo hasta millones de años debido a la variabilidad de su periodo de semidesintegración, que es el tiempo necesario para que el número inicial de núcleos inestables se reduzca a la mitad mediante el proceso de desintegración radiactiva. En consecuencia, el periodo de semi-desintegración de los radioisótopos presentes en los residuos radioactivos, además de su nivel de concentración, es un parámetro fundamental a tener en cuenta para su clasificación, almacenamiento y control adecuados.

La generación de residuos radiactivos está asociada a una gran variedad de procesos y actividades industriales, médicas o de investigación. Dentro del sector

industrial, la operación de centrales nucleares para la generación de energía eléctrica, así como la extracción y procesado de los minerales de uranio, destacan como las actividades generadoras de residuos radiactivos más significativas. Sin embargo, existen otras fuentes notables de residuos radiactivos en la industria, como las industrias dedicadas principalmente a la extracción de fosfoyesos y cuyos residuos contienen cantidades apreciables de uranio natural (residuos NORM, del inglés *Natural Occurring Radioactive Material*), las actividades industriales en las que se emplean fuentes encapsuladas para el seguimiento de procesos, las gammagrafías para el análisis de estructuras metálicas o el empleo industrial de radiografías. A su vez, los residuos radiactivos producidos en medicina proceden del uso de radioisótopos en el diagnóstico y tratamiento de ciertas enfermedades, uso de técnicas de radioinmunoanálisis y fuentes encapsuladas. En el campo de la investigación, los residuos radiactivos son generados fundamentalmente en la simulación de procesos reales a escala de laboratorio mediante marcadores radiactivos. Por lo tanto, el conocimiento del inventario de instalaciones radiactivas existentes, así como de la cantidad de residuos generados en las mismas, constituye un requerimiento inicial para una estimación del volumen de residuos a gestionar.

En lo referente al estado español, la gestión de los residuos radiactivos es competencia desde el año 1984 de la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A. (ENRESA), y en la actualidad está regulada por el 6º Plan General de Residuos Radiactivos (PGRR), aprobado en junio de 2006, donde se recogen todas las definiciones, estrategias, obligaciones y actuaciones a llevar a cabo en esta materia. Atendiendo al 6º Plan General de Residuos Radiactivos, los residuos radiactivos se clasifican en dos categorías en función del sistema de tratamiento y almacenamiento



más adecuado para ellos, que es determinado por los periodos de semidesintegración de los radionucleidos que contienen, así como por su actividad específica:

- **Residuos de Media y Baja Actividad (RMBA)**, constituidos fundamentalmente por radionucleidos emisores  $\beta$  y  $\gamma$  con periodos de semidesintegración menores de 30 años, tales como el  $^{137}\text{Cs}$  (30 años), el  $^{90}\text{Sr}$  (28 años) o el  $^{60}\text{Co}$  (5,3 años). Este tipo de residuo, que también incluye emisores  $\alpha$ , aunque en muy baja concentración, no desprende calor de forma significativa.

- **Residuos de Alta Actividad (RAA)**, constituidos por radionucleidos con periodos de semidesintegración mayores de 30 años, algunos de los cuales son emisores  $\alpha$  presentes en concentraciones apreciables y con periodos de semidesintegración muy largos, como el  $^{242}\text{Pu}$  ( $2,37 \times 10^5$  años) o el  $^{237}\text{Np}$  (2,1 millones de años). Estos residuos pueden desprender calor significativamente durante cientos o miles de años, lo cual complica técnicamente su control y almacenamiento (De Pahissa, 2007).

Los RAA están constituidos principalmente por las barras de combustible gastado en la operación de las centrales nucleares, que contienen una amplia variedad de radioisótopos generados a partir de reacciones de fisión y captura neutrónica durante la fase de quemado del combustible. En los RAA también se incluyen ciertas estructuras y materiales de las propias centrales una vez son desmanteladas. El inventario de radioisótopos presentes en el combustible nuclear gastado dependerá principalmente del enriquecimiento inicial en  $^{235}\text{U}$  y del grado de quemado del combustible. Como ejemplo, un combustible nuclear originalmente compuesto por óxido de uranio ( $\text{UO}_2$ ), enriquecido al 3,5% en  $^{235}\text{U}$ , presenta tras un quemado de 33000 MWD/tU, aproximadamente un 95,6% de uranio, un 0,9% de plutonio ( $^{238-242}\text{Pu}$ ), y una mezcla compleja de óxidos de isótopos estables y radioisótopos entre los que se encuentra cerca

de un 3.4% de productos de fisión (Y, Tc, I, Nd, Sn, Mo, Ce, Cs, Rt, Pd, Se, Sr, etc), siendo algunos de ellos radioisótopos con periodos de semidesintegración medios o largos como  $^{79}\text{Se}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  y el  $^{129}\text{I}$ , un 0,078% de actínidos minoritarios ( $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241,242m,243}\text{Am}$  y  $^{243,245,246,248,250}\text{Cm}$ ), y un 0,018% de productos de activación neutrónica como el  $^{93}\text{Zr}$ , el  $^{60}\text{Co}$  o el  $^{59}\text{Ni}$  (De Pahissa, 2007). En la Figura 1.1 se muestra el porcentaje aproximado de los distintos constituyentes del combustible nuclear gastado.



**Figura 1.1.** Simulación de la composición de los elementos producidos en el combustible nuclear gastado a partir de combustible de uranio (3,5 %  $^{235}\text{U}$ ) (a partir de datos de De Pahissa (2007) y Astudillo (2001)).

### 1.1.1 Gestión de residuos de media y baja actividad

La gestión de los residuos de media y baja actividad (RMBA) consiste básicamente en el acondicionamiento adecuado de los residuos, previamente a su depósito en instalaciones en superficie para su almacenamiento controlado.

En España, los RMBA se almacenan en una única instalación, *El Cabril* (Córdoba), cuyo sistema de operación se muestra esquemáticamente en la Figura 1.2. La mayoría de los residuos llegan a *El Cabril* acondicionados en origen. Aquellos que no, son tratados y acondicionados en sus instalaciones en función de su estado líquido o sólido. En general, los residuos líquidos son separados según si están en fase acuosa u orgánica. Básicamente, los residuos acuosos son reconcentrados hasta alcanzar una actividad deseada, para posteriormente ser solidificados mediante mezcla con mortero u hormigón, mientras que los residuos orgánicos se queman para reducir su volumen y las cenizas se mezclan a su vez con mortero para su inmovilización (ENRESA, 2009). Por su parte, se intenta reducir el nivel de concentración de radiactividad en los residuos sólidos mediante tratamiento con agua a presión o baños químicos, entre otros procesos. A continuación, los residuos siguen un proceso de reducción de volumen (troceado, triturado y compactado), son dispuestos en bidones metálicos de 220 litros en los que se inyecta mortero de inmovilización e introducidos en contenedores de hormigón con capacidad para 18 bidones, donde son inmovilizados, a su vez, mediante inyección de mortero adicional (ENRESA, 2009). Los contenedores se introducen en una celda de almacenamiento, con capacidad para 320 contenedores, dotada de un sistema estanco para la recogida de posibles lixiviados. Cuando la celda de almacenamiento se satura, se construye una losa de cierre con hormigón armado y se impermeabiliza. Una vez se completan las celdas de almacenamiento, de las que se dispone de 28 unidades, son cubiertas por diferentes capas, momento en que finaliza la fase de almacenaje y comienza la de vigilancia y control de los RMBA, que se alargará por un periodo de 300 años (ENRESA, 2011). *El Cabril* comenzó su actividad de almacenamiento en 1992. En

2008 comenzó a operar una nueva instalación complementaria destinada al almacenamiento de residuos de muy baja actividad. A finales de 2010 la instalación de *El Cabril* había alcanzado el 63,7% de capacidad de almacenamiento de RMBA, y un 5,4% de residuos de muy baja actividad (ENRESA, 2011).

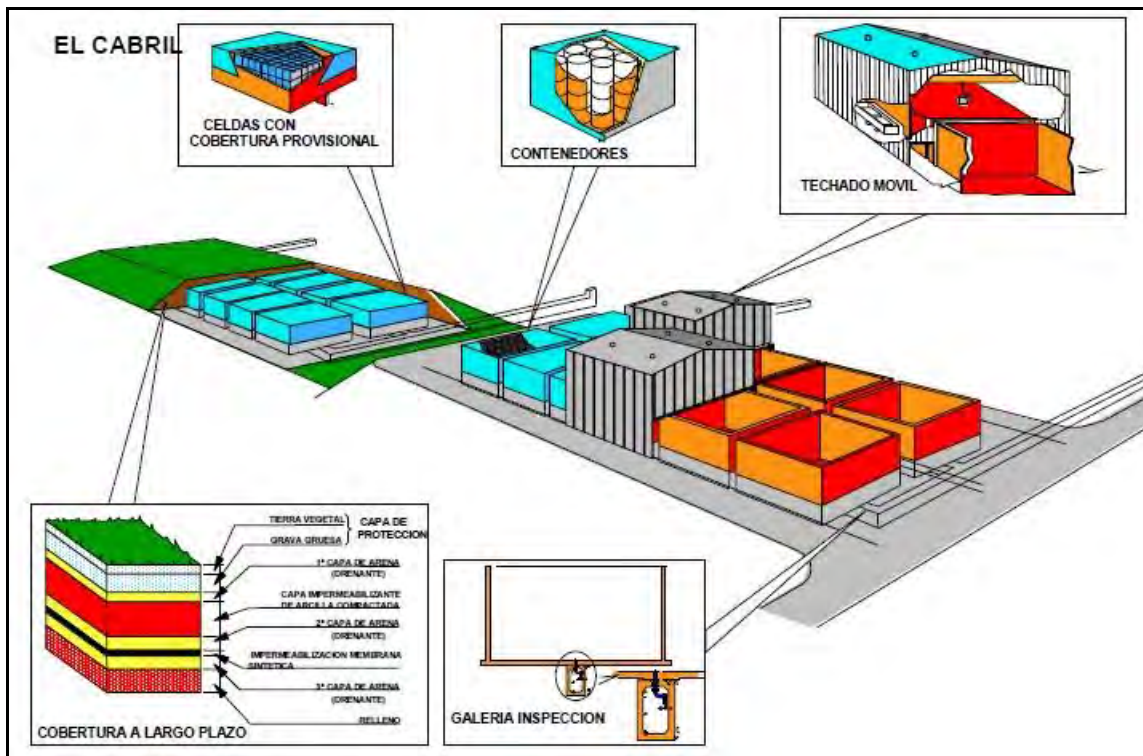


Figura 1.2. Esquema de operación en *El Cabril* (MINETUR, 2013).

### 1.1.2 Gestión de residuos de alta actividad

En el ámbito internacional se consideran diversas vías para la gestión de los residuos de alta actividad (RAA) previamente a su depósito definitivo (De Pahissa, 2007):

- *Ciclo abierto*

En el ciclo abierto, el combustible nuclear gastado es considerado *per se* como RAA y es almacenado en piscinas dentro de las propias centrales nucleares en espera de una decisión final para su gestión definitiva. Este es el modelo de gestión de RAA aplicado en España actualmente, junto con países como Suecia o Finlandia.

- *Ciclo cerrado*

En esta vía de gestión el combustible gastado sufre un reproceso en el cual el uranio no fisionado, así como otros productos potencialmente fisionables (principalmente Pu), son extraídos para su reutilización como combustible. Los residuos líquidos restantes son sometidos a vitrificación, proceso en el que son inmovilizados mediante su incorporación a una matriz sólida poco soluble, normalmente un vidrio borosilicato, con el objeto de retardar aún más la posible liberación de los elementos radioactivos. Este tratamiento logra reducir sensiblemente la radiotoxicidad de los RAA previamente a su almacenamiento. Países como Gran Bretaña o Francia aplican actualmente este tipo de gestión.

- *Ciclo cerrado avanzado*

En este proceso, de forma complementaria al reprocesado y vitrificación propios del ciclo cerrado, se incluye una fase de separación y transmutación de radionucleidos, consistente en la separación de los actínidos y productos de fisión con periodos de semidesintegración largos para su transmutación, mediante bombardeo neutrónico, en nucleidos estables o en radionucleidos con periodos de semidesintegración menores. Pese a no existir actualmente instalaciones operativas para este tipo de gestión, países

como Francia o Japón vienen realizando actividades de investigación con el objeto de adoptarlo en el futuro.

En la actualidad se plantea básicamente dos tipos de instalaciones para el almacenamiento controlado de los RAA a nivel internacional: una temporal, el Almacenamiento Temporal Centralizado, y otra para su confinamiento definitivo, el Almacenamiento Geológico Profundo.

### **1.1.2.1 Almacenamiento temporal centralizado de los RAA**

En un Almacenamiento Temporal Centralizado (ATC) se contempla el almacenamiento a corto plazo de los RAA en instalaciones construidas en superficie, constituidas básicamente por bóvedas y naves de hormigón refrigeradas y estancas. El ATC presenta, por tanto, similitudes con las instalaciones de almacenamiento de RMBA, con la salvedad de que el ATC es un centro de transferencia de RAA, mientras que las instalaciones de almacenamiento de RMBA constituyen una vía de gestión definitiva de los residuos radioactivos. Se considera que el ATC es una solución adecuada para el almacenamiento temporal de los RAA debido a que:

- Permite resolver la dispersión espacial de los RAA, que en la actualidad se encuentran almacenados mayoritariamente en las piscinas de refrigeración de las propias centrales nucleares donde se generan.
- Permite la refrigeración de los RAA.
- Permite reducir la actividad de los RAA por decaimiento.
- Garantiza el control y recuperación de los RAA hasta la puesta a punto de un almacenamiento definitivo.

Tal como muestra la Figura 1.3, las instalaciones básicas requeridas en un ATC son (ENRESA, 2013):

- Área de recepción de los RAA

Por esta primera zona los contenedores acceden a la instalación, son dispuestos en posición vertical y conducidos al área de procesos.

- Área de procesos

Se diferencian tres zonas:

- Zona de preparación de los RAA, en la que tiene lugar la apertura de la tapa externa de los contenedores.
- Zona de descarga, en la que los elementos de combustible son extraídos de los contenedores para ser depositados temporalmente en bastidores; los contenedores liberados podrán ser reutilizados.
- Zona de encapsulado, en la que los elementos de combustible en sus bastidores son transferidos a las cápsulas de almacenamiento.

- Módulo de almacenamiento de los RAA

En el módulo de almacenamiento las cápsulas se disponen en tubos de almacenamiento situados en una celda de hormigón, completándose así las tres barreras de aislamiento de los residuos propias de esta instalación (cápsula, tubo de almacenamiento y hormigón). En este módulo tiene lugar la refrigeración constante de los tubos de almacenamiento.

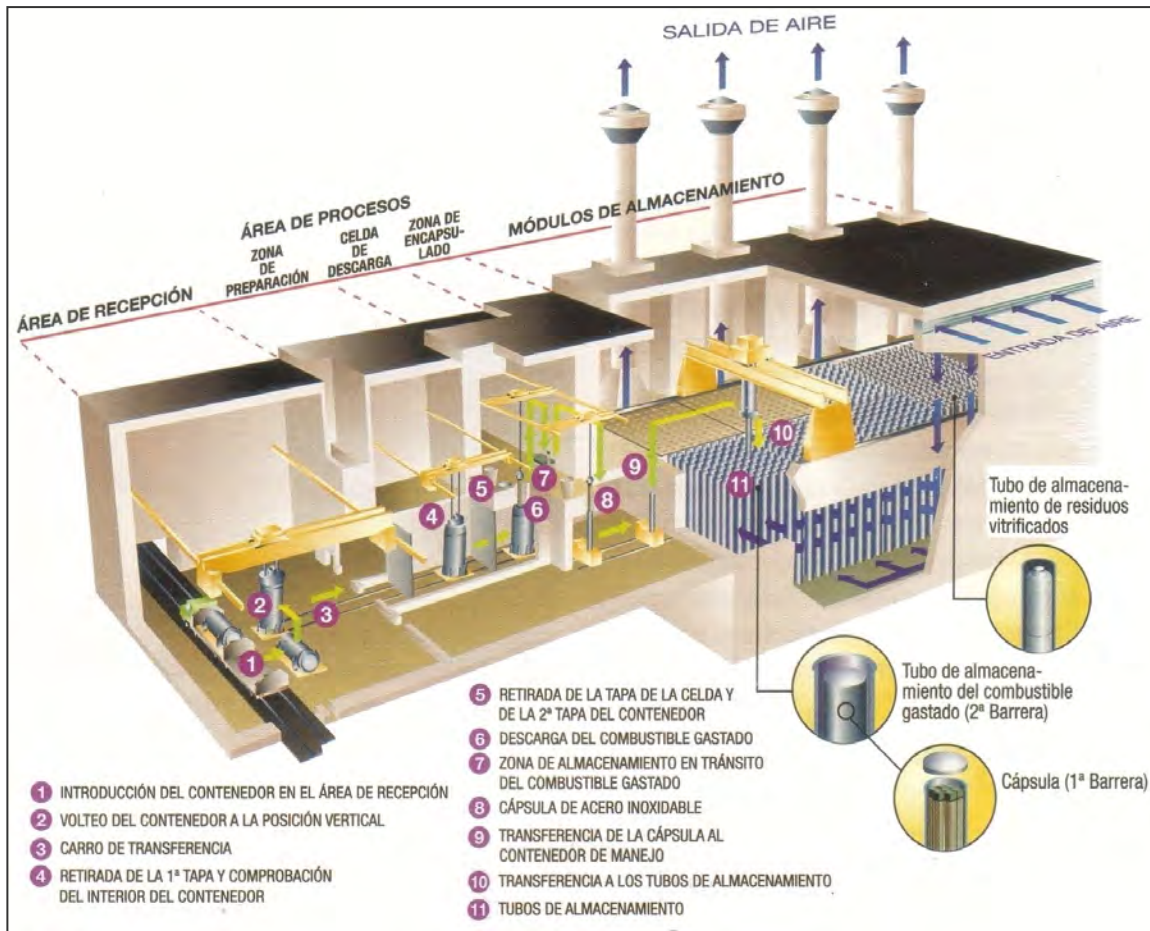


Figura 1.3. Esquema descriptivo de un ATC.

En España se ha optado oficialmente por la instalación de un ATC para la gestión a corto plazo (del orden de 60 años) de los RAA hasta disponer de más datos que permitan adoptar una solución para su emplazamiento definitivo en el futuro. Existen instalaciones de este tipo operativas en otros países europeos, como los de La Hogue y Cascad en Francia, Zwiilag en Suiza, Clab en Suecia y Habog en Holanda. Este último, construido en 2003, constituye la instalación de referencia para el futuro ATC español.



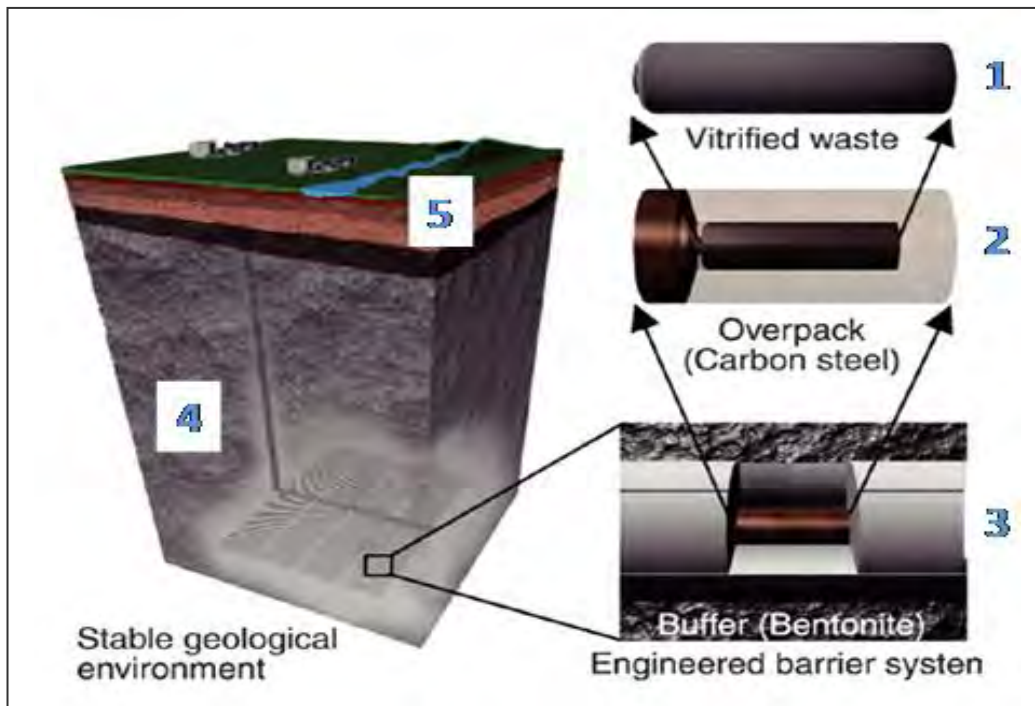
### **1.1.2.2 Almacenamiento Geológico Profundo de los RAA**

El Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) es la solución de gestión definitiva más ampliamente aceptada internacionalmente para los largos periodos de semidesintegración que presentan los radioisótopos presentes en los RAA (OECD/NEA, 1995; Allègre, 1999; McCombie et al., 2000; Chapman, 2006).

El AGP se basa en la capacidad de aislamiento y confinamiento de los RAA a largo plazo que presentan ciertas formaciones geológicas en función de características tales como la estabilidad físico-química y geológica, espesor suficiente, ausencia de vías preferentes para la movilidad de los contaminantes (fisuras y grietas) y capacidad de retención de los contaminantes (Astudillo, 2001; ANDRA, 2001; NAGRA, 2002).

El objetivo de confinamiento a largo plazo en un AGP recae en el concepto “multibarrera”, que plantea la interposición de diferentes barreras naturales y artificiales (barreras de ingeniería) entre los RAA y el medio ambiente, con el fin de impedir que los contaminantes radiactivos puedan liberarse a largo plazo y alcanzar la biosfera o, al menos, tarden lo suficiente para haber perdido la mayor parte de su potencial contaminante por decaimiento (Miller et al., 2000; Sato, 2005).

Las barreras presentes en un AGP se clasifican en barreras artificiales o de ingeniería y barreras naturales, y se disponen en torno a los residuos tal y como se ilustra en Figura 1.4.



**Figura 1.4.** Barreras contempladas en un AGP para el aislamiento de los RAA (JAEA, 2010).

- **Barreras de ingeniería**

1. *Forma química de los propios RAA*

Tanto los distintos óxidos presentes en el combustible nuclear irradiado del ciclo abierto, como el material vitrificado formado en el reprocesado del ciclo cerrado, constituyen la primera barrera de ingeniería en un AGP, al ser formas químicas con muy baja solubilidad, retardando, por tanto, la liberación de los radionucleidos contenidos en los RAA (WNA, 2013).

2. *Encapsulamiento en vaina metálica*

El combustible nuclear gastado, ya vitrificado, es introducido en contenedores o vainas metálicas, que han de permitir el manejo de los residuos durante la fase de

operación de la instalación. Las vainas deben ser herméticas y proporcionar un blindaje para una manipulación adecuada. Entre otras características que deben presentar las vainas metálicas de cara al almacenamiento a largo plazo, destacan la resistencia a la deformación mecánica, la capacidad para disipar calor, estabilidad frente a la radiación o garantizar la integridad del almacenaje durante más de 1000 años, periodo en que tendrá lugar la mayor disminución de la emisión de calor de los RAA (Astudillo, 2001).

En función del comportamiento de los materiales ante los procesos de corrosión y los productos generados por ésta, cada país ha adoptado una determinada composición en la construcción de las vainas metálicas. Por ejemplo, países como Japón, Suiza, Francia, Canadá y España han optado por emplear vainas de acero al carbono (Astudillo, 2001), mientras que países como Finlandia y Suecia han optado por utilizar contenedores de cobre (WNA, 2013).

### *3. Materiales de relleno y sellado*

En el AGP, las vainas metálicas son emplazadas en la formación geológica en galerías de almacenamiento donde quedarán rodeadas por un material de sellado que debe actuar principalmente retardando al máximo el contacto del agua presente en las fisuras de la formación rocosa con los residuos. Si el agua intersticial de la formación rocosa llega a alcanzar la vaina metálica, el aislamiento podría sufrir corrosión, y el agua entraría en contacto con los residuos causando su disolución a largo plazo y la lixiviación de los radionucleidos. Ante este posible proceso, la propia barrera de ingeniería debe presentar capacidad para retener y frenar la migración de los radionucleidos lixiviados (Astudillo, 2001; ANDRA, 2001; NAGRA, 2002). Con este fin se contempla el uso de arcillas compactadas, en especial de bentonitas, para la fabricación de materiales de sellado, ya que estos materiales se expanden al hidratarse y

garantizan el sellado de las galerías de almacenamiento, dando lugar a permeabilidades extremadamente bajas. Además, presentan una elevada capacidad de retención de contaminantes (Pusch, 1979; Muurinen et al., 1987; Choi & Oscarson, 1996; Yu & Neretnieks, 1997; García-Gutiérrez et al., 2001; Leroy et al., 2006; Glaus et al., 2007; Gimmi & Kosakowski, 2011). Se estima que estos materiales pueden retardar la lixiviación de los radionucleidos del orden de unos 100000 años. Existen numerosos estudios sobre las propiedades y utilización de diferentes bentonitas seleccionadas por cada país para la construcción de barreras, cada una con una composición concreta. Entre las bentonitas más estudiadas destacan la bentonita FEBEX (España), la Opalinus Clay (Suiza), la Boom Clay (Bélgica), la Kunigel-VI (Japón) o la MX-80 (Estados Unidos), entre otras.

- **Barreras naturales**

- 4. *Barrera geológica*

Si los radionucleidos lograsen atravesar las barreras de ingeniería, podrían mezclarse con el agua subterránea existente en las fisuras de la formación geológica y alcanzar con el tiempo los suelos y acuíferos. En consecuencia, la propia formación rocosa ha de actuar como barrera natural ante la posible liberación de radionucleidos, por lo que debe cumplir una serie de requerimientos como presentar una composición homogénea de las aguas subterráneas (homogeneidad litológica), aportar estabilidad mecánica a las barreras de ingeniería y asegurar que el flujo hídrico y la permeabilidad sean mínimos (Astudillo, 2001; ANDRA, 2001; NAGRA, 2002).

Existen diferentes formaciones geológicas capaces de cumplir con los requisitos funcionales necesarios para un AGP. Países como España o Suecia plantean emplazar

sus instalaciones en formaciones graníticas, otros como Suiza o Bélgica en formaciones arcillosas y otros, como Alemania, en formaciones salinas (CSN, 2013).

#### 5. *Biosfera*

La biosfera es el sistema compuesto por los ecosistemas y las interacciones que tienen lugar entre ellos, y constituye el medio final de recepción de los contaminantes, de modo que, aunque no puede considerarse estrictamente una barrera frente a ellos, sí presenta una función clave de dilución y dispersión de los contaminantes. Esto hace necesario estudiar el comportamiento de los radionucleidos en los principales compartimentos de la biosfera (medios acuáticos y terrestres), así como las interacciones que tienen lugar entre ellos, para predecir el impacto ambiental y la incorporación de los radionucleidos en la cadena trófica. En este sentido, y en el ámbito de la presente tesis doctoral, se examina el rol de los suelos debido a que constituyen la interfase entre los materiales rocosos de la geosfera y el resto de la biosfera, y representan la última barrera frente a la entrada de los contaminantes en la cadena trófica debido a sus características inherentes de posible retención de los contaminantes.

## **1.2 Los suelos como medio receptor final de radionucleidos**

La importancia del rol que pueden jugar los suelos en el caso de una posible incorporación de lixiviados radioactivos a largo plazo, hace necesario conocer las propiedades edáficas relacionadas con el comportamiento y movilidad de los radionucleidos en ellos.

Los suelos son medios porosos heterogéneos y dinámicos. Están constituidos por una matriz sólida recorrida por una red de huecos y canales no homogéneos, de conectividad variable, que determinan la existencia de una fase líquida (solución del suelo) y otra gaseosa (atmósfera del suelo), y cuyos volúmenes varían respecto a la fase sólida en función de la saturación de los poros. En condiciones de saturación completa el agua desplazará a la fase gaseosa, mientras que en condiciones de sequedad, será al contrario (Porta, 1994). En lo referente a la movilidad de los radionucleidos en los suelos, ésta vendrá determinada fundamentalmente por las características de las fases líquida y sólida. Adicionalmente, los microorganismos presentes en los suelos pueden afectar en su caso la especiación y movilidad de algunos radionucleidos (Zhang y Frankenberger, 1999; Darcheville et al., 2008).

### **1.2.1 Fase sólida**

Dentro de la fase sólida pueden identificarse dos fracciones diferenciadas: la fracción mineral o inorgánica y la fracción orgánica.

#### **1.2.1.1 Fracción mineral**

La composición de la fracción mineral de un suelo depende tanto de los materiales geológicos a partir de los que se origina, como de los procesos de alteración

que hayan tenido lugar en su formación. La principal clasificación de la fracción mineral es granulométrica, en función del tamaño de las partículas que la constituyen. Siguiendo la terminología establecida por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA), se describen las siguientes fracciones: arena (entre 2 mm y 50  $\mu\text{m}$ ), limo (entre 50 y 2  $\mu\text{m}$ ) y arcilla ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Pese a que no existe una relación inequívoca entre la granulometría y la composición mineralógica de un suelo, en las fracciones arena y limo es habitual encontrar minerales tales como silicatos (cuarzos, feldespatos, etc), u óxidos metálicos (goetita, hematita, etc). Sin embargo, la fracción arcilla suele estar constituida principalmente por aluminosilicatos hidratados de estructura laminar (filosilicatos).

La retención de radionucleidos en la fracción mineral de los suelos depende de los procesos de sorción que tengan lugar, principalmente adsorción, precipitación y/o intercambio iónico. Desde el punto de vista de su capacidad de sorción, los minerales más significativos que pueden encontrarse en la fase mineral de los suelos son:

- Óxidos metálicos

Por óxidos metálicos se conoce al conjunto de óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos presentes en los suelos, principalmente de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ . Estos compuestos pueden mostrar una mineralogía compleja, con fases más o menos cristalinas. Los principales minerales que suelen aparecer en los suelos son la goetita [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ], la hematita [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ], la gibsitita [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] y la birnesita  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .

Los óxidos metálicos tienen gran importancia dada su gran área superficial específica y capacidad de interacción (Martinez y McBride, 1998), que se asocia a

cargas permanentes generadas bien por sustituciones isomórficas catiónicas, bien por procesos de oxidación superficial.

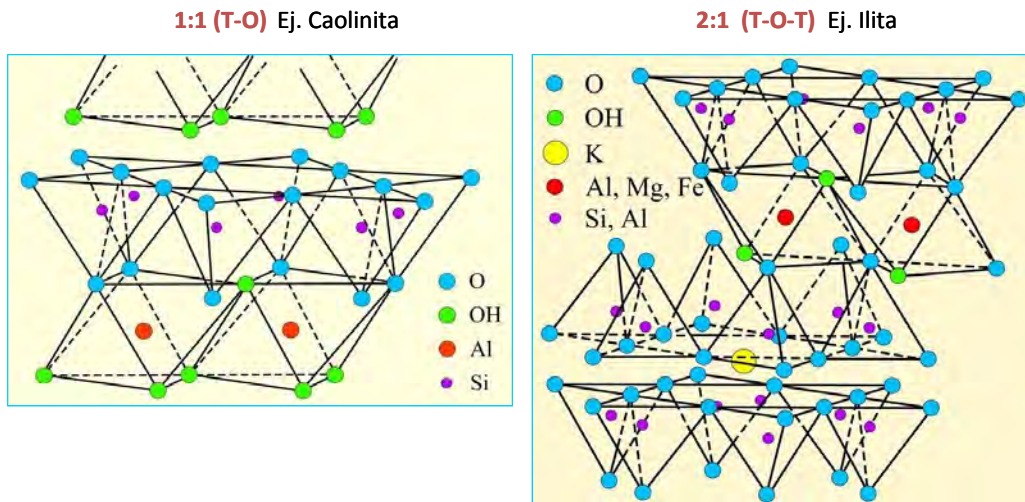
- Carbonatos

Las dos mineralogías de carbonatos predominantes en suelos son la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y la dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), que presentan gran capacidad de intercambio catiónico dado el enlace iónico entre  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  con  $\text{CO}_3^{2-}$ . La interacción con estas fases también pueden basarse en procesos de coprecipitación de carbonatos con otros minerales de Fe y Mn en función de las condiciones de pH y régimen hídrico (Porta, 1994).

- Filosilicatos

La estructura laminar de estos minerales viene dada por dos unidades principales. La primera consiste en disposiciones bidimensionales de tetraedros con un átomo de silicio central y cuatro de oxígeno en los vértices, que se unen entre sí basalmente compartiendo átomos de oxígeno, y que se conoce como capa tetraédrica. La segunda unidad corresponde a disposiciones bidimensionales de octaedros con un átomo central de aluminio o magnesio, denominada capa octaédrica, y que se unen entre sí compartiendo átomos de oxígeno (Porta, 1994). Las distintas uniones entre capas tetraédricas y octaédricas, basadas en la compartición de átomos de oxígeno, dan lugar a minerales con estructuras variadas, especialmente T-O (1:1, unión entre una capa tetraédrica y una octaédrica), y T-O-T (2:1, unión de una capa octaédrica a dos tetraédricas), como se muestra en la Figura 1.5. Dentro de los principales filosilicatos tipo 1:1 presentes en suelos destaca el grupo de las caolinitas, mientras que entre los de tipo 2:1 destacan los grupos de las esmectitas, vermiculitas e ilitas.





**Figura 1.5.** Estructuras de filosilicatos según estructuras T-O (1:1) y T-O-T (2:1).

En los filosilicatos tienen lugar sustituciones isomórficas, principalmente  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  en la capa tetraédrica y  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en la octaédrica, lo que da lugar a la aparición de cargas negativas permanentes, principalmente en la superficie de las capas tetraédricas, que serán compensadas vía adsorción de cationes. Por tanto, la presencia de cargas permanentes en las arcillas determina su capacidad de retención. En el caso de arcillas tipo 2:1, la densidad de carga interlamina puede ser compensada por iones con alta energía de hidratación, que pueden provocar la expansión de la arcilla y la separación de las láminas al hidratarse. Inversamente, si la densidad de carga interlamina es compensada por cationes con baja energía de hidratación, puede darse la pérdida del agua del espacio interlamina y al colapso de dos láminas adyacentes, que se asocia a la sorción irreversible del catión (Porta, 1994).

- Otros minerales

Fosfatos, principalmente como fases amorfas de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  (Kabata-Pendias y Pendias, 2001), sulfuros como la pirita ( $\text{FeS}$ ), sulfatos como el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruros como  $\text{NaCl}$ , son algunos de los minerales que pueden aparecer en suelos salinos o con baja hidratación, o sometidos a ambientes reductores.

#### **1.2.1.2 Fracción orgánica**

La fracción orgánica de los suelos se origina a partir de la degradación y transformaciones que sufren diversos materiales orgánicos por la acción de los microorganismos. Así, la materia orgánica se clasifica en material no humificado, compuesto por la biomasa microbiana y los restos de plantas y animales, y humus (material degradado), que se clasifica, a su vez, en sustancias no húmicas y sustancias húmicas. Las sustancias no húmicas son aquellas que presentan características químicas identificables (glúcidos, proteínas, péptidos, aminoácidos, ácidos grasos de bajo peso molecular, etc), y son fácilmente biodegradables en suelos. Por otro lado, las sustancias húmicas son compuestos relativamente oxidados, que no presentan características físicas o químicas definidas. Son sustancias complejas, predominantemente aromáticas, de elevado peso molecular, color oscuro, carácter ácido, hidrófilas y de carga negativa, que proceden en gran medida de la degradación microbiana de compuestos tales como la celulosa o la lignina (Porta, 1994). Las sustancias húmicas pueden clasificarse en función de su solubilidad respecto al pH en ácidos fúlvicos, solubles a cualquier pH, ácidos húmicos, solubles a pH alcalino e insolubles en medio ácido, y la humina, insoluble en todo el intervalo de pH.

El contenido de materia orgánica de un suelo puede expresarse también como contenido en carbono orgánico. Los suelos con más de un 30% en materia orgánica (18% de carbono orgánico) son considerados como suelos orgánicos.

La fracción orgánica puede presentar una elevada capacidad de sorción, debido fundamentalmente al gran número de grupos funcionales presentes en las sustancias húmicas. Además, la presencia de materia orgánica disuelta puede dar lugar a una reducción de la sorción de los radionucleidos, especialmente por la formación de complejos en solución o por la modificación de sitios de sorción de la fase sólida, principalmente de óxidos e hidróxidos de Al y Fe y filosilicatos (Baham y Sposito, 1994; Kaiser y Zech, 2000).

### **1.2.2 Fase líquida**

La fase líquida, o solución del suelo, está constituida por el agua presente en los poros de la matriz sólida, los compuestos en solución y la materia en suspensión (Porta, 1994). Los iones en solución proceden de sales disueltas, siendo los cationes más habituales  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , y los aniones,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ .

La textura y el contenido en materia orgánica de los suelos son los principales parámetros responsables de la capacidad de retención de agua en los suelos. Así, los suelos orgánicos y minerales arcillosos admiten más cantidad de agua que suelos minerales con granulometrías limosas y arenosas.

La solución de suelo actúa como vehículo de transporte de los contaminantes en los suelos, de modo que su composición es importante en tanto en cuanto afecta a la distribución de contaminantes entre las fases líquida y sólida.

### 1.2.3 Propiedades edáficas de los suelos

En general, las propiedades más significativas que permiten describir los suelos son la textura, la capacidad de campo, el contenido de materia orgánica, el pH, el potencial redox, la capacidad de intercambio iónico, el contenido en bases de intercambio, la conductividad eléctrica y el contenido en carbonatos. Además, para entender los procesos de sorción que intervienen en los suelos se requiere conocer específicamente la química del radionucleido en estudio, la composición de la solución de suelo, el contenido y tipo de arcillas, la cantidad de materia orgánica disuelta, así como el contenido en óxidos e hidróxidos metálicos, principalmente de Fe y Al.

El pH del suelo determina la acidez del mismo, es decir, la concentración de protones libres en equilibrio con la solución de suelo. En este sentido, el contenido en materia orgánica de los suelos juega un papel importante en la acidez. Así, los suelos orgánicos tienden a presentar valores de pH inferiores a los suelos minerales, llegando a valores menores de 5. Por otro lado, la presencia de carbonatos en los suelos da lugar a pH alcalinos, que pueden llegar a ser mayores de 8.

La textura de los suelos se determina a partir de las proporciones de arena, limo y arcilla existentes en la fracción mineral siguiendo el triángulo de textura establecido por la USDA.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de un suelo expresa el número de moles de iones de carga positivos adsorbidos que pueden ser intercambiados por unidad de masa seca, bajo unas condiciones dadas de temperatura, presión, composición de la fase líquida y de relación masa/solución (Sposito, 1986). La CIC suele expresarse en unidades de centimoles de carga por masa de suelo ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ), y depende de la

densidad de carga superficial del suelo y de su superficie específica (Porta, 1994). Los cationes de intercambio no están retenidos irreversiblemente y se encuentran en equilibrio con la solución de suelo, siendo los principales cationes básicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ), y cationes ácidos ( $\text{H}^+$  y  $\text{Al}^{3+}$ ), aunque algunos suelos pueden contener también  $\text{NH}_4^+$ . La materia orgánica es la fracción que presenta una mayor CIC (100-300  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ), seguida por las arcillas, que presentan valores variables que van desde 100-200  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  para la vermiculita a 1-15  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  para la caolinita (McLaren y Cameron, 1996).

La capacidad de campo de un suelo expresa la cantidad máxima de agua que es capaz de retener un suelo saturado tras perder el agua gravitacional. Equivale al contenido de agua restante en un suelo saturado tras someterle a una presión de extracción de alrededor de 0,3 atm.

### **1.3 Factores que gobiernan la interacción en suelos de los radionucleidos estudiados en el presente trabajo**

El comportamiento y movilidad a largo plazo de los radionucleidos en los suelos viene determinado por los mecanismos de transporte que tengan lugar, y por el retraso que puedan sufrir en su migración debido a sorción en la matriz sólida. Por tanto, para una correcta caracterización de los mecanismos de transporte se requiere conocer las propiedades clave de los suelos que intervienen en los procesos de interacción.

La notable ausencia de datos sobre el transporte por difusión de radionucleidos en suelos en el momento de iniciarse el trabajo experimental de esta tesis doctoral, determinó la selección de varios radionucleidos para su estudio. Dentro de la gran variedad de radionucleidos presentes en el combustible nuclear gastado, se seleccionaron especies catiónicas (radioestroncio y radiocesio) y aniónicas (radiocloruro, radioselenio y radiosulfato), incluso con la posibilidad de la formación de varias especies químicas, como es el caso de radioselenio, debido a la distinta interacción que presentarán en los suelos.

#### **1.3.1 Radiocloro**

El cloro es un elemento halógeno de elevado carácter electronegativo que puede presentar distintos estados de oxidación: -1,+1,+3,+5,+7. En los suelos aparece mayoritariamente en estado de oxidación -1 formando cloruros metálicos, fundamentalmente de sodio, o disuelto en la solución del suelo.

Presenta dos isótopos estables, el  $^{35}\text{Cl}$  y el  $^{37}\text{Cl}$ , y un isótopo emisor beta, el  $^{36}\text{Cl}$ , con un periodo de semidesintegración de  $3,01 \times 10^5$  años. Su relativamente baja interacción con la matriz sólida del suelo apuntada en trabajos previos (Shackelford,

1991; Olesen et al, 1999), determina que esta especie sea altamente móvil, motivo por el que su estudio resulta de especial interés ambiental. En este sentido, el radioisótopo de cloro estudiado en esta tesis fue el  $^{36}\text{Cl}$ .

### 1.3.2 Radioestroncio

El estroncio es un elemento alcalinotérreo de elevado carácter electropositivo. En los suelos aparece formando compuestos iónicos, en la mayor parte de los casos solubles en agua, aunque sus fluoruros, sulfatos y carbonatos son bastante insolubles (Cotton y Wilkinson, 1986).

El estroncio presenta cuatro isótopos estables, el  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  y el  $^{88}\text{Sr}$ , y tres inestables: el  $^{85}\text{Sr}$ , que es un emisor gamma con un periodo de semi-desintegración de 64,85 días; el  $^{89}\text{Sr}$ , emisor beta con un periodo de semi-desintegración de 50,55 días; y el  $^{90}\text{Sr}$ , emisor beta con el mayor periodo de semi-desintegración de todos ellos (28 años). Los tres isótopos radiactivos de estroncio son productos de la fisión nuclear. El largo periodo de semi-desintegración del  $^{90}\text{Sr}$  hace de él el de mayor interés ambiental, aunque a nivel de laboratorio suele emplearse el  $^{85}\text{Sr}$  debido a su corto periodo de desintegración y ser un emisor gamma. Este es el radioisótopo empleado en los experimentos enmarcados en esta tesis.

El radioestroncio presenta cierta sorción en los suelos, concretamente en sitios de intercambio iónico de arcillas y materia orgánica, que se verá afectada por competición con otros cationes alcalinotérreos, principalmente Ca y Mg (Hilton y Comans, 2001; Camps et al., 2003).

### 1.3.3 Radiocesio

El cesio es un elemento alcalino muy electropositivo que aparece formando, casi exclusivamente, compuestos iónicos, muchos de ellos muy solubles en agua.

El cesio presenta un isótopo estable, el  $^{133}\text{Cs}$ , y tres inestables: el  $^{134}\text{Cs}$ , emisor beta y gamma con un periodo de semidesintegración de 2,06 años; el  $^{135}\text{Cs}$ , emisor gamma de baja energía con un periodo de semidesintegración de  $2,3 \times 10^6$  años; y el  $^{137}\text{Cs}$ , emisor beta y gamma con un periodo de semidesintegración de 30,17 años, responsable junto al  $^{90}\text{Sr}$  de la mayor parte de la emisión de calor a corto plazo del combustible gastado. Estos radioisótopos están presentes en el combustible nuclear gastado al ser también productos de la fisión nuclear. En el marco de esta tesis, es de especial interés el comportamiento del radiocesio atendiendo al periodo de semidesintegración del  $^{135}\text{Cs}$ , que podría ser suficientemente largo como para sobrepasar la capacidad temporal de confinamiento del AGP y alcanzar los suelos. Los experimentos con radiocesio de esta tesis doctoral fueron realizados con  $^{134}\text{Cs}$  o  $^{137}\text{Cs}$ .

El cesio puede ser retenido fuertemente por la matriz sólida de los suelos, principalmente en sitios interlaminares de filosilicatos 2:1, y en especial, en los extremos expandidos conocidos como sitios FES (*Frayed Edge Sites*) (Cremers et al., 1988). Su sorción se verá afectada por la presencia en la solución de suelo de otras especies competitivas monovalentes, principalmente K y  $\text{NH}_4$ .

### 1.3.4 Radioselenio

El selenio es un elemento no metálico que presenta como estados de oxidación posibles, 0,  $\pm 2$ , +4 y +6. El selenio es un elemento sensible a las variaciones en las condiciones de pH y de potencial redox, siendo los oxo-aniones selenito ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) y



selenato ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) las especies predominantes en suelos en condiciones poco reductoras o moderadamente oxidantes (Beauwens et al., 2005).

El selenio presenta cinco isótopos estables,  $^{74}\text{Se}$ ,  $^{76}\text{Se}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{78}\text{Se}$  y  $^{80}\text{Se}$ , y tres radiactivos: el  $^{72}\text{Se}$ , emisor gamma con un periodo de semidesintegración de 8,4 días; el  $^{75}\text{Se}$ , también emisor gamma con un periodo de semidesintegración de 119,8 días; y el  $^{79}\text{Se}$ , emisor beta con un periodo de semidesintegración de  $3,77 \times 10^5$  años. Todos ellos son productos de la fisión nuclear. La importancia ambiental del Se es debida, por un lado a la larga vida media del isótopo  $^{79}\text{Se}$ , que aparece en concentraciones apreciables en el combustible nuclear gastado, y por otro, a que este elemento actúa como micronutriente en la cadena trófica. El radioisótopo estudiado en el marco de esta tesis fue el  $^{75}\text{Se}$ .

El selenio presenta cierta interacción en los suelos en función de su especiación, la cual depende fundamentalmente de las condiciones redox, de pH y de actividad microbiana. Como selenito presenta una sorción significativa en los suelos asociada principalmente al contenido en óxidos de Fe y Al y a la composición de la solución de suelo. Por el contrario, el selenato es una especie muy móvil que apenas presenta interacción con los suelos (Gil-García et al., 2009).

### **1.3.5 Radioazufre**

El azufre es un elemento no metálico que presenta los siguientes estados de oxidación posibles: 0,  $\pm 2$ , +4 y +6. Los sulfuros y sulfatos metálicos son las formas predominantes de este elemento en los suelos y muestras de interés ambiental, siendo los sulfuros especies mucho menos móviles que los sulfatos. La interacción de las distintas especies de azufre depende, entre otros, del pH, el contenido de materia

orgánica y la concentración de aniones competitivos, tal como fosfatos (Pigna et al., 2007).

El azufre presenta 18 isótopos, 4 de ellos estables ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  y  $^{36}\text{S}$ ). Entre los isótopos radiactivos, destaca el  $^{35}\text{S}$  ya que presenta el periodo de semidesintegración más largo (87,3 días). Este es el radioisótopo de azufre estudiado en esta tesis, en forma de sulfato, lo que ha permitido evaluar ciertos mecanismos que afectan a la difusión de especies aniónicas.

## **1.4 Mecanismos de transporte de radionucleidos en suelos**

El estudio de los mecanismos que gobiernan el transporte de los radionucleidos en los suelos requiere el desarrollo de metodologías que permitan determinar parámetros de difusión e interacción, necesarios para la mejora de los modelos de predicción del impacto ambiental asociado a una posible liberación a largo plazo de estos contaminantes.

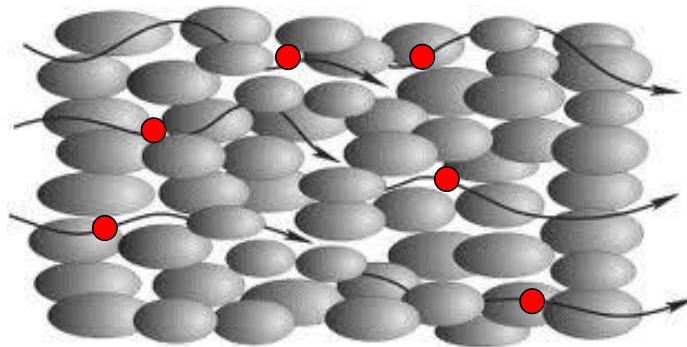
El transporte de cualquier soluto en suelos y, en general, en cualquier medio poroso saturado, homogéneo e isótropo, está regido por la ecuación de conservación de masa, que expresa el flujo másico de manera diferente en función del mecanismo que gobierne el transporte (dispersión mecánica, dispersión hidrodinámica o difusión). Además, estos mecanismos pueden verse afectados por diferentes procesos, como cambios físicos y físico-químicos en los suelos, reacciones geoquímicas, reacciones biológicas y/o decaimiento radiactivo en el caso de los radionucleidos.

Tanto la dispersión mecánica como la hidrodinámica tienen lugar cuando existe flujo hídrico, mientras que la difusión ocurre tanto si existe flujo hídrico como si no.

### **1.4.1 Transporte por dispersión mecánica**

En el transporte por dispersión mecánica en medios porosos, los solutos son transportados pasivamente por el movimiento del propio fluido a la velocidad media del flujo, que depende a su vez de la conectividad de la red de poros del medio. Este tipo de transporte de solutos se describe matemáticamente mediante la dirección y la magnitud de la velocidad del flujo, siempre y cuando no se produzca retraso por sorción en la fase sólida del material.

En la Figura 1.6 se ilustra esquemáticamente el transporte por dispersión mecánica, donde los solutos, indicados como esferas rojas, son transportados a través de la matriz sólida, representada por las esferas grises, por el movimiento del flujo hídrico, indicado con flechas, siempre y cuando no exista interacción en la matriz sólida. En este esquema, el flujo hídrico en su movimiento se adapta a la conectividad de la red de poros del material.



**Figura 1.6.** Esquema del flujo másico a través de un material poroso en el transporte por dispersión mecánica. Imagen modificada a partir de Quintard et al. (2006).

#### 1.4.2 Transporte por dispersión hidrodinámica

Cuando el flujo de agua a través de un medio poroso se hace suficientemente lento, el efecto de la difusión sobre el transporte se hace comparable al del flujo hídrico. En tal caso, el transporte de solutos estará regido por dispersión hidrodinámica, que considera ambos procesos simultáneamente según la siguiente ecuación (Shackelford, 1991):

$$J = \varepsilon \left( v_s C - D_h \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

donde  $J$  ( $\text{kg L}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) es el flujo másico,  $\varepsilon$  ( $\text{m}^3_{\text{huecos totales}} \text{m}^{-3}_{\text{suelo}}$ ) es la porosidad total del suelo,  $v_s$  ( $\text{L s}^{-1}$ ) es la velocidad de infiltración del agua,  $C$  ( $\text{kg L}^{-1}$ ) es la concentración en masa del soluto en la fase acuosa del suelo,  $x$  (m) es la dirección del transporte y  $D_h$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) es el coeficiente de dispersión hidrodinámico, que viene dado por:

$$D_h = D_m + \frac{D_w}{\tau} \quad (2)$$

donde  $D_m$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) es el coeficiente de dispersión mecánica, el cual es directamente proporcional a la velocidad del flujo,  $D_w$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) es el coeficiente de difusión libre en agua del soluto y  $\tau$  es la tortuosidad del medio poroso, factor adimensional que representa la geometría de los poros y que se define a nivel teórico como el cuadrado de la relación entre la longitud del camino real seguido por un radionucleido al migrar entre dos puntos ( $L_e$ ) y la distancia en línea recta entre esos puntos ( $L$ ) (Boving y Grathwohl, 2001):

$$\tau = \left( \frac{L_e}{L} \right)^2 \quad (3)$$

### 1.4.3 Difusión en medios porosos insaturados

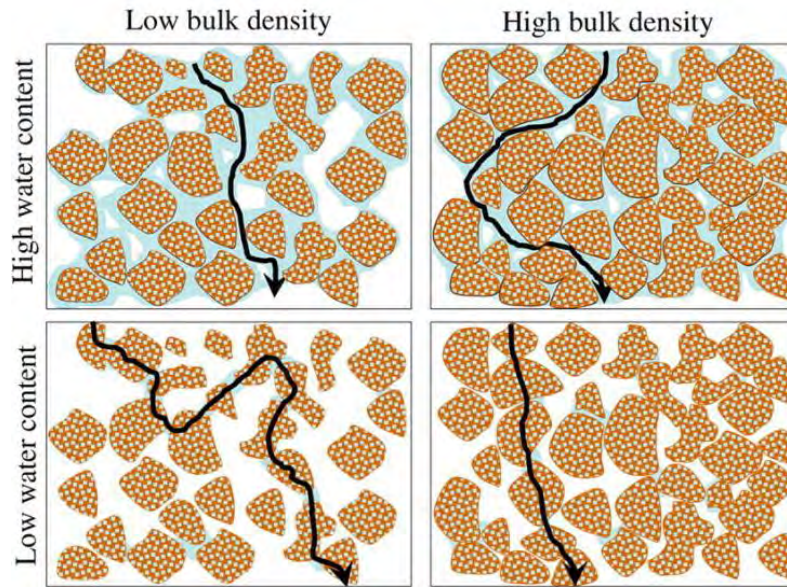
Cuando no existe flujo de agua (medios insaturados), la velocidad de infiltración de agua es nula ( $v_s = 0$ ) y el transporte de solutos a través de un medio poroso no se ve afectado por la dispersión mecánica ( $D_m = 0$ ). En este caso el flujo másico viene dado únicamente por difusión:

$$J = D_e \frac{\partial C}{\partial X} \quad (4)$$

donde  $D_e$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) es el coeficiente de difusión efectiva, que se expresa a partir de parámetros fisicoquímicos del medio, como (Schaefer, 1995; Boving y Grathwohl, 2001):

$$D_e = \frac{\varepsilon \cdot D_w}{\tau} \quad (5)$$

Así, el proceso de difusión en un medio poroso no sólo depende del potencial químico creado por el gradiente de concentración del soluto, sino también de parámetros físicos como la distribución y el tamaño de poros y la cantidad de agua que contienen (nivel de saturación). En la Figura 1.7 se ilustra esquemáticamente el efecto del contenido de humedad y la densidad del medio, la cual afecta directamente al tamaño e interconexión de los poros, sobre el transporte por difusión en un medio poroso insaturado. Así, en condiciones de elevada saturación, una mayor compactación del material comporta una disminución de los caminos posibles para la difusión, lo que se traduce en un incremento de la tortuosidad. En cambio, para condiciones de baja saturación, una mayor compactación implica un aumento del contenido en agua de los poros accesibles para la difusión, dando lugar a una mayor cantidad de caminos disponibles para la difusión y una menor tortuosidad.



**Figura 1.7.** Esquema del efecto de diferentes parámetros físico-químicos del medio (contenido de humedad y densidad) sobre los caminos disponibles para la difusión en un medio poroso insaturado (Hamamoto et al., 2009).

La tortuosidad no puede ser medida experimentalmente de forma directa. Tampoco existe un modelo único para su estimación numérica en medios porosos, ya que depende del tamaño y heterogeneidad de los poros y de su interconexión. Se han propuesto varios modelos empíricos para predecir la tortuosidad en fase líquida a partir de distintos parámetros físicos del suelo, como paso previo a la evaluación de la difusión del soluto (Millington y Quirk, 1961; Schaefer et al., 1995). En la presente memoria se ha utilizado el modelo propuesto por Schaefer et al. (1995), ya que es un modelo simple que predice de forma satisfactoria los resultados experimentales observados en suelos no saturados:

$$\tau = \frac{\varepsilon^{-1/3}}{RS^{7/3}} \quad (6)$$

donde  $RS$  (adimensional) expresa la saturación relativa a partir de parámetros físicos según la siguiente relación:

$$RS = \frac{F_{moist} \rho_{bulk}}{\varepsilon} \quad (7)$$

donde  $F_{moist}$  ( $\text{kg}_{\text{agua}} \text{kg}^{-1}_{\text{suelo seco}}$ ) es la fracción de agua respecto a la masa total de suelo seco y  $\rho_{bulk}$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) es la densidad expresada respecto a suelo seco.

Adicionalmente, la porosidad total en un medio poroso puede obtenerse a partir de parámetros físicos según la siguiente expresión:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_s} \quad (8)$$

donde  $\rho_s$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) es la densidad propia de la fracción sólida.

Para un proceso de difusión monodimensional, asumiendo un medio homogéneo en el que porosidad y  $D_e$  no cambian con el tiempo, la variación de la concentración con el tiempo debido al proceso de difusión viene dada por la 2ª Ley de Fick, que toma la siguiente forma (García-Gutiérrez et al., 2006):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

Para el caso de solutos que presenten sorción (solutos reactivos), los cambios en la concentración sorbida implican cambios en la concentración de soluto en solución. Así, la 2ª ley de Fick puede tomar la siguiente forma (García-Gutiérrez et al., 2006):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho_{bulk} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (10)$$



donde  $\frac{\partial S}{\partial t}$  expresa la variación de la concentración de soluto sorbido (presente en la fase sólida) con el tiempo. Considerando un proceso de sorción lineal:

$$S = C \cdot K_d \quad (11)$$

donde  $K_d$  ( $L \text{ kg}^{-1}$ ) es el coeficiente de distribución sólido-líquido, la ecuación (10) puede escribirse:

$$(\varepsilon + \rho_{bulk} \cdot K_d) \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (12)$$

A partir de esta expresión se puede definir el parámetro  $\alpha$  o factor de capacidad del material poroso (Van Loon et al., 2003; García-Gutiérrez et al., 2006):

$$\alpha = \varepsilon + \rho_{bulk} \cdot K_d \quad (13)$$

de modo que la ecuación (12) puede escribirse:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\alpha} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (14)$$

y es posible definir un nuevo coeficiente de difusión, el coeficiente de difusión aparente,  $D_a$  ( $m^2 \text{ s}^{-1}$ ) que incluye implícitamente el retraso en la difusión debido a la sorción en el material poroso:

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} \quad (15)$$

Por lo tanto, la 2ª ley de Fick para un soluto que presente sorción tomará la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (16)$$

El retraso en la difusión por sorción del soluto en la fase sólida se expresa mediante el factor de retraso,  $R_f$ , que se relaciona con el coeficiente de difusión sólido líquido a partir de la siguiente expresión (Bégin et al., 2003; García-Gutiérrez et al., 2006):

$$R_f = 1 + \frac{\rho_{bulk}}{\varepsilon} K_d \quad (17)$$

Por tanto, recombinando las ecuaciones (5), (15) y (17) es posible expresar el  $D_a$  en función del  $D_e$  y del  $D_w$  según las expresiones:

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon R_f} = \frac{D_w}{\tau R_f} \quad (18)$$

En el caso de suelos, la difusión de los radionucleidos tendría lugar mayoritariamente a través del agua que llena los macroporos (agua interparticular), donde el patrón de difusión sería similar al del agua libre aunque modificado por la geometría de la red de poros. En cambio, en el caso de arcillas y debido principalmente a los apilamientos de láminas TO y especialmente TOT, se pueden definir otros dos procesos de difusión adicionales (Appelo et al., 2010). Así, el exceso de carga negativa de la superficie provoca una acumulación de cationes intercambiables, algunos de ellos formando complejos con oxígenos de la superficie, y el agua intersticial libre se carga por un exceso de cationes y un déficit de aniones (doble capa difusa). El exceso de cationes provoca un aumento del gradiente de concentración respecto al agua interparticular y, por lo tanto, la difusión efectiva de cationes se incrementa. En este caso el valor de  $D_e$  puede expresarse como suma de dos términos, un término relacionado con la difusión de poro y otro relacionado con la difusión superficial

consecuencia del gradiente de concentración o de la sorción del soluto (Gimmi y Kosakowski, 2011):

$$D_e = \varepsilon D_p + \rho_{bulk} \frac{dS}{dC} D_s \quad (19)$$

donde  $D_p$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) es el coeficiente de difusión de poro,  $D_s$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) es el coeficiente de difusión superficial y  $\frac{\partial S}{\partial C}$  el gradiente entre la concentración del catión por masa de sólido ( $S$ ) y la concentración de catión en el agua interparticular ( $C$ ). En el caso de sorción lineal este gradiente equivale al coeficiente de distribución sólido-líquido ( $K_d$ ).

Siguiendo el mismo razonamiento, el déficit de aniones en la doble capa difusa explicaría por qué los aniones difunden más lentamente que lo esperado por su difusión en agua interparticular (Leroy et al., 2006; Van Loon et al., 2007; Jougnot et al., 2009).

Por otra parte, la agregación de arcillas con estructura TOT, conlleva la creación de nanoporos que contienen un tercer tipo de agua (agua interlaminar) donde los cationes intercambiables muestran un comportamiento fisicoquímico comparable al que muestran en el agua de la doble capa difusa (Appelo et al., 2010; Glaus et al., 2010).

## **1.5 Métodos para la caracterización del transporte por difusión de radionucleidos en medios porosos**

Una predicción adecuada del comportamiento de los radionucleidos en suelos requiere de la aplicación de metodologías que permitan reproducir en el laboratorio condiciones similares a las esperadas en un escenario real. En este sentido, existen numerosas metodologías dirigidas a la caracterización del transporte por difusión de solutos en medios porosos. Para un método concreto, y en función de las condiciones iniciales y de contorno, se obtiene una solución analítica a la leyes de Fick a la que se ajustan los datos de experimentales (por ejemplo, perfiles difusión, variación de concentración con el tiempo, etc.) para la obtención de los coeficientes de difusión correspondientes. En muchos casos, las soluciones analíticas obtenidas son ecuaciones complejas que requieren el empleo de métodos iterativos para poder ajustar los datos experimentales a ellas. Por este motivo, en la actualidad se vienen usando potentes programas informáticos de simulación y cálculo de procesos.

Los estudios de difusión de radionucleidos en suelos y arcillas en las condiciones de insaturación derivadas de un régimen hídrico controlado no son muy habituales. Por ello, resulta de interés evaluar las principales aproximaciones experimentales existentes que permiten caracterizar la difusión, como paso previo a su posible aplicación al estudio de la difusión de radionucleidos de interés ambiental en suelos y arcillas.

### 1.5.1 Método de difusión en capilar

Como se muestra en la ecuación (5), la difusión efectiva de un radionucleido en un medio poroso depende de la tortuosidad, la porosidad, y del  $D_w$ , de modo que es necesario conocer el valor de este coeficiente para una correcta determinación del proceso de difusión.

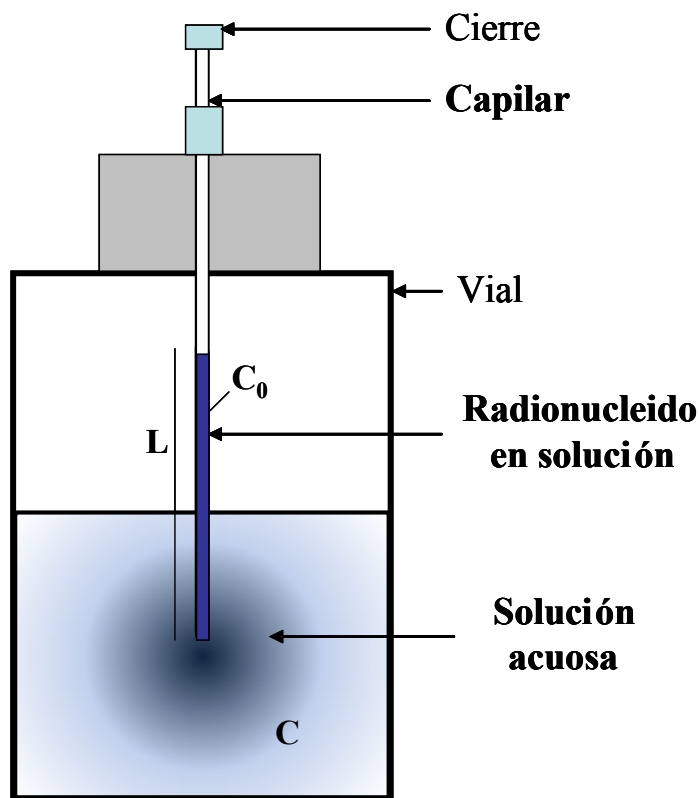
Existen diferentes maneras de determinar el  $D_w$  de un radionucleido. Por un lado, el valor de  $D_w$  puede estimarse teóricamente en función de la carga y radio de la especie química en que se encuentre el radionucleido, según la ecuación de Nernst (Li y Gregory, 1972):

$$D_w = \frac{RT\lambda_j}{|Z|F^2} \quad (20)$$

donde  $\lambda_j$  es la conductividad equivalente del soluto (relacionada con el cambio en la estructura del agua causado por la migración conjunta de los iones y las esferas de hidratación asociadas),  $Z$  es la carga del soluto,  $R$  es la constante de gases ideales,  $F$  es la constante de Faraday y  $T$  es la temperatura. Es habitual que los valores de  $D_w$  empleados en la bibliografía se estimen mediante esta ecuación.

El  $D_w$  de un determinado radionucleido puede obtenerse también experimentalmente mediante el método de difusión en capilar, que es una técnica pasiva de difusión que permite obtener el  $D_w$  a partir de la migración de un radionucleido a través de una fase acuosa en función del tiempo. Este método también permite estudiar el  $D_w$  en función del medio iónico, ya que éste afectará a la difusión (Li y Gregory, 1972; Shackelford, 1991). En la Figura 1.8 se muestra una configuración experimental de este método, en la cual un capilar es llenado inicialmente con una solución de radionucleido en una concentración dada ( $C_0$ ). A continuación, a temperatura constante,

el capilar se sumerge en un cierto volumen de una solución acuosa, momento en el que comienza la difusión.

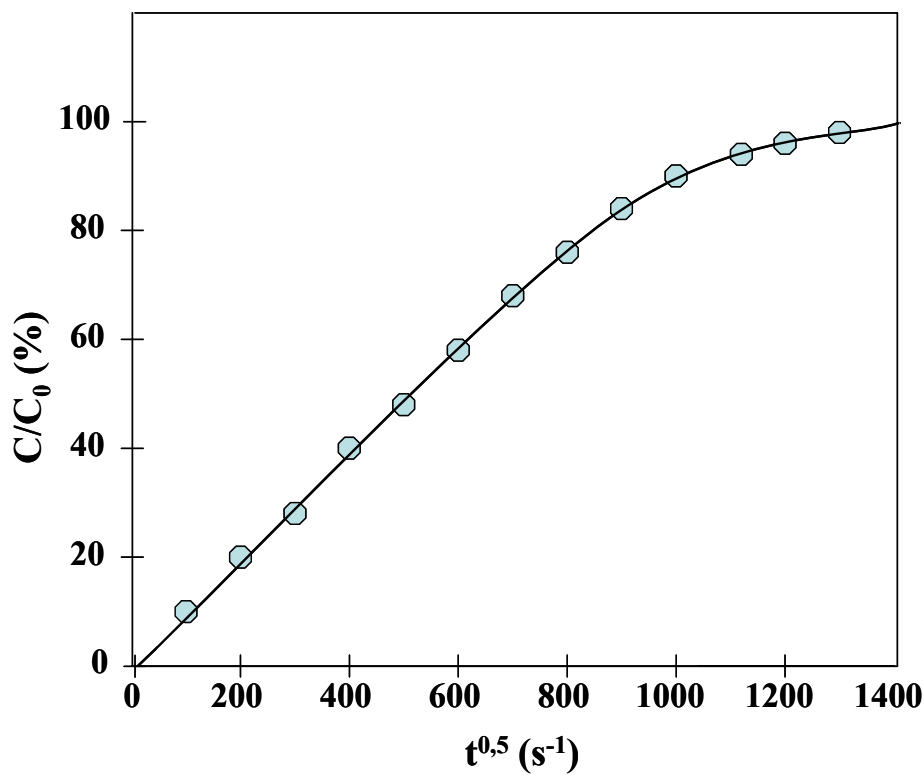


**Figura 1.8.** Esquema de configuración experimental para el método de difusión en capilar.

A partir de la medida de la concentración de radionucleido en la solución acuosa a distintos tiempos desde de la introducción del capilar (C) es posible representar, tal como muestra la Figura 1.9, el grado de difusión del radionucleido ( $C/C_0$ ) en función de la raíz cuadrada de tiempo ( $t^{0.5}$ ). Esta representación permite obtener la curva de difusión en la solución, que sigue un crecimiento lineal, en su fase inicial, y logarítmico en una segunda fase, descrito mediante la siguiente solución analítica (Wang, 1951):

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_w \cdot t / 4L^2\right] \quad (21)$$

donde  $L$  (m) es la longitud del capilar que contiene la solución de radionucleido y  $n$  es el número de medidas de concentración, en función de la distancia al capilar, con las que se ha ponderado los valores de  $C$  para cada  $t$ , ya que la concentración de  $C$  no es totalmente homogénea en la solución acuosa. Por medio del ajuste de los datos experimentales ( $C$ ,  $C_0$ ,  $t$ ) a la ecuación (21), es posible determinar el  $D_w$ .



**Figura 1.9.** Curva de difusión obtenida mediante el método en capilar.

Esta técnica ha sido empleada en numerosas ocasiones desde el trabajo de Wang con agua deuterada (HDO), estudio de referencia en cuanto a la obtención experimental del  $D_w$  mediante método capilar, hasta trabajos más recientes (Wu et al., 2009).

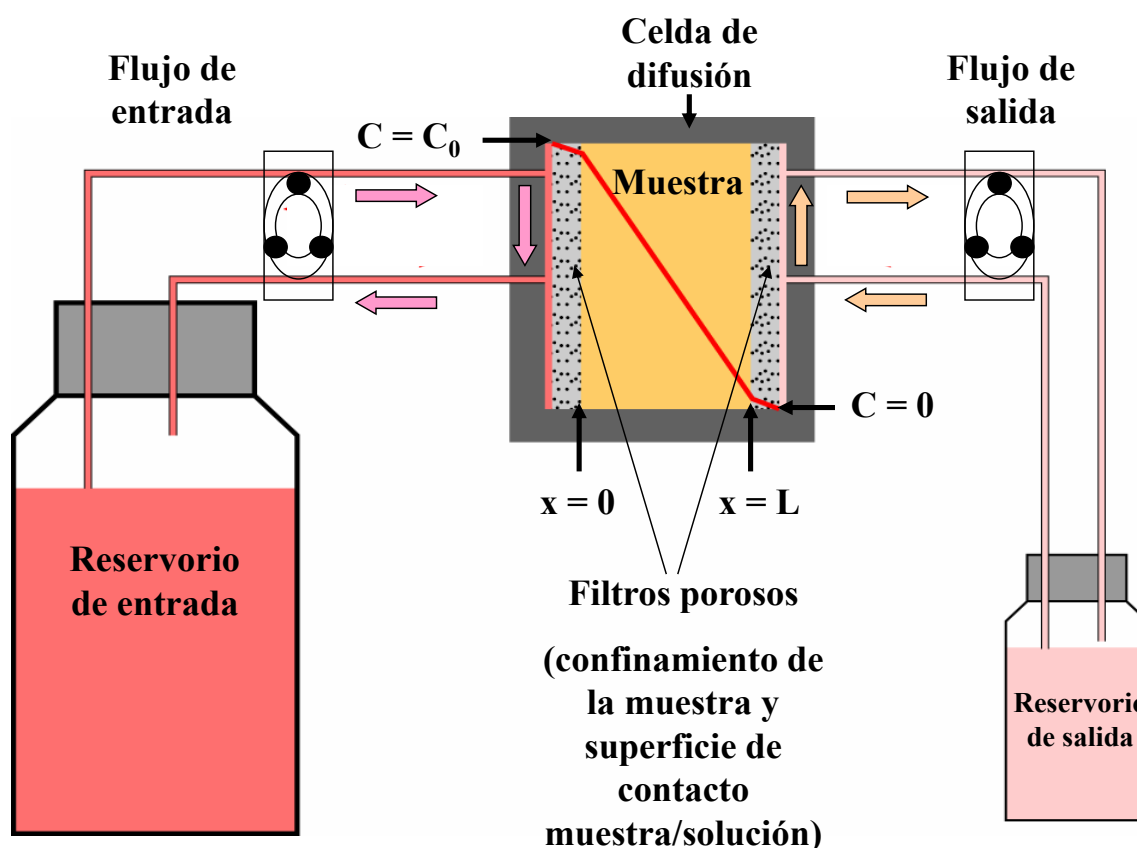
### 1.5.2 Métodos en estado estacionario

En los métodos en estado estacionario la difusión tiene lugar cuando se establece un gradiente de concentración constante a través de la muestra y el flujo difusivo no varía con el tiempo. La principal metodología experimental basada en la difusión en estado estacionario en medios porosos es conocida como el método *through-diffusion*.

En la configuración básica *through-diffusion* de concentración constante (TDC), ilustrada en la Figura 1.10, una muestra se compacta inicialmente a una cierta densidad dentro de una celda de difusión. A continuación, dos filtros porosos, normalmente cerámicos o de acero, se colocan en contacto con la muestra por cada extremo. Muestra y filtros se confinan en la celda gracias a dos piezas roscadas a los extremos y provistas de aberturas para la colocación de tubos en su lado externo. Dichos tubos se conectan a sendos depósitos (reservorios), estableciéndose un circuito reservorio-filtro-reservorio para la circulación de soluciones por cada extremo, la cual se logrará normalmente por contacto directo entre los reservorios y la celda de difusión o con la ayuda de bombas peristálticas.

Una vez completado el montaje experimental, los reservorios se llenan con una solución de fuerza iónica conocida. La solución entrará en contacto uniformemente con toda la superficie de la muestra a través de los filtros. Una vez que la muestra se satura con la solución, se añade una cierta cantidad del radionucleido en estudio al reservorio de entrada, de modo que parte del radionucleido circulante accederá a la muestra a través del filtro poroso, momento en el que comienza el proceso de difusión, y el resto recirculará hacia el reservorio.





**Figura 1.10.** Representación esquemática de la configuración experimental básica de un experimento en *through-diffusion* a concentración constante.

En los ensayos TDC, el gradiente de concentración entre los dos reservorios debe mantenerse constante durante el proceso para lograr que la difusión del radionucleido a través de la muestra transcurra en estado estacionario. Para ello, cada cierto tiempo se sustituirán tanto el reservorio de entrada para mantener la concentración inicial de radionucleido ( $C_0$ ), como el reservorio de salida para evitar la acumulación de radionucleido. La cantidad de radionucleido en el reservorio de salida se medirá cada vez que se remplace el reservorio. Así, si se cumplen las condiciones iniciales y de contorno adecuadas (Shackelford, 1991):

$$C(x = 0, t > 0) = C_0$$

$$C(x > 0, t = 0) = 0$$

$$C(x = L, t > 0) = 0$$

donde  $L$  es la longitud de la muestra, la cantidad total de radionucleido medida en el reservorio de salida,  $A(L,t)$  (Bq), vendrá expresada por la correspondiente solución analítica (Crank, 1975; Van Loon et al., 2005). Para tiempos de difusión suficientemente largos, que dependerán de las condiciones del experimento (habitualmente del orden de semanas o meses), la solución analítica puede simplificarse (Shackelford, 1991):

$$A(L,t) = S \cdot L \cdot C_0 \cdot \left( \frac{D_e}{L^2} \cdot t - \frac{\alpha}{6} \right) \quad (22)$$

Así,  $D_e$  y  $\alpha$  podrán obtenerse, respectivamente, a partir de la pendiente y del punto de corte con el eje de abscisas ( $t = 0$ ) de la sección lineal (fase pseudo-lineal) de la representación gráfica de  $A(L,t)$  frente a  $t$  según la ecuación (22), como la mostrada a modo de ejemplo en la Figura 1.11.

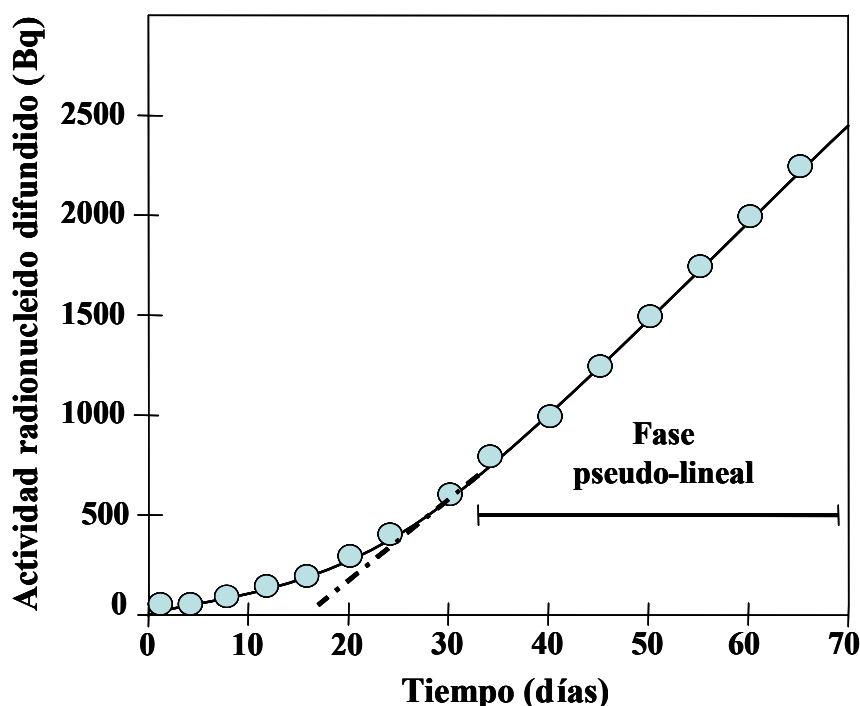


Figura 1.11. Ejemplo de curva de acumulación de radionucleido [A (L,t) vs. t] en el reservorio de salida.

Este método ha sido ampliamente utilizado con diversos materiales porosos, sobre todo arcillas bentoníticas compactadas, tal como se recoge en los trabajos de Choi y Oscarson (1996), que obtuvieron los coeficientes de difusión aparente de  $^{125}\text{I}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  y  $^3\text{H}$ ; Lee et al., (1996), que obtuvieron los  $D_e$  y  $D_a$  de  $^{90}\text{Sr}$  en relación con el efecto producido por diferentes densidades de empaquetado; García-Gutiérrez et al., (2004), que obtuvieron los  $D_e$  de  $^3\text{H}$  y  $^{36}\text{Cl}$  para diferentes densidades de empaquetado de las muestras; o Van Loon et al., 2005, que obtuvieron los  $D_e$  y  $\alpha$  de  $^{22}\text{Na}$  y  $^{85}\text{Sr}$  en la arcilla propuesta para el AGP suizo (Opalinus Clay). Sin embargo, aunque existen precedentes de aplicación de este método en suelos saturados (Olsen et al., 1965; Tinker 1969), esta aplicación no es habitual, ya que el mayor tamaño de las partículas y poros existentes en

los suelos frente a los presentes en arcillas y rocas da lugar a que la aplicabilidad del método TDC para la obtención del  $D_e$  y  $\alpha$  en suelos requiera de celdas de difusión y filtros porosos de mucho mayor tamaño que los empleados habitualmente en estos ensayos, además de ser obvio que este método no podría emplearse para evaluar el coeficiente de difusión en suelos insaturados.

### **1.5.3 Métodos en estado transitorio**

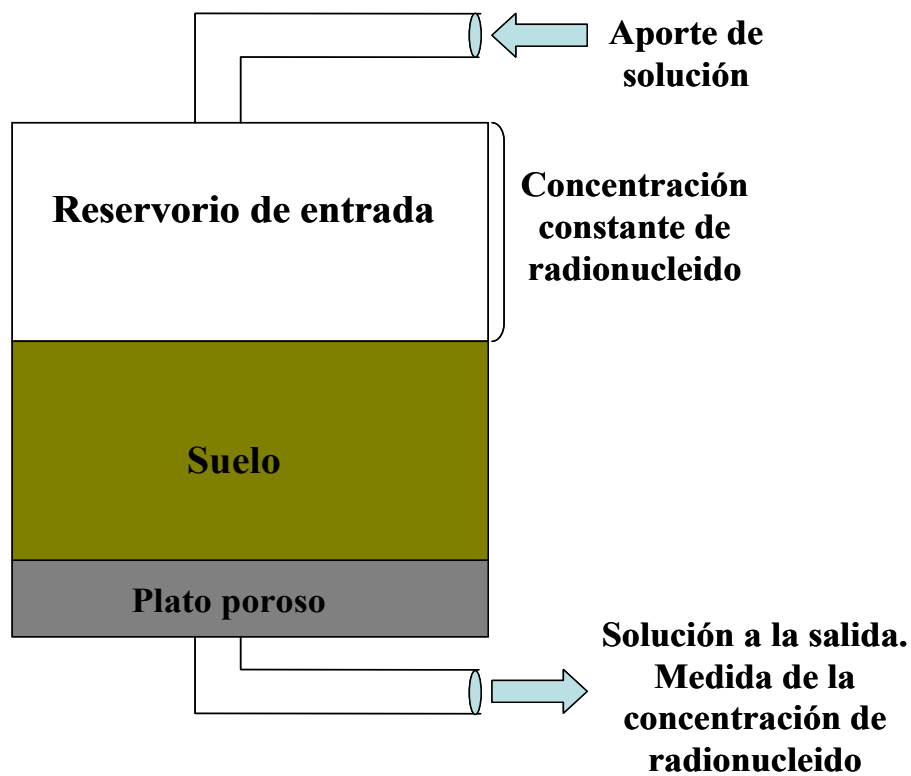
En los métodos en estado transitorio el flujo difusivo no alcanza el estado estacionario ya que el perfil de concentración del radionucleido que difunde no se mantiene constante y cambia con el tiempo. En este caso, el proceso de difusión puede ser descrito mediante la 2ª ley de Fick. En general, los métodos en estado transitorio pueden dividirse en métodos en columna, métodos en media celda, métodos de reservorio y métodos de fuente plana.

#### **1.5.3.1 Métodos en columna**

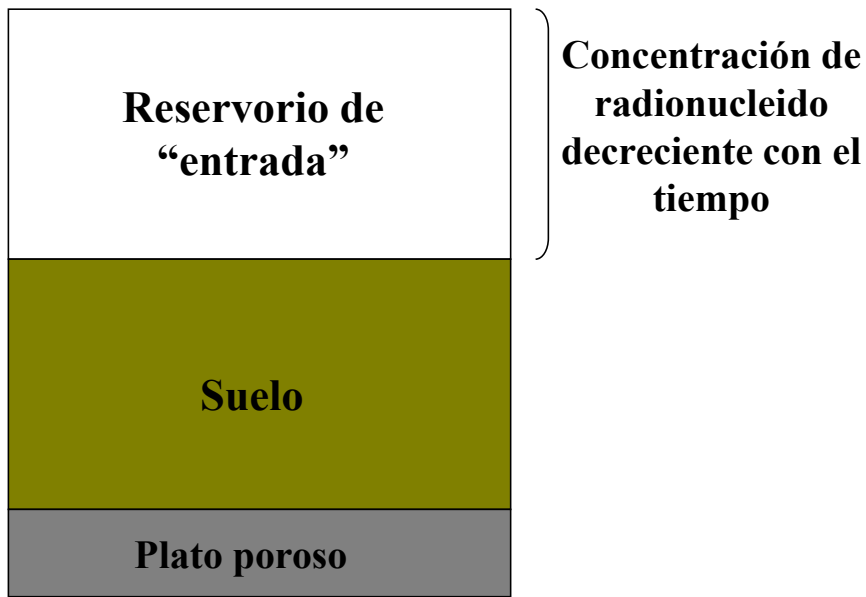
Los métodos en columna presentan una configuración experimental en la cual un reservorio se dispone verticalmente sobre un cilindro donde se encuentra la muestra, y bajo ella se coloca un plato poroso para la recolección del efluente. El reservorio se llena con una solución de composición preestablecida, y se hace circular por la muestra hasta lograr un flujo estacionario por gravedad. Una vez queda establecido el flujo estacionario, una cierta cantidad del radionucleido se añade al reservorio, momento en el que comienza el proceso de transporte. Asumiendo materiales homogéneos, isotrópicos, no deformables y de baja permeabilidad, sorción lineal, y si el flujo hídrico

durante el experimento se minimiza, el proceso de difusión gobernará el transporte de los solutos (Shackelford, 1991).

A partir de este punto existen dos configuraciones posibles, una en la cual el radionucleido se repone en el reservorio de entrada de manera que la concentración se mantiene constante a lo largo del experimento (Shackelford, 1991), ilustrada en la Figura 1.12, y otra donde la concentración de radionucleido decrece con el tiempo (Rowe et al., 1988), mostrada en la Figura 1.13.



**Figura 1.12.** Configuración básica del método en columna de concentración constante.



**Figura 1.13.** Configuración básica del método en columna de concentración decreciente.

En la configuración de fuente de concentración constante, la representación de la concentración relativa de radionucleido medida en la solución de salida en función del tiempo permite obtener la curva de penetración del mismo, descrita por la correspondiente solución analítica a la ecuación (1) (Shackelford, 1991). Ajustando la curva experimental mediante métodos computacionales a la solución analítica, se obtiene el correspondiente  $D_h$ , que se aproxima al coeficiente de difusión.

En la configuración de fuente de concentración decreciente, se mide tanto la disminución de la concentración de radionucleido en la solución del reservorio de entrada, como el enriquecimiento de la concentración en la solución que abandona la muestra, y ambos se representan frente al tiempo. Las curvas obtenidas se ajustan matemáticamente a la correspondiente solución analítica de la ecuación (1) (Shackelford,

1991), lo que permite derivar un valor de  $D_h$  que sería en estas condiciones el coeficiente de difusión.

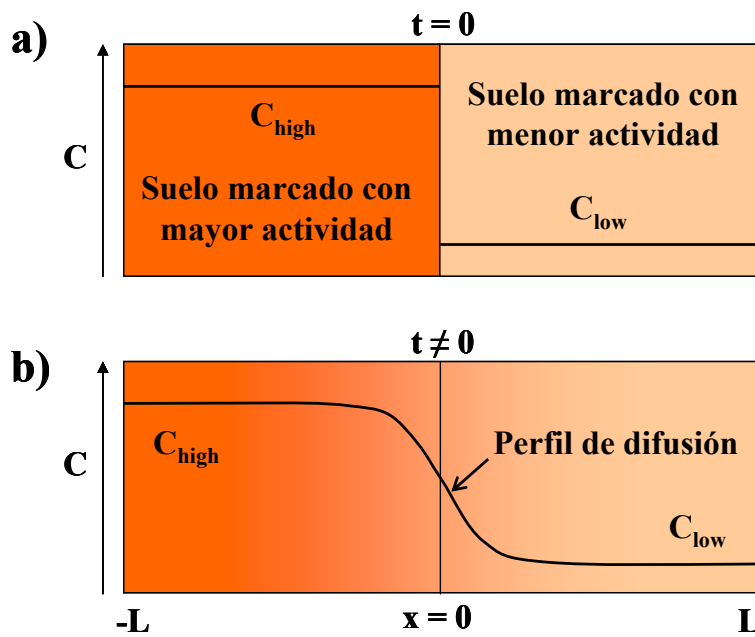
Los métodos en columna, y sus diferentes adaptaciones, han sido ampliamente empleados para el estudio del transporte de especies químicas no radiactivas en suelos (ver Horton et al., 1985; Rowe et al., 1988; Liao y Daniel, 1989; Porro et al., 2000; Bégin et al., 2003), así como en el estudio de la difusión de radionucleidos. Tal es el caso, por ejemplo, del trabajo de Ashworth y Shaw (2006), en que se estudió el efecto de diversas propiedades del suelo (potencial redox y humedad relativa) sobre la difusión de  $^{129}\text{I}$ , o el trabajo de Li et al. (2009), en el que estudiaron la difusión de  $^3\text{H}$  y  $^{137}\text{Cs}$  en granito triturado en función de la longitud de la columna.

La configuración experimental de los métodos en columna resulta adecuada para el estudio del transporte de radionucleidos en muestras de suelo sin alterar, es decir, permiten una simulación de los procesos de transporte en condiciones prácticamente de campo, pero siempre y cuando exista poca infiltración (flujo lento) a través del suelo, lo que puede implicar largos tiempos experimentales.

### **1.5.3.2 Método en media celda**

La configuración básica de los métodos en media celda requiere poner en contacto dos porciones de muestra en un tubo o celda de difusión bajo las mismas condiciones de humedad y compactación, una de ellas contaminada a una concentración dada del radionucleido en estudio ( $C_{\text{high}}$ ), y la otra con una concentración mucho menor ( $C_{\text{low}}$ ). Al entrar en contacto ambas porciones de muestra comenzará el proceso de difusión, que a medida que transcurra dará lugar a variaciones significativas en la concentración del radionucleido en la zona de contacto entre ellas, en el sentido de una

disminución de la concentración de radionucleido en la zona más contaminada y un aumento en la de menor concentración inicial. En la Figura 1.14.a) se muestra esquemáticamente la configuración experimental propia de este método.



**Figura 1.14** Esquema del diseño experimental del método en media celda a) antes de comenzar el proceso de difusión; b) durante el proceso de difusión.

Para obtener el perfil de concentración las muestras se cortan en discos y se determina la concentración del radionucleido en cada uno de ellos. Si la difusión no alcanza el extremo de la muestra ( $x = \pm L$ ) (medio semi-infinito), y se cumplen las condiciones iniciales y de contorno adecuadas (Shackelford, 1991):

$$C(x \leq 0, t = 0) = C_{high}$$

$$C(x > 0, t = 0) = C_{low}$$

$$C(x = -\infty, t > 0) = C_{high}$$

$$C(x = \infty, t > 0) = C_{low}$$



el proceso de difusión vendrá descrito por la correspondiente solución analítica a la ecuación de difusión (Crank, 1975):

$$\frac{C_i - \bar{C}}{C_{high} - \bar{C}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{|x_i|}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (23)$$

donde  $C_i$  ( $\text{Bq L}^{-1}$ ) es la concentración en cada disco de muestra en la posición  $x_i$ ,  $C_{high}$  es la concentración inicial en la porción de muestra con mayor concentración de radionucleido,  $\bar{C}$  es la concentración promedio entre  $C_{low}$  y  $C_{high}$ ,  $x_i$  (m) es una posición dada en el interior del tubo de difusión y  $t$  (s) es el tiempo de difusión. Representando la concentración de la actividad del radionucleido en función de su posición en la celda, se puede obtener el perfil de concentración sigmoideal, que evolucionará con el tiempo de difusión, como se muestra en la Figura 1.14.b).

El método en media celda ha sido ampliamente aplicado para la obtención de coeficientes de difusión en suelos, principalmente de iones estables simuladores de los radionucleidos presentes en los residuos radiactivos. En este sentido, y en el ámbito de esta tesis doctoral, el trabajo de Schaefer et al. (1991) resulta un estudio de referencia. En él, los autores implementaron un método en media celda basado en tubos de difusión que emplearon para el estudio de difusión de cloruro en suelos en función de su saturación relativa. En ejemplos más recientes, Olesen et al. (2000) y Rakesh et al. (2009) emplearon diferentes adaptaciones del método en media celda para estudiar la difusión de Cl y de Cs, Sr y Co, respectivamente, en suelos insaturados en función de su saturación relativa. Sin embargo, estos métodos apenas han sido empleados con radionucleidos.

El método en media celda presenta varias ventajas que lo hacen recomendable para su aplicación al estudio del transporte por difusión de radionucleidos en suelos: no requiere de un montaje experimental complejo y permite emplear muestras de suelo insaturadas y sin alterar. Además, los datos obtenidos son relativamente fáciles de analizar. En consecuencia, este método ha sido evaluado para el estudio de la difusión de radionucleidos en suelos insaturados en el marco de esta tesis.

### **1.5.3.3 Métodos de reservorio de concentración variable**

Los métodos de concentración constante son métodos en estado estacionario, que requieren mantener las concentraciones iniciales en los distintos reservorios constantes durante todo el proceso experimental. Sin embargo, en los métodos de concentración variable la concentración en los reservorios puede variar a lo largo del proceso. A partir del ajuste matemático a la correspondiente solución analítica de la evolución de la concentración de radionucleido con el tiempo en el reservorio de entrada, y del perfil de concentración en la muestra, se obtienen los coeficientes de difusión.

Existen dos configuraciones básicas para los métodos de concentración variable, el método *through-diffusion* de concentración variable, que presenta sendos reservorios de entrada y salida conectados a la muestra, y el método *in-diffusion*, que carece de reservorio de salida.

### **Método *through-diffusion* de concentración variable**

El método *through-diffusion* de concentración variable (TDV) constituye también un método de reservorio doble, como era el caso del método TDC, con el que comparte configuración experimental. La diferencia radica en que en el método TDV la concentración de radionucleido en los dos reservorios varía con el tiempo y debe ser monitorizada (Figura 1.15) mediante toma de alícuotas. Los valores  $D_e$  y  $\alpha$  en este caso serán aquellos que mejor correlacionen la evolución de la concentración en ambos reservorios con la solución analítica de la ecuación de difusión, en unas condiciones iniciales y de contorno determinadas. Este ajuste se realiza de forma habitual mediante un código computacional.

Como se muestra en la Figura 1.15, la variación de la concentración con el tiempo en los reservorios es simétrica, pero no es lineal. Sin embargo, para tiempos cortos, la curva tiene un comportamiento pseudo-lineal (flujo constante). Así, representando la actividad de radionucleido acumulada en el reservorio de salida en función del tiempo puede obtenerse el valor de  $D_e$  según la siguiente ecuación (Glaus et al., 2008):

$$D_e = \frac{a \cdot L}{S \cdot C_0} \quad (24)$$

donde  $a$  es la pendiente de la zona pseudo-lineal de la representación de la actividad acumulada de radionucleido frente al tiempo (Figura 1.16),  $L$  (m) es el espesor de la muestra,  $S$  (m<sup>2</sup>) es el área de sección transversal de la muestra y  $C_0$  (mol m<sup>-3</sup>) es la concentración inicial de radionucleido en el reservorio de entrada.

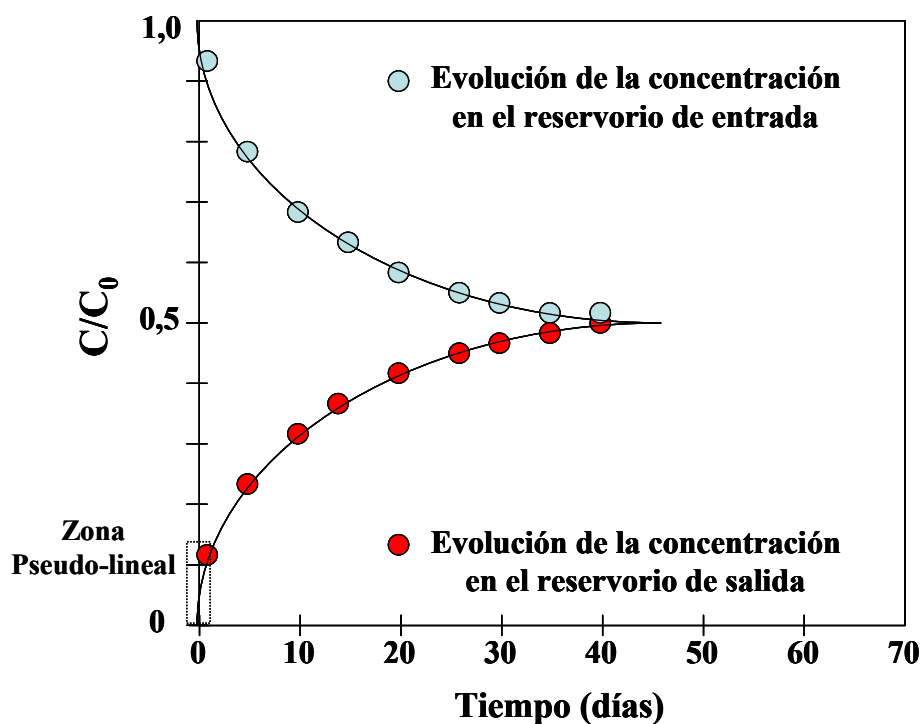


Figura 1.15. Curvas de evolución de la concentración de radionucleido en los reservorios de entrada y salida obtenidas mediante el método TDV.

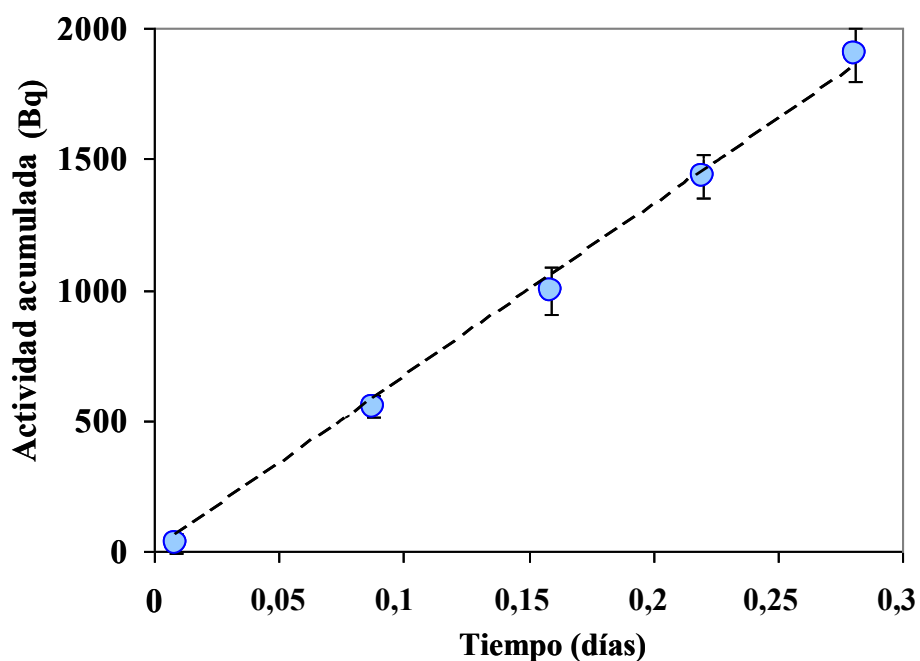


Figura 1.16. Representación de la actividad de radionucleido acumulada en el reservorio de salida en función del tiempo en la zona pseudo lineal (flujo continuo).

Al igual que en el caso TDC, el método TDV ha sido empleado en la obtención del  $D_e$  en materiales arcillosos en función de diferentes densidades de compactación, como es el caso, por ejemplo, del trabajo de García-Gutiérrez et al. (2004) en arcilla bentonítica con HTO y  $^{36}\text{Cl}$ . También ha sido empleado para la obtención del  $D_e$  en filtros porosos de acero, como en el trabajo de Glaus et al. (2008). Con todo, no consta su empleo en la obtención del  $D_e$  de radionucleidos en suelos.

### **Método *in-diffusion***

La adaptación más empleada entre los métodos en reservorio de concentración variable es el llamado método *in-diffusion* (ID). Como se ilustra en la Figura 1.17, la configuración experimental del método ID es similar a la de los métodos TDC y TDV, con la salvedad de presentar un único reservorio de entrada. Así, una vez la muestra es compactada en la celda de difusión, se satura en un medio iónico conocido y se agrega una cierta cantidad del radionucleido en estudio al reservorio para lograr una concentración inicial predeterminada, dando comienzo así al proceso de difusión.

Una vez transcurrido el tiempo de difusión adecuado, la celda es desensamblada y la muestra se corta en discos, y la actividad en cada disco es medida, lo que permite representar la concentración de actividad del radionucleido en función de su posición en la muestra ( $C_{(x)}$ ) y la obtención del correspondiente perfil de difusión, similar al mostrado en la Figura 1.18. La concentración de radionucleido en el reservorio también puede medirse en distintos momentos a lo largo del proceso de difusión. Representando los valores obtenidos en función el tiempo se obtiene la curva de evolución de la concentración en el reservorio de salida.

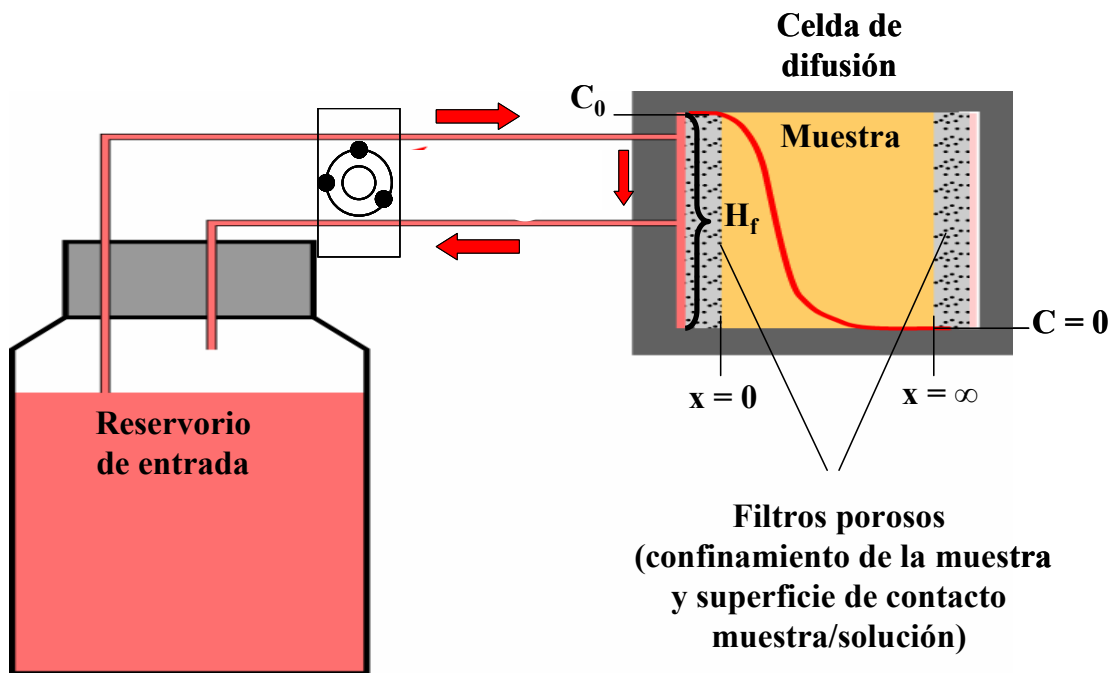


Figura 1.17. Representación esquemática de un ensayo *in-diffusion*.

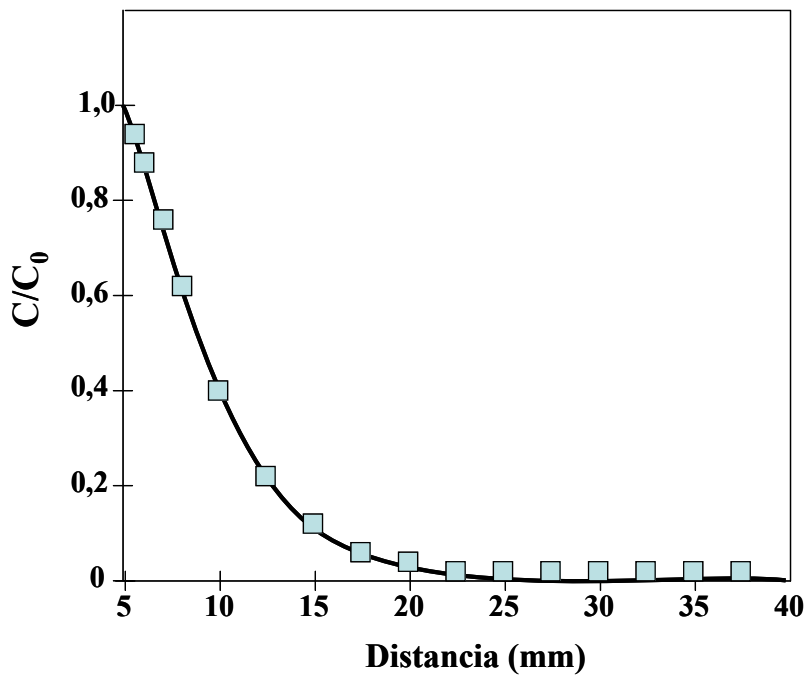


Figura 1.18. Ejemplo de perfil de difusión de un ensayo *in-diffusion* (medio semi-infinito).

Si la concentración inicial en el reservorio de entrada es suficientemente grande respecto a la fracción de radionucleido que se difunde, o bien para tiempos de difusión suficientemente cortos, se puede considerar que la concentración en el punto  $x = 0$  permanece prácticamente constante durante el tiempo de difusión estudiado. Además, si se cumple la ausencia de concentración inicial de radionucleido en la muestra y el frente de difusión del radionucleido no alcanza el extremo de la celda (medio semi-infinito):

$$C(x \leq 0, t = 0) = C_o$$

$$C(x > 0, t = 0) = 0$$

$$C(x = \infty, t > 0) = 0$$

el perfil de concentración obtenido se podrá ajustar a la siguiente solución analítica (Crank, 1975):

$$\frac{C_{(x,t)}}{C_o} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (25)$$

Por tanto, ajustando el perfil experimental obtenido a la ecuación (25) se obtiene el  $D_a$ . En este caso, la obtención de parámetros de sorción a partir del  $D_a$  requiere conocer el valor de la tortuosidad que, al no poder medirse experimentalmente, se debe estimar a partir de la asunción de un modelo de tortuosidad representativo del medio poroso de que se trate.

Sin embargo, es posible obtener parámetros de sorción directamente a partir del perfil de difusión considerando simultáneamente parámetros geométricos del reservorio. La modelización de la variación de la concentración de radionucleido en el perfil de difusión ( $C(x,t)$ ) con el tiempo de difusión, conjuntamente con valores de altura del

líquido en el reservorio, daría lugar a la siguiente solución analítica (Shakelford, 1991; Van Loon y Eikemberg, 2005):

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \exp\left[\alpha \frac{x}{H_f} + \frac{D_e \cdot \alpha}{H_f^2} \cdot t\right] \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_e \cdot t/\alpha}} + \frac{\sqrt{D_e \cdot \alpha \cdot t}}{H_f}\right) \quad (26)$$

donde  $H_f$  es la altura del líquido en el reservorio. Esta solución permite derivar, por tanto, los parámetros  $D_e$  y  $\alpha$ , que pueden emplearse a su vez en el cálculo de  $D_a$ .

Además, la ecuación (26) puede adaptarse para expresar los cambios de la concentración del radionucleido en el reservorio, considerando el punto de contacto reservorio-celda ( $x = 0$ ). Por lo tanto, la curva de variación de la concentración en el reservorio respecto al tiempo ( $C(t)$ ) servirá también para la obtención de  $D_e$  y  $\alpha$ :

$$\frac{C(t)}{C_0} = \exp\left[\frac{D_e \cdot \alpha}{H_f^2} \cdot t\right] \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{D_e \cdot \alpha \cdot t}}{H_f}\right) \quad (27)$$

Algunos de los estudios en los que se ha determinado los coeficientes de difusión mediante la aplicación del método *in-diffusion*, merecen especial mención por constituir evoluciones del diseño experimental inicial del método, como es el caso del trabajo de Wang et al. (2003), en el cual los autores adaptaron el método para su empleo en tubos capilares, lo que les permitió estudiar la dependencia en la concentración de la difusión de  $^{152+154}\text{Eu(III)}$  en bentonita compactada. En un trabajo posterior, Wang y Liu (2004) aplicaron la mencionada adaptación en capilar al estudio del efecto del pH y la concentración en la difusión de  $^{90}\text{Sr}$ , también en bentonita compactada. Por otro lado, no se ha documentado el uso de este método para el estudio de difusión en suelos. De forma general a lo expuesto para los métodos TDC y TDV, los suelos presentan tamaños de partícula y de poro en general mucho mayores que los de arcillas y rocas,

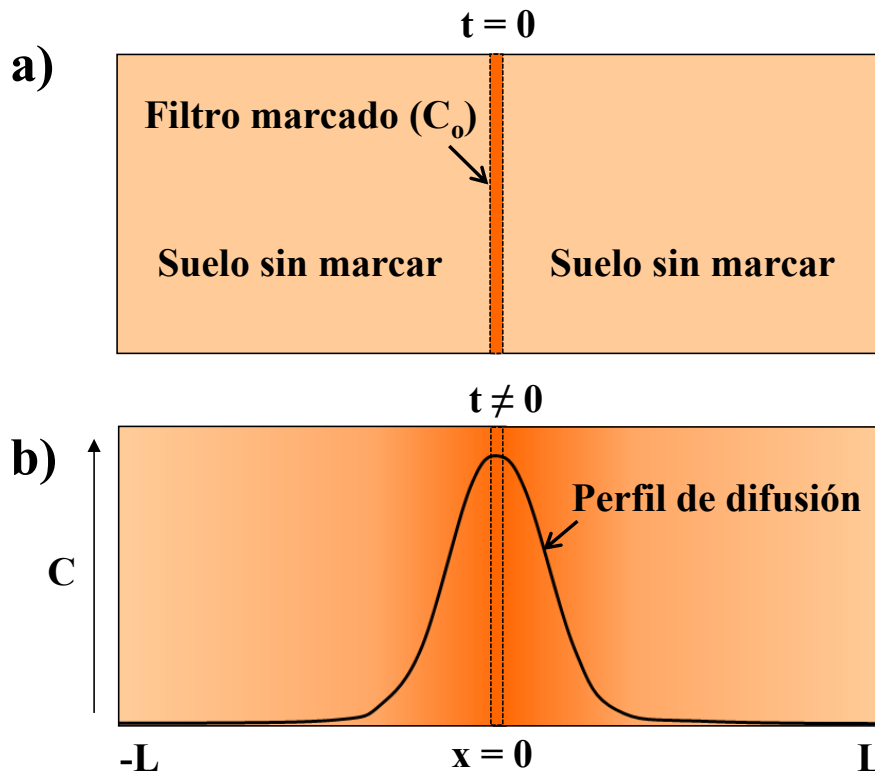


por lo que las celdas de difusión requeridas deberían ser mucho mayores, lo que conllevaría mayor dificultad experimental. Además, dadas las condiciones de saturación del método, tampoco sería un método aplicable para el estudio de suelos insaturados.

#### **1.5.3.4 Métodos de fuente plana**

En el método de fuente plana, una cierta cantidad de radionucleido se distribuye homogéneamente sobre una superficie, normalmente un papel de filtro, y se pone en contacto con una muestra compactada en el interior de una celda o tubo de difusión, momento en que comienza el proceso de difusión. Existen dos configuraciones posibles para esta metodología. En una de ellas la fuente plana se coloca entre dos porciones de muestra, lo que da lugar a dos procesos de difusión simultáneos y simétricos, tal como muestra la figura 1.19.a). En la otra, la fuente plana entra en contacto con la muestra por uno de sus extremos, por lo que la difusión transcurre en una única dirección. En ambas configuraciones, tras un tiempo de difusión adecuado las muestras son cortadas en discos y se determina la actividad del radionucleido

La representación de la concentración de actividad en cada disco respecto a la concentración total en el filtro (concentración normalizada), frente a su posición en la muestra permite obtener el perfil de difusión del radionucleido, que en el caso de una difusión en dos direcciones presenta forma gaussiana (Figura 1.19.b)), y en el caso de difundir en una única dirección, sigmoideal.



**Figura 1.19.** Esquema del diseño experimental del método de fuente plana a) antes de comenzar el proceso de difusión; b) durante el proceso.

Si se cumplen las condiciones iniciales y de contorno adecuadas, esto es, fuente plana de espesor infinitesimal, ausencia de radionucleido en la muestra inicialmente y medio semi-infinito:

$$C(x = 0, t = 0) = M / \delta(x)$$

$$C(-\infty < x < \infty, t = 0) = 0$$

$$C(x = -\infty, x = \infty, t) = 0$$

donde  $M$  ( $\text{Bq m}^{-2}$ ) es la cantidad total de radionucleido en el filtro por unidad de área y  $\delta(x)$  es la función delta de Dirac, que considera que el espesor de la fuente es

infinitesimalmente pequeño. En el caso de perfiles simétricos (gaussianos), el perfil de difusión viene expresado por la siguiente solución analítica (Crank, 1975):

$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (28)$$

donde  $C(x,t)$  ( $\text{Bq m}^{-3}$ ) es la concentración de actividad del radionucleido en cada disco,  $x$  (m) es la distancia de cada disco respecto al filtro y  $t$  (s) es el tiempo de difusión. En el caso de perfiles en una única dirección (sigmoidales), la solución analítica correspondiente tomará la forma (Crank, 1975):

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (29)$$

La metodología de fuente plana ha sido empleada usualmente para la obtención del  $D_a$  de radionucleidos reactivos en materiales arcillosos. Tal es el caso de los trabajos realizados por Kozaki et al. (1999) y Kozai et al. (2001) en montmorillonita sódica compactada, en los cuales se obtuvieron los  $D_a$  de  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{237}\text{Np(V)}$ , respectivamente, o el trabajo de García-Gutiérrez et al. (2006), en el que se obtuvieron valores de  $D_a$  de Eu en bentonita compactada. Sin embargo, no existen trabajos en la literatura que aborden la aplicabilidad de esta técnica al estudio de difusión de radionucleidos en suelos.

Como se ha visto, la configuración experimental del método de fuente plana presenta una gran similitud con la del método en media celda, de modo que comparte las ventajas descritas para aquél en lo referente a su utilización en suelos, fundamentalmente a lo referido al montaje experimental sencillo y permitir trabajar con muestras insaturadas. Sin embargo, no existe experiencia en su aplicación a suelos, por lo que no se conoce su aplicabilidad real, teniendo en cuenta que en este caso el radionucleido ha de difundir desde un material (papel de filtro) a otro distinto (suelo

compactado). En este sentido, el método de fuente plana también ha sido empleado en el marco de esta tesis por primera vez para la obtención de valores de  $D_a$  de distintos radionucleidos en suelos insaturados.

## 1.6. Parámetros de sorción: relación con parámetros de difusión

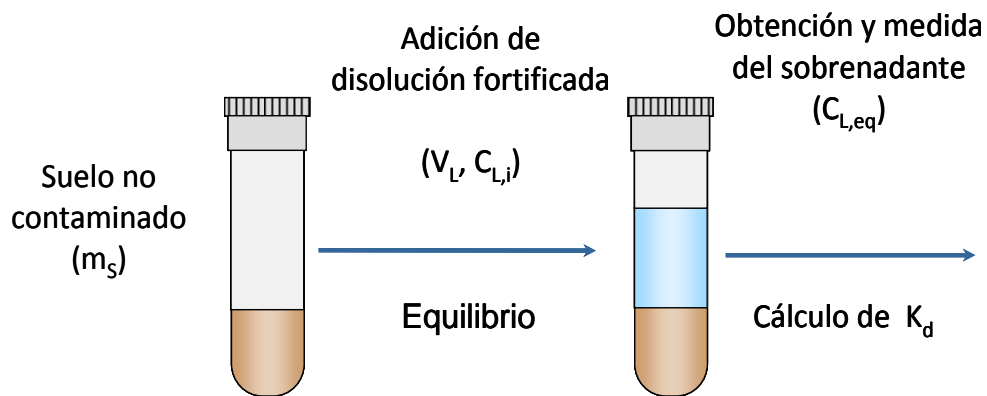
La sorción de los radionucleidos en los suelos, así como en cualquier muestra de interés ambiental como las arcillas, suele cuantificarse mediante el coeficiente de distribución sólido-líquido,  $K_d$  ( $L\ kg^{-1}$ ), que es la relación entre la cantidad de soluto retenido en la fase sólida y el existente en la fase líquida en equilibrio. Este parámetro depende del radionucleido, del suelo de que se trate y de las condiciones experimentales bajo las que fue obtenido.

El coeficiente de distribución sólido-líquido puede derivarse en suelos a partir de parámetros deducidos en experimentos de difusión. Si se considera que la sorción del radionucleido en el suelo es lineal, los valores de  $\alpha$  y  $R_f$  obtenidos a partir de los experimentos de difusión, pueden utilizarse para el cálculo de la  $K_d$  mediante las ecuaciones (13) y (17), respectivamente.

El principal aspecto a tener en cuenta en la determinación del  $K_d$  a partir de datos de difusión reside en el hecho de que los estudios de difusión requieren largos tiempos experimentales en la mayoría de los casos. Es por este hecho que los valores de  $K_d$  se obtienen habitualmente a través de ensayos con muestras dispersas (ensayos en *batch*), (Wauters et al., 1996; OECD, 2000; ASTM, 2001; Van Loon et al., 2005; Février et al., 2007). Tal como se muestra en la Figura 1.20, estos ensayos tienen en común la puesta en contacto durante un cierto tiempo de una muestra de suelo con un volumen de una solución de composición determinada a la que se añade una cantidad preestablecida del radionucleido en estudio, con relaciones volumen de solución / masa de suelo usualmente superiores a 10. El valor de  $K_d$  se obtiene a partir de la relación entre la concentración de la especie sorbida en la fase sólida respecto a la concentración que permanece en equilibrio en el sobrenadante según la expresión:

$$K_d = \frac{C_{S,sor}}{C_{L,eq}} = \frac{(C_{L,i} - C_{L,eq})}{C_{L,eq}} \cdot \frac{V_L}{m_S} \quad (30)$$

donde  $C_{S,sor}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) es la concentración de radionucleido sorbida en la fase sólida,  $C_{L,eq}$  ( $\text{Bq L}^{-1}$ ) es la concentración en la solución en equilibrio con la fase sólida,  $C_{L,i}$  ( $\text{Bq L}^{-1}$ ) es la concentración inicial de radionucleido en la solución,  $V_L$  (L) es el volumen de solución y  $m_S$  (kg) la masa de sólido.



**Figura 1.20.** Esquema general de los ensayos de sorción en *batch* para la determinación del  $K_d$ .

Además de una mayor relación solución/masa de muestra, los ensayos en *batch* requieren de menores tiempos de análisis, usualmente inferiores a las 24 h (OECD, 2000; ASTM, 2001). En este sentido, resulta una cuestión de especial interés en lo relativo a la mejora de los modelos de predicción del comportamiento de los radionucleidos en barreras de ingeniería y suelos contestar a la pregunta de si pueden establecerse correlaciones entre los valores de  $K_d$  obtenidos mediante experimentos en *batch* y difusión para un mismo material poroso. En caso de existir tal correlación, sería

posible derivar valores de  $K_d$  de difusión a partir de valores en *batch*, obtenidos con mucha menor complejidad operacional, lo que a su vez permitiría derivar valores representativos de los coeficientes de difusión.

## 1.7. Referencias

- Allègre, M. (1999) The deep geological repository: an unavoidable and ethically correct solution. Proceedings of the 24-th Annual International Symposium, London.
- ANDRA. (2001) Dossier 2001 Argile: Progress report on feasibility studies & research into deep geological disposal of high-level, long-lived waste. Synthesis Report, Andra, Paris, France.
- Appelo, C.A.J., Van Loon, L.R., Wersin, P. (2010) Multicomponent diffusion of a suite of tracers (HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single sample of Opalinus Clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1201-1219.
- Ashworth, D.J., Shaw, G. (2006) A comparison of the soil migration and plant uptake of radioactive chlorine and iodine from contaminated groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity* 89, 61-80.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). (2001) Standard test method for distribution ratios by the short-term batch method, ASTM D 4319-93, West Conshohocken, PA, US.
- Astudillo, J. (2001) El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.). ISBN: 84-931224-4-0.
- Baham, J., Sposito, G. (1994) Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in presence of metal ions. *Journal of Environmental Quality* 23, 147-153.



- Beauwens, T., De Cannière, P., Moors, H., Wang, L., Maes, N. (2005) Studying the migration behaviour of selenite in Boom Clay by electromigration. *Engineering Geology* 77, 285-293.
- Begin, L., Fortin, J., Caron, J. (2003) Evaluation of the fluoride retardation factor in unsaturated and undisturbed soils columns. *Soil Science Society of American Journal* 67, 1635-1643.
- Boving, T.B., Grathwohl, P. (2001) Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. *Journal of Contaminant Hydrology* 53, 85-100.
- Bruggeman, C., Vancluysen, J., Maes, A. (2002) New selenium solution speciation method by ion chromatography + gamma counting and its application to FeS<sub>2</sub> – controlled reducing conditions. *Radiochimica Acta* 90, 629-635.
- Camps, M., Rigol, A., Vidal, M., Rauret, G. (2003) Assessment of the suitability of soil amendments to reduce <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr root uptake in meadows. *Environmental Soil Technology* 37, 2820-2828.
- Chapman, N. (2006) Geological disposal of radioactive waste – concept, status and trends. *Journal of Iberian Geology* 32, 7-14.
- Choi, J.-W., Oscarson, D.W. (1996) Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology* 22, 189-202.
- Coppin, F., Chabroullet, C., Martin-Garin, A. (2009) Selenite interactions with some particulate organic and mineral fractions isolated from a natural grassland soil. *European Journal of Soil Science* 60, 369-376.

Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1986) Química inorgánica avanzada. Limusa, ISBN: 986-18-1795-8. Méjico.

Crank, J. (1975) The mathematics of diffusion. Claredon Press, 2ª Edición, Oxford, U.K. ISBN: 0-19-853411-6.

Cremers, A., Elsen, A., De Preter, P., Maes, A. (1988) Quantitative analysis of radiocesium retention in soils. Nature 335, 247-249.

CSN (Consejo de Seguridad Nuclear). ©2013. RESIDUOS. Residuos de alta actividad. Disponible en: <http://www.csn.es/index.php> Accesible a través de: Inicio/Acerca del CSN/Residuos/Origen y clasificación/Residuos de alta actividad

Darcheville, O., Février, L., Haichar, F.Z., Berge, O., Martin-Garin, A., Renault, P. (2008) Journal of Environmental Radioactivity 99, 981-992.

De Pahissa, M.H. (2007) Gestión final del combustible gastado y residuos de alta actividad: situación y tendencias en el mundo. CNEA – Año 7 – N° 27-28. Julio/diciembre 2007.

ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.). ©2009. Tratamiento y acondicionamiento de residuos radiactivos. Actualizado: 1 de junio de 2009. Disponible en: [http://www.enresa.es/actividades\\_y\\_proyectos/rmba/tratamiento\\_y\\_acondicionamiento\\_residuos](http://www.enresa.es/actividades_y_proyectos/rmba/tratamiento_y_acondicionamiento_residuos)

ENRESA, (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.). ©2009. Datos operativos y radiológicos de El Cabril. Actualizado: 18 de mayo de 2011. Disponible en: [http://www.enresa.es/actividades\\_y\\_proyectos/rmba/datos\\_operativos\\_radiologicos\\_cabril](http://www.enresa.es/actividades_y_proyectos/rmba/datos_operativos_radiologicos_cabril)

ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.). ©2013. El almacén temporal centralizado. Disponible en: [http://www.enresa.es/files/multimedios/dossier\\_atc\\_marzo2013.pdf](http://www.enresa.es/files/multimedios/dossier_atc_marzo2013.pdf)

Février, L., Martin-Garin, A., Leclerc, E. (2007) Variation of the distribution coefficient ( $K_d$ ) of selenium in soils under various microbial states. *Journal of Environmental Radioactivity* 97, 189-205.

Fujikawa, Y., Fukui, M. (1997) Radionuclide sorption to rocks and minerals: effects of pH and inorganic anions. Part 2. Sorption and speciation of selenium. *Radiochimica Acta* 76, 163-172.

García-Gutiérrez, M., Missana, T., Mingarro, M., Samper, J., Dai, Z., Molinero, J. (2001) Solute transport properties of compacted Ca-bentonite used in FEBEX project. *Journal of Contaminant Hydrology* 47, 127-137.

García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M. (2004) Diffusion coefficients and accessible porosity for HTO and  $^{36}\text{Cl}$  in compacted FEBEX bentonite. *Applied Clay Science* 26, 65-73.

García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., Molinero, J. (2006) Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology* 32(1), 37-53.

Gil-García, C.J., Tagami, K., Uchida, S., Rigol, A., Vidal, M. (2009) New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils. Part 3: miscellany of radionuclides (Cd, Co, Ni, Zn, I, Se, Sb, Pu, Am, and others). *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(9), 704-715.

- Gimmi, T., Kosakowski, G. (2011) How mobile are sorbed cation in clay and clay rocks? *Environmental Science Technology* 45, 1443-1449.
- Glaus, M.A., Baeyens, B., Bradbury, M.H., Jakob, A., Van Loon, L.R., Yaroshchuk, A. (2007) Diffusion of Na and Sr in montmorillonite: evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction. *Environmental Science and Technology* 41(2), 478-485.
- Glaus, M.A., Rossé, R., Van Loon, L.R., Yaroshchuk, A.E. (2008) Tracer diffusion in sintered stainless steel filters: measurement of effective diffusion coefficients and implications for diffusion studies with compacted clays. *Clays and Clay Minerals* 56, 677-685.
- Glaus, M.A., Frick, S., Rossé, R., van Loon, L.R. (2010) Comparative study of tracer diffusion of HTO,  $^{22}\text{Na}^+$  and  $^{36}\text{Cl}^-$  in compacted kaolinite, illite and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74, 1999-2010.
- Guo, L., Frankenbergen, W.T., Jury, W.A. (1999) Evaluation of simultaneous reduction and transport of selenium in saturated soil columns. *Water Resources Research* 35, 663-669.
- Hamamoto, S., Perera, M.S.A., Resurrección, A., Kawamoto, K., Hasegawa, S., Komatsu, T., Moldrup, P. (2009) The solute diffusion coefficient in variably compacted, unsaturated volcanic ash soils. *Vadose Zone Journal* 8, 942-952.
- Hilton, J., Comans, R.N.J. (2001) Chemical forms of radionuclides and their quantification in environmental samples, in: E. van der Strich, R. Kirchman (Eds.), *Radioecology, Radioactivity and Ecosystems*, Fortemps, Liège.

- Horton, R., Thomson, M.L., McBride, J.F. (1985). Estimating transit times of noninteracting pollutants through compacted soil materials. Proceedings – 11<sup>th</sup> Annual Solid Waste Res. Symposium. April-19 – May-1, OH, EPA/600/9-85/013, 275-282.
- JAEA (Japan Atomic Energy Agency) (2010) <http://www.jaea.go.jp/tison/toppage/top.html>
- Jougnot, D., Revil, A., Leroy, P. (2009) Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor. *Geochim. Cosmochim Acta* 73, 2712-2726.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2001) Trace elements in soils and plants. CRC Press, 3<sup>a</sup> Edición, BocaRatón, Florida, Estados Unidos. ISBN: 0-8493-1575-1.
- Kaiser, K., Zech, W. (2000) Dissolved organic matter sorption by mineral constituents of subsoil clay fractions. *Journal of Plan Nutrient Soil Science* 163, 531-535.
- Kozai, N., Inada, K., Kozaki, T., Sato, S., Ohashi, H., Banba, T. (2001) Apparent diffusion coefficients and chemical species of neptunium (V) in compacted Na-montmorillonite. *Journal of Contaminant Hydrology* 47, 149-158.
- Kozaki, T., Sato, H., Sato, S., Ohashi, H. (1999) Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite. *Engineering Geology* 54, 223-230.
- Lee, J.O., Cho, W.J., Hanh, D.S., Lee, K.J. (1996) Effect of dry density on Sr-90 diffusion in a compacted Ca-bentonite for a backfill of radioactive waste repository. *Annals of Nuclear Energy* 23, 727-738.
- Leroy, P., Revil, A., Coelho, D. (2006) Diffusion of ionic species in bentonite. *Journal of Colloid Interface Science* 296, 248-255.

- Li, Y.H., Gregory, S. (1974) Diffusion of ions in seawater and deep-sea sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 38, 703-714.
- Li, M-H., Wang, T-H., Teng, S-P. (2009) Experimental and numerical investigations of effect of column length on retardation factor determination: A case study of cesium transport in crushed granite. *Journal of Hazardous Materials* 162, 530-535.
- Liao, W-P., Daniel, D.E. (1989) Time of travel of contaminants through soil liners. *Proceedings – 12<sup>th</sup> Annual Madison Waste Conference, Madison, WI, Sept 20-21, 367-376.*
- Lloret, A., Villar, M. (2007) Advances on the knowledge of the thermo – hydro – mechanical behaviour of heavily compacted “FEBEX” bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 701-715.
- Martínez, C.E., McBride, M.B. (1988) Solubility of  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  in aged coprecipitates with amorphous iron Hydroxides. *Environmental Science and Technology* 32, 743-748.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, W.H. (1990) Transformation of Se as affected by sediment oxidation – reduction potential and pH. *Environmental Science and Technology* 24, 91-96.
- McCombie, C., Pentz, D.L., Kurzeme, M., Miller, I. (2000) Deep geological repositories: a safe and secure solution disposal of nuclear wastes. Artículo presentado en “GeoEng2000 – International Geotechnical Engineering Conference”, Melbourne, VIC, Australia.
- McLaren, R.G., Cameron, K.C. (1996) *Soil Science*. Oxford University Press. ISBN: 0-19-558345-0.

- Miller, W., Alexander, R., Chapman, N., McKinley, I., Smellie, J. (2000) Geological disposal of radioactive wastes and natural analogues. ELSEVIER SCIENCE Ltd. The Boulevard, Landford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, U.K.
- Millington, R.J., Quirk, J.P. (1961) Permeability of porous solids. Transactions of the Faraday Society 57, 1200-1207.
- Milton, J., Comans, R.N.J. (2001) Chemical forms of radionuclides and their quantification in environmental samples. En: Radioecology: Radioactivity & Ecosystems. Van der Stricht, E., Kirchman, R. (Eds.), Fortems, Lieja, Bélgica. ISBN: 2-9600316-0-1.
- MINETUR (Ministerio de Industria, Energía y Turismo) ©2013. Gestión de residuos radiactivos: Residuos de media y baja actividad. Disponible en: <http://www.minetur.gob.es/energia/nuclear/Residuos/GestionResiduos/Paginas/residuos.aspx>
- Molera, M., Eriksen, T. (2002) Diffusion of  $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$ ,  $^{57}\text{Co}^{2+}$  in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modelling. Radiochimica Acta 90, 753-760.
- Montavon, G., Guo, Z., Lützenkirkchen, J., Alhajji, E., Kedziorek, M.A.M., Bourg, A.C.M., Granbow, B. (2009) Interaction of selenite with MX-80 bentonite: effect of minor phases, pH, selenite loading, solution composition and compaction. Colloid and Surfaces A 332, 71-77.
- Muurinen, A., Penttilä, Hiltunen, P., Rantanen, J., Uusheimo, K. (1987) Diffusion of uranium and chloride in compacted sodium bentonite. Report YJT-87-14, Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland.

- NAGRA. (2002) Project Opalinus Clay: Safety Report – Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste. Nagra Technical Report NTB-02-05, Nagra, Wettingen, Switzerland.
- OECD/NEA. (1995) The Environmental and Ethical Basis of Geological Disposal Long-lived Wastes. A Collective Opinion of the Radionuclide Waste Management Committee of the OECD Nuclear Energy Agency, OECD, Paris.
- OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development). (2000) Guideline for the testing of chemicals: Adsorption – desorption using a batch equilibrium method, Guideline 106.
- Olesen, T., Moldrup, P., Gamst, J. (1999) Solute diffusion and adsorption in six soils among a soil texture gradient. *Soil Science Society of American Journal* 63, 519-524.
- Olesen, T., Moldrup, P., Yamaguchi, T., Nissen, H.H., Rolston, D.E. (2000) Modified half-cell method for measuring the solute diffusion coefficient in undisturbed, unsaturated soil. *Soil Science* 165(11), 835-840.
- Olsen, S.R., Kemper, W.D., Van Shaick, J.C. (1965) Self-diffusion coefficients of phosphorous in soil measured by transient and steady-state methods. *Proceedings – Soil Science Society of America* 29, 154-158.
- Parlange, J.Y., Starr, J.L. (1975) Linear dispersion in finite columns. *Proceedings – Soil Science Society of America* 39(5), 817-819.
- Peak, D. (2006) Adsorption mechanism of selenium oxyanions at the aluminium/water interface. *Journal of Colloid Interface Science* 303, 337-345.



- Pigna, M., Jara, A.A., Mora, M.L., Violante, A. (2007) Effect of phosphate and/or malate on sulphate sorption on adsols. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 7(1), 62-73.
- Porro, I., Newman, M.E., Dunnivant, F.M. (2000) Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environmental Science and Technology* 34, 1679-1686.
- Porta, J., López-Acebedo, M., Roquero, C. (1994) *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, España.
- Pusch, R. (1979) High compacted sodium bentonite for isolating rock-deposited radioactive waste products. *Nuclear Technology*, 45, 153-157.
- Quintard, M., Bletzacker, L., Chenu, D., Whitaker, S. Non linear, multicomponent, mass transport in porous media. (2006) *Chemical Engineering Science* 61, 2643-2664.
- Rakesh, R.R., Singh, D.N., Nair, R.N. (2009) A methodology for simulating radionuclide diffusion in unsaturated soils. *Geotechnical and Geological Engineering* 27, 13-21.
- Roig, M., Vidal, M., Rauret, G., Rigol, A. (2007) Prediction of radionuclide aging in soils from Chernobyl and Mediterranean areas. *Journal of Environmental Quality* 36, 943-952.
- Rowe, R.K., Caers, C.J., Barone, F. (1988) Laboratory determination of diffusion and distribution coefficient of contaminants using undisturbed clayed soils. *Canadian Geotechnical Journal* 25, 108-118.

- Sato, H. (2005) Effects of orientation of smectite particles and ionic strength on diffusion and activation enthalpies of  $I^-$  and  $Cs^+$  ions in compacted smectite. *Applied Clay Science* 29, 267-281.
- Schaefer, C.E., Arands, R.R., Van der Sloot, H.A., Kosson, D.S. (1995) Prediction and experimental validation of liquid-phase diffusion resistance in unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 20(1-2), 145-166.
- Shackelford, C.D. (1991) Fundamentals of soil behaviour (Book review). *Journal of Contaminant Hydrology* 7, 177-217.
- Sposito, G. (1986) Distinguishing adsorption from surface precipitation. En: *Geochemical processes at mineral surfaces*. Davis, J.A., Hayes, K.F. (Eds.) ACS Symposium Series, Washington D.C, Estados Unidos, 323, 217-228.
- Tinker, P.B., (1969) A steady-state method for determining diffusion coefficients in soil. *Journal of Soil Science* 20(2), 336-345.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Jakob, A., Bradbury, M.H. (2003) Effect of confining pressure on the diffusion of HTO,  $^{36}Cl^-$  and  $^{125}I^-$  in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric. *Applied Geochemistry* 18, 1653-1660.
- Van Loon, L., Eikemberg, J. (2005) A high-resolution abrasive method for determining diffusion profiles of sorbing radionuclides in dense argillaceous rocks. *Applied radiation and Isotopes* 63(1), 11-21.
- Van Loon, L.R., Baeyens, B., (2005) Diffusion and retention of sodium and strontium in Opalinus Clay: Comparison of sorption data from diffusion and batch sorption

measurements, and geochemical calculations. *Applied Geochemistry* 20, 2351-2363.

Van Loon, L.R., Glaus, M.A., Müller, W. (2007) Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion. *Applied Geochemistry* 22, 2536-2552.

Wang, J.H. (1951) Self-diffusion and structure of liquid water. I. Measurement of self-diffusion of liquid water with deuterium as tracer. *Journal of American Chemical Society* 73, 510-513.

Wang, X.K., Montavon, G., Granbow, B. (2003) A new experimental design to investigate the concentration dependent diffusion of Eu (III) in compacted bentonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 257, 293-297.

Wang, X., Liu, X. (2004) Effect of pH and concentration on the diffusion of radiostrontium in compacted bentonite – a capillary experimental study. *Applied Radiation and Isotopes* 61, 1413-1418.

Wauters, J., Elsen, A., Cremers, A., Konoplev, A., Bulgakov, A.A., Comans, N.R.J. (1996) Prediction of solid liquid distribution coefficients of radiocaesium in soils and sediments. Part 1. A simplified procedure for the solid phase characterization. *Applied Geochemistry* 11, 589-598.

WNA (World Nuclear Association). ©2013. Treatment and conditioning of nuclear wastes. Disponible en: <http://www.world-nuclear.org/info/Nuclear-Fuel-Cycle/Nuclear-Wastes/Appendices/Radiactive-Waste-Management-Appendix-1-Treatment-and-Conditioning-of-Nuclear-Wastes/>

- Wolfrum, C., Lang, H., Moser, H., Jordan, W. (1988) Determination of diffusion coefficients based on Fick's second law for various boundary conditions. *Radiochimica Acta* 44/45, 245-249.
- Wu, T., Amayri, S., Drebert, J., Van Loon, L.R., Reich, T. (2009) Neptunium (V) sorption and diffusion in Opalinus Clay. *Environmental Science and Technology*, 43, 6567-6571.
- Ylaranta, T. (1983) Sorption of selenite and selenate in the soil. *Annales Agriculturae Fenniae* 22, 29-39.
- Yu, J-W., Neretnieks, I. (1997) Diffusion and sorption properties of radionuclides in compacted bentonite. SKB Technical Report TR-97-12. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., SKB, Stockholm, Sweden.
- Zhang, Y., Frankenberger, W.T.J. (1999) Effects of soil moisture, depth and organic amendments on selenium volatilization. *Journal of Environmental Quality* 28, 1321-1326.

## Capítulo 2. Objetivos y plan de trabajo

---

---



## 2.1 Objetivos

Para poder entender y predecir el comportamiento a largo plazo de los radionucleidos en el contexto de un almacén geológico profundo diseñado para la gestión de residuos radiactivos y, por tanto, evaluar el riesgo ambiental asociado a este tipo de emplazamientos, es necesario desarrollar metodologías experimentales robustas que permitan caracterizar de forma rápida y fácil la movilidad de los radionucleidos en medios y condiciones tan similares a las reales como sea posible. Dadas las condiciones de reducción de flujo hídrico que se persigue en los almacenamientos geológicos profundos, se espera que el transporte de los radionucleidos presentes en los lixiviados que hayan atravesado las barreras de ingeniería esté gobernado por un proceso de difusión. En este contexto, es de especial interés el estudio del transporte de radionucleidos en suelos, ya que constituyen la interfase entre las formaciones geológicas de los emplazamientos y la cadena trófica y se dispone de información muy limitada acerca de la movilidad y difusión de los radionucleidos.

El objetivo general de esta tesis ha consistido en el desarrollo y la aplicación de métodos de laboratorio para la obtención de valores de parámetros de difusión de radionucleidos catiónicos y aniónicos, en arcillas relacionadas con las barreras de ingeniería y, principalmente, en muestras de suelo.

El objetivo general de esta tesis ha sido desarrollado en los siguientes objetivos específicos:

- Evaluación de parámetros y procesos que afectan a la difusión de radionucleidos en materiales porosos utilizados en experimentos de difusión y arcillas relacionadas con barreras de ingeniería.
- Desarrollo y aplicación de métodos de laboratorio para la cuantificación de los coeficientes de difusión aparente de radionucleidos en suelos insaturados y evaluación de los principales factores que afectan su transporte por difusión.
- Uso de datos de difusión para elucidar el grado de sorción de radionucleidos y comparación de los parámetros de sorción deducidos con los obtenidos en ensayos con muestras dispersas.



## 2.2 Plan de trabajo

Con el fin de obtener una visión más amplia de la aplicabilidad de diferentes metodologías experimentales a la caracterización del transporte por difusión de solutos, y profundizar en la influencia de los factores y procesos que afectan a la simulación de dicho transporte en experimentos a nivel de laboratorio, se decidió ampliar el ámbito de estudio de esta tesis con un estudio previo sobre la difusión de radionucleidos y especies estables en materiales relacionados con las configuraciones experimentales de los métodos y ensayos de difusión, lo que formó parte del primer objetivo específico descrito. Así, se procedió a aplicar el método *through-diffusion* para la cuantificación de los coeficientes de difusión efectiva de radionucleidos (agua tritiada (HTO) y radiosodio) y especies estables (cloruro, cesio y estroncio), en los filtros de acero utilizados en las celdas de difusión, en función de su tamaño de poro y la fuerza iónica de la solución de contacto, con el objeto de evaluar si estos materiales intervenían en la determinación de los coeficientes de difusión efectiva y aparente de los radionucleidos en estudio. Estos ensayos se completaron con la obtención de los coeficientes de difusión efectiva de HTO, radiocloruro, radiocesio y radioselenato en otros materiales candidatos a ser utilizados como filtros en experimentos de difusión, tal como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , poliéter éter cetona (PEEK) y VYCOR Glass®. Los resultados obtenidos se han recogido en el capítulo 3.1 de la presente memoria.

El primer objetivo específico se completó con la cuantificación de los coeficientes de difusión efectiva y parámetros de sorción de un radionucleido catiónico (radiocesio) y otro aniónico (radiosulfato) en muestras compactadas de una arcilla (caolinita KGa-2), en función de la fuerza iónica del medio. Para el estudio de difusión del radiosulfato se

empleó el método *through-diffusion* de concentración constante, utilizado habitualmente con radionucleidos no reactivos o con baja sorción, mientras que la difusión de radiocesio fue estudiada mediante la aplicación del método *in-diffusion*, adecuado para el estudio de radionucleidos reactivos. Los resultados obtenidos se han recogido en el capítulo 3.2 de la presente memoria.

La consecución del segundo objetivo específico de esta tesis, cuyos resultados se recogen en cuatro publicaciones científicas que forman parte del capítulo 3.3, se inició con la adaptación del método de difusión en media celda con el fin de cuantificar los coeficientes de difusión aparentes de un radionucleido no reactivo (radiocloruro) en un conjunto de 7 muestras de suelo en condiciones de insaturación. Las muestras fueron elegidas de un banco de suelos del grupo de investigación, formado por suelos muestreados en el estado español seleccionados por pertenecer al entorno de instalaciones radiactivas y por presentar características edáficas contrastadas.

Una vez fue establecida la aplicabilidad del método de difusión en media celda para los fines descritos, éste se empleó para la cuantificación de los coeficientes de difusión aparente de radionucleidos reactivos (radiocesio y radioestroncio), ampliando el conjunto de muestras a 9 suelos, también en condiciones de insaturación, y se evaluó el efecto del tiempo de difusión sobre la difusión de los radionucleidos en cada suelo. Los experimentos y resultados obtenidos se recogieron en las siguientes publicaciones:

**Laboratory experiments to characterize radiochloride diffusion in unsaturated soils.**

D. Aldaba, R. Fernández-Torrent, G. Rauret, M. Vidal, A. Rigol.

*Applied Radiation and Isotopes* 68, 393-398, 2010.

**Diffusion experiments for estimating radiocesium and radiostrontium in unsaturated soils from Spain: comparison with batch sorption data.**

D. Aldaba, A. Rigol, M. Vidal.

*Journal of Hazardous Materials* 181, 1072-1079, 2010.

También el contexto del segundo objetivo, el método de fuente plana, usualmente empleado con arcillas compactadas, se adaptó para su empleo en el mismo tipo de estudios de difusión que los realizados en media celda. En una primera etapa, se aplicó para la cuantificación de los coeficientes de difusión aparente de radioestroncio en un conjunto de 4 suelos en condiciones de insaturación. Los coeficientes de difusión aparente obtenidos mediante los dos métodos se compararon para evaluar el efecto del método de difusión empleado. Los experimentos y resultados obtenidos fueron recogidos en la siguiente publicación:

**Comparison of laboratory methodologies for evaluating radiostrontium diffusion in soils: planar-source versus half-cell methods.**

D. Aldaba, M. García-Gutiérrez, A. Rigol, M. Vidal.

*Science of the Total Environment* 408, 5966-5971, 2010.

A continuación, el método de difusión de fuente plana se aplicó al estudio de la difusión simultánea de dos especies de radioselenio (radioselenito y radioselenato). Los experimentos se realizaron en un conjunto de 4 suelos, a distintos contenidos de humedad (60, 70, 80, 90 y 100% de ocupación de la capacidad de campo), y se desarrolló un método matemático para la deconvolución del perfil de difusión experimental resultante de la difusión simultánea de ambas especies, lo que permitió obtener los perfiles individuales de cada especie y cuantificar sus coeficientes de difusión aparente. También se realizaron estudios de correlación simple y múltiple para evaluar, por un lado, el efecto de los principales parámetros físico-químicos de empaquetado sobre la cuantificación de los coeficientes de difusión, y por otro, el rol de los principales parámetros que afectan la sorción de selenito y selenato (pH, contenido en materia orgánica y contenido de minerales de hierro y aluminio). Los experimentos y resultados obtenidos se resumieron en la siguiente publicación:

**Transport of radioselenium oxy-anions by diffusion in unsaturated soils.**

D. Aldaba, M. García-Gutiérrez, T. Abrão, M. Vidal, A. Rigol.

Enviado para su publicación a la revista *Chemosphere*

Para lograr el tercer objetivo específico de esta tesis, se derivaron valores de coeficientes de distribución sólido-líquido ( $K_d$ ) a partir de datos de los experimentos de difusión, para los radionucleidos estudiados en las muestras de arcillas y suelos. En algunos escenarios, los datos obtenidos pudieron ser relacionados con los procedentes de la aplicación de métodos de sorción en *batch* con las mismas muestras, pero en

medios dispersos. Los experimentos y resultados correspondientes se resumen en los capítulos 3.2 y 3.3 de la sección de Resultados y Discusión de esta tesis.

El trabajo experimental relacionado principalmente con el primer objetivo específico de esta tesis fue desarrollado en dos estancias predoctorales (mayo-junio de 2009 y abril de 2010) en el *Laboratory for Waste Management* del Paul Scherrer Institute (PSI) de Villigen, Suiza, bajo la supervisión de los Drs. Luc van Loon y Martin Glaus.

Por su parte, parte del trabajo experimental del segundo objetivo específico de esta tesis fue realizado en el marco de una estancia predoctoral (mayo-julio de 2008) en el grupo de “Caracterización Hidrogeoquímica de Emplazamientos”, del Departamento de Medio Ambiente del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), de Madrid, bajo la supervisión del Dr. Miguel García.



## Capítulo 3. Resultados y discusión

---

---





### 3.1. Suitability of various materials for porous filters in diffusion experiments

---

---



### 3.1.1. Introduction

Based on international consensus (OECD/NEA, 1995) for the disposal of high-level radioactive waste (HLW) and spent fuel (SF), geological repositories have been promoted as the safest option to isolate the waste from the biosphere. In most versions of these repositories, the isolation of waste from the biosphere relies on passive multi-barrier systems. The space around the emplaced canisters is usually backfilled with swelling clay to reduce the hydraulic conductivity in the near field to values similar to those measured in the host rock (ANDRA, 2001; NAGRA, 2002) and to ensure diffusion-controlled transport of radionuclides when the canisters are breached (Astudillo, 2001). Thus, the development and application of laboratory methodologies for the characterisation of the diffusion of the radionuclides present in spent nuclear fuel and high-level waste in the compacted materials used in engineered barriers, has become an important issue for long-term safety considerations.

The diffusive transport of radionuclides through a porous medium is quantified by the effective diffusion coefficient ( $D_e$ ), which includes the effect of the geometric properties of the pores of the material on the diffusion of the target solutes. Therefore,  $D_e$  depends, among other terms, on the porosity accessible for diffusion, the pore diameter and the connectivity of the porous network (Shackelford, 1991). In this sense, the diffusion of various radionuclides through compacted swelling clays and argillaceous rocks has been extensively evaluated in laboratory tests by obtaining the  $D_e$ , primarily by through-diffusion experiments. The literature on through-diffusion experiments is vast but important references are: Molera and Eriksen (2002), in which the diffusion of  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{57}\text{Co}$  in compacted bentonite was studied as a function of different compaction densities; Van Loon et al. (2003), who applied through-diffusion and the complementary out-diffusion method to study the diffusion of

HTO,  $^{36}\text{Cl}$  and  $^{125}\text{I}$  in Opalinus Clay under different confining pressures; and Glaus et al. (2010), who investigated the diffusion of HTO,  $^{22}\text{Na}$  and  $^{36}\text{Cl}$  in compacted kaolinite, illite and montmorillonite as a function of the concentration of background electrolyte in the solution in contact with the clay sample.

The through-diffusion method usually requires a sandwiched filter-clay-filter experimental setup. The filters allow the tracer solution to enter and leave the clay samples (Oscarson, 1994) and maintain sample integrity. Moreover, in experiments with swelling clays (mainly compacted bentonites), stainless steel filters are often preferred because they can resist the high swelling pressures (Molera and Eriksen, 2002; Glaus et al., 2008a). The effect of the filters on the diffusion process is usually neglected; the prevailing argument for this neglect is that the solute diffusivity is much higher in filters than in clays. However, only a few studies have systematically evaluated radionuclide diffusion in stainless steel porous filters as a preliminary step (Molera and Eriksen, 2002; Glaus et al., 2008a). Thus, Molera and Eriksen (2002) measured the diffusivities of solutes through stainless steel porous filters, and included these diffusivities in a model for solute diffusion in compacted bentonite. Glaus et al. (2008a) measured the  $D_e$  values of various solutes in stainless steel porous filter discs before and after the use of these discs in diffusion experiments with clay minerals, and they concluded that used filters might impede solute diffusion because of the clogging of filter pores by clay. However, other factors, such as pore geometry or possible solute-filter interactions in unused filters, might also affect the  $D_e$  values obtained in through-diffusion experiments and have not yet been evaluated. This evaluation could be performed by examining the diffusivities of a series of uncharged, positively and negatively charged solutes in a set of presumably inert porous media; this approach has not yet been fully and systematically tested in the literature.

Thus, in this work, the effect of the pore geometry (porosity, pore diameter and connectivity) on the quantification of  $D_e$  was evaluated for a series of solutes (HTO, Na, Cs, Sr, Cl,  $\text{SeO}_4$ ), either radionuclides or, for safety, stable elements representative of relevant radionuclides, and the potential existence of solute-filter interactions was evaluated in various materials by through-diffusion (Glaus et al., 2008a). Archie's relationship (Archie, 1942) was assessed for stainless steel porous filters with different pore diameters and porosities. In addition, the applicability of other materials (VYCOR Glass®,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and PEEK) for use as filters in through-diffusion experiments was also evaluated based on the relationship between the  $D_e$  values obtained for the target solutes in these materials and the corresponding diffusion coefficients of the solutes in free water ( $D_w$ ).

### **3.1.2. Materials and methods**

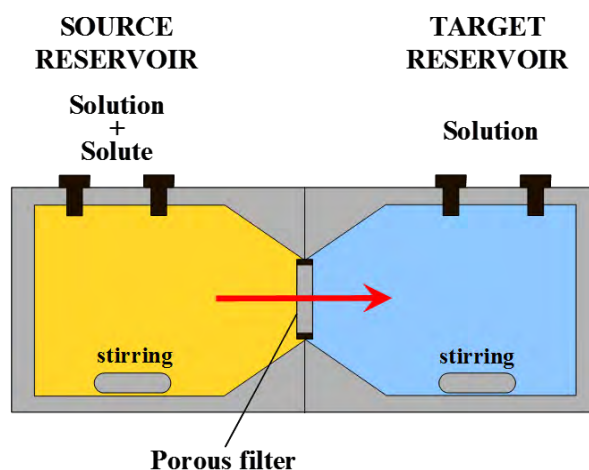
#### **3.1.2.1. Materials and reagents**

The stainless steel filters used in this study were purchased from MOTT industrial division (Code 316L, Farmington, Connecticut, USA). The pore diameters of the filters were 10, 5, 2, 1 and 0.5  $\mu\text{m}$ . The diameter of the discs was 25.4 mm, and the thickness was 1.5 mm. VYCOR Glass® filter discs, composed of 96%  $\text{SiO}_2$ , 3%  $\text{B}_2\text{O}_3$  and 0.4%  $\text{Na}_2\text{O}$ , were provided by Corning Incorporated (New York, USA). Filters made from porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were provided by Metoxit (Thayingen, Switzerland), and the PEEK (Polyether ether ketone) filters were provided by Porogen (Woburn, MA, USA). The diameter of the disks was 25.6 mm in all cases. The thickness of the filter discs ranged from 1.00 to 1.03 mm for VYCOR Glass®, from 1.50 to 1.53 mm for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and from 1.65 to 1.68 mm for PEEK. The porosities ( $\epsilon$ ) of all the filters tested were calculated from the weights of the dry and water-saturated filters.

P.A. grade CsCl, SrCl<sub>2</sub> and KCl were purchased from Fluka (Buchs, Switzerland). Radioisotopically pure solutions of HTO, <sup>22</sup>Na<sup>+</sup>, <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup>, <sup>134</sup>Cs<sup>+</sup> and <sup>75</sup>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> were obtained from Isotope Products Europe (Blaseg, Germany). Selenite was oxidised to selenate with NaClO based on similar procedures described in Glaus et al. (2008b) for the oxidation of iodide to iodate. The subsequent isolation of the reaction product by semi-preparative high-performance anion chromatography was performed with an IonPac AS18 column (Dionex, Switzerland).

### 3.1.2.2. Through-diffusion experiments

For the through-diffusion experiments, the manufactured acrylic diffusion cells developed in a previous work (Glaus et al., 2008a) were used. Figure 3.1.1 shows a scheme of this experimental setup, which is composed of two solution reservoirs of 125 mL separated by the filter.



**Figure 3.1.1.** Experimental setup for the through-diffusion method.

Advective solute transport was prevented by the use of FKM fluoroelastomer flat seals (Angst + Pfister, Switzerland) that encased the filters. Once assembled, the

cells were filled with approximately 115 mL of electrolyte solution ( $\text{NaClO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ), were subjected to vacuum in a desiccator for approximately 15 min to evacuate any air trapped in the pore space of the filters, and were allowed to stand for 24 hours to ensure that the level of the solution was identical in both reservoirs. The solutions were stirred magnetically to maintain homogeneity.

At the beginning of the experiments, 500  $\mu\text{L}$  of a solution containing the target solute was added to one of the reservoirs (the source reservoir), and a similar amount of solution without the solute was simultaneously added to the other reservoir (the target reservoir). The initial concentration of solute added to the source reservoir was determined to facilitate quantification of the solute. This initial concentration was  $1 \text{ MBq L}^{-1}$  for the radionuclides and  $3 \text{ mmol L}^{-1}$  for the stable elements. Once the diffusion process had started, 250  $\mu\text{L}$  aliquots were simultaneously removed from both reservoirs, and special care was used to avoid fluxes between the reservoirs that could lead to advective transport of the target solute. Aliquots were removed every 1.5 hours for approximately 7 hours, and afterwards, additional aliquots were removed during the diffusion experiments, which lasted up to 10 days.

Through-diffusion experiments with stainless steel filters were performed, on one hand, with a mixture of HTO and  $^{22}\text{Na}^+$  and, on the other hand, with a mixture of stable Cl, Cs and Sr, as analogues of radionuclides. For the evaluation of the remaining materials, three through-diffusion experiments were performed in parallel with a mixture of HTO and  $^{36}\text{Cl}$ , with  $^{134}\text{Cs}$  and with  $^{75}\text{SeO}_4$ .

### 3.1.2.3. Measurement of solute concentrations

#### *Experiments with stainless steel filters*

The concentrations of HTO and  $^{22}\text{Na}^+$  present in the sampled aliquots were simultaneously determined by liquid scintillation with a Tri-carb 2250 CA counter (Canberra-Packard). Mixtures of 10 mL of sample and 10 mL of scintillation cocktail (Ultima Gold XR, Canberra-Packard) were prepared for the measurements.  $\beta$ - $\beta$  discrimination was used in two energy windows: 0-9 keV for HTO and 9-160 keV for  $^{22}\text{Na}^+$ . Further details are available in Glaus et al. (2008a).

The concentrations of stable Cs and Sr were measured by high-performance cation exchange chromatography (HPCEC) by a Dionex DX-600 system (Dionex, Switzerland) with a 4 mm x 250 mm IonPac CS12A separation column and a 4 mm x 50 mm IonPac CG12A guard column (Dionex, Switzerland). The eluent was 18 mmol L<sup>-1</sup> methanesulphonic acid at a flow rate of 1 mL min<sup>-1</sup>. For stable Cl, a 4 mm x 250 mm IonPac AS16 separation column and a 4 mm x 50 mm IonPac AG16 guard column (Dionex, Switzerland) were used for the separation. The eluent was 0.02 mol L<sup>-1</sup> NaOH at a flow rate of 1 mL min<sup>-1</sup>.

#### *Experiments with VYCOR Glass®, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PEEK filters*

The concentration activities of HTO and  $^{36}\text{Cl}^-$  present in the aliquots sampled were determined simultaneously by liquid scintillation with a Tri-carb 2250 CA counter (Canberra-Packard). Mixtures of 10 mL of sample and 10 mL of scintillation cocktail (Ultima Gold XR, Canberra-Packard) were prepared for the measurements.  $\beta$ - $\beta$  discrimination was used in two energy windows of 0 to 20 keV for HTO and 20 to 710 keV for  $^{36}\text{Cl}^-$ . The concentration activities of  $^{134}\text{Cs}^+$  and  $^{75}\text{SeO}_4^{2-}$  were determined with a  $\gamma$ -counter (Minaxi- $\gamma$ , Autogamma 5000 series, Canberra-Packard) in spectral windows



of 615-675 keV, and 76-136 keV, respectively.

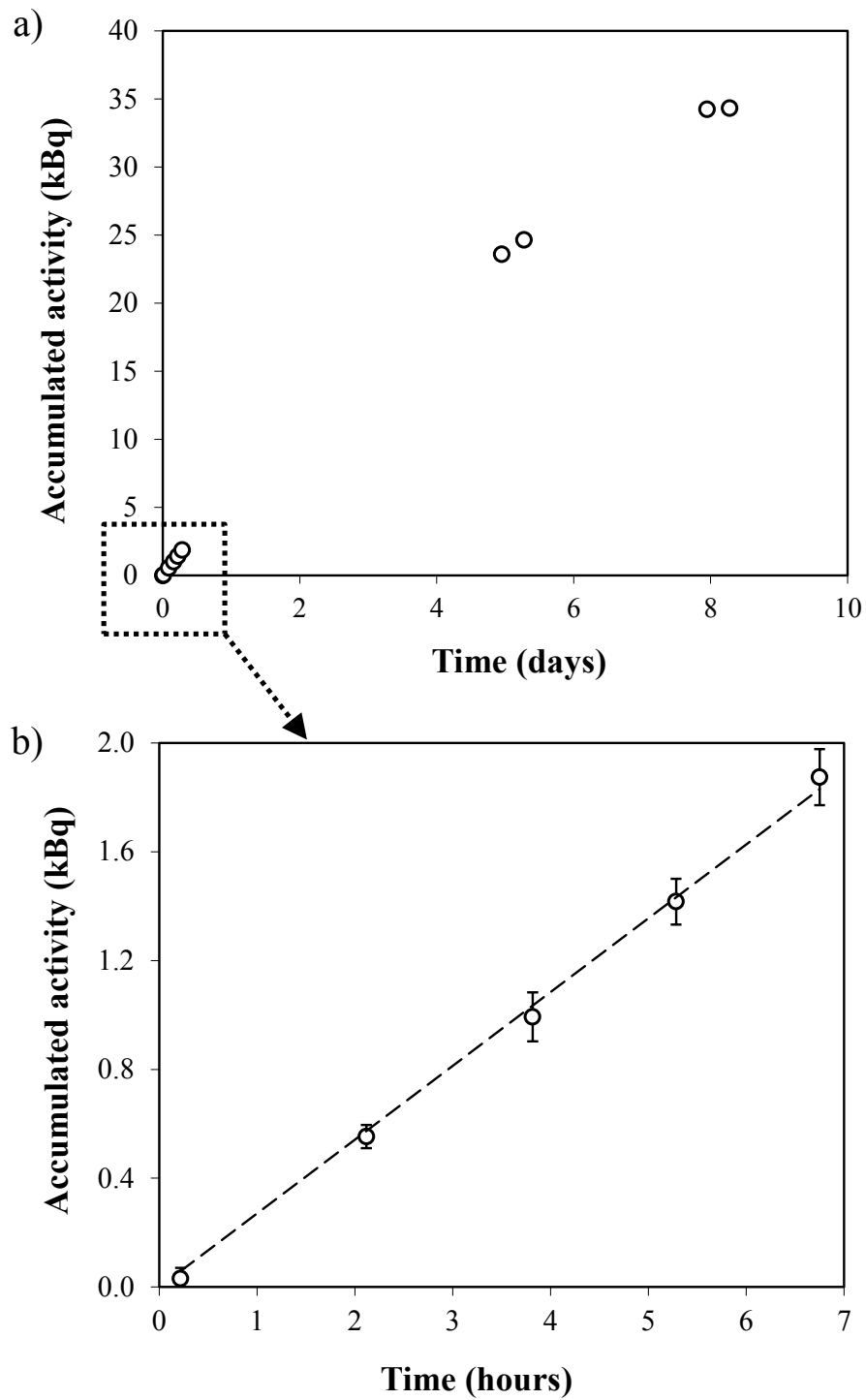
***Determination of the  $D_e$  values***

The breakthrough curve for the solute was obtained by plotting the accumulated activity (in kBq, for radionuclides) or the accumulated mass (in mol, for stable elements) in the target reservoir as a function of time (s). Although the concentration changes are not linear with time because of variable boundary conditions in the source reservoir, the initial phase of the process (1-8 hours) can be treated as being pseudo-linear because the concentration in the source reservoir did not change significantly during this time span. Subsequently, the curve evolved nonlinearly until the concentration of the solute was equal in both reservoirs. For example, Figure 3.1.2a shows the breakthrough curve of HTO for the experiments with VYCOR glass® filter, and Figure 3.1.2b shows the linear fit of the pseudo-linear phase.

The  $D_e$  value for a given experiment was calculated by applying the following equation (Glaus et al., 2008a):

$$D_e = \frac{a L_e}{S C_0} \tag{1}$$

where  $a$  (kBq s<sup>-1</sup> or mol s<sup>-1</sup>) is the slope of the breakthrough curve obtained from a linear regression of the pseudo-linear phase,  $L_e$  (m) and  $S$  (m<sup>2</sup>) are, respectively, the thickness and the cross-sectional area of the filter disc, and  $C_0$  is the initial concentration (kBq m<sup>-3</sup> or mol m<sup>-3</sup>) in the source reservoir.



**Figure 3.1.2.** (a) Breakthrough curve for HTO and (b) pseudo-linear phase of the breakthrough curve in the target reservoir for the experiments with the VYCOR glass® filter.

No anomalies were detected in the diffusion experiments because the initial concentration of each given solute matched well ( $\pm 5\%$ ) the sum of the final concentrations of the solute in the source and target reservoirs at the end of the experiment.

The global errors in the  $D_e$  values were calculated by propagation of the errors associated with the parameters involved in Eq. (1). The errors were lower than 10% in all cases, and the main source of error originated from the calculation of the slope.

### 3.1.3. Results and discussion

#### 3.1.3.1. Effective diffusion coefficients for the stainless steel porous filters

Table 3.1.1 summarises the effective diffusion coefficients of the target solutes for each pore diameter and porosity tested for the stainless steel porous filters.

**Table 3.1.1.** Pore diameter, porosity ( $\epsilon$ ) and  $D_e$  values obtained by through-diffusion experiments with stainless steel porous filters.

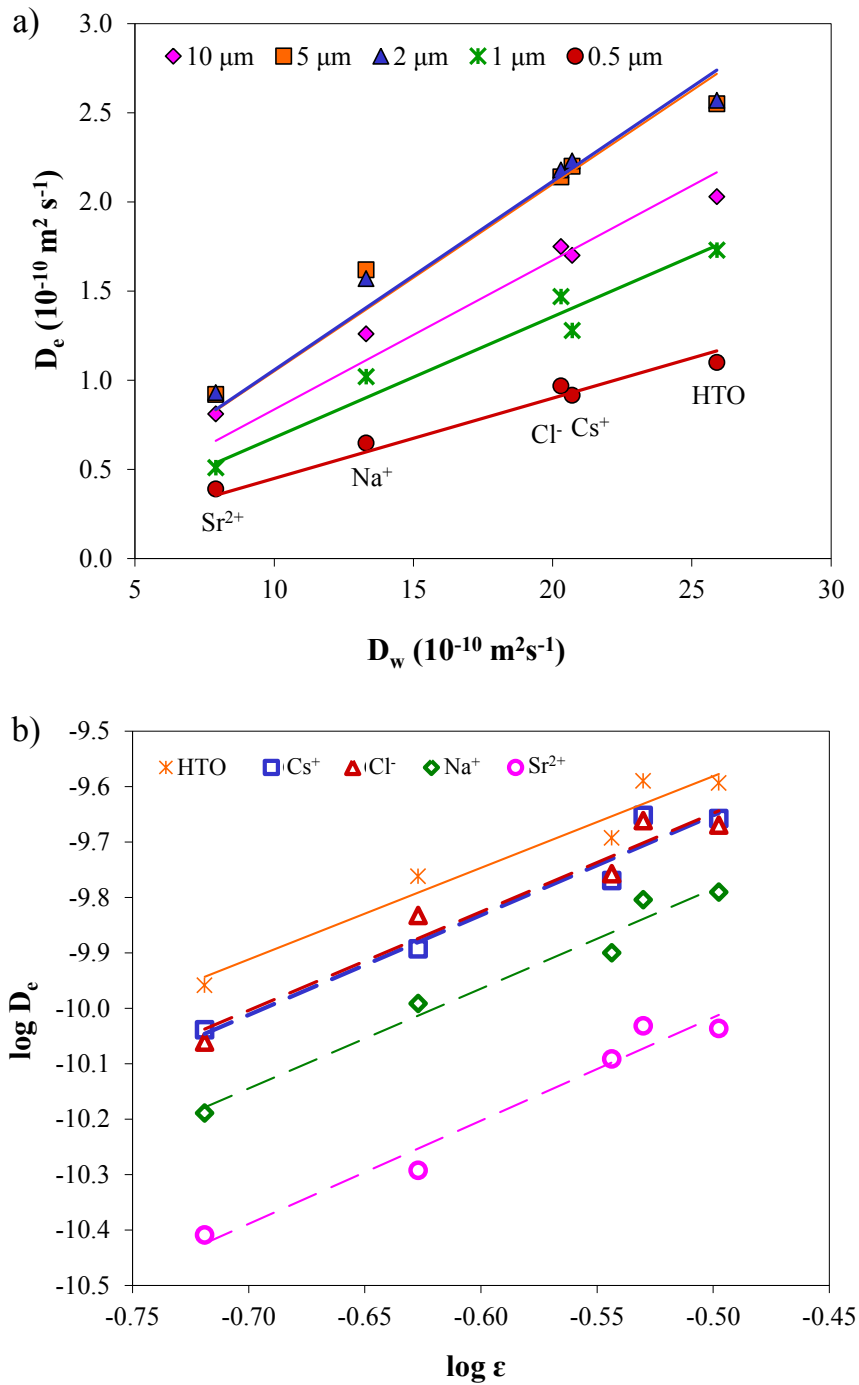
Pore diameter ( $\mu\text{m}$ )	$\epsilon$	$D_e$ ( $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) <sup>a</sup>				
		HTO	Cs	Cl	Na	Sr
10	0.29	2.0	1.7	1.8	1.3	0.81
5	0.32	2.6	2.2	2.1	1.6	0.92
2	0.30	2.6	2.2	2.2	1.6	0.93
1	0.24	1.7	1.3	1.5	1.0	0.51
0.5	0.19	1.1	0.92	0.97	0.65	0.39

<sup>a</sup>The error associated with the  $D_e$  values was less than 10% in all cases.

For a given pore diameter and porosity, the results followed the sequence  $D_e(\text{HTO}) > D_e(\text{Cs}) \sim D_e(\text{Cl}) > D_e(\text{Na}) > D_e(\text{Sr})$ ; this sequence matches the sequence of the bulk diffusion coefficients in water ( $D_w$ ) reported in the literature (Li and Gregory, 1974; Mills, 1973; Pruppacher, 1972). As shown in Figure 3.1.3a, the  $D_e$  values obtained for all the examined solutes showed a satisfactory linear correlation ( $0.92 < R^2 < 0.98$ ) with the respective  $D_w$  values. The linear relation between  $D_w$  and  $D_e$  values was evaluated through the well-established formalism for the diffusion of a solute in a saturated porous system (Shackelford and Daniel, 1991):

$$D_e = \frac{\varepsilon}{G} D_w \quad (2)$$

where  $G$  is the overall geometric factor, which accounts for the geometric properties of the pore network, such as the constrictivity and tortuosity. Higher values of  $G$ , in this study, imply a poorer interconnection of the pores.



**Figure 3.1.3.** Archie's correlations in the stainless steel porous filters: (a)  $D_e$  as a function of  $D_w$  and (b)  $\log D_e$  as a function of  $\log \epsilon$ . The symbols correspond to the experimental data, and the lines correspond to the fits.

The results obtained indicated that the effect of the pore network is the same for all the solutes investigated and that the observed sequence of  $D_e$  values must be explained by the intrinsic properties of their diffusion in bulk water. This sequence can be explained well by the Stokes-Einstein equation:

$$D_w = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r} \quad (3)$$

where  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $T$  is the temperature,  $\eta$  is the viscosity of the solution, and  $r$  is the hydrated radius of the ion. Thus, the largest  $D_e$  values were obtained for the neutral HTO. Similar  $D_e$  values were obtained for  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Cl}^-$ ; this result is consistent with the similar hydrated radii of these ions (333 pm for  $\text{Cl}^-$  and 328 for  $\text{Cs}^+$ ). Lower  $D_e$  values were obtained for  $\text{Na}^+$  relative to those of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Cl}^-$  in accordance with the larger hydrated radius (358 pm) of  $\text{Na}^+$ , and finally, the lowest  $D_e$  values were obtained for  $\text{Sr}^{2+}$  because it has the largest hydrated radius (412 pm) (Conway, 1981; Dove and Nix, 1997).

In addition to the porosity and the size distribution of pores, the topology of the pore space is a crucial property for flow and transport in porous media. The way that pores are interconnected (pore connectivity) may be even more significant than the number and size of the pores. As shown in Table 3.1.1, the porosity increased with pore size in the stainless steel filters up to the 5- $\mu\text{m}$  filters, but this increase was not observed for the 10- $\mu\text{m}$  filters, which had a lower porosity. The opposite trend was observed for the G values. This fact might be related to the production process for these filters, in which a higher pore diameter did not consistently lead to a higher porosity and connectivity. The  $D_e$  of a given solute increased with the filter porosity (up to the maximum  $D_e$  values for porosities of approximately 0.30-0.32) but not with the pore

size. Therefore, the experimental results indicated that the filter pore size is not the critical parameter governing the  $D_e$  values. Instead, the dependence between  $D_e$  and the porosity values can be examined based on Archie's empirical relationship in its general form (Boving and Grathwohl, 2001; Archie, 1942):

$$D_e = A \cdot \varepsilon^m \quad (4)$$

where  $A$  is a pre-exponential factor, which is expected to equal  $D_w$  for an inert porous medium in the limiting case of  $\varepsilon \rightarrow 1$ ;  $m$  is the empirical cementation exponent, which with the porosity, is a measure of how the pore space is arranged in terms of pore size and connectivity (pore geometry) (Boving and Grathwohl, 2001). Thus, the cementation exponent characterises the tendency of the pore network to increase the diffusive resistivity. Note the formal analogy between Eq. 2 and Eq. 4 for the identity of  $A$  and  $D_w$ , from which it follows that  $G = \varepsilon^{(1-m)}$ . Archie's relation can also be applied to simultaneously derive the  $m$  and  $A$  values for each solute through the log transformation of Eq. (4),

$$\log D_e = \log A + m \cdot \log \varepsilon \quad (5)$$

thus,  $\log D_e$  can be correlated to  $\log \varepsilon$  for every solute. The  $A$  and  $m$  values can then be derived from the intercept and slope of the regression curve, respectively. As shown in Figure 3.1.3b, all the correlations were excellent ( $R^2 > 0.93$ ), and Table 3.1.2 summarises the  $A$  and  $m$  values calculated for all the solutes. The corresponding  $D_w$  values from the literature are also included for comparison.

**Table 3.1.2.** The  $m$  factor and  $D_w$  values derived from the correlations of  $\log D_e$  as a function of  $\log \varepsilon$  and the literature  $D_w$  values for each solute. The standard errors for  $m$  and  $D_w$  are given within the parentheses.

<b>Solute</b>	<b>Derived <math>m</math> factor</b>	<b>A (<math>10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}</math>)</b>	<b>Literature <math>D_w</math> (<math>10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}</math>)</b>
HTO	1.7 (0.2)	19 (5)	22.3 <sup>a</sup> -25.9 <sup>b</sup>
Cs <sup>+</sup>	1.8 (0.2)	18 (5)	20.7 <sup>c</sup>
Cl <sup>-</sup>	1.8 (0.2)	19 (6)	20.3 <sup>c</sup>
Na <sup>+</sup>	1.8 (0.2)	13 (3)	13.3 <sup>c</sup>
Sr <sup>2+</sup>	1.9 (0.2)	8 (2)	7.9 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>(Mills, 1973), <sup>b</sup>(Pruppacher, 1972), <sup>c</sup>(Li and Gregory, 1974)

Reasonably constant values of  $m$  were obtained for all the solutes, from 1.7 to 1.9; this result suggests that the pore geometry is quite homogeneous in the stainless steel filters for the various pore sizes and porosities evaluated. Furthermore, the  $m$  values obtained in these filters were lower than the values reported in the literature for natural samples and indicated less complex pore geometry because of a more ordered aggregation of particles. Values of  $m$  in the literature ranged from theoretical values of 1.35, for a homogeneously connected isotropic medium of spherical particles (Bruggeman, 1935), to higher values (up to 3), corresponding to the more complex pore geometries present in natural samples. For example, a value of  $m = 2.3$  was estimated for limestone and sandstone (Bruggeman, 1935),  $m = 2.5$  was estimated for Opalinus clay and Boom clay (Van Loon et al., 2003) and  $m = 3$  was estimated for Oxfordian limestones and argillite (Descostes et al., 2008).



The  $A$  values for  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  deduced from the respective correlations were similar to the literature values of  $D_w$ ; thus, these values validated the assumption of bulk water properties for the pore fluid, and suggested that the stainless steel filters behaved as inert porous media and did not interact with the solute. This result is not a given for reactive porous media, such as clays, in which  $A$  does not equal  $D_w$ , as in montmorillonite (see, e.g., Glaus et al., 2010). Therefore, in view of the obtained results, unused stainless steel filters are considered to be appropriate for use as confining porous filters in through-diffusion experiments. Additionally, Archie's relationship might also be used to roughly estimate the  $D_w$  values of a given solute in stainless steel porous filters.

### **3.1.3.2. Effective diffusion coefficients for VYCOR glass®, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PEEK porous filters**

Table 3.1.3 shows the measured effective diffusion coefficients of HTO,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SeO}_4^{2-}$ . In contrast to the experiments with steel filters, the  $D_e$  values for VYCOR Glass®, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PEEK porous filters were measured only for the single porosity given in Table 3.1.3.

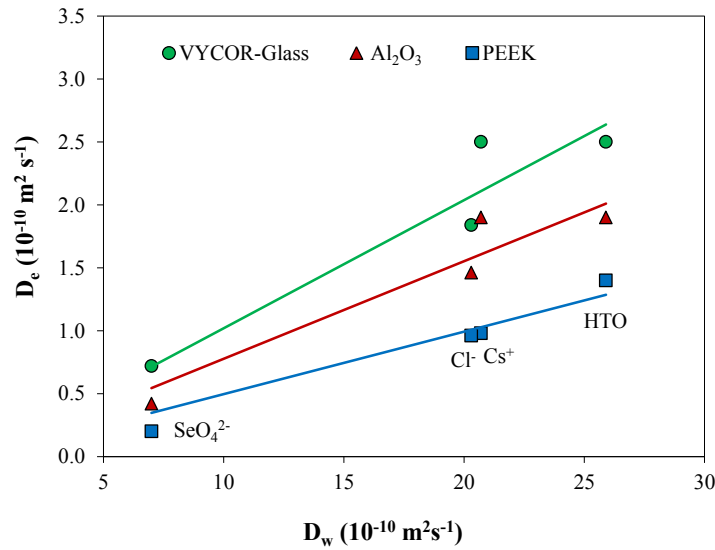
**Table 3.1.3.** The porosities ( $\varepsilon$ ), effective diffusion coefficients and geometric factors (G) obtained by through-diffusion experiments with VYCOR Glass®, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PEEK porous filters.

Material	$\varepsilon$	$D_e$ ( $10^{-10}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )				G
		HTO	Cs	Cl	SeO <sub>4</sub>	
VYCOR Glass®	0.20	2.5	2.5	1.8	0.72	2.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	1.9	1.9	1.5	0.42	4.2
PEEK	0.36	1.4	1.0	1.0	0.20	7.1

In PEEK filters, the sequence of  $D_e$  values was  $D_e(\text{HTO}) > D_e(\text{Cl}) \approx D_e(\text{Cs}) > D_e(\text{SeO}_4)$ , which was in agreement with the trend observed in stainless steel filters and can be explained roughly by the diffusivity of the solvated ions. In contrast, the sequence of  $D_e$  values obtained in the experiments with the VYCOR Glass® and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filters did not follow the same trend because the  $D_e$  value for Cs was slightly higher than that expected from the hydrated radius of Cs. Gimmi and Kosakowski (2010) also observed that some sorbing cations, such as caesium, diffused at larger rates than expected in clay materials; this faster diffusion was attributed to surface diffusion, a process that occurs in parallel to pore diffusion. This interaction process could also be hypothesised to occur with caesium in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and especially VYCOR Glass® filters with the smallest pores; however, no evidence of this interaction could be deduced from the mass balance of the caesium concentration in the experiments performed with these two materials. Additionally, note that the pore sizes in these two materials are of completely different orders of magnitude, so completely different preconditions exist for such a process to be relevant.

Another important aspect is that the highest  $D_e$  values were obtained for VYCOR Glass®, which had the lowest porosity, whereas the lowest values were obtained for PEEK, which had the highest porosity. In contrast, as shown in Table 3.1.3, the highest values of  $G$  were obtained for PEEK filters, with the highest porosity, whereas the lowest values were obtained for VYCOR Glass® filters, with the lowest porosity. This result indicates that the  $m$  values (see Archie's relation) are not the same for these materials (or according to the equation,  $G = \varepsilon^{1-m}$ ) and suggests that porosity alone is insufficient to explain the differences in solute diffusion in these materials, and the geometry of the pores, including the pore connectivity, might also have an effect.

As shown in Figure 3.1.4, despite these irregularities, a fairly linear relation was obtained for the three porous materials between the  $D_e$  values of each solute and the respective  $D_w$  values obtained from the literature (Li and Gregory, 1974; Mills, 1973; Pruppacher, 1972), except for  $\text{SeO}_4$ , for which a  $D_w$  value of  $7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , obtained in this work by a capillary method (Mills et al., 1985), was used. The correlation in the PEEK filters was excellent ( $R^2 = 0.95$ ), but was slightly worse in VYCOR® glass ( $R^2 = 0.89$ ) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $R^2 = 0.91$ ) filters because of the different pattern of the  $D_e$  values obtained for  $\text{Cs}^+$  relative to the remaining solutes. The correlations improved for the two materials ( $R^2 = 0.97$  for VYCOR glass® and  $R^2 = 0.99$  for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) if the  $\text{Cs}$  values were excluded; this improvement indicated that interaction processes possibly affected the diffusion of  $\text{Cs}$  in these materials. Nevertheless, these processes must be considered to be merely speculative because of the few number of points considered.



**Figure 3.1.4.**  $D_e$  vs.  $D_w$  for VYCOR glass®,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and PEEK porous filters. The symbols correspond to the experimental data, and the lines correspond to the fits.

As final remarks, testing the correlation between  $D_e$  and  $D_w$  values in a series of uncharged, positively and negatively charged solutes in presumably inert porous media is a useful strategy for the evaluation of the suitability of a given material for use as a porous filter in diffusion experiments, as it allows information to be obtained about the interactions of the solutes with the filter and anticipates the possible effects of the pore geometry of the filter material on the  $D_e$  values. Thus, filter materials that result in good correlations and that allow a good estimate of the  $D_w$  values for a solute are suitable for diffusion experiments. However, there are also other criteria for the selection of filter materials, such as the cementation factor, when dealing with different porosities of the same material, or the geometrical factor, which permits comparisons among materials. The lower the  $D_e$  values obtained for a filter, the less suitable the filter material is, while the presence of solute-material interaction processes is other criteria to consider.

### 3.1.4. References

- ANDRA (2001) Dossier 2001 Argile. Progress report on feasibility studies & research into deep geological disposal of high-level, long-lived waste. Synthesis Report, Andra, Paris, France.
- Archie, G.E. (1942) The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. AIME* 146, 54-62.
- Astudillo, J. (2001) El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.). ISBN: 84-931224-4-0.
- Boving, T.B., Grathwohl, P. (2001) Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. *Journal of Contaminant Hydrology* 53, 85-100.
- Bruggeman, D.A.G. (1935) Calculation of the various physical constants of heterogeneous constants. *Annals of Physics* 24, 636-664.
- Conway, B.E. (1981) Ionic hydration in chemistry and biophysics, Elsevier Scientific Pub. Co., New York.
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Shclegel, M.L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen E. (2008) Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Applied Geochemistry* 23, 655-677.
- Dove, P.M., Nix, C.J. (1997) The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3329-3340.

- Gimmi, T., Kosakowski, G. (2011) How mobile are sorbed cation in clay and clay rocks? *Environmental Science Technology* 45, 1443-1449.
- Glaus, M.A., Rossé, R., Van Loon, L.R., Yaroshchuk, A.E. (2008a) Tracer diffusion in sintered stainless steel filters: measurement of effective diffusion coefficients and implications for diffusion studies with compacted clays. *Clays and Clay Minerals* 56, 677-685.
- Glaus, M.A., Müller, W., Van Loon, L.R. (2008b) Diffusion of iodine and iodate through Opalinus Clay: Monitoring of the redox state using an anion chromatographic technique. *Applied Geochemistry* 23, 3612-3619.
- Glaus, M.A., Frick, S., Rossé, R., van Loon, L.R. (2010) Comparative study of tracer diffusion of HTO,  $^{22}\text{Na}^+$  and  $^{36}\text{Cl}^-$  in compacted kaolinite, illite and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74, 1999-2010.
- Li, Y.H., Gregory, S. (1974) Diffusion of ions in seawater and deep-sea sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 38, 703-714.
- Mills, R. J. (1973) Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45°. *The Journal of Physical Chemistry* 77, 685-688.
- Mills, R., A. Perera, J.P., Simonin, L., Orcil, P., Turq, J. (1985) Coupling of diffusion processes in multicomponent electrolyte solutions. *The Journal of Physical Chemistry* 89, 2722-2725.
- Molera, M., Eriksen, T. (2002) Diffusion of  $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$ ,  $^{57}\text{Co}^{2+}$  in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modelling. *Radiochimica Acta* 90, 753-760.

- NAGRA. (2002) Project Opalinus Clay: Safety Report- Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste. Nagra Technical Report NTB-02-05, Nagra, Wettingen, Switzerland.
- OECD/NEA. (1995) The Environmental and Ethical Basis of Geological Disposal of Long-Lived Radioactive Wastes. A Collective Opinion of the Radioactive Waste Management Committee of the OECD Nuclear Energy Agency, OECD, Paris.
- Oscarson, D. (1994) Surface diffusion: is it an important transport mechanism in compacted clays? *Clays and Clay Minerals* 42, 534-543.
- Pruppacher, H.R. (1972) Self-diffusion coefficient of supercooled water. *Journal of Chemical Physics* 56, 101-107.
- Shackelford, C.D., D.E. Daniel, J. (1991) Diffusion in saturated soil. I. Background. *Journal of Geotechnical Engineering* 117(3), 467-484.
- Shackelford, C.D. (1991) Fundamentals of soil behaviour (Book review). *Journal of Contaminant Hydrology* 7, 177-217.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Jakob, A., Bradbury, M.H. (2003) Effect of confining pressure on the diffusion of HTO,  $^{36}\text{Cl}^-$  and  $^{125}\text{I}^-$  in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric. *Applied Geochemistry* 18, 1653-1660.





## 3.2. Diffusion and sorption of radiosulphate and radiocaesium in KGa-2 kaolinite

---

---



### 3.2.1. Introduction

The deep geological repository (DGR), based on the combination of engineered and natural barriers, is internationally considered to be the safest option to isolate and manage highly radioactive waste (OECD/NEA, 1995). Compacted clay minerals have been proposed as suitable host rocks and backfilling barriers for these repositories, because they retard radionuclide migration due to their low hydraulic conductivity and excellent retention capacity for many radionuclides (Astudillo, 2001; ANDRA, 2001; NAGRA, 2002). As diffusion and sorption are the dominating processes governing the transport of radionuclides in a DGR, knowledge of the properties of the clays regarding transport of radionuclides is necessary for their proper use in a DGR.

The pathways available for solute diffusion in clays depend on their structure, which is the result of the aggregation of tetrahedrally-coordinated silicon (T) and octahedrally-coordinated aluminium (O) layers, mainly resulting in TO or TOT structures, thus in non-swelling (e.g. kaolinite) and swelling clays (e.g. illites, smectites), respectively.

Isomorphic substitutions of aluminium and silicon with metal ions of lower charge lead to the presence of permanent negative charges in the surfaces of the clay layers that have to be compensated by the sorption of dissolved counter-ions. Such substitutions are abundant in swelling clays, but scarce in non-swelling clays (González-Sánchez et al., 2008).

Thus, solute diffusion depends on the water properties and transport in the compacted clay. Three water types with associated diffusion domains can be described (Appelo et al., 2010). On one hand, in both swelling and non-swelling clays, the aggregation of the clay stacks results in the existence of macropores that contain free

porewater, where the diffusion pattern is similar to that of the bulk water, although affected by the geometry of the pore network (interparticle water). At the negatively charged clay surface, basically in swelling clays, exchangeable cations form complexes with surface oxygens, and the free porewater becomes charged close to the surface due to an excess of cations and a deficit of anions (diffuse double layer (DDL) water). The excess of cations causes an increase in the concentration gradient with respect to the interparticle water and, thus, diffusion of cations is enhanced. Additionally, the deficit of anions in the diffuse double layer explains their slower diffusion (Leroy et al., 2006; Van Loon et al., 2007; Jougnot et al., 2009; Appelo et al., 2010), and also the observed reduced accessible porosity of anions in compacted swelling clays (Muurinen et al., 2004; Van Loon et al., 2007; Appelo et al., 2010). In turn, the aggregation of TOT layers in swelling clays determines the presence of nanopores filled with a third type of water (interlayer water) that contains exchangeable cations showing a physicochemical behaviour comparable to that of the diffuse double layer water (Bourg et al., 2006; González-Sánchez et al., 2008; Appelo et al., 2010; Glaus et al., 2010). Therefore, as non-swelling clays, such as kaolinite, have no interlayer and present low surface charge distribution (González-Sánchez et al., 2008), solute diffusion occurs mainly through interparticle water. In contrast, anions may only diffuse in swelling clays through the interparticle water as a consequence of the high density of fixed negative charge, but cations can follow interparticle and surface diffusion, this latter through both the DDL and interlayer water (Gimmi and Kosakowski, 2011).

It could be postulated that radionuclide diffusion in kaolinite can be governed by interparticle water mechanisms in which the effect of certain variants on diffusion is expected to be minor. For instance, it is expected that variations of the external salt

concentration would slightly affect the diffusion parameters, such as the effective diffusion coefficient ( $D_e$ ), which describes the radionuclide diffusion on the basis of the geometry effects of the pore network, and the rock capacity factor ( $\alpha$ ), which characterizes the retardation on the radionuclide transport by interaction with the charged clay surfaces (Li and Gregory, 1974; Van Loon et al., 2007; Glaus et al., 2007; González-Sánchez et al., 2008; Glaus et al., 2010). Thus, the aim of this paper was to evaluate this assumption regarding the diffusion of radionuclides in a kaolinite sample (KGa-2) from the point of view of the influence of the ionic concentration of the solution, by means of diffusion and sorption experiments at laboratory scale. For this purpose, the  $D_e$  and  $\alpha$  values of anionic and cationic solutes ( $^{35}\text{SO}_4$  and  $^{134}\text{Cs}$ ) were obtained in compacted samples of the KGa-2 as a function of the external concentration of  $\text{NaClO}_4$ . Additionally, the sorption capacity of the compacted KGa-2 for these radionuclides was compared with that of dispersed samples by means of batch tests carried out at similar conditions.

### **3.2.2. Material and methods**

#### **3.2.2.1. Reagents**

Chemically pure reagents ( $\text{NaClO}_4$  and  $\text{CsCl}$ ) were purchased from Fluka (Buchs, Switzerland) and VWR (Dietikon, Switzerland), respectively. Radioisotopically pure solutions of  $^{35}\text{SO}_4$  and  $^{134}\text{Cs}$  were obtained from Isotope Products Europe (Blaseg, Germany).

### 3.2.2.2. Clay samples

The kaolinite sample (KGa-2) was obtained from the Source Clay Mineral Repository (University of Missouri, Columbia, MO). A purified KGa-2 sample was also obtained from the initial KGa-2 sample. To achieve this, 15 g of the initial KGa-2 sample and 75 mL of Milli-Q water were mixed inside dialysis bags, closed and immersed in 2 L of Milli-Q water that was four times replaced at least each 8 hours.

Thermo-gravimetric (TG), X-ray diffraction (XRD) and  $^{29}\text{Si}$  MAS NRM analysis were performed to characterize the two types of clay samples<sup>1</sup>. TG analyses were performed using a TA (SDT-Q600) instrument. The sample temperature was increased up to 900 °C at a rate of 10 °C·min<sup>-1</sup> in air and a N<sub>2</sub> atmosphere. Powder X-ray diffraction (XRD) patterns, in the region from 3° to 70° 2 $\theta$ , were obtained by using a Panalitical X'Pert Pro, equipped with a Cu K radiation source. Diffractograms were obtained with a step size of 0.02° 2 $\theta$  and a time step of 10.0 s. Diffraction peaks were analysed using the DIFFRAC<sup>plus</sup> Evaluation package. Single-pulse (SP) MAS-NMR spectra were recorded using a Bruker AVANCE SB400 spectrometer equipped with a multinuclear probe. Powdered samples were packed in 4 mm zirconia rotors and spun at 10 kHz.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra were acquired at a frequency of 79.49 MHz, using a pulse width of 2.66  $\mu\text{s}$  ( $\pi/2$  pulse length = 7.32  $\mu\text{s}$ ) and a delay time of 40 s. The chemical shift values were reported in ppm with respect to tetramethylsilane.

---

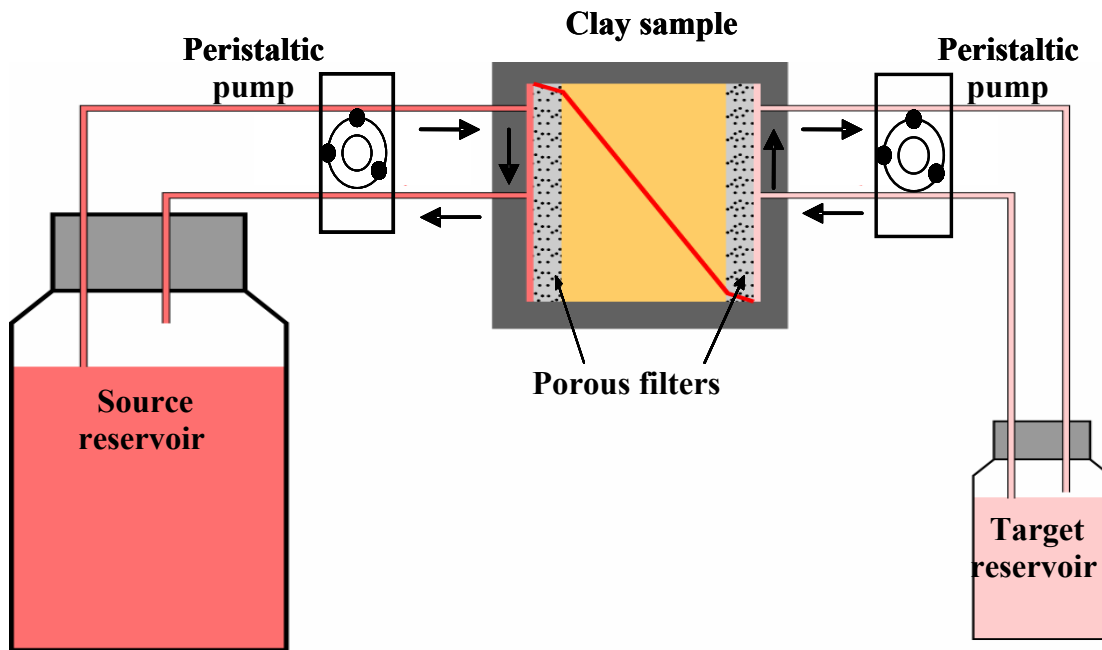
<sup>1</sup> Dr. M.D. Alba must be acknowledged for her help in the TG, XRD and NMR analyses as well as in the interpretation of the results. TG analyses were performed at the Textural and Thermal Analysis Service of the ICMS (CSIC-US, Seville, Spain). XRD analyses were carried out in the X-ray Diffraction Service of the ICMS (CSIC-US, Seville, Spain). SP MAS-NMR spectra were recorded at the Spectroscopy Service of SCAI Spectroscopy Service of the ICMS (CSIC-US, Seville, Spain).

### 3.2.3. Diffusion experiments and data treatment

#### 3.2.3.1. Radiosulphate diffusion

Radiosulphate diffusion in the untreated KGa-2 samples was investigated by the through-diffusion method, which is usually employed with radionuclides with low sorption capacity and subsequent rapid diffusion (Shackelford, 1991). KGa-2 samples were compacted into cylindrical diffusion cells of 5.22 cm<sup>2</sup> of internal diameter to a bulk density of  $1.90 \pm 0.05$  kg L<sup>-1</sup>. Once compacted, the length of the samples in the diffusion cells was around 10.7 mm. The samples were thus confined between two stainless steel porous filters, and the diffusion cells were closed by two end-pieces. As seen in Figure 3.2.1, each end-piece of the diffusion cell was connected to two reservoirs with a peristaltic pump. The source reservoir had a volume of 250 mL, whereas the target reservoir was of 25 mL. Each reservoir was filled with a solution with a given NaClO<sub>4</sub> concentration (0.1, 0.5 or 1.0 mol L<sup>-1</sup>) that circulated through the end-pieces and the porous filters to come into contact with the clay in order to saturate the samples. The sample saturation stage lasted for 4 weeks. Once the clay sample within the diffusion cell was saturated, a known amount of <sup>35</sup>SO<sub>4</sub> was added to the source reservoir, resulting in the start of the diffusion process. The relative error in the determination of  $D_e$  and  $\alpha$  was around 30%.

During the radiosulphate diffusion process the total accumulated activity in the target reservoir was monitored by periodically sampling and measuring liquid aliquots of the solutions in both source and target reservoirs, and replacing the volumes sampled by fresh solutions. After finishing the through-diffusion experiments, the total activity of radiosulphate that had reached the target reservoir was represented as a function of the diffusion time.



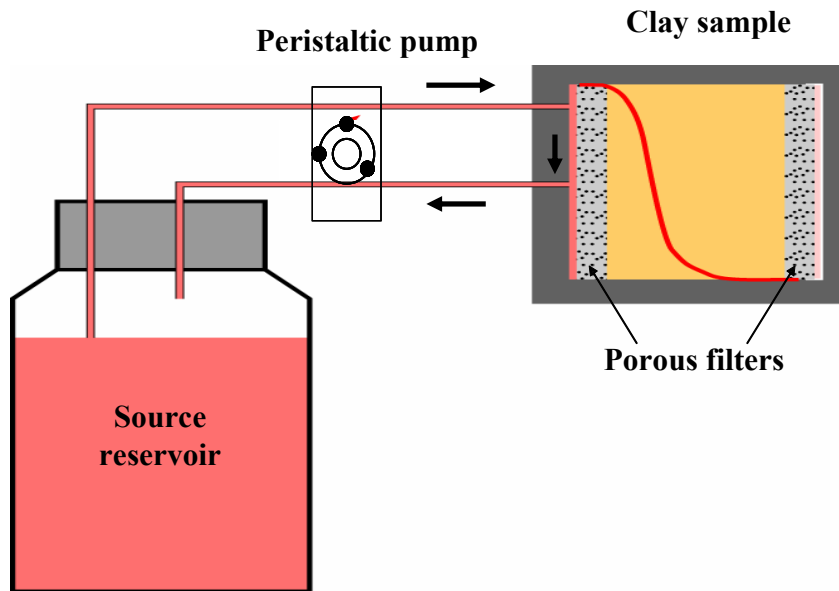
**Figure 3.2.1.** Schematic representation of the experimental set-up required for the through-diffusion experiments.

Assuming a one-dimensional diffusion model with constant concentration in the source reservoir and negligible concentration in the target reservoir, for the appropriate initial and boundary conditions, the obtained experimental curve was fitted to the corresponding analytical solution (Crank, 1975; Van Loon et al., 2007) and the best values of the  $D_e$  and  $\alpha$  were simultaneously derived from the fitting. The fitting was carried out employing numerical procedures provided by the software package Comsol Multiphysics<sup>®</sup> (Comsol, Switzerland). The treatment of the experimental uncertainties of the best-fit parameter values was accomplished as is described in Glaus et al. (2008).



### 3.2.3.2 Radiocaesium diffusion

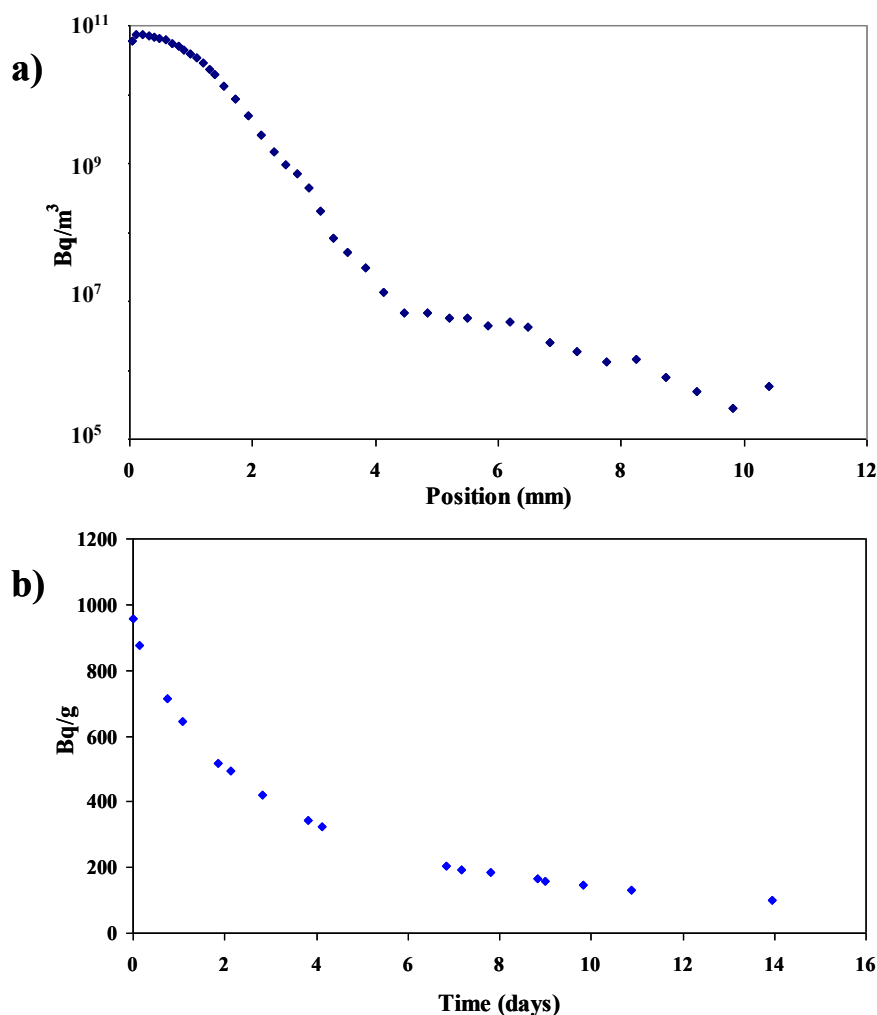
The diffusion of radiocaesium was examined by means of in-diffusion experiments, which is a suitable method for studying the diffusion of radionuclides with high sorption capacity and slow diffusion in clays (Shackelford, 1991; Yu and Neretnieks, 1997; Van Loon and Eikemberg, 2005). As seen in Figure 3.2.2, the experimental set-up was similar to that of through-diffusion, but here the diffusion cell was in contact with a single reservoir.



**Figure 3.2.2.** Schematic representation of the experimental set-up required for the in-diffusion experiments.

Two sets of experiments were carried out for radiocaesium, with and without stable caesium ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) in the reservoir solutions. After sample saturation, the solution in reservoir was labelled with  $^{134}\text{Cs}$  (around  $1 \text{ MBq L}^{-1}$ ), and the diffusion process started. Changes in the radiocaesium concentration in the reservoir solution

were then monitored by periodically removing aliquots (~0.1 mL) during the experiment. Variation of volume along the process was considered negligible since it was lower than 1%. At the end of the diffusion experiment, which lasted for 14 days, the cells were disassembled and the compacted KGa-2 plugs were carefully cut in slices (0.1-0.2 mm) employing a razor blade. Diffusion profiles were obtained by plotting the activity concentration of radiocaesium measured in each slice versus their corresponding position in the diffusion cell, as shown in Figure 3.2.3a.



**Figure 3.2.3.** a) diffusion profile obtained for radiocaesium diffusion in untreated KGa-2 pre-equilibrated with  $\text{NaClO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , and b) changes with time of radiocaesium activity concentration in the reservoir during radiocaesium diffusion.

The depletion curve of the radiocaesium activity concentration in the source reservoir as a function of the diffusion time was also obtained (Figure 3.2.3b).

Assuming a one-dimensional diffusion process, and ensuring initial absence of radiocaesium in the samples and semi-infinite medium during the process, the radiocaesium diffusion data were fitted to the corresponding analytical solution (Crank, 1975; Van Loon and Eikeberg, 2005). The diffusion model was then parameterized, also employing the Comsol Multiphysics®, by considering simultaneously the radiocaesium diffusion profiles and depletion curves in the source reservoir as a function of the diffusion time. Thus, the best-fit values for  $D_e$  and  $\alpha$  were obtained.

The quantification of  $\alpha$  also permitted to derive values of the solid-liquid distribution coefficient ( $K_d$ ) based on diffusion data, as indicated in the following equation:

$$\alpha = \varepsilon + \rho_{bulk} K_d \quad (1)$$

where  $\varepsilon$  is the porosity,  $K_d$  ( $L \text{ kg}^{-1}$ ) is the solid/liquid distribution coefficient and  $\rho$  ( $\text{kg L}^{-1}$ ) is the clay bulk density.

### 3.2.3.3 Sorption experiments

The solid-liquid distribution coefficients of radiosulphate and radiocaesium were determined in untreated KGa-2 samples by sorption experiments based on batch tests ( $K_{d, \text{batch}}$ ). KGa-2 samples were pre-equilibrated by means of dialysis treatment against a  $\text{NaClO}_4$  solution with different concentrations. To achieve this, 15 g of KGa-2 and 75 mL of  $\text{NaClO}_4$  solution of a given concentration (0.1, 0.5 and  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  in the case of radiosulphate, and  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  in the case of radiocaesium) were mixed inside dialysis

bags and closed. Next, the dialysis bags were immersed in a NaClO<sub>4</sub> solution with the same concentration. The external solution was four times replaced, after at least 8 hours. After the equilibration process, the dialysis bags were opened and 5 mL of the homogenized clay suspensions (with approximately 1 g of pre-equilibrated KGa-2) were taken for each sorption experiment.

In the sorption experiments with <sup>35</sup>SO<sub>4</sub>, 5 mL of a radiosulphate solution were added to 5 mL of KGa-2 suspension in 20 mL centrifuge vials, thus changing the solid-liquid ratio to 1:10. In the case of <sup>134</sup>Cs, 30 mL of a radiocaesium solution of around 25 Bq mL<sup>-1</sup>, with varying concentration of stable caesium, were added to 5 mL of KGa-2 suspension in 40 mL centrifuge vials, to a final solid-liquid ratio of 1:35. Concentrations of stable caesium in the final 35-ml solution were 10<sup>-8</sup>, 5×10<sup>-7</sup>, 10<sup>-7</sup>, 5×10<sup>-6</sup>, 10<sup>-6</sup>, 5×10<sup>-5</sup>, 10<sup>-5</sup>, 5×10<sup>-4</sup>, 10<sup>-4</sup>, 5×10<sup>-3</sup> and 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>.

The vials were end-over-end shaken at 120 rpm for one week. Next, the phases were separated by centrifugation (98 000g, 30 min), and the activity in the supernatant was measured by the corresponding radiochemical technique. The solid-liquid distribution coefficient ( $K_{d, \text{batch}}$ ) was quantified as follows:

$$K_{d, \text{batch}} = \frac{A_{in} - A_{eq}}{A_{eq}} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

where  $A_{in}$  is the radionuclide activity in the contact solution (Bq) at the beginning of the experiment (after correcting the dilution of the initial radioactive solution),  $A_{eq}$  (Bq) is the final activity in the contact solution,  $V$  is the volume of solution (L) and  $m$  is the dry mass of clay (kg).

In order to examine the presence of selective sites for caesium sorption in untreated and purified KGa-2 samples, additional radiocaesium sorption experiments

were carried out with dispersed samples under variable relation of caesium-competing species,  $\text{NH}_4$  and K. To achieve this, the radiocaesium  $K_d$  was obtained in six scenarios, with the same concentration of Ca and K ( $0.1$  and  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , respectively) and increasing  $\text{NH}_4$  concentrations ( $0, 0.5, 1.0, 2.5, 4.0,$  and  $5.0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) (Wauters et al., 1996). Samples ( $0.25 \text{ g}$ ) were preequilibrated three times with  $25 \text{ mL}$  of these solutions, the supernatant being decanted off after each preequilibration following centrifugation at  $13000g$ . Finally, the samples were shaken for  $16 \text{ h}$  with the same volume of each solution labelled with an almost carrier-free  $^{134}\text{Cs}$  solution (CS134-ELSB45).  $K_d$  (Cs) values were calculated from  $^{134}\text{Cs}$  levels in the supernatant before and after equilibration.

#### **3.2.3.4 Measurement of the radioactive samples**

The activity of the  $^{35}\text{SO}_4$  was quantified by liquid scintillation employing a Tri-carb 2250 CA counter (Canberra-Packard) in  $10 \text{ mL}/10 \text{ mL}$  mixtures of sample solution and scintillation cocktail (Ultima Gold XR, Canberra-Packard).

$^{134}\text{Cs}$  activity was measured in clay slices of  $0.1 - 0.2 \text{ g}$  in gamma-counting vials. Results were corrected by the humidity content. In order to obtain homogenous measurements, around  $5 \text{ mL}$  of  $\text{HCl } 0.1\text{M}$  were added to each vial. In the sorption experiments, the  $^{134}\text{Cs}$  activity in the supernatant was measured in aliquots of around  $0.5 \text{ mL}$  collected in gamma-counting vials and  $5 \text{ mL}$  of deionized water were added to each vial previous to the measurement. Measurements of the  $^{134}\text{Cs}$  activity were performed for  $12$  minutes by  $\gamma$ -counting (Minaxi- $\gamma$ , Autogamma 5000 series, Packard) at energy window of  $615\text{-}675 \text{ keV}$ . All the activity measurements were corrected for the respective radionuclide decay.

### 3.2.4. Results and discussion

#### 3.2.4.1. Diffusion and sorption of $^{35}\text{SO}_4$ in untreated KGa-2: role of the external salt concentration

Table 3.2.1 summarizes the best-fit values of  $D_e$  and  $\alpha$  parameters, for the radiosulphate diffusion as a function of the external concentration of  $\text{NaClO}_4$ . Besides, Table 3.2.1 shows the distribution coefficients ( $K_{d, \text{diffusion}}$ ) derived from  $\alpha$  values and those obtained from sorption experiments in dispersed samples ( $K_{d, \text{batch}}$ ).

**Table 3.2.1.** Diffusion and sorption parameters for  $^{35}\text{SO}_4$ .

$\text{NaClO}_4$ (mol L <sup>-1</sup> )	$D_e$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$K_d$ (L kg <sup>-1</sup> )	
			Diffusion	Batch
0.1	$8.0 \times 10^{-11}$	70	40	110
0.5	$3.3 \times 10^{-11}$	17.7	9	30
1.0	$4.5 \times 10^{-11}$	18.5	10	20

The  $D_e$  values of radiosulphate, which to the author's knowledge were here quantified for the first time in compacted KGa-2 kaolinite, ranged from  $3.3 \times 10^{-11}$  to  $8.0 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. They were more than one order of magnitude lower than the value of radiosulphate diffusion coefficient in free water ( $D_w$ ) suggested by Li and Gregory (1974) at 25°C ( $10.7 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), in agreement with a diffusion process affected at least by the pore network of the compacted KGa-2. The  $D_e$  values decreased significantly when the external salt concentration increased from 0.1 to 0.5 mol L<sup>-1</sup>, whilst no significant additional decreases were noticed when increasing  $\text{NaClO}_4$  concentration from 0.5 to 1.0 mol L<sup>-1</sup>. These results suggested a slight salt effect on radiosulphate diffusion, which could be due to changes in viscosity on the pore water

on increasing the NaClO<sub>4</sub> concentration and/or potential competitive mechanisms for diffusion and sorption between <sup>35</sup>SO<sub>4</sub> and ClO<sub>4</sub>. In this sense, the  $\alpha$  value obtained at NaClO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup> was four times higher than those obtained in the experiments with NaClO<sub>4</sub> 0.5 and 1.0 mol L<sup>-1</sup>, which is in agreement with the hypothesis of a feasible competition between <sup>35</sup>SO<sub>4</sub> and ClO<sub>4</sub> for clay sites. The affinity of the kaolinite for these anionic species was attributed to electrostatic interaction between the species and positive charges in the edge of the KGa-2 layers. In this sense, the pH values measured in the target reservoir during the experiments, with values between 5.0 and 5.4, confirmed the possible presence of positive charges in the KGa-2 as the point of zero charge was around 5.5 (Huertas et al., 1998).

The values of  $K_{d, \text{batch}}$  of <sup>35</sup>SO<sub>4</sub> also decreased when increasing the concentration of NaClO<sub>4</sub> especially comparing the 0.1-0.5 scenarios, which seemed to confirm the hypothesis of a certain sorption competition between <sup>35</sup>SO<sub>4</sub> and ClO<sub>4</sub> species as batch experiments were not affected by changes in viscosity. Besides, the values of  $K_{d, \text{batch}}$  were systematically 2-3 times higher than the values deduced from diffusion data. Such difference can be explained in terms of a higher solid-to-liquid ratio and other operational aspects in batch (dispersed samples) with respect to diffusion experiments (compacted samples).

#### **3.2.4.2. Diffusion and sorption of <sup>134</sup>Cs in untreated KGa-2 samples: role of the external salt concentration and of the presence of stable element.**

##### ***Experiments without stable caesium***

Table 3.2.2 shows the best-fit values of the  $D_e$  and  $\alpha$  parameters obtained from the diffusion experiments with radiocaesium as a function of the external concentration

of NaClO<sub>4</sub>, as well as the K<sub>d</sub> values derived from diffusion experiments. The relative error in the determination of D<sub>e</sub> and α was around 30%.

**Table 3.2.2.** Diffusion and sorption parameters for <sup>134</sup>Cs in absence and presence of 10<sup>-5</sup> M stable caesium.

NaClO <sub>4</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Without stable Cs			With stable Cs		
	D <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	α	K <sub>d,diffusion</sub> (L kg <sup>-1</sup> )	D <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	α	K <sub>d,diffusion</sub> (L kg <sup>-1</sup> )
0.1	3.2×10 <sup>-10</sup>	1000	530	2.0×10 <sup>-10</sup>	60	30
0.5	3.0×10 <sup>-10</sup>	500	270	2.5×10 <sup>-10</sup>	20	10
1.0	2.0×10 <sup>-10</sup>	140	75	1.8×10 <sup>-10</sup>	12	6

Regarding experiments without stable Cs, the D<sub>e</sub> values ranged from 2.0×10<sup>-10</sup> to 3.2×10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, which were around one order of magnitude lower than the corresponding D<sub>w</sub> value (2.07×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> at 25°C (Li and Gregory, 1974)). The D<sub>e</sub> (Cs) values obtained here tended to decrease when increasing the concentration of NaClO<sub>4</sub>. Although these results must be considered as merely speculative in view of the relative error in their quantification, they suggested a certain effect of the external salt concentration on the diffusion process. Such effect could be partially explained by changes in water viscosity with the ionic strength (Glaus et al., 2010), but especially by the effect of the ionic composition of the solution on decreasing the radiocaesium concentration gradient in the interparticle water due to the increase in the Na concentration in the solution.



The quantified values of  $D_e$  (Cs) were higher than those obtained in TOT clays samples, such as the  $D_e$  (Cs) values of  $3.1-2.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for a natural Opalinus Clay sample compacted at a  $\rho_{\text{bulk}}$  of  $2.40 \text{ kg L}^{-1}$  (Van Loon and Eikemberg, 2005), or of  $0.1-3.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (depending of the experimental configuration) for FEBEX bentonite at a  $\rho_{\text{bulk}}$  of  $1.65 \text{ kg L}^{-1}$  (García-Gutiérrez et al, 2006). This comparison is not fully valid due to the different compacting densities assayed in the reported data to that used in our work, because both tortuosity and the relevance of the surface diffusion can be affected by the compacting rates (Gimmi and Kosakowski, 2011).

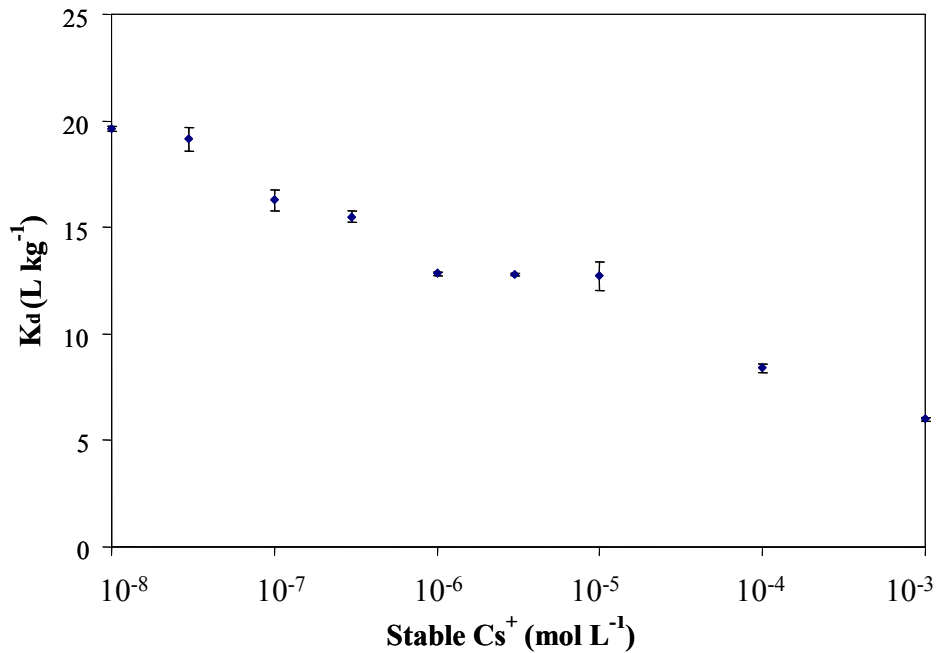
The  $K_d$  (Cs) values derived from the diffusion data were unexpectedly high for TO clay ( $530 - 75 \text{ L kg}^{-1}$ ), since they were comparable to those reported in previous studies for compacted TOT clays, such as bentonites. Such is the case of the  $K_d$  (Cs) value of  $620 \text{ L kg}^{-1}$  obtained for a Volclay KWK bentonite compacted to  $\rho_{\text{bulk}}$  of  $1.90 \text{ kg L}^{-1}$  (Van Loon and Glaus, 2008) or the  $K_d$  (Cs) values of 580 and  $50 \text{ L kg}^{-1}$  obtained in the presence of  $\text{NaClO}_4$   $0.1$  and  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , respectively, for a MX-80 bentonite compacted to  $1.8 \text{ kg L}^{-1}$  (Molera and Eriksen 2002). Here, as in this latter work, the derived  $K_d$  values decreased when the concentration of  $\text{NaClO}_4$  increased, indicating possible effects of the ionic strength on the sorption process, such as Na competition for  $^{134}\text{Cs}$  sorption at non-specific sites. As the  $K_d$  (Cs) values obtained for the untreated KGa-2 kaolinite were comparable to those obtained for swelling clays it was postulated that the presence of impurities of TOT clays in the samples, which could increase the radiocaesium sorption.

### ***Experiments with stable caesium***

From the previous results radiocaesium diffusion in the untreated KGa-2 was postulated to be partially governed by the presence of selective sites of impurities of TOT clays, whose affinity for radiocaesium is well known (e.g. Comans and Hockley, 1992; Koning and Comans, 2004). With the aim of confirming the presence of sorption selective sites in the untreated KGa-2 samples, a second experimental set was carried out with the presence of stable caesium. It was expected that the stable caesium could saturate high-affinity sites if present and thus have a significant effect in the quantification of diffusion and sorption parameters. Main results are also shown in Table 3.2.2. The  $D_e$  (Cs) values obtained for this second experimental set ranged from  $1.8 \times 10^{-10}$  to  $2.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , and no clear effects were observed due to the increasing  $\text{NaClO}_4$  concentration. For a given concentration of  $\text{NaClO}_4$ , the  $D_e$  (Cs) values were slightly but systematically lower than those obtained in the experiments in absence of stable caesium, probably due to the decrease in surface diffusion (Appelo et al., 2010; Gimmi and Kosakowski, 2011). In agreement with these results, the derived  $K_d$  values from diffusion data were more than one order of magnitude lower than those without the presence of stable caesium. They also decreased when increasing the Na concentration and they matched better the expected sorption capacity for radiocaesium of kaolinite clay. Thus, the decrease in the radiocaesium sorption due to the presence of stable caesium was in agreement with the hypothesis suggesting the presence of selective sites for radiocaesium sorption.

Results from batch tests obtained at various concentrations of stable caesium confirmed those obtained from diffusion experiments. As shown in Figure 3.2.4,

radiocaesium sorption systematically decreased when the stable caesium concentration increased (up to 3 times), in agreement with the existence of selective sorption sites for radiocaesium, although present in a reduced number.



**Figure 3.2.4.**  $K_d$  values of radiocaesium obtained by batch experiments as a function of the concentration of stable caesium.

It could be assumed that the  $K_{d, \text{batch}}$  in absence of stable caesium could be slightly higher but of the same order of magnitude as the  $K_{d, \text{batch}}$  obtained at the lower concentration of stable caesium ( $20 \text{ L kg}^{-1}$ ) and thus it would be noticeably lower than the respective  $K_d$  (Cs) obtained from diffusion data ( $530 \text{ L kg}^{-1}$ ). This hypothesis was confirmed by the low  $K_d$  values obtained in the Ca-K-NH<sub>4</sub> sorption experiments, as described in section 3.3.2. This was an unexpected result because to the author's knowledge this was the first time that a larger  $K_d$  (Cs) was quantified in compacted than in dispersed kaolinite. This pattern had been previously observed in TOT clays such as

bentonite clays, where compaction would increase the selectivity for caesium in the interlayer water (Muurinen et al., 1987; Molera and Eriksen, 2002; Van Loon and Glaus, 2008; Gimmi and Kosakowski, 2011). Therefore, an explanation for justifying the larger sorption in compacted than in dispersed KGa-2, would be related to the presence of DDL or/and interlayer water associated with the illite content, whose selectivity for radiocaesium sorption regarding the interparticle water would be enhanced by the compaction of the samples (Van Loon and Glaus 2008). This was confirmed by the fact that the  $K_d$  value derived from the diffusion experiment carried out at  $\text{NaClO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  in presence of stable caesium ( $30 \text{ L kg}^{-1}$ ), was comparable to the  $K_{d,\text{batch}}$  value ( $13 \text{ L kg}^{-1}$ ) obtained at the same concentration of stable caesium.

### **3.2.4.3. Evidences of the presence of high affinity sites in the untreated KGa-2**

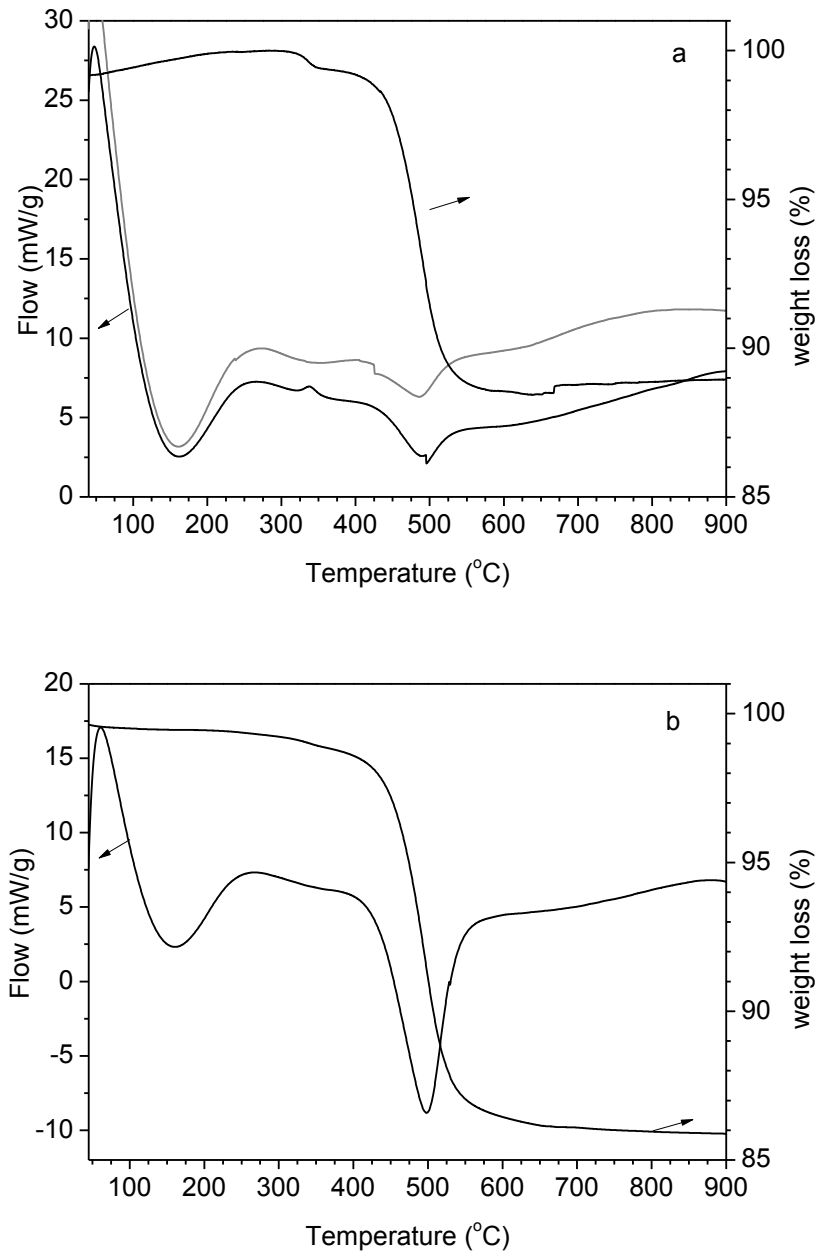
#### **kaolinite**

##### ***Structural analyses***

It was required to confirm the presence of selective sites attributable to a feasible presence of TOT clay with a minor content in the untreated KGa-2, such as illite. Therefore, a purified KGa-2 sample was obtained in which structural analyses and sorption experiments were carried out.

The differential thermal analyses (DTA) curve of the initial KGa-2 (Figure 3.2.5a, black line) showed two endothermic peaks at  $161^\circ\text{C}$ , due to evaporation of adsorbed water, and at  $492^\circ\text{C}$ , due to the framework dehydroxylation, and a exothermic peak at  $336^\circ\text{C}$ , due to organic matter oxidation, as deduced by the absence of the exothermic peak when the DTA was performed under  $\text{N}_2$  atmosphere (Figure 3.2.5b, grey line). Those thermal transformations were accompanied of a weight loss of 0.8 %

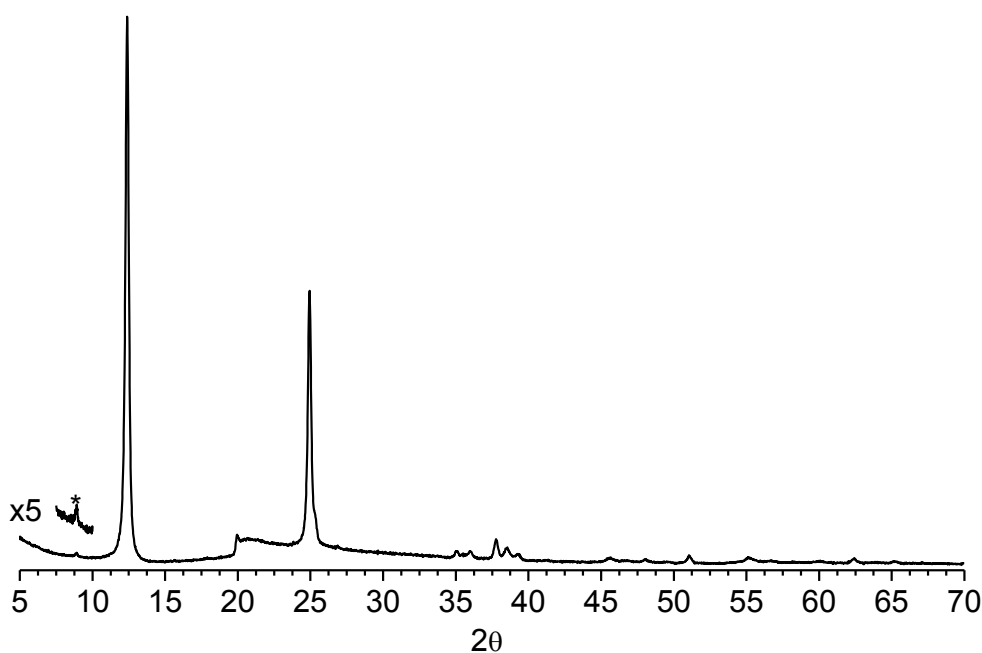
from organic matter oxidation and 10.3 % from dehydroxylation as observed in the TG curve (Figure 3.2.5a, black line). The dehydroxylation of pure kaolinite provokes a weight loss of ca. 13.0 %, thus, the lower weight loss observed in the initial KGa-2 sample inferred the presence of other mineral impurities.



**Figure 3.2.5.** DTA and TG analyses of KGa-2 samples. a) untreated sample registered in air (black line) and nitrogen (grey line); b) purified sample registered in air.

The DTA curve of the purified KGa-2 (Figure 3.2.5.b) was characterized by the absence of the exothermic peak and a weight loss for dehydroxylation of ca. 13.2 % of the sample. The similitude of the weight loss value between the experimental data and the ideal value of kaolinite and the absence of the exothermic peak indicated that minor mineral impurities were removed during the purification process.

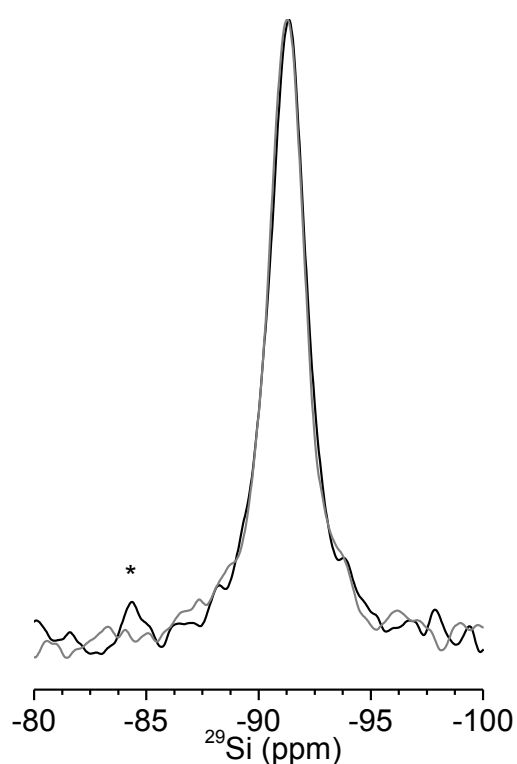
XRD analyses allowed us to identify the nature of the mineral impurity. The diffractogram of untreated KGa-2 (Figure 3.2.6) matched with the pattern of kaolinite (PDF 01-089-6538) except for a small reflection marked with asterisk, which corresponded to illite 2M1 (PDF 00-009-0334). It is quite common to find illite together with kaolinite as the result of diagenetic transformation of kaolinite.



**Figure 3.2.6.** XRD of untreated KGa-2 and a detail of the *060* reflection.

The quantification of the mineral impurity was carried out by  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy. The  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum of the untreated KGa-2 (Figure 3.2.7, black line) showed two signals in the range -80 and -100 ppm, which are typical of the

$Q^3$  environment of clay minerals. The highest signal was centred at -91.3 ppm and was due to the  $Q^3(0Al)$  environment of kaolinite and the small signal at -84.4 ppm was due to the  $Q^3(1Al)$  environment, which could be due to illite. The deconvolution of the spectrum confirmed that the 1.7 % of the total Si atoms corresponded to the illite phase. The  $^{29}Si$  MAS NMR spectrum of the purified KGa-2 (Figure 3.2.7, grey line) showed a unique resonance at -91.3 ppm due to kaolinite.



**Figure 3.2.7.**  $^{29}Si$  MAS NMR spectra of KGa-2: untreated (black line) and purified (grey line) samples.

Therefore, results from TG, XRD and  $^{29}Si$  MAS NMR analyses confirmed the presence of illite in the untreated KGa-2 sample. The latter technique permitted the quantification of the illite phase in around 1.7%. Although being a minor content,

previous sorption studies in soils had shown that minor amounts of this clay may govern radiocaesium sorption (Rigol et al., 1998).

***Radiocaesium sorption studies in mixed Ca-K-NH<sub>4</sub> scenarios***

If radiocaesium was associated with high affinity sites in illite (frayed edge sites),  $K_d$  should be quite sensitive to changes of  $NH_4$  concentrations since  $NH_4$  is much more competitive than K at these sites, with values of the trace selectivity coefficient that may be around 5-8 (Sweeck et al., 1990). In this case, the ratio of  $K_d$  quantified with and without  $NH_4$  can be expressed as (Wauters et al., 1996):

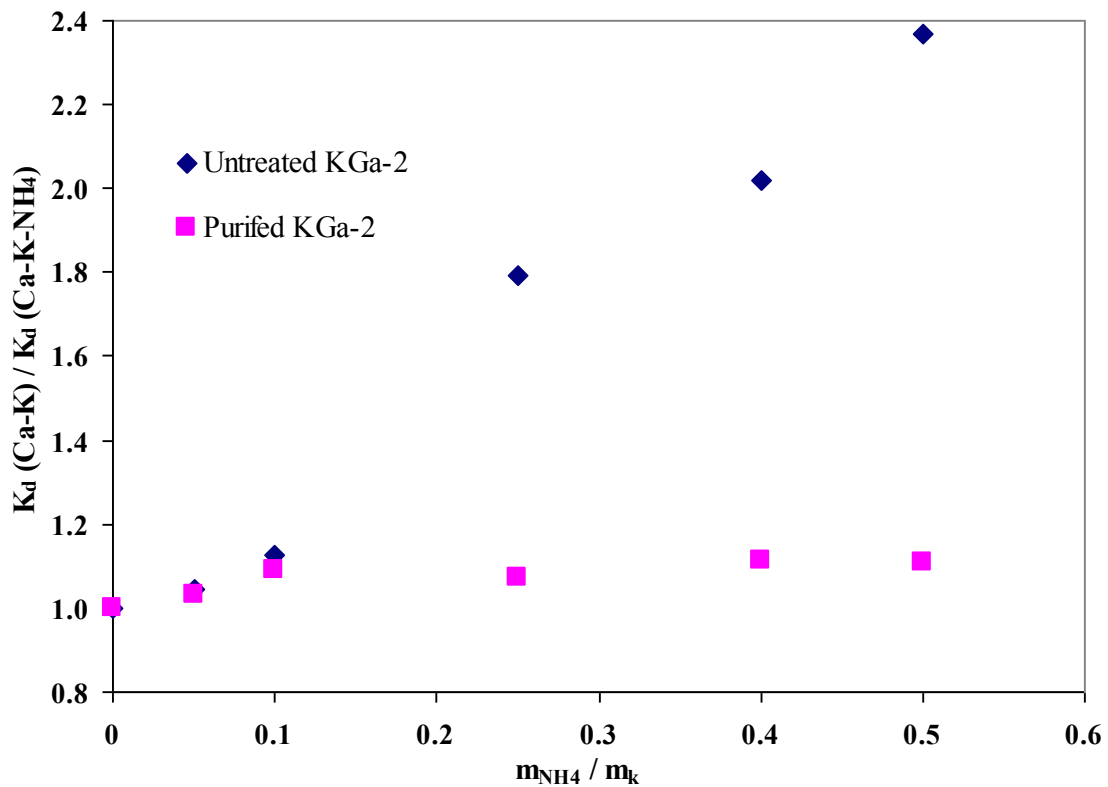
$$\frac{K_d(Ca - K)}{K_d(Ca - K - NH_4)} = 1 + K_c \left( \frac{NH_4}{K} \right) \cdot \frac{m_{NH_4}}{m_K} \quad (3)$$

where  $m_K$  and  $m_{NH_4}$  are the concentrations of K and  $NH_4$  in  $mmol L^{-1}$ ,  $K_d(Ca-K)$  is the  $K_d$  in a Ca-K scenario at zero loading of  $NH_4$ ,  $K_d(Ca-K-NH_4)$  is the  $K_d$  in a Ca-K- $NH_4$  scenario, and  $K_C(NH_4/K)$  is the  $NH_4$ -to-K selectivity coefficient in FES.

On the other hand, if radiocaesium is related to non-specific sites, such as those of TO clays as kaolinite,  $K_d$  should not change since  $NH_4$  and K at these sites are equally competitive (Bruggenwert and Kamphorst, 1979; Cremers et al., 1990), and the ratio  $K_d(Ca-K)/K_d(Ca-K-NH_4)$  tends to one (Wauters et al., 1996). Therefore, the response of the  $K_d$  to the changes of  $NH_4$  concentrations may indicate if radiocaesium is either associated with non-specific or high affinity sites. Thus, the response of the  $K_d(Cs)$  to changes of  $NH_4$  concentration may be evaluated by plotting the ratio of the distribution coefficients at zero loading of  $NH_4$  ( $K_d(Ca-K)$ ) and in a  $NH_4$ -K scenario ( $K_d(Ca-K-NH_4)$ ) against the ratio of the concentrations of  $NH_4$  and K in  $mmol L^{-1}$  ( $m_{NH_4}/m_K$ ), the slope being related to the  $NH_4$ -to-K trace selectivity coefficient ( $K_C(NH_4/K)$ ).



Results from the sorption experiments indicated that the  $K_d$  (Cs) of the untreated KGa-2 sample ranged from 6.7 to 16.1 L kg<sup>-1</sup> for increasing NH<sub>4</sub> concentrations, whereas the  $K_d$  (Cs) values for the purified sample were virtually constant, with values around 11 L kg<sup>-1</sup>. Therefore, as shown in Figure 3.2.8, the response of the  $K_d$  (Cs) to increasing NH<sub>4</sub> concentrations in the untreated KGa-2 confirmed the presence of high affinity sites, whereas such pattern was not observed for the purified KGa-2.



**Figure 3.2.8.** Response of radiocesium solid-liquid distribution coefficient ( $K_d$ ) to increasing NH<sub>4</sub> concentrations in a Ca-K-NH<sub>4</sub> scenario in untreated and purified KGa-2 samples.

Therefore, results indicated that despite the low amount of illite in the KGa-2 kaolinite sample, this minor phase significantly affected the radiocaesium diffusion and

sorption processes in KGa-2, which would be magnified by the compaction of the samples, and thus it was responsible for the DDL and interlayer diffusion processes observed in the untreated KGa-2.

#### 3.2.4.4 Evaluation of the diffusion results by relationships analogous to Archie's law

As the assumption that the diffusion of  $^{35}\text{SO}_4$  and  $^{134}\text{Cs}$  in the untreated KGa-2 would solely occur through the interparticle water was not clear due to the presence of illite, which could make the contribution of the diffusion through interlayer and especially through the DDL water significant, the assumption was tested by means of a simplified approach for treatment of diffusion data in compacted clays based on Archie-type relationships. For a given non-reactive porous media and porosity,  $D_e$  of solutes of different chemical nature follows an empirical relationship analogous to Archie's law (e.g. Archie, 1942; González-Sánchez et al., 2008):

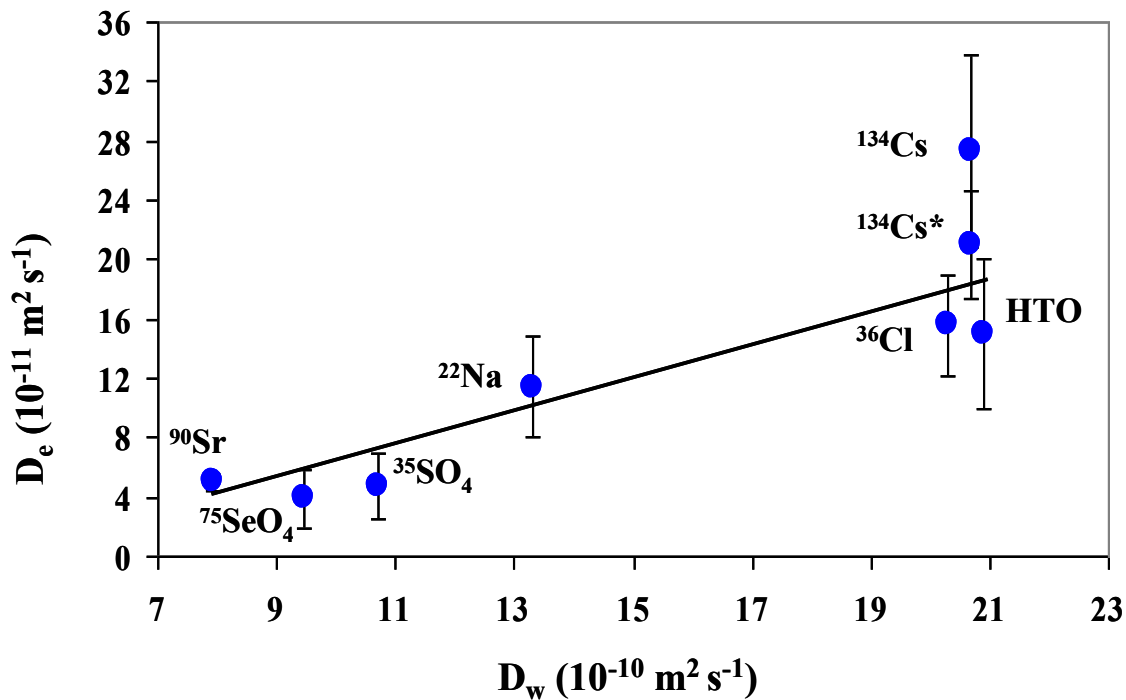
$$D_e = \frac{\varepsilon}{G} D_w \quad (4)$$

where  $G$  is a geometric factor that accounts for the connectivity of the pore network, mainly for the geometric constrictivity and tortuosity. Thus, deviations in the linear proportionality between the  $D_w$  and  $D_e$  values for a given solute could indicate the presence of additional processes to merely the interparticle pore-diffusion, as interlayer, surface diffusion and/or more complex interaction processes.

In order to have a more robust  $D_e$  versus  $D_w$  relationship,  $^{35}\text{SO}_4$  and  $^{134}\text{Cs}$  data were extended with  $D_e$  data of  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  and HTO obtained in a previous work (Glaus et al., 2010), and unpublished  $D_e$  data for  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{75}\text{SeO}_4$ . In a first stage, only the  $D_e$  data for these latter five radionuclides were correlated to their respective  $D_w$  values at

25°C (Li and Gregory, 1972) by applying Eq. (4). The  $D_e$  values employed in such correlation were mean values from results obtained in the presence of  $\text{NaClO}_4$  at concentrations from 0.1 to 1.0 mol  $\text{L}^{-1}$ , in view of the lack of significant effects of ionic strength on them. The good linear proportionality obtained ( $R^2 = 0.89$ ) indicated that the diffusion in KGa-2 of those species can be described qualitatively by diffusion through the interparticle water and no relevant interaction processes take place. This correlation was extended with  $^{35}\text{SO}_4$  and  $^{134}\text{Cs}$  data, also using  $D_e$  mean values, as shown in Figure 3.2.9.

Examination of the  $D_e$  vs.  $D_w$  relationship indicated that  $D_e$  of anionic species were slightly but systematically under the expected  $D_e$  values from equation (4), whereas the  $D_e$  of cationic species were also slightly but systematically over the  $D_e$  expected values, with the outstanding high  $D_e$  (Cs). This fact is in agreement with the minor but significant effect of the DDL water (derived from the presence of illite) in the diffusion of cationic and anionic species.



**Figure 3.2.9.** Relationship between  $D_e$  values of  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ , HTO,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{75}\text{SeO}_4$ ,  $^{35}\text{SO}_4$  and  $^{134}\text{Cs}$  (with and without the presence of stable Cs) with the respective  $D_w$  values obtained in untreated KGa-2. Black line denotes correlation of all solutes, including  $^{134}\text{Cs}$  with stable Cs (with an asterisk) data, excluding  $^{134}\text{Cs}$  data without stable Cs.

The inclusion of  $^{35}\text{SO}_4$  in the regression resulted in maintaining the good linear correlation ( $R^2 = 0.85$ ), thus confirming that the diffusion transport of  $^{35}\text{SO}_4$  in the untreated KGa-2 also occur quantitatively through the interparticle water. When including  $D_e$  (Cs) data obtained in absence of stable caesium, the regression clearly worsened ( $R^2 = 0.66$ ), as the  $D_e$  value was too high regarding the trend of the correlation. This fact suggested that the limits of applicability of the Eq. (4) for  $^{134}\text{Cs}$  were overcome for the untreated KGa-2 clay. Thus, the radiocaesium diffusion in that KGa-2 did not occur only through the interparticle water, but interlayer and especially

DDL water were also involved, which was in agreement with the results pointed in previous sections with regard to the presence of illite. It is of interest to notice that if the lower  $D_e$  value obtained in presence of stable caesium was considered (Cs data marked with an asterisk in Figure 3.2.9), as the interlayer diffusion due to the illite content is minimized, the correlation improved ( $R^2 = 0.87$ ). Therefore, caesium diffusion in the untreated KGa-2 should be described by diffusion through the interparticle water, governed by the kaolinite major phase, and the diffusion through the interlayer and especially through DDL water, caused by the illite minor content.

### 3.2.5. References

- ANDRA. Dossier 2001 Argile. (2001) Progress report on feasibility studies & research into deep geological disposal of high-level, long-lived waste. Synthesis Report, Andra, Paris, France.
- Appelo, C.A.J., Van Loon, L.R., Wersin, P. (2010) Multicomponent diffusion of a suite of tracers (HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single Sample of Opalinus Clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1201-1219.
- Archie, G.E. (1942) The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. AIME* 146, 54-62.
- Astudillo, J. (2001) El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.). ISBN: 84-931224-4-0.
- Bourg, I.C., Sposito, G., Bourg, A.C.M. (2006) Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite. *Clays and Clay Minerals* 54, 363-374.

- Bruggenwert, M. G. M.; Kamphorst, A. (1979) In *Soil Chemistry: Physicochemical models*; Bolt, G. H., Ed.; Elsevier: Amsterdam; Chapter 5, pp 141-203.
- Comans, R.N.J., Hockley, D.E. (1992) Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(3), 1157-1164.
- Crank, J. (1975) *The mathematics of diffusion*. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford, UK: Clarendon Press.
- Cremers, A.; Elsen, A.; Valke, E.; Wauters, J.; Sandalls, F. J.; Gaudern, S. L. (1990) In *Transfer of Radionuclides in Natural and Seminatural Environments*; Desmet, G., Nassimbeni, P., Belli, M., Eds.; Elsevier Applied Science: London; EUR 12448; pp 238-248.
- García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., Molinero, J. (2006) Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology* 32(1), 37-53.
- Gimmi, T., Kosakowsky, G. (2011) How mobile are sorbed cations in clays and clay rocks?. *Environmental Science and Technology* 45, 1443-1449.
- Glaus, M.A., Baeyens, B., Bradbury, M.H, Jakob, A., Van Loon, L.R., Yaroshchuk, A.E. (2007) Diffusion of Na-22 and Sr-85 in montmorillonite: Evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction. *Environmental Science and Technology* 41(2), 478-485.
- Glaus, M.A., Rossé, R., Van Loon, L.R., Yaroshchuk, A.E. (2008) Tracer diffusion in sintered stainless steel filters: measurement of the effective diffusion coefficients and implications for diffusion studies with compacted clays. *Clays and Clay Minerals* 56(6), 677-685.

- Glaus, M.A., Frick, S., Rossé, R., van Loon, L.R. (2010) Comparative study of tracer diffusion of HTO,  $^{22}\text{Na}^+$  and  $^{36}\text{Cl}^-$  in compacted kaolinite, illite and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74, 1999-2010.
- González-Sánchez, F., Van Loon, L., Gimmi, T., Jakob, A., Glaus, M.A., Diamond, L.W. (2008) Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite. *Applied Geochemistry* 23(12), 3840-3851.
- Huertas, F.J., Chou, L., Wollast, R. (1998) Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part I. Surface speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 417- 431.
- Jougnot, D., Revil, A., Leroy, P. (2009) Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 2712- 2726.
- Koning, A., Comans, R.N.J. (2004) Reversibility of radiocaesium sorption in illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2815-2823.
- Leroy, P., Revil, A., Coelho, D. (2006) Diffusion of ionic species in bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 296, 248-255.
- Li, Y-H., Gregory, S. (1974) Diffusion of anions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 88, 703-714.
- Shackelford, C.D. (1991) Laboratory diffusion testing for waste disposal – A review. *Journal of Contaminant Hydrology* 7, 177-217.

- Molera, M., Eriksen, T. (2002) Diffusion of  $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$  and  $^{57}\text{Co}^{2+}$  in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modelling. *Radiochimica Acta* 90, 753-760.
- Muurinen, A., Penttila-Hiltunen, P., Rantanen, J. (1987) Diffusion mechanism of strontium and caesium in compacted sodium bentonite. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 84, 803-810.
- Muurinen, A., Karnland, O., Lehtikoinen, J. (2004) Ion concentration caused by an external solution into the pore water of compacted bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth* 29, 119-127.
- NAGRA. (2002) Project Opalinus Clay: Safety Report- Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Enrsorgungsnachweis). Nagra Technical Report NTB-02-05, Nagra, Wettingen, Switzerland.
- OECD/NEA. (1995) The Environmental and Ethical Basis of Geological Disposal of Long-Lived Radioactive Wastes. A Collective Opinion of the Radioactive Waste Management Committee of the OECD Nuclear Energy Agency, OECD, Paris.
- Rigol, A., Vidal, M., Rauret, G., Shand, C.A., Cheshire, M.V. (1998) Competition of organic and mineral phases in radiocaesium partitioning in organic soils of Scotland and the area near Chernobyl. *Environmental Science and Technology* 32(5), 663- 669.
- Sweeck, L.; Wauters, J.; Valcke, E.; Cremers, A. (1990) In *Transfer of Radionuclides in Natural and Seminatural Environments*; Desmet, G., Nassimbeni, P., Belli, M., Eds.; Elsevier Applied Science: London, EUR 12448; pp 249-258.



- Van Loon L.R., Soler, J.M., Jakob, A., Bradbury, M.H. (2003) Effect of confining pressure on the diffusion of HTO,  $^{36}\text{Cl}^-$  and  $^{125}\text{I}^-$  in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric. *Applied Geochemistry* 18, 1653-1662.
- Van Loon, L.R., Eikemberg, J. (2005) A high-resolution abrasive method for determining diffusion profiles of sorbing radionuclides in dense argillaceous rocks. *Applied Radiation and Isotopes* 63(1), 11-21.
- Van Loon, L.R., Glaus, M.A., Müller, W. (2007) Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion. *Applied Geochemistry* 22, 2536-2552.
- Van Loon, L.R., Glaus, M.A. (2008) Mechanical compaction of smectite clays increases ion exchange selectivity for caesium. *Environmental Science and Technology* 42, 1600-1604.
- Wauters, J.; Vidal, M.; Elsen, A.; Cremers, A. (1996) Prediction of solid/liquid distribution coefficients of radiocaesium in soils and sediments. Part two: a new procedure for solid phase speciation of radiocaesium. *Applied Geochemistry* 11, 595-599.
- Yaroshchuk, A., Glaus, M.A., Van Loon L.R. (2007) Studies of electrochemical properties of compacted clays by concentration potential method. *Journal of Colloid and Interface Science* 309, 262-271.
- Yu, J.W., Neretnieks, I. (1997) Diffusion and sorption properties of radionuclides in compacted bentonite. SKB Technical Report TR-97-12. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., SKB, Stockholm, Sweden.



### 3.3. Difusión de radionucleidos catiónicos y aniónicos en suelos insaturados

---

---



### 3.3.1. Publicación 1. “Laboratory experiments to characterize radionuclide diffusion in unsaturated soils”

D. Aldaba, R. Fernández-Torrent, G. Rauret, M. Vidal, A. Rigol

*Applied Radiation and Isotopes* 68 (2010) 393-398

---

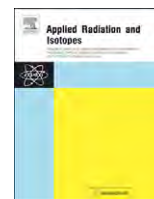
**Páginas 155 - 160**





Contents lists available at ScienceDirect

## Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apradiso](http://www.elsevier.com/locate/apradiso)

## Laboratory experiments to characterize radiochloride diffusion in unsaturated soils

D. Aldaba, R. Fernández-Torrent, G. Rauret, M. Vidal, A. Rigol\*

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 29 August 2009

Received in revised form

14 October 2009

Accepted 10 November 2009

#### Keywords:

Diffusion coefficient

$^{36}\text{Cl}$

Solid–liquid distribution coefficient

Soil

### ABSTRACT

Diffusion transport of  $^{36}\text{Cl}$  was examined in seven soils under unsaturated conditions in tubes packed with two portions of each soil having different  $^{36}\text{Cl}$  activity concentrations. Apparent diffusion coefficients ( $D_a$ ) derived from diffusion profiles varied within a narrow range (from  $3 \times 10^{-10}$  to  $7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) confirming the minor effect of soil properties on the diffusion of a non-reactive radionuclide like  $^{36}\text{Cl}$ . Instead, packing conditions had a major effect. Solid–liquid distribution coefficients ( $K_d$ ) derived from  $D_a$  ( $0.02$ – $0.2 \text{ L kg}^{-1}$ ) were systematically lower than those obtained from batch experiments ( $0.6$ – $1.0 \text{ L kg}^{-1}$ ), but with a similar variation pattern among soils. The low values of  $K_d$  (Cl) confirmed an almost negligible radiochloride–soil interaction.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

The risk assessment of radioactive contamination in the environment needs information on the transport of radionuclides. Scenarios in which a deeper understanding of radionuclide transport is necessary include soils contaminated by accidental releases and the surroundings of nuclear waste repositories, where the radioactive waste may migrate through engineered barriers and access host rock and the contiguous geological media by diffusion-controlled transport.

Radionuclide diffusion in porous media such as soils is a multifactorial process that depends on soil properties (tortuosity, porosity, water saturation) and on radionuclide–soil interaction. Several methods of evaluating diffusion have been reported. The reservoir methods (Shackelford, 1991; García-Gutiérrez et al., 2004) are preferred for examination of saturated samples and have been mainly used to establish the diffusion coefficients for materials (clays) that are candidates for use in engineered barriers for radioactive waste repositories. These methods facilitate the examination of the diffusion of extremely slow-diffusing compounds, but are distant from field scenarios in which diffusion must be estimated. In contrast, the half-cell methods (van der Sloot and de Groot, 1991; Schaefer et al., 1995; Olesen et al., 1999; García-Gutiérrez et al., 2006; Rakesh et al., 2009) examine liquid diffusion in both saturated and unsaturated materials and can be

used to evaluate liquid phase diffusion under similar conditions to those encountered in actual environmental scenarios, where the water flow is controlled and diminished. These latter methods have been mainly used to characterize radionuclide diffusion in materials and there is only few reported data on the diffusion transport in unsaturated soils.

This study used an experimental approach based on soils packed in tubes to characterize radionuclide diffusion in unsaturated soils (half-cell diffusion tubes). The approach is based on putting in contact two soil samples spiked at two activity concentrations, thus allowing the diffusion of the radionuclide from the high to the low concentration half. To test and optimize the method for soils, seven soils from the vicinity of Spanish radioactive facilities and a non-reactive radionuclide, radiochloride, were selected. This radionuclide was selected since the diffusion times required to observe changes in its concentration profiles were expected to be short, while the high number of soil samples allowed us to examine the reproducibility of tube packing procedures for soils of contrasting characteristics. With the data obtained, apparent diffusion coefficients were determined in all soils under unsaturated conditions.

As diffusion coefficients are greatly affected by the sorption–desorption equilibrium between the solid phase and the soil solution, data on solid–liquid distribution coefficients ( $K_d$ ) can also be derived from diffusion experiments. Therefore, as a secondary output of the studies, radiochloride solid–liquid distribution coefficients were also determined, and their values compared with those resulting from batch experiments with dispersed samples, in order to examine the correlation of data originating from the two experimental approaches.

\* Corresponding author. Tel.: +34 93 402 1277; fax: +34 93 402 1233.  
E-mail address: [annarigol@ub.edu](mailto:annarigol@ub.edu) (A. Rigol).

## 2. Material and methods

### 2.1. Soil samples

Seven soil samples that were representative of Spanish land were used in this study, including soils from zones located close to nuclear power plants and areas integrated in a national radioactive monitoring network.

Soil samples were air-dried, sieved (2 mm) and homogenized before analysis. Their pH was measured in double-deionised water, using a solution-to-soil ratio of 2.5 ml g<sup>-1</sup>. The moisture content was determined by drying the soil sample at 105 °C to constant weight, and the organic matter content was obtained by the loss of weight on ignition at 450 °C for 16 h. The carbonate content was determined by the Bernard calcimeter (Müller and Gastner, 1971). Cation exchange capacity (CEC) was determined from the sum of extractable bases plus the extractable acidity obtained by displacement with BaCl<sub>2</sub>–triethanolamine (TEA) solution buffered at pH 8.2 (Burt, 2004). Field capacity was determined by rewetting 75 g of dry soil, centrifuging the moist soil at 0.33 bar using an ALC 4239R centrifuge (30 min, 10 °C) and drying the resulting soil at 105 °C for 48 h. Particle size distribution was also determined in all soil samples by the pipette method (Burt, 2004). The solid density of soils was measured with an Accupic 1330 helium pycnometer.

As summarized in Table 1, soils had pH values ranging from approximately 6 (VILCOR2) to clearly basic (VAN2), varying according to the carbonate content. Field capacity varied from approximately 15% (BAD1) up to 40% (FROCOR2 and VILCOR2), depending on the variations in organic matter (C<sub>org</sub>) and clay content.

### 2.2. Theoretical approach

The mass flux of a solute in a saturated soil combines two effects, the hydraulic and concentration gradients, and is given by

$$J = \varepsilon \left( v_s c - D_h \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1)$$

where  $J$  (kg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) is the mass flux,  $\varepsilon$  (m<sup>3</sup><sub>total void</sub> m<sup>-3</sup><sub>soil bed</sub>) is the total porosity of the soil,  $v_s$  (m s<sup>-1</sup>) is the seepage velocity of the fluid, usually water,  $c$  (kg m<sup>-3</sup>) is the mass concentration of the solute in the liquid phase of the soil,  $x$  (m) is the direction of the transport, and  $D_h$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) is the hydrodynamic dispersion coefficient.  $D_h$ , which accounts for both mechanical dispersion and diffusive dispersion of the solute during transport, is represented by

$$D_h = D_m + \frac{D_w}{\tau} \quad (2)$$

where  $D_m$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) is the mechanical dispersion coefficient,  $D_w$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) is the diffusion coefficient at infinite dilution in water at 25 °C of the solute, and  $\tau$  (dimensionless) is the tortuosity, which

describes the non-straight nature of soil pores from the ratio between the flow-path length and the straight-path length. Various models for predicting tortuosity in packed bed porous systems have been reported. A frequently used tortuosity model based upon the work of Millington and Quirk (1961) is the following:

$$\tau = \frac{\varepsilon^2}{\Phi^n} \quad (3)$$

where  $\Phi$  is the fraction of the total system occupied by the liquid phase, and  $n=7/3$  if  $\Phi \geq 0.2$ . Moreover, the volume fraction of water in the soil bed can be expressed as  $\Phi = \varepsilon RS$  (Schaefer et al., 1995), where  $RS$  (m<sup>3</sup><sub>water</sub> m<sup>-3</sup><sub>total void</sub>) is the relative saturation of the soil, i.e. the fraction of overall void space occupied by water. Then, tortuosity can be expressed as

$$\tau = \frac{\varepsilon^{-1/3}}{RS^{7/3}} \quad (4)$$

Total porosity is calculated from the bulk density of the packed soil bed,  $\rho_{\text{bulk}}$  (kg<sub>dry soil</sub> m<sup>-3</sup><sub>soil bed</sub>), and the density of solids without pore space is determined by mercury intrusion,  $\rho_{\text{solid}}$  (kg<sub>dry solid</sub> m<sup>-3</sup><sub>solid</sub>), using the following equation:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{solid}}} \quad (5)$$

Relative saturation is calculated by

$$RS = \frac{F_{\text{moist}} \rho_{\text{bulk}}}{\varepsilon} \quad (6)$$

where  $F_{\text{moist}}$  (kg<sub>water</sub> kg<sup>-1</sup><sub>dry soil</sub>) is the soil moisture content.

In unsaturated soils, the  $v_s$  and  $D_m$  related terms are negligible, and thus Fick's first law takes the following form:

$$J = -\frac{\varepsilon D_w}{\tau} \frac{\partial c}{\partial x} = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7)$$

where  $D_e$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) is the effective diffusion coefficient.

The diffusion and sorption processes in unsaturated systems can be linked through Fick's second law:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon R_f} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8)$$

where  $t$  (s) is the diffusion time,  $R_f$  (dimensionless) is the retardation factor that represents the relative rate of transport of a non-sorbed solute to that of a solute subject to a reversible sorption, and  $D_a$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) is the apparent diffusion coefficient, which takes into account implicitly the retardation of the solute due to interactions with the porous material. The analytical resolution of Fick's second law used in this study to calculate the diffusion coefficient was the following (Cussler, 1984):

$$\frac{C_i - \bar{C}}{C_{\text{high}} - \bar{C}} = \text{erf} \left( \frac{|x_i|}{2\sqrt{D_a t}} \right) \quad (9)$$

where  $C_i$  (Bq m<sup>-3</sup>) is the radionuclide concentration at position  $x$ ,  $C_{\text{high}}$  (Bq m<sup>-3</sup>) is the high boundary radionuclide concentration,

**Table 1**  
Soil sample characteristics (referring to dry soil weight, except for clay and sand, which refer to mineral matter).

Soil code	Origin	pH	OM (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	FC (%)	Clay (%)	Sand (%)	Texture
ASCO	N.P.P Ascó (Tarragona)	8.0	1.6	38	42.8	24	17.2	18.9	Silty loam
BAD1	Badajoz	7.3	2.8	2	24.0	17	19.9	51.7	Sandy loam
CABRIL	Waste repository (Córdoba)	6.4	6.3	2	21.3	29	21.2	61.2	Sandy clay loam
FROCOR2	Punta de Frouxeira (La Coruña)	6.0	19.7	5	47.7	42	24.7	42.6	Loam
MALAGA2	Málaga	8.2	5.8	12	57.3	31	53.4	5.9	Silty clay
VAN2	N.P.P Vandellós II (Tarragona)	8.3	5.4	29	35.6	27	23.4	32.1	Loam
VILCOR2	Vilarrube (La Coruña)	5.9	19.0	1	62.8	41	22.7	54.0	Sandy clay loam

OM: organic matter; CEC: cation exchange capacity; FC: field capacity.



$C_{low}$  ( $Bq\ m^{-3}$ ) is the low boundary radionuclide concentration,  $\bar{C} = (C_{high} + C_{low})/2$ , and  $x_i$  (m) is the position along the diffusion tube, with the origin set at the interface between the two halves of soil. Eq. (9) is valid when the boundary conditions are kept constant, i.e. the initial  $C_{low}$  and  $C_{high}$  are maintained at both ends of the diffusion tube.

### 2.3. Diffusion experiments

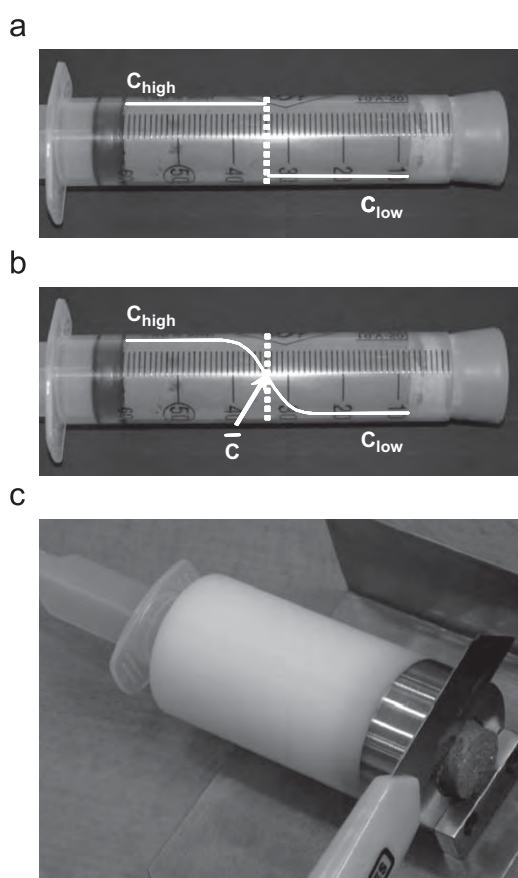
#### 2.3.1. Packing procedure

The half-cell diffusion tube method optimized in this study consisted of packing, in a polypropylene tube of 25-mm internal diameter, a known amount of soil labelled with  $^{36}Cl$  (CL36-ELSB30) at a low activity concentration ( $C_{low}$ ,  $\sim 0.2\ Bq\ g^{-1}$ ), in contact with the same amount of soil labelled at an activity concentration at least 100 times higher ( $C_{high}$ ,  $\sim 20\ Bq\ g^{-1}$ ), both soil portions having the same relative water saturation and

porosity (Fig. 1a). The activity concentrations at each half ensured a sufficient concentration gradient for the diffusion process to be observed, while the low activity concentration was high enough to exceed the quantification limit of the measurement technique.

To carry out the experiments under unsaturated conditions, the moisture content of the soil samples was chosen at approximately 80% of their field capacity (Table 1). Thus, the actual water content differed for each soil type (see  $F_{moist}$  in Table 2). The known amount of water required to reach the moisture content was added as radionuclide spiking solutions, prepared at initially varying activity concentrations, to ensure that the resulting radionuclide concentrations of soils were approximately 0.2 and  $20\ Bq\ g^{-1}$  for the soil samples with low and high concentration levels, respectively. The solutions were gradually added to the soil samples with manual mixing, until complete absorption. The  $^{36}Cl$  content was determined in several aliquots of every spiked soil bulk sample to ensure homogeneity before packing, with a maximum accepted error of 5%.

Soil samples were manually packed by pressure to their maximum density. The low  $^{36}Cl$  concentration spiked soil was packed first into the tube to minimize contamination by the high  $^{36}Cl$  concentration spiked soil. After the length and mass of the low-concentration soil half were measured, the high-concentration soil was packed into the tube. The total length and mass of the two halves after packing were also measured. Each soil half was approximately 45 mm long. After packing, the tube was sealed with a rubber stopper, wrapped with Parafilm® to minimize moisture loss and stored horizontally. For the same soil type, various diffusion tubes were prepared to examine diffusion at increasing time periods; and analytical replicates, at every diffusion time.



**Fig. 1.** Diffusion tube experiment (a) after packing ( $t=0$ ), (b) at the diffusion time established to obtain the diffusion profile ( $t=t_{final}$ ) and (c) during the sampling process.

#### 2.3.2. Sampling procedure

After a given diffusion time leading to the change in the concentration profiles in both halves (see Fig. 1b), soil slices of 4–5 mm were taken along the axial direction (Fig. 1c), every slice identifying one position in the diffusion tube. Approximately 25 soil slices were obtained from each tube.

#### 2.3.3. Determination of $^{36}Cl$

The  $^{36}Cl$  was extracted from each soil slice with deionised water ( $10\ mL\ g^{-1}$  of soil) and its activity concentration was measured. Recoveries of  $^{36}Cl$ , evaluated in each soil by extracting soil samples spiked with a known amount of this radionuclide ( $n=3$  for each soil), were above 95% with RSD values  $< 2\%$  in all cases. The activity concentration of  $^{36}Cl$  in the soil extracts was measured by liquid scintillation counting, using a Wallac 1220 Quantulus Ultra-Low-Level Analyzer. Volumes of 8 ml of the solutions and soil extracts were mixed with 12 ml of liquid scintillator (Packard Ultima Gold XR) and measured for 60 min,

**Table 2**  
Tube packing parameters (mean (SD)).

Soil	$\rho_{solid}$ ( $g\ dry\ solid\ cm^{-3}_{solid}$ )	$F_{moist}$ ( $g\ water\ g^{-1}_{dry\ soil}$ )	$\rho_{bulk}$ ( $g\ dry\ solid\ cm^{-3}_{soil\ bed}$ )	$\epsilon$	RS	$\tau$
ASCO	2.70	0.18	1.65 (0.05)	0.39 (0.02)	0.75 (0.06)	2.7 (0.5)
BAD1	2.29	0.15	1.61 (0.03)	0.29 (0.01)	0.82 (0.05)	2.4 (0.3)
CABRIL	2.72	0.22	1.46 (0.02)	0.47 (0.01)	0.69 (0.02)	3.1 (0.2)
FROCOR2	2.41	0.32	1.00 (0.03)	0.58 (0.01)	0.54 (0.03)	5.0 (0.5)
MALAGA2	2.66	0.32	1.29 (0.01)	0.51 (0.01)	0.80 (0.01)	2.1 (0.1)
VAN2	2.61	0.20	1.43 (0.02)	0.45 (0.01)	0.64 (0.02)	3.6 (0.2)
VILCOR2	2.45	0.28	1.06 (0.03)	0.57 (0.01)	0.53 (0.03)	5.4 (0.6)

$\rho_{solid}$ : density of solids;  $F_{moist}$ : soil moisture content;  $\rho_{bulk}$ : bulk density; RS: relative saturation;  $\epsilon$ : porosity;  $\tau$ : tortuosity.

using a channel window from 100 to 800 with a maximum energy of 709 keV, and with detection efficiency higher than 95%.

### 2.3.4. Fitting of experimental data

The  $^{36}\text{Cl}$  activity concentration at each soil slice versus the slice position allowed us to obtain a diffusion profile inside every tube. This profile was transformed to a diffusion profile in which the left term of the analytical solution of Fick's second law (Eq. (9)) was given versus the corresponding  $x_i$  position, and TableCurve 2D v 5.01 software was used to fit the data and calculate the  $D_a$  value. This fitting was carried out for every individual tube, but also for the whole experimental dataset obtained from the two replicates of the same diffusion time. Outlier points, with a residual error higher than 0.1, were excluded from the fitting.

### 2.4. Batch experiments

Radiochloride solid–liquid distribution coefficient values ( $K_d$ ) were determined from dispersed samples in batch experiments. Three samples of the same soil (1 g) were equilibrated with 30 ml of deionised water for 16 h with end-over-end shaking in polyethylene tubes, the supernatant solutions being recovered by centrifugation (ALC 4239R, 13,000 g, 30 min, 10 °C) and mixed. The resulting solution was spiked with a suitable amount of  $^{36}\text{Cl}$  (CL36-ELSB30) and divided into three portions. An aliquot of 8 ml was used for measuring the initial  $^{36}\text{Cl}$  activity concentration, and two aliquots of 30 ml were added to the soil samples. The soil suspension was end-over-end shaken for 24 h and centrifuged. Two aliquots of each supernatant solution were used to determine the final radiochloride activity concentration. The  $K_d$  (Cl) values were calculated from the  $^{36}\text{Cl}$  activity concentrations in the initial and final solutions. The activity concentration of  $^{36}\text{Cl}$  in the solutions was measured by liquid scintillation counting, as described in the above section.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Reproducibility of replicate half-cell diffusion tubes

The robustness of the experimental design used in the half-cell diffusion tube method was evaluated from the reproducibility of the experimental packing parameters ( $\rho_{\text{solid}}$ ,  $F_{\text{moist}}$ ,  $\rho_{\text{bulk}}$ ,  $\varepsilon$ ,  $RS$  and  $\tau$ ), since for non-reactive species such as  $^{36}\text{Cl}$ , tube packing parameters will be more relevant for the diffusion process than soil properties. As presented in Table 2,  $\rho_{\text{solid}}$  and  $F_{\text{moist}}$  had the same value for the four tubes of the same soil, since  $\rho_{\text{solid}}$  is an intrinsic property of the soil and  $F_{\text{moist}}$  is the amount of  $^{36}\text{Cl}$  solution added to the soil samples, which varied between soils according to the soil field capacity.

The  $\rho_{\text{bulk}}$  value was directly determined from the weight of the dry soil introduced into the diffusion tube in relation to the total volume occupied. This parameter varied according to soil properties, especially the organic matter content (it ranged from 1.00 in the FROCOR2 soil to 1.65  $\text{g cm}^{-3}$  in the ASCO soil), and could be different for every tube, since in principle it is an operational parameter that depends on the ability to pack the soil samples at their maximum density. However, its variability among tubes of the same soil was negligible. The rest of the parameters ( $\varepsilon$ ,  $RS$  and  $\tau$ ) were calculated from the Eqs. (4)–(6), respectively. The highest variability was observed for  $\tau$ , since its value accumulated the respective variations from all the parameters used for its calculation. However, even for this parameter, its variability was reasonably low, with RSD values < 10%, ranging from 5% to 18%.

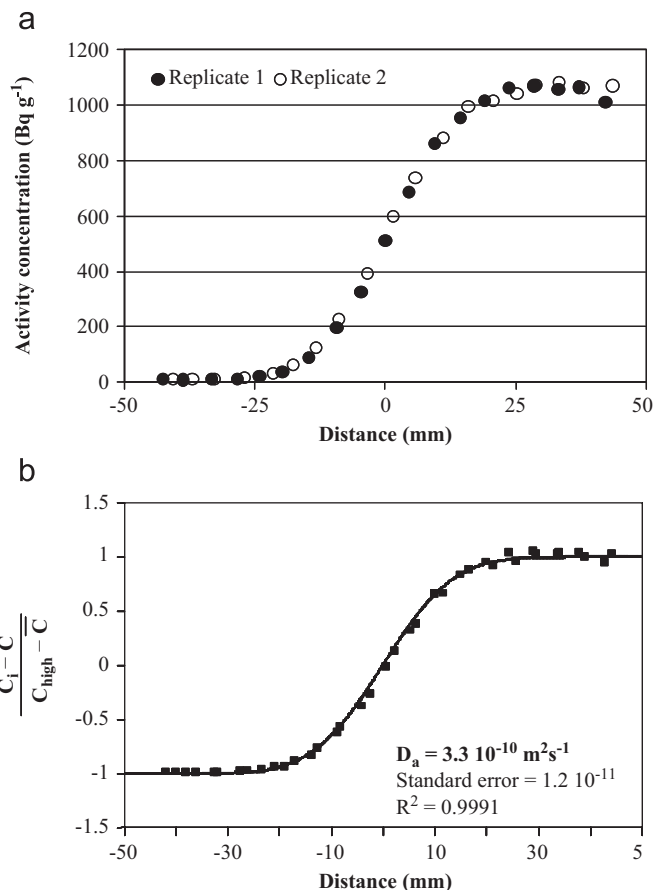


Fig. 2.  $^{36}\text{Cl}$  diffusion profile in FROCOR2 soil and for a diffusion time of 2 days: (a) experimental points of individual replicates and (b) overall fitting of the two replicates.

### 3.2. Determination of diffusion coefficients

#### 3.2.1. Determination of apparent diffusion coefficients from the diffusion profiles

As an example, the  $^{36}\text{Cl}$  diffusion profile in FROCOR2 soil is shown in Fig. 2a. This profile was obtained by representing the activity concentration of this radionuclide in a given section versus its relative position in the tube, taking the interface between the two halves as the zero in the distance axis. Results obtained for the two replicate diffusion tubes sampled at the same diffusion time showed good reproducibility for all soils. Boundary conditions were maintained in all experiments, with diffusion times from 1 to 6 days.

Diffusion profiles were transformed according to Eq. (9) and  $D_a$  values were derived from curve fitting following two approaches: use of the experimental data of individual replicates (leading to one  $D_a$  value per replicate, at a given diffusion time), and an overall fitting, using the whole dataset from the two replicates (leading to a single  $D_a$  value per diffusion time).

Table 3 shows these  $D_a$  values, as well as the relative standard errors (RSE) of the fitting. All fittings showed good correlation ( $r^2 > 0.99$ ), regardless of the approach, and non-significant differences were observed between the  $D_a$  mean value from the two individual replicates and the  $D_a$  values obtained by the overall fitting. However, the latter approach was preferred, since it had a lower RSE for all the soils and diffusion times, due to the higher number of experimental points used for the fitting, enabling a mean RSE value of approximately 4% for all the scenarios taken into account.

**Table 3**  
Apparent diffusion coefficients of <sup>36</sup>Cl in the soil samples.

Soil	Fitting by replicate				Overall fitting		
	Tube	Time (days)	$D_a$ ( $m^2 s^{-1}$ ) ( $\times 10^{-10}$ )	RSE (%)	Tube	$D_a$ ( $m^2 s^{-1}$ ) ( $\times 10^{-10}$ )	RSE (%)
ASCO	$t_1-1$	1	7.2	4	$t_1-1+t_1-2$	6.9	3
	$t_1-2$	1	6.6	4			
	$t_2-1$	3	6.7	4	$t_2-1+t_2-2$	6.2	3
	$t_2-2$	3	5.7	3			
BAD1	$t_1-1$	1	4.5	4	$t_1-1+t_1-2$	4.7	3
	$t_1-2$	1	4.9	5			
	$t_2-1$	3	5.8	6	$t_2-1+t_2-2$	5.1	5
	$t_2-2$	3	4.4	8			
CABRIL	$t_1-1$	1	5.4	5	$t_1-1+t_1-2$	5.8	2
	$t_1-2$	1	6.2	3			
	$t_2-1$	3	5.3	3	$t_2-1+t_2-2$	5.1	2
	$t_2-2$	3	4.7	3			
FROCOR2	$t_1-1$	2	3.0	5	$t_1-1+t_1-2$	3.3	4
	$t_1-2$	2	3.6	4			
	$t_2-1$	6	2.7	5	$t_2-1+t_2-2$	2.9	3
	$t_2-2$	6	3.1	4			
MALAGA2	$t_1-1$	1	5.9	3	$t_1-1+t_1-2$	6.1	4
	$t_1-2$	1	6.0	9			
	$t_2-1$	3	5.5	7	$t_2-1+t_2-2$	4.3	7
	$t_2-2$	3	3.4	9			
VAN2	$t_1-1$	1	5.8	4	$t_1-1+t_1-2$	5.1	6
	$t_1-2$	1	4.7	11			
	$t_2-1$	3	4.6	4	$t_2-1+t_2-2$	4.8	3
	$t_2-2$	3	5.0	4			
VILCOR2	$t_1-1$	1	4.0	7	$t_1-1+t_1-2$	4.0	6
	$t_1-2$	1	4.1	12			
	$t_2-1$	3	3.0	7	$t_2-1+t_2-2$	4.2	6
	$t_2-2$	3	4.4	6			

The  $D_a$  values were only half to one order of magnitude lower than the <sup>36</sup>Cl diffusion coefficient at infinite dilution in water at 25 °C, which has a tabulated value of  $2.03 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$  (Lide, 1977; Lasaga, 1998). Differences between soils were not attributable to a given soil property. In addition, the  $D_a$  values obtained at different diffusion times were in general not statistically different, with the exception of a few soils in which a slight decrease was noticed (see CABRIL and MALAGA2 soils). This indicates that the physical parameters relating to the packing were more significant than soil properties responsible for ion sorption. The examination of the correlation between packing parameters and  $D_a$  confirmed this hypothesis, since relative saturation and  $D_a$  correlated positively ( $r=0.69$ ), while tortuosity and  $D_a$  correlated inversely ( $r=-0.74$ ), thus confirming that the change in these variables among soils was responsible here for the changes in  $D_a$  values. Previous studies had shown a dependency between the diffusion of stable chloride with the clay content in unsaturated soils, although it seemed that the increase in tortuosity due to an increase in clay content was responsible for the decrease in diffusion. However, in the reported study, the influence of soil water content on chloride diffusion was more significant than the clay content (Olesen et al., 1999).

### 3.2.2. Determination of effective diffusion coefficients

There is a general lack of reported information of  $D_a$  data in soils, while data on  $D_e$  are more accessible. From Eqs. (7) and (8), the  $D_e$  can be calculated along with the retardation factor:

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon R_f} = \frac{D_w}{\tau R_f} \quad (10)$$

As the  $R_f$  for radiochloride tends to 1, the relationship between  $D_a$  and  $D_e$  directly depends on the porosity values. The  $D_e$  values

obtained in the present study (within the  $2.1-5.1 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$  range) were consistent with values reported in the literature dealing with the diffusion of stable chloride in both saturated and unsaturated soils, at much higher chloride concentrations (up to  $12,000 mg L^{-1}$ ), in both column and diffusion tubes (Shakelford, 1991; Olesen et al., 1999; Jang and Hong, 2002). While only slightly higher values were observed in saturated than in unsaturated soils, the much lesser role of chloride concentration in its diffusion than of material physical characteristics was confirmed. However, values of diffusion parameters for other materials (such as clays and cement) were significantly lower (down to  $10^{-14} m^2 s^{-1}$ ), due to the smaller porous sizes and higher packing densities in the latter materials (Molera et al., 2003; van Loon et al., 2003; García-Gutiérrez et al., 2004; Friedmann et al., 2004).

### 3.3. Calculation of $K_d$ values from diffusion data

Although it may be an exercise of minor interest for radionuclides showing a poor interaction in soils, such as the case of radiochloride here, diffusion data can be used to derive data on the solid-liquid distribution coefficient ( $K_d$ ;  $L kg^{-1}$ ), which is the solute concentration ratio between the soil solid phase and the liquid phase in equilibrium. If linear sorption is considered, the  $K_d$  can be related to the retardation factor by the following equation (Bégin et al., 2003):

$$R_f = 1 + \frac{K_d \rho_{bulk}}{\varepsilon RS} \quad (11)$$

The  $K_d$  (Cl) values derived from the diffusion data were within the range  $0.02-0.2 L kg^{-1}$  for all the soils examined, with VAN2 and VILCOR soils having the lowest and MALAGA2 the highest

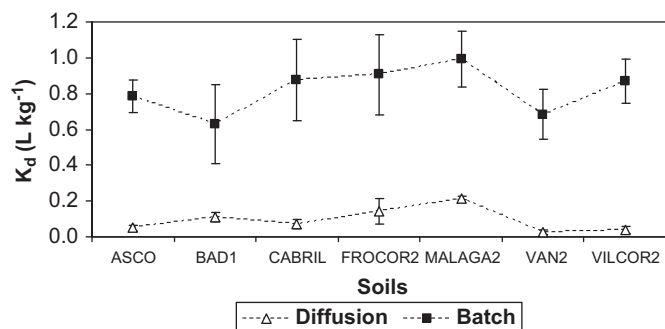


Fig. 3. Comparison of  $K_d$  (Cl) values obtained from diffusion and batch experiments. The error bars represent one standard deviation.

values, respectively. This confirmed the almost negligible interaction of  $^{36}\text{Cl}$  with the soils, which can be attributed to its anionic nature and poor ligand ability. The  $K_d$  (Cl) values derived from diffusion data were compared with  $K_d$  (Cl) from batch experiments. These latter were also low, within the 0.6–1.0 L kg<sup>-1</sup> range, with VAN2 and BAD1 soils having the lowest and MALAGA2 the highest values, respectively. These values were similar to default values reported in the literature for this radionuclide, which is 0.3 L kg<sup>-1</sup> for mineral soils (Gil-García et al., 2009). As shown in Fig. 3, the values of  $K_d$  (Cl) from batch experiments were consistently approximately one order of magnitude higher than  $K_d$  (Cl) from diffusion experiments, with a similar pattern of variation among soils. This difference may be explained by the fact that sorption is favoured, in batch experiments, due to the dispersed media, especially the high liquid-to-solid ratios and suspension shaking. The correlation between data sets was not excellent ( $r=0.55$ ), probably due to the fact that for a non-reactive radionuclide as chloride,  $K_d$  values were low and quite similar between them. However, the results obtained confirm the possibility of not only deriving sorption data from diffusion experiments, but also predicting diffusion parameters from batch sorption experiments, specially for reactive radionuclides that show higher  $K_d$  values in a wider range and, therefore, might provide better correlations.

#### 4. Conclusions

An effective experimental method based on a half-cell diffusion tube is proposed in the present study to examine radionuclide diffusion in unsaturated soils. Apparent diffusion coefficient values with low associated errors have been established for radiochloride in seven unsaturated soils of contrasting characteristics, with similar values to those reported for stable chloride. Another interesting feature of this study is the comparison of solid–liquid distribution coefficients obtained from diffusion and batch experiments. A correlation factor can be established between the results of the two methods, which

indicate that it is feasible to use a quick and simple method such as batch experiments to quantify a slow process such as radionuclide diffusion. This conclusion needs to be further demonstrated for radionuclides with higher interaction in soils and, thus, higher solid–liquid distribution coefficients.

#### Acknowledgements

This research was funded by the Spanish Government (CICYT, contracts PPQ2002-00264 and CTM2005-03847/TECNO). The authors thank ENRESA, SCAR (Generalitat de Catalunya), Universidad de Extremadura, Universidade da Coruña and Universidad de Málaga for the soil samples supplied.

#### References

- Bégin, L., Fortin, J., Caron, J., 2003. Evaluation of the fluoride retardation factor in unsaturated and undisturbed soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67 (6), 1635–1646.
- Burt, R., 2004. Soil survey laboratory methods manual. Investigation Report No 42, version 4.0, Natural Resources Conservation Service, USDA, Washington.
- Cussler, E.L., 1984. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge University Press, Cambridge.
- Friedmann, H., Amiri, O., Ait-Mokhtar, A., Dumargue, P., 2004. A direct method for determining chloride diffusion coefficient by using migration test. *Cement Concrete Res.* 34 (11), 1967–1973.
- García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., 2004. Diffusion coefficients and accessible porosity for HTO and  $^{36}\text{Cl}$  in compacted FEBEX bentonite. *Appl. Clay Sci.* 26 (1–4), 65–73.
- García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., Molinero, J., 2006. Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *J. Iber. Geol.* 32 (1), 37–53.
- Gil-García, C., Tagami, K., Uchida, S., Rigol, A., Vidal, M., 2009. New best estimates for radionuclide solid–liquid distribution coefficients in soils. Part 3: miscellany of radionuclides (Cd, Co, Ni, Zn, I, Se, Sb, Pu, Am, and others). *J. Environ. Radioact.* 100 (9), 704–715.
- Jang, Y.S., Hong, G.T., 2002. Analysis of effective diffusion and transport of inorganic solute through a landfill liner system. *Environ. Geol.* 42 (8), 929–936.
- Lasaga, A.C., 1998. Kinetic Theory in the Earth Science. Princeton University Press, Princeton.
- Lide, D.R., 1977. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton.
- Millington, R.J., Quirk, J.P., 1961. Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.* 57, 1200–1207.
- Molera, M., Eriksen, T., Jansson, M., 2003. Anion diffusion pathways in bentonite clay compacted to different dry densities. *Appl. Clay Sci.* 23 (1–4), 69–76.
- Müller, G., Gastner, M., 1971. The “Karbonat-Bombe”, a simple device for the determination of the carbonate content in sediments, soils and other materials. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 10, 466–469.
- Olesen, T., Moldrup, P., Gamst, J., 1999. Solute diffusion and adsorption in six soils along a soil texture gradient. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63 (3), 519–524.
- Rakesh, R.R., Singh, D.N., Nair, R.N., 2009. A methodology for simulating radionuclide diffusion in unsaturated soils. *Geotech. Geol. Eng.* 27, 13–21.
- Schaefer, C.E., Arands, R.R., van de Sloop, H.A., Kosson, D.S., 1995. Prediction and experimental validation of liquid-phase diffusion resistance in unsaturated soils. *J. Contam. Hydrol.* 20 (1–2), 145–166.
- Shackelford, C.D., 1991. Laboratory diffusion testing for waste disposal—A review. *J. Contam. Hydrol.* 7 (3), 177–217.
- van der Sloop, H.A., de Groot, G.J., 1991. Netherland Energy Research Foundation, Petten, Final Report R-91-008, European Commission.
- van Loon, L.R., Soler, J.M., Jakob, A., Bradbury, M.H., 2003. Effect of confining pressure on the diffusion of HTO,  $^{36}\text{Cl}^-$  and  $^{125}\text{I}^-$  in a layered argillaceous rock (opaline clay): diffusion perpendicular to the fabric. *Appl. Geochem.* 18 (10), 1653–1662.

3.3.2. Publicación 2. “Diffusion experiments for estimating radiocaesium and radiostrontium sorption in unsaturated soils from Spain: comparison with batch sorption data”

D. Aldaba, A. Rigol, M. Vidal

*Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 1072-1079

---

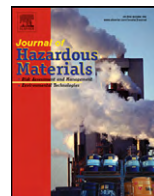
**Páginas 163 - 170**





Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Hazardous Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jhazmat](http://www.elsevier.com/locate/jhazmat)

## Diffusion experiments for estimating radiocesium and radiostrontium sorption in unsaturated soils from Spain: Comparison with batch sorption data

D. Aldaba, A. Rigol\*, M. Vidal

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 22 January 2010

Received in revised form 26 May 2010

Accepted 27 May 2010

Available online 2 June 2010

## Keywords:

Radionuclide

Soil

Pollutant transport

Apparent diffusion coefficient

Distribution coefficient

## ABSTRACT

As sorption data obtained from batch tests are often used to estimate pollutant transport in unsaturated soils, comparison between sorption data obtained in the two conditions is required to ensure a correct risk assessment. With this aim, radiostrontium and radiocesium apparent diffusion coefficients ( $D_a$ ) were quantified in nine unsaturated soils, and the derived distribution coefficients ( $K_d$ ) were compared with  $K_d$  data from batch experiments.

The  $D_a$ (Sr) and the  $D_a$ (Cs) ranged from  $1.8 \times 10^{-11}$  to  $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , and from  $1.0 \times 10^{-13}$  to  $5.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , respectively. The  $D_a$ (Sr) varied according to both soil packing parameters and properties governing Sr interaction. For Cs, the soil sorption properties explained the variation on  $D_a$ (Cs). The  $K_d$  values derived from  $D_a$  (from 0.014 to  $1.8 \text{ L kg}^{-1}$  for Sr; from 0.55 to  $942 \text{ L kg}^{-1}$  for Cs) were lower than from batch tests (from 1 to  $97 \text{ L kg}^{-1}$  for Sr; from 10 to  $14,600 \text{ L kg}^{-1}$  for Cs), thus indicating that batch data may not accurately describe radionuclide transport in unsaturated soils. However, the two sets of data correlated well, thus suggesting that radionuclide transport can be estimated from batch tests, which are faster than diffusion experiments.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The hazardous character and persistence in time of radioactive waste is well known and means it has to be stored in controlled nuclear waste repositories. Numerical models have been developed to assess the risk derived from the repository and to predict radionuclide transport of radionuclides leached from waste disposal sites, in conditions as close as possible to real conditions [1]. If a radioactive lixiviate escapes from controlled storage, the radionuclide may migrate through the host rock to the geosphere and reach the soil surrounding the repository, under low hydraulic gradient (unsaturated conditions), with radionuclide diffusion, controlled by sorption, being the main transport mechanism. Therefore, transport models used to simulate radionuclide transport in porous media are often based on the use of the distribution coefficient ( $K_d$ ), despite its dependence on the soil water content [2].

Numerous studies have dealt with radionuclide transport in saturated materials [3–10]. They evaluate the diffusion of both reactive (e.g.  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{229}\text{Th}$  or  $^{237}\text{Np}$ ) and non-reactive radionuclides, such as  $^{36}\text{Cl}$  or  $^{124}\text{I}$ , inside the spent radioactive fuel [3] or in the materials that can be used as engineered barriers [4–10]. Nevertheless, only a few studies have examined radionuclide diffusion in soils [11–13], and even fewer have looked at soil

under unsaturated conditions [14–18]. Therefore, laboratory studies of radionuclide transport in unsaturated soils are required to examine the behavior of the radionuclides in hydrogeological conditions that reconstruct the in situ conditions. The data obtained in these experiments can be subsequently compared with data obtained in saturated conditions to improve the derived risk assessment.

Data on diffusion coefficients derived from transport experiments depend on the experimental approach. Several diffusion methods have been reported, including column or diffusion tubes [10,14,19] and reservoir methods [20,21]. The diffusion tube method has the advantage that it examines liquid diffusion in both saturated and unsaturated soils and, therefore, can be used to evaluate diffusion under similar conditions to those encountered in contaminated soils in the field. In contrast, reservoir methods are preferable for examination of saturated soils and sediments. Although these methods allow measurement of extremely slow-diffusing compounds, they need large experimental units and non-convective conditions (isothermal and physical stability).

In a previous study, an experimental method based on a diffusion tube (half-cell method) was developed and applied with satisfactory results to study the diffusion of a non-sorbing radionuclide such as radiochloride [17]. In the present work this methodology is applied to study the diffusion of radiocesium and radiostrontium, both reactive radionuclides that have a significant interaction with the solid phase of soils and, therefore, can be sorbed during their transport through soils. Here, radionuclide

\* Corresponding author. Tel.: +34 93 402 1277; fax: +34 93 402 1233.  
E-mail address: [annarigol@ub.edu](mailto:annarigol@ub.edu) (A. Rigol).

**Table 1**  
Soil sample characteristics.

Soil sample	Origin	pH	C <sub>org</sub> <sup>a</sup> (%)	CEC <sup>b</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	RIP <sup>c</sup> (mmol kg <sup>-1</sup> )	FC <sup>d</sup> (%)	Clay (%)	Sand (%)	Exchangeable cations (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )				Soil solution (mmol L <sup>-1</sup> )				
									Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
ASCO	N.P.P.Ascó (Tarragona)	8.0	0.2	42.8	2034	24	17.2	18.9	0.44	0.84	22.7	1.6	0.12	0.69	1.0	2.5	15.8
BAD1	Badajoz	7.3	0.9	24.0	1523	17	19.9	51.7	0.48	0.62	5.5	1.7	0.18	2.0	0.63	2.2	4.3
CABRIL	Radioactive waste repository (Córdoba)	6.4	1.4	21.3	4852	29	21.2	61.2	0.26	0.66	7.8	4.1	0.08	0.51	0.13	0.46	0.44
DELTA 1	Ebro river delta (Tarragona)	7.6	6.3	65.2	1186	29	34.4	48.4	1.9	2.9	33.9	7.2	0.16	58.2	5.6	19.9	30.6
FROCOR	Punta Frouxeira (La Coruña)	4.6	6.3	48.1	179	24	16.4	70.6	3.4	2.7	6.8	5.1	2.6	91.2	23.7	72.5	52.1
GOLOSO	Hazardous waste repository (Madrid)	6.3	3.9	72.4	672	17	10.4	78.0	0.15	0.24	6.6	0.94	0.16	0.55	1.3	3.3	16.2
MÁLAGA	Málaga	8.2	5.8	57.3	5958	31.5	53.4	5.9	0.76	2.0	12.8	3.6	0.14	0.69	0.42	0.63	1.7
VAN 2	N.P.P.Vandellós II (Tarragona)	8.3	1.7	35.6	4488	27	23.4	32.1	0.71	0.76	13.4	1.1	0.19	1.9	0.13	0.59	5.5
VILCOR	Vilarrube (La Coruña)	5.4	1.1	31.6	225	20	11.7	72.6	0.58	0.30	4.4	0.5	0.26	3.1	1.5	5.1	27.4

<sup>a</sup> C<sub>org</sub>: organic carbon.

<sup>b</sup> CEC: cation exchange capacity.

<sup>c</sup> Radiocesium Interception Potential.

<sup>d</sup> FC: field capacity.

diffusion is also studied at increasing diffusion times to evaluate the existence of interaction dynamics of the target radionuclides in the soils examined.

Finally, we compare the  $K_d$  values calculated from the half-cell method with  $K_d$  values obtained from batch experiments in a previous study [22], in order to further examine the effect of the methodology on the quantification of the  $K_d$  and its implications for the risk assessment.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Soil samples

Nine soils representative of Spain's territory were selected for this study, including zones located close to nuclear power plants and radioactive waste repositories. Soil samples were selected due to their contrasted characteristics, as confirmed by the characterization data summarized in Table 1. Soils were both acidic (e.g. FROCOR and VILCOR) and basic (e.g. MÁLAGA, VAN 2 and ASCO). The organic carbon content ranged from less than 0.2% (ASCO) up to 6.3% (DELTA 1 and FROCOR). Soil characterization included the determination of the Radiocesium Interception Potential (RIP, mmol kg<sup>-1</sup>). The RIP value calculates the capacity of a given soil to specifically sorb Cs and is determined by pre-equilibrating the samples with a solution containing 100 mmol L<sup>-1</sup> of Ca and 0.5 mmol L<sup>-1</sup> of K ( $m_K$ ). After pre-equilibrating the samples, these are equilibrated with the same solution, but labeled with radiocesium, thus obtaining the radiocesium distribution coefficient ( $K_d$  (Cs)). The calculated product  $K_d$  (Cs)  $\times$   $m_K$  defines the RIP value [23]. The RIP values ranged from around 200 mmol kg<sup>-1</sup>, for the FROCOR soil, to around 6000 mmol kg<sup>-1</sup>, for the MÁLAGA soil. Finally, texture varied from sandy (e.g. GOLOSO) to clay (e.g. MÁLAGA). Soil characterization also included the quantification of the exchangeable cations and cationic soil solution composition, since the status of Ca + Mg and K + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> affects radiostrontium and radiocesium interaction in soils, respectively [24].

### 2.2. Theoretical approach

The mass flux of a solute in a hydraulic medium is established by Fick's First Law, which combines both hydraulic and concentration gradient effects [20]. Under unsaturated media conditions and free solute diffusion, the hydraulic flux term can be considered negligible and Fick's First Law takes the form:

$$J = -\frac{\varepsilon D_w}{\tau} \frac{\partial c}{\partial x} = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

where  $J$  (kg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) is the mass flux,  $\varepsilon$  (m<sup>3</sup> total void m<sup>-3</sup> soil bed) is the total porosity of the sample,  $D_w$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) is the diffusion coefficient of a solute at infinite dilution in free water at 25 °C,  $\tau$  (dimensionless) is the tortuosity,  $c$  (kg m<sup>-3</sup>) is the solute concentration in the soil liquid phase,  $x$  (m) is the one-dimension transport direction and  $D_e$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) is the effective diffusion coefficient.

Total porosity is obtained from the packing parameters of soils:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{solid}}} \quad (2)$$

where  $\rho_{\text{bulk}}$  (kg<sub>dry soil</sub> m<sup>-3</sup> soil bed) is the soil bulk dry density, and  $\rho_{\text{solid}}$  (kg<sub>dry solid</sub> m<sup>-3</sup> solid) is the density of solids without pore space.

Porosity and tortuosity are related in this study by the next equation [14,25]:

$$\tau = \frac{\varepsilon^{-1/3}}{RS^{7/3}} \quad (3)$$

where RS is the relative saturation of the material, dimensionless factor calculated from the soil moisture content,  $F_{\text{moist}}$



( $\text{kg}_{\text{water}} \text{kg}^{-1} \text{dry soil}$ ),  $\rho_{\text{bulk}}$  and  $\varepsilon$ :

$$RS = \frac{F_{\text{moist}} \rho_{\text{bulk}}}{\varepsilon} \quad (4)$$

In the case of sorbing radionuclides, diffusion in soils can be evaluated by Fick's Second Law, which for one-dimension diffusion in a porous media can be written as follows [5]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon R_f} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

where  $t$  (s) is the diffusion time,  $R_f$  (dimensionless) is the retardation factor in the solute transport that express the relative rate of transport of a non-sorbed solute to that of a solute subject to reversible sorption processes, and  $D_a$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) is the apparent diffusion coefficient which takes into account implicitly the retardation of the radionuclide due to the interactions with the soil. Thus, the retardation factor can be deduced from  $D_a$  by combining Eqs. (1) and (5):

$$\frac{D_w}{\tau R_f} = D_a \quad (6)$$

Additionally, if linear sorption is taken into account, the retardation factor can be related to the solid–liquid distribution coefficient ( $K_d$ ,  $\text{L kg}^{-1}$ ), which is the ratio between the radionuclide in the soil solid phase and the liquid phase in equilibrium, by the following Eq. [26]:

$$R_f = 1 + \frac{K_d \rho_{\text{bulk}}}{\varepsilon RS} \quad (7)$$

### 2.3. Half-cell method

#### 2.3.1. Sample preparation

Two sorbing radionuclides were used in this study,  $^{85}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$ , which are gamma emitters representative of radioisotopes with longer half-lives ( $^{90}\text{Sr}$  and  $^{135}\text{Cs}$ ). Radioactive solutions, one with an activity concentration around 50 times higher than the other, were prepared by diluting a given volume of radionuclide standard solution. For a given soil, the high and low activity solutions were gradually added, respectively, to two plastic buckets having similar weights of soil sample, until reach the same moisture content (80% of occupancy of the soil field capacity). Then, the amount of radioactive solution added varied for each soil and related field capacity. Moreover, the activity concentration of the radionuclide solution with the lowest radionuclide level was calculated to ensure an activity concentration in the contaminated soil at least 10 times higher than the instrumental background. The solutions were added with manual mixing to ensure homogeneity in the resulting contaminated soil. Three aliquots of every spiked soil sample were taken, dried at  $105^\circ\text{C}$  and directly measured by solid scintillation counting (NaI (TI) Packard Minaxi Auto-Gamma 5530 counter), to check sample homogeneity before the subsequent packing procedure.

#### 2.3.2. Packing procedure

In the packing step, one portion of the soil at high activity concentration was packed into a polypropylene tube of 25-mm internal diameter, in contact with one portion of the same soil at low activity concentration, both having similar wet weight and length. To minimize cross-contamination, the low-contaminated soil was packed first. The final length and weight of both contaminated soils were measured once inside the tube. After packing, the tube was sealed with a rubber stopper, wrapped with Parafilm® to minimize moisture loss and stored horizontally.

#### 2.3.3. Sampling procedure

Previous data on radiocesium and radiostrontium sorption in the selected soils [22] allowed us to estimate the diffusion times

required to obtain changes in the concentration profiles and to correctly derive the diffusion coefficients from the soil packing parameters. As radiocesium presented higher sorption than radiostrontium in the target soils [22], a higher retardation factor was expected for radiocesium and longer diffusion times were required for this radionuclide. Once the diffusion times elapsed, the soils into the tubes were sliced into small sections of 3–5 mm, each slice corresponding to one position in the diffusion tube along the one-dimension diffusion direction. Every slice was dried at  $105^\circ\text{C}$  for 16 h and weighed. Activity concentration of  $^{85}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the sampled slices was determined directly in scintillation vials by solid scintillation counting (NaI (TI) Packard Minaxi Auto-Gamma 5530). The samples were measured for 15 min using a channel window from 454 to 574 keV, with a maximum energy of 514 keV for  $^{85}\text{Sr}$ , and from 600 to 720 keV, with a maximum energy of 661 keV, for  $^{137}\text{Cs}$ , both having detection efficiencies higher than 95%.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Description of soil packing parameters

Table 2 shows the diffusion times at which the tubes were sampled, as well as the main soil packing parameters (average value for replicates) for the diffusion tubes prepared for examination of  $^{85}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  diffusion. For most soils, tubes were sampled at increasing diffusion times. As was expected from the fact that  $^{137}\text{Cs}$  showed higher sorption than  $^{85}\text{Sr}$  in the target soils [22], the diffusion times required to obtain changes in the activity concentration profile suitable for deducing  $D_a$  values were much longer for radiocesium than for radiostrontium.

As shown in Table 2,  $F_{\text{moist}}$  had the same value for the replicate tubes of the same soil, since this parameter is obtained from the radionuclide solution added to the soil samples, but varied between soils according to the soil field capacity. The  $\rho_{\text{bulk}}$  value was directly determined from the weight of the dry soil introduced into the diffusion tube in relation to the total volume occupied. This parameter varied according to soil properties, and could be different for every tube, since in principle it is an operational parameter that depends on the ability to pack the soil samples at their maximum density. For a given soil, there was excellent reproducibility in the packing conditions, only the tortuosity varied in a narrow range, since its value accumulated the respective variations from all the parameters used for its calculation. This allowed us to explain potential changes in  $D_a$  and  $K_d$  at different diffusion times solely in terms of sorption dynamics.

### 3.2. Apparent diffusion coefficients ( $D_a$ )

For a unit cross-sectional area, the radionuclide concentration profiles can be expressed by means of the following analytical solution of Fick's Second Law [27]:

$$\frac{C_i - \bar{C}}{C_{\text{high}} - \bar{C}} = \text{erf} \left( \frac{|x_i|}{2\sqrt{D_a t}} \right) \quad (8)$$

where  $C_i$  ( $\text{Bq m}^{-3}$ ) is the solute concentration at  $x_i$  position,  $C_{\text{high}}$  ( $\text{Bq m}^{-3}$ ) is the high boundary solute concentration,  $C_{\text{low}}$  ( $\text{Bq m}^{-3}$ ) is the low boundary solute concentration,  $\bar{C}$  is the mean concentration value of  $C_{\text{high}}$  and  $C_{\text{low}}$ ,  $x_i$  (m) is the position along the diffusion tube, with the origin (zero) set at the interface between the two portions of soil,  $t$  (s) is the diffusion time, and 'erf' is the 'error function' of sigmoid shape encountered in integrating the normal distribution and defined as  $\text{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-t^2} dt$ . Eq. (8) is valid when the boundary conditions are kept constant, i.e. the initial low and high radionuclide concentrations are kept at both ends of the diffusion tube. Due to the packing conditions, in some cases the zero point

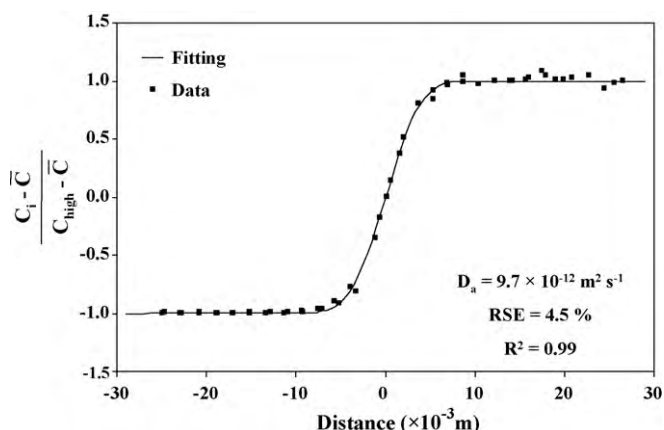
**Table 2**  
Experimental packing soil parameters.

Soil sample	Diffusion time (days)	$F_{\text{moist}}$ (g <sub>water</sub> g <sup>-1</sup> dry soil)	$\rho_{\text{bulk}}$ (g <sub>dry soil</sub> cm <sup>-3</sup> soil bed)	$\varepsilon$ (m <sup>3</sup> total void m <sup>-3</sup> soil bed)	RS	$\tau$
<sup>85</sup> Sr						
ASCO	5	0.19	1.45	0.47	0.60	4.30
	13	0.19	1.45	0.47	0.60	4.38
BAD 1	5	0.14	1.65	0.28	0.80	2.61
	10	0.14	1.63	0.29	0.77	2.84
CABRIL	10	0.23	1.27	0.54	0.55	5.02
	21	0.23	1.27	0.54	0.55	5.00
DELTA 1	7	0.23	1.01	0.58	0.40	9.96
FROCOR	5	0.19	1.15	0.52	0.42	9.57
	17	0.19	1.11	0.55	0.39	10.33
GOLOSO	7	0.16	1.42	0.43	0.44	8.68
MALAGA	9	0.25	1.16	0.56	0.52	5.59
	23	0.25	1.16	0.56	0.52	5.67
VAN 2	23	0.22	1.12	0.57	0.42	9.05
	33	0.22	1.11	0.58	0.41	9.46
VILCOR	6	0.16	1.35	0.45	0.48	7.33
	14	0.16	1.35	0.45	0.48	7.33
<sup>137</sup> Cs						
ASCO	40	0.19	1.47	0.46	0.62	3.95
	84	0.19	1.44	0.47	0.60	4.34
	151	0.19	1.40	0.48	0.56	4.91
BAD 1	117	0.14	1.49	0.35	0.58	5.06
	175	0.14	1.49	0.35	0.58	5.08
CABRIL	90	0.23	1.27	0.54	0.55	5.00
	213	0.23	1.27	0.54	0.55	5.00
	392	0.23	1.27	0.54	0.55	4.99
DELTA 1	21	0.23	1.18	0.51	0.53	5.23
	69	0.23	1.20	0.50	0.55	5.02
FROCOR	7	0.19	1.17	0.52	0.43	8.93
	15	0.19	1.18	0.51	0.44	8.65
GOLOSO	14	0.14	1.50	0.40	0.50	6.79
	21	0.14	1.49	0.41	0.49	6.91
	61	0.14	1.45	0.42	0.43	6.92
	110	0.14	1.56	0.38	0.56	5.35
MALAGA	159	0.25	1.19	0.55	0.55	5.03
	371	0.25	1.19	0.55	0.55	5.03
VAN 2	120	0.22	1.29	0.51	0.55	5.01
	239	0.22	1.29	0.51	0.55	5.04
	380	0.22	1.29	0.51	0.55	5.03
VILCOR	7	0.16	1.34	0.45	0.48	7.33
	15	0.16	1.34	0.45	0.48	7.33

in the tubes moved, and it was necessary to recalculate this point from the concentration activity values of the profile. Fig. 1 shows a transformed diffusion profile based on the left term of the analytical solution in Fick's Second Law. After fitting the points of transformed profiles to Eq. (8) with suitable software (Table Curve 2.D v 5.01),  $D_a$  values with the lowest standard error were obtained. The fitting with the lowest standard errors corresponded to considering all the points from the replicates as part of the same diffusion profile, rather than fitting the profiles from each individual replicate and thus calculating a mean  $D_a$  value with an associated error [17]. The values of the relative standard errors were in general lower than 10%.

Table 3 shows the  $D_a$  values obtained for each radionuclide and diffusion time in every soil. Although a direct comparison between  $D_a$  (Sr) and  $D_a$  (Cs) is difficult, due to the different diffusion times required to observe changes in the concentration profiles of the radionuclides, the  $D_a$  (Sr) were systematically higher than  $D_a$  (Cs), up to 2 orders of magnitude. For a given radionuclide,

the range of variation of the  $D_a$  in the set of soils was much narrower than between radionuclides; the relative sequence of  $D_a$  depended on the radionuclide. The highest  $D_a$  (Sr) value was quantified in the ASCO soil ( $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), while values less than one order of magnitude lower were obtained in a group of soils formed by DELTA 1, GOLOSO, VAN 2 and CABRIL. The highest  $D_a$  (Cs) value was observed in the FROCOR soil ( $5.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), and the lowest values were measured in MALAGA and CABRIL soils ( $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). The  $D_a$  (Sr) and  $D_a$  (Cs) values obtained in the present work were similar to those obtained by Rakesh et al. [18] in two unsaturated soils. However, they are around one and two orders of magnitude higher than  $D_a$  values reported in literature for compacted bentonites [9] at higher bulk densities than the ones achieved in this study for soils. Diffusion studies with clays are normally carried out using through- and in-diffusion methods. However, the experimental set-up in these methods is of limited use when examining soils, since they have larger particle sizes and lower bulk dry densities, more similar to environmental conditions,



**Fig. 1.** Transformed  $^{137}\text{Cs}$  diffusion profile in DELTA 1 soil ( $t=21$  days) from experimental data, best fitting curve and  $D_a$  value obtained. X-axis is the distance from the sampled slice to the origin (zero) set at the interface between the two portions of soil. Negative values correspond to the slices on the left of this interface. RSE, relative standard deviation.

which also vary in a narrower range of values. Thus, when studying radionuclide diffusion and sorption in soils, the use of half-cell tubes is preferred, since it permits higher experimental amounts at lower densities.

Since here is examined the diffusion of reactive radionuclides, differences in  $D_a$  (Sr) and  $D_a$  (Cs) may be partially explained by the contrasting sorption of the two radionuclides in the soils, while the rest of the variables affecting diffusion (water content and soil packing parameters) becomes less significant when the radionuclide sorption in the soils increases. Radiostrontium interaction in soils is based on its sorption at regular ion exchange sites in clays and organic matter, which can be strongly affected by competition with cations with similar chemical properties, such as Ca and Mg [28,29], whereas radiocesium sorption is controlled by specific frayed edge sites in clays, estimated by the RIP parameter, in which

K and  $\text{NH}_4^+$  are major competitive species [23]. Low  $C_{\text{org}}$ , high Ca concentration in the soil solution medium, low CEC and tortuosity explain the high  $D_a$  (Sr) observed in the ASCO soil [24]. As Cs shows stronger interaction in soils than Sr, the  $D_a$  sequence could be explained by the main parameters affecting its interaction, while packing conditions played a minor role. Thus, the high  $D_a$  (Cs) in the FROCOR soil was explained by its low RIP and high K and  $\text{NH}_4^+$  concentrations in the soil solution, whereas the high RIP values of the MALAGA and CABRIL soils, along with the low K and  $\text{NH}_4^+$  concentration in the soil solution in this latter soil, were responsible for the low  $D_a$  (Cs) observed in these soils.

For reactive radionuclides, changes in diffusion parameters over time can be significant due to interaction dynamics. Table 3 also shows the ratios between  $D_a$  values for the shortest and longest diffusion times ( $D_{a,\text{initial}}/D_{a,\text{final}}$ ). If  $D_{a,\text{initial}}/D_{a,\text{final}}$  ratios tend to 1, then it can be assumed that there is no significant interaction dynamics, whereas an increase in the ratios could indicate that the diffusion transport decreases due to an increase in interaction over time (aging process). From the calculated ratios, the aging process was more significant for Cs than for Sr, which is consistent with previous results reported in the literature [30]. As indicated above, while radiostrontium sorption in soils is based fundamentally on cationic exchange mechanism in sites of clays and organic matter, and interaction dynamics are of minor significance, radiocesium sorption at the specific frayed edge sites may be affected by interlayer collapse, a process favored by time, which causes the irreversible sorption of radiocesium, and thus an increase in its retention and a related decrease in its diffusion transport over time [31,32].

### 3.3. Calculation of $K_d$ values from half-cell experiments

The quantification of the retention factor ( $R_f$ ) enables us to derive  $K_d$  values from diffusion data. Besides the soil packing parameters, the  $D_w$  values used for this calculation were  $7.91 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for Sr, and  $2.06 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for Cs [33,34].

**Table 3**  
 $D_a$  values obtained for every diffusion time, soil and radionuclide, and ratios between  $D_a$  values for the shortest and longest diffusion times.

Soil sample	$^{85}\text{Sr}$			$^{137}\text{Cs}$		
	$t$ (days)	$D_a$ ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D_{a,\text{initial}}/D_{a,\text{final}}$	$t$ (days)	$D_a$ ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D_{a,\text{initial}}/D_{a,\text{final}}$
ASCO	5	$1.5 \times 10^{-10}$	1.1	40	$1.5 \times 10^{-12}$	1.5
	13	$1.3 \times 10^{-10}$		84	$1.0 \times 10^{-12}$	
				151	$6.0 \times 10^{-13}$	
BAD 1	5	$6.9 \times 10^{-11}$	1.4	117	$7.0 \times 10^{-13}$	1.1
	10	$5.0 \times 10^{-11}$		175	$6.0 \times 10^{-13}$	
CABRIL	10	$2.0 \times 10^{-11}$	1.1	90	$2.0 \times 10^{-13}$	1.3
	21	$1.8 \times 10^{-11}$		213	$1.5 \times 10^{-13}$	
				392	$1.0 \times 10^{-13}$	
DELTA 1	7	$3.2 \times 10^{-11}$	–	21	$9.7 \times 10^{-12}$	1.9
				69	$5.2 \times 10^{-12}$	
FROCOR	5	$7.7 \times 10^{-11}$	1.7	7	$5.9 \times 10^{-11}$	1.1
	17	$4.4 \times 10^{-11}$		15	$5.6 \times 10^{-11}$	
GOLOSO	7	$2.5 \times 10^{-11}$	–	14	$3.3 \times 10^{-12}$	2.0
				21	$1.7 \times 10^{-12}$	
				61	$9.0 \times 10^{-13}$	
				110	$5.0 \times 10^{-13}$	
MALAGA	9	$4.3 \times 10^{-11}$	1.1	159	$2.0 \times 10^{-13}$	1.3
	23	$4.1 \times 10^{-11}$		371	$1.0 \times 10^{-13}$	
VAN 2	23	$2.3 \times 10^{-11}$	1.1	120	$5.0 \times 10^{-13}$	1.9
	33	$2.2 \times 10^{-11}$		239	$3.0 \times 10^{-13}$	
				380	$2.0 \times 10^{-13}$	
VILCOR	6	$8.1 \times 10^{-11}$	1.1	7	$5.6 \times 10^{-12}$	1.5
	14	$7.5 \times 10^{-11}$		15	$3.7 \times 10^{-12}$	

**Table 4**

Retention factor ( $R_f$ ) and distribution coefficients ( $K_d$ ) of Sr and Cs obtained from the half-cell experiments.

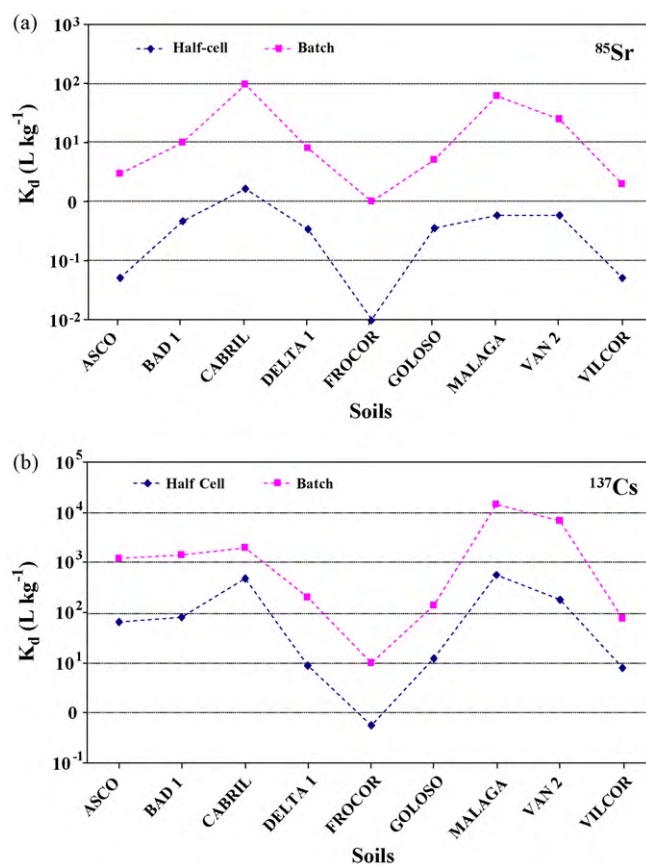
Soil sample	<sup>85</sup> Sr				<sup>137</sup> Cs			
	$t$ (days)	$R_f$	$K_d$ (L kg <sup>-1</sup> )	$K_{d,final}/K_{d,initial}$	$t$ (days)	$R_f$	$K_d$ (L kg <sup>-1</sup> )	$K_{d,final}/K_{d,initial}$
ASCO	5	1.3	0.048	1.6	40	343	66	1.4
	13	1.4	0.08		84	479	92	
					151	663	127	
BAD 1	5	4.4	0.47	1.3	117	579	79	1.1
	10	5.6	0.62		175	653	89	
CABRIL	10	8.0	1.6	1.1	90	2076	481	1.3
	21	8.8	1.8		213	2790	647	
					392	4063	942	
DELTA 1	7	2.5	0.34	–	21	41	9	2.0
					69	78	18	
FROCOR	5	1.1	0.014	5.5	7	3.9	0.55	1.2
	17	1.6	0.10		15	4.3	0.62	
GOLOSO	7	3.6	0.35	–	14	93	13	1.9
					21	180	24	
					61	283	38	
					110	846	114	
MALAGA	20	3.3	0.57	1.1	159	2279	574	1.3
	33	3.4	0.61		371	3020	761	
VAN 2	23	3.8	0.59	1.0	120	820	177	1.9
	33	3.8	0.61		239	1566	338	
					380	2320	501	
VILCOR	6	1.3	0.054	1.4	7	50	8	1.5
	14	1.4	0.069		15	76	12	

Table 4 shows the  $R_f$  and  $K_d$  values for all the scenarios examined. The much higher  $R_f$  values for Cs led to higher  $K_d$  (Cs) than  $K_d$  (Sr). The  $K_d$  (Sr) values were extremely low, in a range of two orders of magnitude, and the sequence of their values among soils did not match the inverse of the  $D_a$  sequence. This confirmed that the  $D_a$  (Sr) parameter was affected not only by the Sr interaction in soils, but also by the packing parameters and experimental conditions in which the diffusion took place. The  $K_d$  (Cs) varied in a range of three orders of magnitude, and its sequence among soils was related to that of  $D_a$  (Cs), with the lowest  $K_d$  (Cs) values quantified in the FROCOR soils, and the highest in the MALAGA and CABRIL soils. Although there is a multifactorial relationship between  $D_a$  and  $K_d$  (which includes variables such as tortuosity, bulk dry density, porosity and relative saturation), the monovariant correlation between  $1/D_a$  (Cs) and  $K_d$  (Cs) showed that this latter variable explained 94% of total variance, thus confirming that  $K_d$  (Cs) governs the changes in  $D_a$  (Cs) in the soils examined.

Like the  $D_{a,initial}/D_{a,final}$  ratios, the  $K_{d,final}/K_{d,initial}$  ratios were a good indicator of interaction dynamics during the diffusion time considered in our experiments. The aging process quantified from both ratios was similar, with the exception of Sr in the FROCOR soils, surely due to the associated error in the quantification of the initial  $K_d$  (Sr), which had an extremely low value.

**3.4. Comparison of  $K_d$  values derived from diffusion and batch experiments**

Given the great significance of  $K_d$  in the diffusion transport of reactive radionuclides, its proper quantification is a key step in the assessment of the fate of radionuclides in soils.  $K_d$  is usually derived from batch experiments, with dispersed samples, although a  $K_d$  obtained with compacted and unsaturated samples, simulating field conditions, may be closer to real scenarios. However, there is a lack of reported comparisons on the influence of the method-



**Fig. 2.** Comparison between  $K_d$  values from half-cell and batch experiments for (a) <sup>85</sup>Sr and (b) <sup>137</sup>Cs. Dotted lines are used to join experimental points, to facilitate the comparison of the half-cell and batch datasets.

ology on the quantification of the  $K_d$  values. Here, we compare the  $K_d$  derived from the diffusion experiments with the  $K_d$  values obtained in the same soils in a previous study, but with batch tests [22]. As batch experiments use shorter contact times than diffusion experiments, and to avoid secondary effects due to aging processes, here the comparison was made with the  $K_d$  values coming from the shortest diffusion times.

Fig. 2a and b shows the  $K_d$  (Sr) and  $K_d$  (Cs) derived from diffusion and batch experiments. Values from batch experiments were higher for the same soil samples, since sorption is favored in dispersed media, especially due to the high liquid-to-solid ratios and suspension shaking. Moreover, at lower water content, and in heterogeneous surfaces such as those of soils, the portion of the surface available for sorption may be reduced [2]. However, there was a similar variation pattern of the  $K_d$  values for a given radionuclide for all soils in both tests. This similar pattern was confirmed, for each radionuclide, by correlating the  $K_d$  values obtained from batch and diffusion experiments. The following results were obtained:

$$\text{Sr: } \log K_{d(\text{batch})} = 1.54 + 0.87 \log K_{d(\text{half-cell})} \quad (r = 0.90; n = 9);$$

$$\text{Cs: } \log K_{d(\text{batch})} = 1.21 + 0.99 \log K_{d(\text{half-cell})} \quad (r = 0.96; n = 9).$$

These excellent correlations enable us to derive the  $K_d$  under diffusion transport conditions from batch tests, and thus also to derive  $D_a$  values from batch tests.

#### 4. Conclusions

The diffusion transport of reactive radionuclides in soils can be examined at laboratory level with the present half-cell method, which permits simulation of field scenarios such as unsaturated conditions. This experimental approach is preferred to other methodologies used for characterizing radionuclide diffusion in clay, since it permits higher sample amounts at lower confining densities, more similar to environmental conditions, and thus necessary when working with soils. Moreover, it allowed us to distinguish between diffusion coefficients of radionuclides in different soils and to assess the interaction dynamics. However, for radionuclides with high interaction, such as radiocesium here, the diffusion times required to observe changes in the concentration profiles may be as long as a few months.

The influence of the experimental diffusion conditions on the diffusion coefficients decreases and becomes negligible for highly reactive radionuclides, since in this case  $D_a$  changes are explained solely by changes in  $K_d$  and, thus, in the soil properties governing radionuclide sorption.

For the first time,  $K_d$  values from diffusion experiments, using compacted samples, and from batch experiments, with dispersed samples, were correlated. Although diffusion experiments are considered to describe real scenarios better than batch tests, which should not be directly used to describe radionuclide transport in unsaturated soils, the excellent correlations obtained here allowed us to estimate diffusion parameters from batch experiments, which are less time-consuming and easier to apply in routine analysis.

#### Acknowledgements

This research was funded by the Spanish Government (CICYT, contracts CTM2005-03847 and CTM2008-01147; Secretaría General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático del Ministerio de Medio Ambiente contract A498/2007/2-1.2). The authors thank ENRESA, SCAR (Generalitat de Catalunya), Universidad de Extremadura, Universidad da Coruña and Universidad de Málaga for the soil samples supplied. David Aldaba

acknowledges the Universitat de Barcelona for a PhD fellowship.

#### References

- [1] E.M. Pontedeiro, M.Th. van Genuchten, R.M. Cotta, J. Simunek, The effects of preferential flow and soil texture on risk assessments of a NORM waste disposal site, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 648–655.
- [2] I. Porro, M.E. Newman, F.M. Dunnivant, Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1679–1686.
- [3] J. Fachinger, M. Exter, B. Grambow, S. Holgersson, C. Landesman, M. Titov, T. Podruzhina, Behaviour of spent HTR fuel elements in aquatic phases of repository host rock formations, *Nucl. Eng. Des.* 263 (2006) 543–554.
- [4] M. García-Gutiérrez, T. Missana, M. Mingarro, J. Samper, Z. Dai, J. Molinero, Solute transport properties of compacted Ca-bentonite used in FEBEX project, *J. Contam. Hydrol.* 47 (2001) 127–137.
- [5] J.L. Cormenzana, M. García-Gutiérrez, T. Missana, A. Junghanns, Simultaneous estimation of effective and apparent diffusion coefficients in compacted bentonite, *J. Contam. Hydrol.* 61 (2003) 63–72.
- [6] M. Molera, T. Eriksen, M. Jansson, Anion diffusion pathways in bentonite clay compacted to different dry densities, *Appl. Clay Sci.* 23 (2003) 69–76.
- [7] X. Wang, X. Liu, Effect of pH and concentration on the diffusion of radiostromtium in compacted bentonite—a capillary experimental study, *Appl. Radiat. Isot.* 61 (2004) 1413–1418.
- [8] L.R. van Loon, B. Baeyens, M.H. Bradbury, Diffusion and retention of sodium and strontium in opalinus clay: comparison of sorption data from diffusion and bath sorption measurements, and geochemical calculations, *Appl. Geochem.* 20 (2005) 2351–2363.
- [9] M. García-Gutiérrez, J.L. Cormenzana, T. Missana, M. Mingarro, J. Molinero, Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite, *J. Iber. Geol.* 32 (2006) 37–53.
- [10] M.-H. Li, T.-H. Wang, S.-P. Teng, Experimental and numerical investigations of effect of column length on retardation factor determination: a case study of cesium transport in crushed granite, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 530–535.
- [11] N.L. Hakem, I. Al Mahamid, J.A. Apps, G.J. Moridis, Sorption of cesium and strontium on Hanford soil, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2) (2000) 275–278.
- [12] L. Dewiere, D. Bugai, C. Grenier, V. Kashparov, N. Ahamdach,  $^{90}\text{Sr}$  migration to the geo-sphere from a waste burial in the Chernobyl exclusion zone, *J. Environ. Radioact.* 74 (2004) 139–150.
- [13] J. Solecki, Investigation of  $^{85}\text{Sr}$  adsorption in the presence of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Cs}^+$  on selected soils from different horizons, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 268 (2) (2006) 357–364.
- [14] C.E. Schaefer, R.R. Arands, H.A. van der Sloot, D.S. Kosson, Prediction and experimental validation of liquid-phase diffusion resistance in unsaturated soils, *J. Contam. Hydrol.* 20 (1995) 145–166.
- [15] D.J. Sims, W.S. Andrews, X. Wang, K.A.M. Creber, Measuring and modelling transport properties of actinide and fission product contaminants in unsaturated prairie soil, *J. Environ. Eng. Sci.* 6 (2007) 219–229.
- [16] D.J. Sims, W.S. Andrews, K.A.M. Creber, Diffusion coefficients for uranium, cesium and strontium in unsaturated prairie soil, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 277 (1) (2008) 143–147.
- [17] D. Aldaba, R. Fernández-Torrent, G. Rauret, M. Vidal, A. Rigol, Laboratory experiments to characterize radiochloride diffusion in unsaturated soils, *Appl. Radiat. Isot.* 68 (2010) 393–398.
- [18] R.R. Rakesh, D.N. Singh, R.N. Nair, A methodology for simulating radionuclide diffusion in unsaturated soils, *Geotech. Geol. Eng.* 27 (2009) 13–21.
- [19] H.A. van der Sloot, G.J. de Groot, Neth. Energy Res. Found. Petten, Final Report R-91-008, European Commission, 1991.
- [20] C.D. Shackelford, Fundamentals of soil behaviour, *J. Contam. Hydrol.* 7 (1991) 177–217 (book review).
- [21] M. García-Gutiérrez, M. Mingarro, T. Missana, P.L. Martín, J.L. Sedano, J.L. Cormenzana, Diffusion experiments with compacted powder/pellets clay mixtures, *Appl. Clay Sci.* 26 (2004) 57–64.
- [22] C.J. Gil-García, A. Rigol, G. Rauret, M. Vidal, Radionuclide sorption–desorption pattern in soils from Spain, *Appl. Radiat. Isot.* 66 (2008) 126–138.
- [23] J. Wauters, A. Elsen, A. Cremers, A. Konoplev, A.A. Bulgakov, R.N.J. Comans, Prediction of solid liquid distribution coefficients of radiocesium in soils and sediments. Part 1. A simplified procedure for the solid phase characterization, *Appl. Geochem.* 11 (1996) 589–598.
- [24] E. Valcke, The behaviour dynamics of radiocesium and radiostromtium in soils rich in organic matter, Ph.D. Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium, 1993.
- [25] R.J. Millington, J.P. Quirk, Permeability of porous media, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1200–1207.
- [26] L. Bégin, J. Fortin, J. Caron, Evaluation of the fluoride retardation factor in unsaturated and undisturbed soil columns, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67 (6) (2003) 1635–1643.
- [27] E.L. Cussler, Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [28] J. Hilton, R.N.J. Comans, Chemical forms of radionuclides and their quantification in environmental samples, in: E. van der Stricht, R. Kirchman (Eds.), Radioecology, Radioactivity and Ecosystems, Fortemps, Liège, 2001, pp. 99–111.

- [29] M. Camps, A. Rigol, M. Vidal, G. Rauret, Assessment of the suitability of soil amendments to reduce  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  root uptake in meadows, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2820–2828.
- [30] M. Roig, M. Vidal, G. Rauret, A. Rigol, Prediction of radionuclide aging in soils from the Chernobyl and Mediterranean areas, *J. Environ. Qual.* 36 (2007) 943–952.
- [31] A. Cremers, A. Essen, P. De Preter, A. Maes, Quantitative analysis of radiocesium retention in soils, *Nature* 335 (1988) 247–249.
- [32] P. De Preter, L.R. van Loon, A. Maes, A. Cremers, Solid/liquid distribution of radiocesium in Boom clay. A quantitative interpretation, *Radiochim. Acta* 52/53 (1991) 299–302.
- [33] R.D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Boca Raton, 1977.
- [34] A.C. Lasaga, *Kinetic Theory in the Earth Sciences*, Princeton University Press, Princeton, 1998.

### 3.3.3. Publicación 3. “Comparison of laboratory methodologies for evaluating radiostrontium diffusion in soils: planar-source versus half-cell methods”

D. Aldaba, M. García-Gutiérrez, M. Vidal, A. Rigol

*Science of the Total Environment* 408 (2010) 5966-5971

---

**Páginas 173 - 178**







Contents lists available at ScienceDirect

## Science of the Total Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)

## Comparison of laboratory methodologies for evaluating radiostrontium diffusion in soils: Planar-source versus half-cell methods

D. Aldaba<sup>a</sup>, M. García-Gutiérrez<sup>b</sup>, A. Rigol<sup>a,\*</sup>, M. Vidal<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès 1-11, E-08028 Barcelona, Spain

<sup>b</sup> CIEMAT, Dpto. Medioambiente, Av. Complutense 22, E-28040 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 20 February 2010

Received in revised form 23 May 2010

Accepted 26 May 2010

Available online 17 September 2010

## Keywords:

Radiostrontium

Soil

Apparent diffusion coefficient

Planar-source

Half-cell

Distribution coefficient

## ABSTRACT

A planar-source method, initially designed to obtain diffusion coefficients in compacted clay, is adapted here to determine the apparent diffusion coefficient ( $D_a$ ) of radiostrontium in soils representative of the Spanish territory. Experiments were carried out by varying the moisture content ( $F_{\text{moist}}$ ), and bulk dry density ( $\rho_{\text{bulk}}$ ) of the soil samples, in order to study the influence of these soil packing parameters on  $D_a$  values.

The moisture in the soil samples was established as the percentage of occupancy of each soil's field capacity (OFC). For a similar OFC,  $D_a$  values in the examined soils ranged by approximately one order of magnitude (e.g. from  $6.2 \times 10^{-11}$  to  $6.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , at 100% of OFC; from  $3.0 \times 10^{-11}$  to  $3.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , at 60% of OFC). For a given soil,  $D_a$  values increased when water content was increased.  $F_{\text{moist}}$  and tortuosity ( $\tau$ ) explained  $D_a$  variability, with  $R^2$  values usually over 0.9. However, no good simple or multiple regressions between the soil packing parameters and  $D_a$  were obtained with the whole dataset of all soils, which indicated that soil sorption capacity affects the diffusion of reactive radionuclides in soils. The inclusion of calculated  $K_d$  values in the multiple regressions improved the correlations in all cases.

Finally,  $D_a$  values were compared with those obtained by the application of a half-cell method. The values of  $D_a$  obtained by the planar-source methods were systematically lower than the half-cell ones, with a good correlation between the  $D_a$  derived from both methods ( $R^2 = 0.98$ ).

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The surroundings of radioactive facilities, nuclear power plants and radioactive waste repositories are scenarios where radioactive contamination can affect the environment. Radioactive pollutants can migrate at these locations and reach the soil under conditions of a low hydraulic gradient. Under such unsaturated conditions, diffusion through the soil pore water is the main radionuclide transport mechanism. For sorbing radionuclides, the diffusion transport in the soil pore water can be retarded by sorption onto the soil solid phase. It is thus necessary to develop laboratory methods capable of creating experimental conditions similar to real-life scenarios in order to predict the transport by diffusion of radioactive pollutants in soils, and to assess the risk derived from the subsequent radioactive release. Soils generally present unsaturated conditions. Furthermore, changes in pore distribution due to compaction and water content affect solute diffusivity.

Numerous studies have examined radionuclide transport by diffusion in saturated compacted clays, used as an engineering barrier in deep geological repositories, and host rock materials. In these studies,

diffusion parameters of sorbing, conservative and non-sorbing radionuclides are quantified. Various experimental approaches may be applied according to the sorption properties of the radionuclides. The use of through-diffusion (Molera and Eriksen, 2002; Van Loon et al., 2003) and out-diffusion methods (Van Loon et al., 2005), based on reaching the radionuclide steady-state (constant flux) through the clay sample, enable to quantify the effective diffusion coefficient of non-sorbing or conservative radionuclides, and the rock capacity of the porous media for weakly sorbing elements. In-diffusion assays, based on the radionuclide transient-state through the clay (García-Gutiérrez et al., 2001), allow to obtain the apparent diffusion coefficient of sorbing radionuclides, which require longer diffusion times. In addition, methods for obtaining effective and apparent diffusion coefficients simultaneously have also been developed by combining both through-diffusion and in-diffusion techniques (Cormenzana et al., 2003). The main results from these previous studies evidenced the effect of bulk dry density (Lee et al., 1996), and temperature (Liu et al., 2003), pH (Wang and Liu, 2004) or ionic strength (Glaus et al., 2007) on the diffusion/sorption of radioactive tracers in clay minerals.

The experimental set-up in these methodologies is suitable for determining diffusion parameters in clay minerals, but it is of limited use when examining soils, since they have larger particle sizes, and the range of bulk dry densities is narrower. Thus, when studying radionuclide diffusion and sorption in soils, the use of half-cell tubes

\* Corresponding author. Tel.: +34 93 402 1277; fax: +34 93 402 1233.  
E-mail address: [annarigol@ub.edu](mailto:annarigol@ub.edu) (A. Rigol).

is preferred, since it permits higher soil sample volumes at lower confining densities, more similar to environmental conditions. To date, only a few papers are available on the study of diffusion in unsaturated soils with sorbing isotopes, either stable (So and Nye 1989; Mehta et al., 1995; Olesen et al., 1996, 1999, 2000) or radioactive (Sims et al., 2007, 2008; Rakesh et al., 2009; Aldaba et al., 2010a,b).

Here, we investigated the diffusion of radiostrontium, a sorbing radionuclide of major environmental interest, in unsaturated soils. Two laboratory methods were tested and compared for the quantification of the apparent diffusion coefficient of radiostrontium. One method comprised the instantaneous planar-source, which is a one-dimensional non-steady diffusion method previously applied to clays (Sato, 2005; García-Gutiérrez et al., 2006). This allowed us to evaluate the effect of soil packing parameters, such as moisture content ( $F_{\text{moist}}$ ), bulk dry density ( $\rho_{\text{bulk}}$ ) and tortuosity ( $\tau$ ), on the diffusion process. Then, some of the results obtained by this method were compared with those obtained from the application of a half-cell method, especially those derived from the evaluation of the effect of  $F_{\text{moist}}$ . Additionally, the relationship between sorption and diffusion processes was also examined through a comparison of solid-liquid distribution coefficient ( $K_d$ ) and  $D_a$  data.

## 2. Experimental

### 2.1. Soil samples

Four soils from Spanish territory, coming from areas located near to nuclear power plants or integrated in the national radioactive monitoring network, were used in this study.

Some soil properties, obtained as described in Gil-García et al. (2008), are summarized in Table 1. Soils differed in pH (from 5.9 to 8.0), clay content (from 17% to 31%) and organic matter content (from 1.6% to 19.7%). Soils had loamy textures, with field capacities ranging from 24% to 42%.

### 2.2. Diffusion experiments

#### 2.2.1. Planar-source method

In this method, adapted from clays to soils (García-Gutiérrez et al., 2006), a filter paper (Whatman 54) spiked with 0.02 mL of a 0.01 MBq/mL  $^{85}\text{Sr}$  chloride solution (Eckert & Ziegler's Isotope Products) was placed inside a polypropylene syringe between two equal portions of soil with the same  $F_{\text{moist}}$  and  $\rho_{\text{bulk}}$ . A set of experiments was carried out by varying  $F_{\text{moist}}$ , by moistening the soil until 60%, 70%, 80%, 90%, and 100% of occupancy of the field capacity (OFC) were reached, and 70% to 100% in the case of the CABRIL soil. To examine the individual role of  $\rho_{\text{bulk}}$ , two sets of experiments were performed for ASCO soil, at 1.39 g cm<sup>-3</sup> (ASCO 1st set), and 1.52 g cm<sup>-3</sup> (ASCO 2nd set).

After packing, the tube was wrapped in Parafilm® in order to avoid water loss, and stored horizontally. The radionuclide diffused for an established time from the filter through the pore water of both portions of the soil sample along the axial direction, producing a symmetrical concentration profile. The concentration profile was obtained by slicing the samples into thin sections (around 2 mm), each corresponding to a measured position in the tube.

**Table 1**

Soil characteristics (OM: organic matter; FC: field capacity; CEC: cation exchange capacity;  $\text{Ca}_{\text{ss}} + \text{Mg}_{\text{ss}}$ : element concentration in soil solution). Percentages of OM and FC refer to dry soil, whereas percentages of clay and sand refer to mineral matter.

Soil sample	pH	OM (%)	CEC cmol <sub>e</sub> /kg	$\text{Ca}_{\text{ss}} + \text{Mg}_{\text{ss}}$ mmol/L	FC (%)	Clay (%)	Sand (%)	Texture
ASCO	8.0	1.6	42.8	18.3	24	17	19	Silty loam
CABRIL	6.4	6.3	21.3	0.90	29	21	61	Sandy clay loam
DELTA 1	7.6	14.7	65.2	50.5	29	34	48	Loam
FROCOR2	5.9	19.7	47.7	2.14	42	25	43	Loam

Each slice was dried at 105 °C for 16 h in order to refer radiostrontium measurements to dry matter for comparison purposes. Radiostrontium activity concentration in the soil samples was determined by gamma spectrometry with a solid scintillation detector. Samples were placed in polyethylene vials and measured for 15 min in a Packard Auto-gamma Cobra II 5003, with a 3" NaI (TI activated) crystal, using a channel window from 454 to 574 keV, and a detection efficiency for  $^{85}\text{Sr}$  higher than 95%.

#### 2.2.2. Half-cell method

A known amount of soil labelled with  $^{85}\text{Sr}$  (SR85ELSB45; CERCA-LEA FRAMATOME) at low activity concentration (0.2 Bq g<sup>-1</sup>) was packed in a polypropylene tube of 25-mm internal diameter, in contact with the same amount of soil labelled at an activity concentration approximately 50 times higher, both soil portions having the same water content and porosity. The low activity concentration was high enough to exceed the quantification limit of the measurement technique.

The amount of water required to reach the established moisture content was added as radionuclide spiking solutions, prepared at suitable activity concentrations to ensure the final required concentration levels in soils.

To enable a comparison between the two methods, half-cell experiments were carried out with the DELTA1 soil, varying the moisture content at 60%, 70%, 80% and 90% of OFC, while the other soils (ASCO, CABRIL, and FROCOR2) were assayed at an OFC of 80%.

Soil samples were manually packed by pressure to reach the desired density. The low  $^{85}\text{Sr}$  concentration spiked soil was packed into the tube first, in order to minimize contamination by the high  $^{85}\text{Sr}$  concentration spiked soil. The total length and mass of the two halves were measured inside the tube after packing. Subsequently, the tube was sealed with a rubber stopper, wrapped in Parafilm® to minimize water loss and stored horizontally. In order to minimize data dispersion, two experimental replicates for each diffusion time were performed.

After sufficient diffusion time, the soil was sliced into small sections of 3–5 mm approximately, each slice corresponding to a given position in the diffusion tube along the one-dimension diffusion direction, which enabled us to obtain the diffusion profile. As in the planar-source method, slices were placed in a 20 mL solid scintillation vial, dried at 105 °C for 16 h, weighed and measured for 15 min with a Packard Minaxi Auto-Gamma 5530 with a 3" NaI (TI activated) crystal, using a channel window from 454 to 574 keV, and a detection efficiency for  $^{85}\text{Sr}$  higher than 95%. Further details of this method are found elsewhere (Aldaba et al., 2010a).

### 2.3. Determination of $D_a$

#### 2.3.1. Theoretical approach

In unsaturated soils, where water seepage is negligible, the mass flux of a solute is given by Fick's first law, which takes the following form:

$$J = -\frac{\varepsilon D_w}{\tau} \frac{\partial c}{\partial x} = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

where  $D_w$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) is the diffusion coefficient at infinite dilution in water at 25 °C of the solute,  $\varepsilon$  (dimensionless) is the total porosity,  $\tau$  (dimensionless) is the tortuosity, which describes the non-straight nature of soil pores from the ratio between the flow-path length and the straight-path length, and  $D_e$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) is the effective diffusion coefficient.

Although various models have been reported for predicting soil tortuosity, here the following was used (Schaefer et al., 1995):

$$\tau = \frac{\varepsilon^{-1/3}}{RS^{7/3}} \quad (2)$$

where RS is the relative saturation, which is the fraction of void space occupied by water.

Total porosity was calculated from the bulk dry density of the packed soil bed,  $\rho_{\text{bulk}}$  ( $\text{kg}_{\text{dry soil}} \text{m}^{-3}_{\text{soil bed}}$ ), and the density of solids without pore space,  $\rho_{\text{solid}}$  ( $\text{kg}_{\text{dry solid}} \text{m}^{-3}_{\text{solid}}$ ) using:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{solid}}} \quad (3)$$

The RS was calculated from  $F_{\text{moist}}$  ( $\text{kg}_{\text{water}} \text{kg}^{-1}_{\text{dry soil}}$ )  $\rho_{\text{bulk}}$ , and  $\varepsilon$  by the following equation:

$$RS = \frac{F_{\text{moist}} \rho_{\text{bulk}}}{\varepsilon} \quad (4)$$

Thereby, for one-dimension diffusion of a reactive radionuclide in a porous media,  $D_e$  is related to  $D_a$  by Fick's second law, which takes the following form (Crank, 1975):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon R_f} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

where  $D_a$  is the apparent diffusion coefficient ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) and  $R_f$  (dimensionless) is the retardation factor representing the relative rate of transport of water to that of a solute subject to a reversible sorption. For further details see Aldaba et al. (2010a,b).

### 2.3.2. Calculation of $D_a$ values and data treatment

**2.3.2.1. Planar-source method.** For a unit cross-sectional area, the concentration profile can be expressed by means of the following analytical solution to Eq. (5) (Crank, 1975):

$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (6)$$

where  $C(x,t)$  is the radionuclide activity concentration ( $\text{Bq m}^{-3}$ ),  $M$  is the absolute activity of radionuclide in the filter per unit area ( $\text{Bq m}^{-2}$ ),  $x$  (m) is the distance of each slice from the tagged filter paper, and  $t$ (s) is the experimental diffusion time.

The initial width of the tracer is infinitesimally small; therefore we used the Dirac delta function,  $\delta(x)$ .

The initial and boundary conditions for this case are:

$$C(x = 0, t = 0) = m/(\delta(x) \cdot A)$$

where  $m$  is the absolute activity of radionuclide added to the filter and  $A$  is the area of the filter

$$C(-\infty < x < \infty, t = 0) = 0$$

The values of  $D_a$  were obtained by fitting the experimental concentration profiles ( $C/M$  versus  $x$ ) to Eq. (6), by means of MATLAB R2006b software.

**2.3.2.2. Half-cell method.** In this case, the analytical solution to Eq. (5) is given by (Cussler, 1997):

$$\frac{C_i - \bar{C}}{C_{\text{high}} - \bar{C}} = \text{erf}\left(\frac{|x_i|}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (7)$$

where  $C_i$  ( $\text{Bq m}^{-3}$ ) is the radionuclide activity concentration at  $x$  (m) position,  $C_{\text{high}}$  ( $\text{Bq m}^{-3}$ ) is the high boundary radionuclide activity concentration,  $C_{\text{low}}$  ( $\text{Bq m}^{-3}$ ) is the low boundary radionuclide activity concentration,  $\bar{C}$  is the average radionuclide activity concentration value of  $C_{\text{high}}$  and  $C_{\text{low}}$ ,  $x_i$  (m) is the position along the diffusion tube, and  $t$  (s) is the diffusion time. Eq. (7) is valid when the boundary

conditions are kept constant, that is, when the initial radionuclide activity concentration in both ends of the diffusion tube remains constant throughout the experiment.

The  $D_a$  values were obtained by applying TABLECURVE 2.0 v4 software, which enabled the experimental concentration profiles of both experimental replicates to be fitted to Eq. (7).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Soil parameters affecting $D_a$ values using the planar-source methodology

Fig. 1 shows a typical symmetrical diffusion profile obtained in planar-source experiments, the best fitting of the experimental data and the  $R^2$  value. The figure data correspond to the DELTA1 soil sample with 80% of OFC. The other concentration profiles were all fitted to Eq. 6, with  $R^2 > 0.98$ .

Table 2 shows the values of the soil packing parameters affecting the diffusion process, as well as the values of  $D_a$  obtained from the planar-source methodology at a given time. For a given soil, the  $D_a$  values increased when OFC was increased, and hence the  $F_{\text{moist}}$ , which agreed with previous results (Olesen et al, 1999). The  $D_a$  values varied by approximately one order of magnitude when comparing soils at the same OFC, for instance, from  $6.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (ASCO, 1st set) to  $6.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (FROCOR2) at 100%, or from  $3.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (ASCO, 1st set) to  $3.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (FROCOR2) at 60%.

The comparison between  $D_a$  values of the 1st and 2nd ASCO sets enabled us to examine the effect of  $\rho_{\text{bulk}}$  under the same  $F_{\text{moist}}$ . The values of  $D_a$  were generally lower in those experiments performed at higher  $\rho_{\text{bulk}}$ , which is consistent with data reported in the literature for clays for both non-reactive (García-Gutiérrez et al., 2004; Van Loon et al., 2007) and reactive solutes (Liu et al., 2003). This effect can be explained by the fact that an increase in the  $\rho_{\text{bulk}}$  implies a reduction in effective porosity, that is, in the diffusion pathways (Millington and Quirk, 1961; Shakelford, 1991). On the other hand, the effect of  $\rho_{\text{bulk}}$  on  $D_a$  was greater in the experiments performed at  $F_{\text{moist}} < 0.20$ , thus confirming that the degree of moisture is the main packing parameter affecting radiostrontium diffusion.

Table 3 summarizes the values of the correlation coefficients,  $R^2$ , obtained from the simple and multiple regressions between  $D_a$  and the soil packing parameters. The regressions were examined to better elucidate the individual or combined effect of selected packing parameters on  $D_a$  quantification. The analysis of simple regression confirmed that  $F_{\text{moist}}$  is the parameter which best describes the variability of  $D_a$  within a given soil, with  $R^2$  around or higher than 0.9, with the exception of data from CABRIL soil, with a correlation coefficient close to 0.8. The other parameter having an effect on  $D_a$  variability was tortuosity, which led to the best simple correlations for the

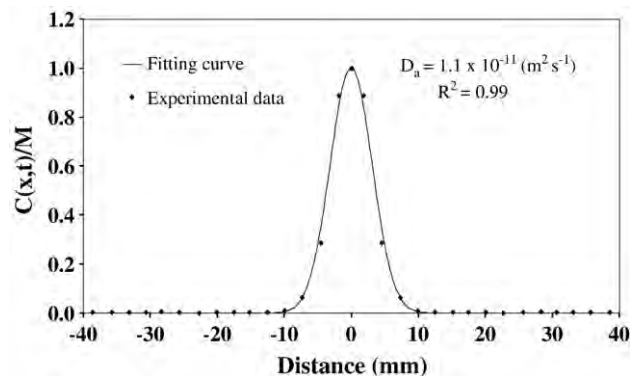


Fig. 1. Diffusion profile, best fitting curve and  $D_a$  value of radiostrontium in DELTA1 soil obtained at 80% of occupancy of the field capacity by planar-source method.

**Table 2**  
Soil packing parameters and  $D_a$  values obtained in the planar-source experiments (OFC: occupancy of the field capacity).

Soil sample	Diffusion time (h)	OFC (%)	$F_{moist}$ ( $g_{water} g^{-1}_{dry\ soil}$ )	$\rho_{bulk}$ ( $g_{dry\ soil} cm^{-3}_{soil\ bed}$ )	$\epsilon$	$\tau$	$D_a$ ( $m^2 s^{-1}$ )
ASCO 1st set	72	100	0.24	1.34	0.50	3.58	$6.2 \times 10^{-11}$
	96	90	0.22	1.39	0.48	3.89	$5.1 \times 10^{-11}$
	120	80	0.19	1.44	0.47	4.35	$4.6 \times 10^{-11}$
	120	70	0.17	1.42	0.47	6.33	$3.3 \times 10^{-11}$
	168	60	0.14	1.38	0.49	10.41	$3.0 \times 10^{-11}$
ASCO 2nd set	72	100	0.24	1.51	0.44	2.08	$5.8 \times 10^{-11}$
	96	90	0.22	1.51	0.44	2.69	$5.3 \times 10^{-11}$
	120	80	0.19	1.58	0.42	2.80	$3.3 \times 10^{-11}$
	120	70	0.17	1.51	0.44	4.76	$1.9 \times 10^{-11}$
	168	60	0.14	1.48	0.45	7.41	$2.0 \times 10^{-11}$
CABRIL	72	100	0.29	1.34	0.51	2.33	$1.3 \times 10^{-11}$
	96	90	0.26	1.34	0.50	2.91	$1.4 \times 10^{-11}$
	120	80	0.23	1.34	0.51	3.96	$6.9 \times 10^{-12}$
	120	70	0.20	1.34	0.49	4.79	$7.2 \times 10^{-12}$
DELTA1	72	100	0.29	1.22	0.50	2.79	$1.6 \times 10^{-11}$
	96	90	0.26	1.22	0.50	3.66	$1.5 \times 10^{-11}$
	120	80	0.23	1.23	0.49	4.44	$1.1 \times 10^{-11}$
	120	70	0.20	1.27	0.47	5.33	$9.5 \times 10^{-12}$
	168	60	0.17	1.25	0.48	8.17	$6.5 \times 10^{-12}$
FROCOR2	72	100	0.42	1.10	0.54	1.80	$6.5 \times 10^{-12}$
	96	90	0.38	1.12	0.53	2.12	$6.6 \times 10^{-12}$
	120	80	0.34	1.14	0.53	2.59	$6.3 \times 10^{-12}$
	120	70	0.29	1.16	0.52	3.31	$4.9 \times 10^{-12}$
	168	60	0.25	1.17	0.52	4.65	$3.8 \times 10^{-12}$

CABRIL and FROCOR2 soils. For the same soil,  $D_a$  variability cannot be explained by changes in  $\rho_{bulk}$  since this parameter varies within a narrow range. Only if data from all soils are considered  $\rho_{bulk}$  shows a significant effect on  $D_a$  values.

Table 3 also shows the values of the correlation coefficients from the multiple regression analyses. In general, the correlation coefficients were around or over 0.9 in most cases, thus confirming the multivariate dependence of  $D_a$  on soil packing factors. As with the simple regressions, multiple regressions with the whole data set led to worse results than considering the soils individually, although in some cases, for instance, the multiple regressions considering  $F_{moist}$  and  $\rho_{bulk}$ , the variability explained by these two parameters was around 50%.

In all cases, except for  $\rho_{bulk}$ , correlations worsened when the global set of data was taken into consideration. This finding indicates that other soil properties besides the soil packing parameters may affect reactive radionuclide  $D_a$  values. Here, the additional soil property that may also have affected radiostrontium diffusion was the soil sorption capacity, which is examined in the following section.

The  $D_a$  (Sr) values obtained in the present work were similar to those obtained by Rakesh et al. (2009) in two unsaturated soils. However, they are around one and two orders of magnitude higher than  $D_a$  values reported in literature for compacted bentonites (García-Gutiérrez et al., 2006) at higher bulk densities than the ones achieved in this study for soils. Diffusion studies with clays are normally carried out using through-diffusion and in-diffusion methods. However, the experimental

set-up in these methodologies is of limited use when examining soils, since they have larger particle sizes, and the range of bulk dry densities is narrower. Thus, when studying radionuclide diffusion and sorption in soils, the use of diffusion tube methods is preferred, since it permits higher soil amounts more similar to field conditions.

### 3.2. Effect of soil–radiostrontium interaction on $D_a$ values

Diffusion of radiostrontium in soils is not only affected by soil packing parameters, but also by the retention that this radionuclide can undergo due to sorption in clays and organic matter. From Eqs. (1) and (5) it can be deduced that:

$$D_a = \frac{D_w}{\tau R_f} \tag{8}$$

Moreover, the retardation factor, caused by the sorption process, relates to the solid–liquid distribution coefficient,  $K_d$  ( $L\ kg^{-1}$ ) according to the following equation (Bégin et al., 2003):

$$R_f = 1 + \frac{K_d \rho_d}{\epsilon R S} \tag{9}$$

Besides deriving the radiostrontium  $K_d$  values from  $D_a$  and soil packing properties, it is also possible to estimate the  $K_d$  from knowledge of the soil characteristics. Radiostrontium  $K_d$  depends on the status of earth and alkaline earth cations present in soils, which are competing species for sorption. Thus, radiostrontium  $K_d$  value can be easily estimated from the ratio between CEC, in the solid phase ( $cmol_c\ kg^{-1}$ ) and Ca + Mg concentration in the soil solution ( $mmol\ L^{-1}$ ) (Rauret and Firsakova, 1996). From this model, the calculated values for radiostrontium  $K_d$  were ( $L\ kg^{-1}$ ): 11.7 (ASCO); 118 (CABRIL); 6.5 (DELTA1); and 111 (FROCOR2).

In order to determine the effects of the calculated  $K_d$  values on the  $D_a$  obtained, multiple regression analyses were carried out for the whole set of soil data ( $n = 24$ ). While simple correlations were not significant for  $F_{moist}$  and  $\tau$ , the explained variability of  $D_a$  increased to 34% and 44%, respectively, including  $K_d$  in regressions. For  $\rho_{bulk}$ , the simple correlation explained 44% of variability of the  $D_a$  results, while the percentage increased to 52% when  $K_d$  values were included in the

**Table 3**  
Correlation coefficients ( $R^2$ ) of simple and multiple regressions between  $D_a$  and packing soil parameters (n: number of data; n.a.: correlation was not applicable; n.s. correlation was not significant at  $\alpha = 0.05$ ).

Soil sample	Simple regression				Multiple regression			
	n	$\rho_{bulk}$	$F_{moist}$	$\tau$	$\rho_{bulk}, F_{moist}$	$\rho_{bulk}, \tau$	$F_{moist}, \tau$	
ASCO (1st set)	5	0.24	0.95	0.72	0.95	0.94	0.95	
ASCO (2nd set)	5	n.s.	0.91	0.67	0.93	0.86	0.94	
CABRIL	4	n.a.	0.77	0.83	n.a.	n.a.	0.90	
DELTA1	5	0.61	0.97	0.90	0.97	0.95	0.97	
FROCOR2	5	0.55	0.86	0.95	0.95	0.96	0.96	
All soils	24	0.44	n.s.	n.s.	0.48	0.48	0.31	

regression. Furthermore, multiple regression with  $K_d$ ,  $\rho_{bulk}$  and  $F_{moist}$  explained  $D_a$  variability best (62%), which proves that the radionuclide–soil interaction of a moderate reactive radionuclide such as radiostrontium has a significant effect on the  $D_a$  values for a set of soils with different sorption capacities.

3.3. Effect of methodology on the quantification of  $D_a$  values: comparison between planar-source and half-cell methodologies

Fig. 2 shows the common diffusion profile obtained with the half-cell method, the best fitting curve, and the fitting  $R^2$  value. The figure data correspond to the DELTA1 soil sample with 80% of OFC. The other concentration profiles were all fitted to Eq. (7), with  $R^2 > 0.98$ .

Table 4 shows the soil packing parameters and  $D_a$  values derived from the experiments carried out with DELTA1 soil applying the half-cell method. The  $D_a$  values varied over a short range, but the best correlation was obtained with the  $F_{moist}$  parameter ( $R^2 > 0.94$ ). Therefore,  $F_{moist}$  was the most relevant parameter affecting radiostrontium  $D_a$  in DELTA1, as it was in the planar-source experiments.

Fig. 3 plots the values of  $D_a$  obtained by both methods for the DELTA1 soil. The half-cell method led to systematically higher  $D_a$  values than those obtained by planar-source, but both data sets were clearly correlated ( $R^2 > 0.96$ ). The comparison between the two methods can be further examined by comparing radiostrontium  $D_a$  values obtained from previous studies which applied the half-cell method with the same soils examined here at a moisture content equal to 80% of OFC (Aldaba et al., 2010b). Fig. 4 compares the  $D_a$  data obtained in the ASCO, CABRIL, DELTA1 and FROCOR2 using both methodologies. As observed for DELTA1 soil, the comparison between various soils at a fixed percentage of OFC confirmed the systematically higher  $D_a$  values obtained with the half-cell method (between three and four times higher, depending on the soil examined), but again with an excellent correlation between the two sets of data ( $R^2 > 0.98$ ). As the other soil packing parameters had comparable experimental values, differences in the radiostrontium  $D_a$  values obtained by both methods can be explained by the different contact surfaces used in each methodology (soil-spiked paper-soil in the planar-source method versus high contaminated soil-low contaminated soil in the half-cell method), thus leading to a more efficient diffusion in the half-cell method. Similar interface effects on the solute diffusion in soils have already been reported in studies applying half-cell methods (Olesen et al, 2000).

The planar-source method is easier to use because it does not require preparation of mixed tracer-soil samples and, for radioactive tracer, the activity concentration used is lower.

Table 4

Packing soil parameters and  $D_a$  values obtained in the half-cell experiments in DELTA 1 soil (OFC: occupancy of the field capacity).

Diffusion time (h)	OFC (%)	$F_{moist}$ ( $g_{water} g^{-1}_{dry\ soil}$ )	$\rho_{bulk}$ ( $g_{dry\ soil} cm^{-3}_{soil\ bed}$ )	$\epsilon$	$\tau$	$D_a$ ( $m^2 s^{-1}$ )
168	90	0.26	1.22	0.49	3.52	$4.0 \times 10^{-11}$
144	80	0.23	1.01	0.58	9.96	$3.4 \times 10^{-11}$
168	70	0.20	1.27	0.47	5.35	$3.2 \times 10^{-11}$
168	60	0.17	1.30	0.46	6.98	$2.3 \times 10^{-11}$

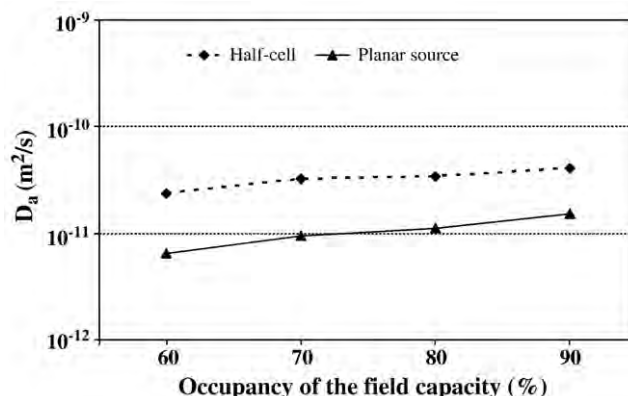


Fig. 3. Comparison of  $D_a$  obtained by half-cell and planar-source methodologies as a function of the experimental moisture content, expressed as % of occupancy of the field capacity, in DELTA1.

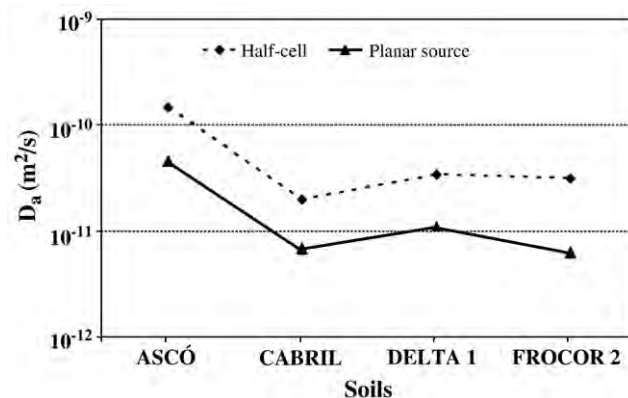


Fig. 4. Comparison of the values of  $D_a$  obtained from half-cell and planar-source methodologies in four soils at 80% of occupancy of the field capacity.

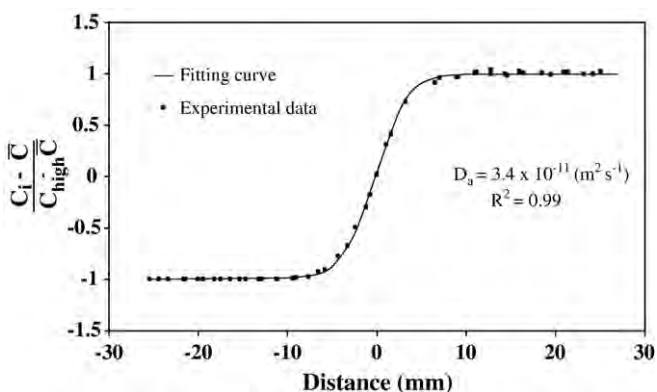


Fig. 2. Transformed diffusion profile, best fitting curve and  $D_a$  value of radiostrontium in two replicates of DELTA1 soil obtained at 80% of occupancy of the field capacity by half-cell method.

4. Conclusions

The instantaneous planar-source methodology is a simple laboratory technique which is useful for evaluating the diffusion of sorbing radionuclides in soils, and the effect on diffusion of the variation of soil packing parameters. Results showed that the radiostrontium apparent diffusion coefficient increased when increasing the moisture content in the soils, and decreased when increasing the bulk dry density. In fact, for a given soil, the former parameters explain most of the  $D_a$  variability. Packing properties were insufficient to explain  $D_a$  variability among soils with different properties, and inclusion of an estimation of the soil sorption capacity was required to describe  $D_a$  data. It is assumed that the role of the soil sorption capacity would become more significant for other radionuclides with a higher soil sorption (such as radiocaesium or actinides), thus diminishing the relative effect of the packing properties.

The comparison between the radiostrontium  $D_a$  values from the half-cell and planar-source methodologies showed a satisfactory

correlation, which indicates that both methodologies are appropriate for radiostrontium  $D_a$  determination, although some differences exist. On the one hand, under comparable experimental times,  $D_a$  values were systematically higher (and then, more conservative) with the half-cell method due to experimental differences between methods; more specifically, due to the different soil contact surfaces present in each technique. On the other hand, the planar-source experiments imply less manipulation of radioactive materials.

### Acknowledgements

This research was funded by the Spanish Government (CICYT, contract CTM2008-01147/TECNO). The authors would like to thank ENRESA, SCAR (Generalitat de Catalunya), and the Universidade da Coruña for the soil samples supplied, and CIEMAT for the material support for this research. David Aldaba was awarded a PhD fellowship by the Universitat de Barcelona.

### References

- Aldaba D, Fernández-Torrent R, Rauret G, Vidal M, Rigol A. Laboratory experiments to characterize radiochloride diffusion in unsaturated soils. *Appl Radiat Isotopes* 2010a;68(3):393–8.
- Aldaba D, Rigol A, Vidal M. Radiocaesium and radiostrontium diffusion in unsaturated soils. 2010b. *J Hazard Mater*. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.124.
- Bégin L, Fortin J, Caron J. Evaluation of the fluoride retardation factor in unsaturated and undisturbed soil columns. *Soil Sci Soc Am J* 2003;67(6):1635–43.
- Cormenzana JL, García-Gutiérrez M, Missana T, Junghanns A. Simultaneous estimation of effective and apparent diffusion coefficients in compacted bentonite. *J Contam Hydrol* 2003;61:63–72.
- Crank J. *The mathematics of diffusion*. 2nd ed. Oxford, UK: Clarendon Press; 1975.
- Cussler EL. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 2nd ed. UK: Cambridge University Press; 1997.
- García-Gutiérrez M, Missana T, Mingarro M, Samper J, Dai Z, Molinero J. Solute transport properties of compacted Ca-bentonite used in FEBEX project. *J Contam Hydrol* 2001;47:127–37.
- García-Gutiérrez M, Cormenzana JL, Missana T, Mingarro M. Diffusion experiments and accessible porosity for HTO and  $^{36}\text{Cl}$  in compacted FEBEX bentonite. *Appl Clay Sci* 2004;26:65–73.
- García-Gutiérrez M, Cormenzana JL, Missana T, Mingarro M, Molinero J. Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *J Iberian Geol* 2006;32:37–53.
- Gil-García CJ, Rigol A, Rauret G, Vidal M. Radionuclide sorption–desorption pattern in soils from Spain. *Appl Radiat Isotopes* 2008;66:126–38.
- Glaus MA, Baeyens B, Bradbury MH, Jakob A, Van Loon LR, Yaroshchuk A. Diffusion of  $^{22}\text{Na}$  and  $^{85}\text{Sr}$  in montmorillonite: Evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction. *Environ Sci Technol* 2007;41:478–85.
- Lee JO, Cho WJ, Hahn PS, Lee KJ. Effect of dry density on Sr-90 diffusion in a compacted Ca-bentonite for a backfill of radioactive waste repository. *Ann Nucl Energy* 1996;23(9):727–38.
- Liu J, Kozaki T, Horiuchi Y, Sato S. Microstructure of montmorillonite/silica sand mixture and its effects on the diffusion of strontium ions. *Appl Clay Sci* 2003;23:89–95.
- Mehta BK, Shiozawa S, Nakano M. Measurement of molecular diffusion of salt in unsaturated soils. *Soil Sci* 1995;159(2):115–21.
- Millington RJ, Quirk JP. Permeability of porous media. *Trans Faraday Soc* 1961;57:1200–7.
- Molera M, Eriksen T. Diffusion of  $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$  and  $^{57}\text{Co}^{2+}$  in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modelling. *Radiochim Acta* 2002;90:753–60.
- Olesen T, Moldrup P, Henriksen K, Petersen LW. Modelling diffusion and reaction in soils: IV. New models for predicting ion diffusivity. *Soil Sci* 1996;161:633–45.
- Olesen T, Moldrup P, Gamst J. Solute diffusion and adsorption in six soils along a soil texture gradient. *Soil Sci Soc Am J* 1999;63:519–24.
- Olesen T, Moldrup P, Yamaguchi T, Nissen HH, Rolston DE. Modified half-cell method for measuring the solute diffusion coefficient in undisturbed, unsaturated soil. *Soil Sci* 2000;165(11):835–40.
- Rakesh RR, Singh DN, Nair RN. A methodology for simulating radionuclide diffusion in unsaturated soils. *Geotech Geol Eng* 2009;27:13–21.
- Rauret G, Firsakova S. The transfer of radionuclides through the terrestrial environment to agricultural products, including the evaluation of agrochemical practices. EUR 15628 EN European Commission, Luxembourg; 1996.
- Sato H. Effect of the orientation of smectite particles and ionic strength on diffusion and activation enthalpies of  $\text{I}^-$  and  $\text{Cs}^+$  ions in compacted smectite. *Appl Clay Sci* 2005;29:26–281.
- Schaefer CE, Arands RR, Van der Sloot HA, Kosson DS. Prediction and experimental validation of liquid-phase diffusion resistance in unsaturated soils. *J Contam Hydrol* 1995;20:145–66.
- Shakelford CD. *Fundamentals of soil behaviour* (Book review). *J Contam Hydrol* 1991;7:177.
- Sims DJ, Andrews WS, Wang X, Creber KAM. Measuring and modelling transport properties of actinide and fission product contaminants in unsaturated prairie soil. *J Environ Eng Sci* 2007;6:219–29.
- Sims DJ, Andrews WS, Creber KAM. Diffusion coefficients for uranium, cesium and strontium in unsaturated prairie soil. *J Radioanal Nucl Chem* 2008;277(1):143–7.
- So HB, Nye PH. The effect of bulk density, soil water content and soil type on the diffusion of chloride in soil. *J Soil Sci* 1989;40:743–9.
- Van Loon LR, Soler JM, Jakob A, Bradbury MH. Effect of confining pressure on the diffusion of HTO,  $^{36}\text{Cl}^-$  and  $^{125}\text{I}^-$  in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric. *Appl Geochem* 2003;18:1653–62.
- Van Loon LR, Baeyens B, Bradbury MH. Diffusion and retention of sodium and strontium in opalinus clay: comparison of sorption data from diffusion and bath sorption measurements, and geochemical calculations. *Appl Geochem* 2005;20:2351–63.
- Van Loon LR, Glaus MA, Müller W. Anion exclusion effects in compacted bentonites: towards a better understanding of anion exclusion. *Appl Geochem* 2007;22:2536–52.
- Wang X, Liu X. Effect of pH and concentration on the diffusion of radiostrontium in compacted bentonite—a capillary experimental study. *Appl Radiat Isotopes* 2004;61:1413–8.

### 3.3.4. Publicación 4. “Transport of radioselenium oxyanions by diffusion in unsaturated soils”

D. Aldaba, M. García-Gutiérrez, T. Abrão, M. Vidal, A. Rigol

Enviado para su publicación en la revista *Chemosphere*

---

---





## **Transport of radioselenium oxyanions by diffusion in unsaturated soils**

D. Aldaba<sup>a</sup>, M. García-Gutiérrez<sup>b</sup>, T. Abrão<sup>c</sup>, M. Vidal<sup>a,\*</sup>, A. Rigol<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1-11, 08028-Barcelona, Spain*

<sup>b</sup>*CIEMAT, Departamento de Medioambiente, Av. Complutense 22, E-28040 Madrid, Spain*

<sup>c</sup>*Department of Electrical Engineering (DEEL), State University of Londrina (UEL), Londrina PR, 86051-990, Brazil*

\*Corresponding author. Tel.: +34 93 403 9276; Fax: +34 93 402 1233. E-mail address: [miquel.vidal@ub.edu](mailto:miquel.vidal@ub.edu) (M. Vidal)

## ABSTRACT

There is a lack of data on the diffusion of long-lived radionuclides in soils, especially of those originated from the leaching of radioactive waste in waste disposal facilities. Here, the simultaneous diffusion of two radioselenium species, which were postulated to be radioselenite and radioselenate, was examined for the first time in four soils at laboratory level by applying the planar-source method. The Gaussian-shaped experimental diffusion profile was deconvoluted into two Gaussian functions, and then the apparent diffusion coefficients ( $D_a$ ) were quantified for each species. Radioselenate  $D_a$  values ranged from  $1.4 \times 10^{-11}$  to  $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , while those of radioselenite were two orders of magnitude lower (from  $5.2 \times 10^{-13}$  to  $2.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) for all samples and conditions tested. The distribution coefficient values derived from  $D_a$  correlated to soil properties, such as pH and Al/Fe mineral content, and thus were consistent with the factors controlling the sorption of selenium species in soils.

## Keywords

Soils, radioselenate, radioselenite, diffusion, sorption

## 1. Introduction

The most widely accepted approach to long-term radioactive waste management involves isolating the radioactive contaminants from the environment in deep geological repositories by means of low-permeability engineering and geologic barriers. In such scenarios, where the hydraulic conductivity is kept to a minimum, radionuclides may migrate in the long-term through the low-permeability barriers and eventually reach the groundwater and soils, following a transport process governed by diffusion mechanisms. In the case of sorbing radionuclides, the transport of diffusion is retarded by the interaction of the radionuclide with the solid phases existing in the geosphere and biosphere compartments. Thus, the assessment of the environmental impact of radioactive waste disposal facilities is increasingly considering the evaluation of the diffusion of long-lived radionuclides in biosphere compartments, such as soils, under environmental conditions as realistic as possible.

There is still a lack of data for diffusion in soils of long-lived radionuclides that may be present in radioactive waste, and to date, this issue has received only limited attention in environmental studies. This is the case for selenium-79, which has a long half-life within the range of  $3.8 \times 10^5$  –  $1.1 \times 10^6$  years, depending on the measurement approach [1-2]. The high mobility of several selenium species, especially in oxidizing geochemical environments, makes necessary to study their behaviour in soils for the safety analyses of radioactive waste repositories, as  $^{79}\text{Se}$  may have a significant effect on the final cumulative dose [3]. Selenium is a redox-sensitive element that can be present in soils in various oxidation states, from selenate (6+) to selenide (2-) species, all differing in mobility behaviour. Thermodynamic calculations show that the dissolved selenium species that can be transported by diffusion processes in soils are mostly  $\text{SeO}_3^{2-}$  (with  $\text{HSeO}_3^-$  potentially existing in acidic soils) and  $\text{SeO}_4^{2-}$ , according to the  $E_h$  and pH conditions in soils [4-6].

Numerous studies have evaluated the role of the redox conditions [7], pH [8], humic substances [9], microorganism activity [10-12] and Fe/Al minerals [13] on selenium sorption in soils and clays. Sorption of selenium oxy-anions in soils and clays appears to be dominated by the positive surface charge of the solid phase constituents, which depends mainly on the pH of the pore solution [14]. Selenate sorption in soils is significantly lower than selenite sorption [6,14-15], as selenite forms inner-sphere complexes with the hydrolyzed surface of the sorbents, whereas selenate is only weakly sorbed and does not form inner-sphere complexes [3,16]. Therefore, selenite can sorb strongly onto clay minerals [17], clay soils [18] and Al/Mn/Fe-(oxy)hydroxides under a wide range of pH values but most strongly at acidic pH [19-22], because the protonated surface attracts the selenium anions and decreases OH<sup>-</sup> competition for sorption sites [3]. Moreover, selenite sorption can be negatively affected by anions, such as phosphate, which can act as competing species for the sorption onto clay and Fe/Al minerals, leading to a decrease in selenite sorption [23].

Despite the existence of information on the sorption of radioselenium species in soils, to our knowledge scarce data are available on selenium diffusion transport in soils. Thus, the aim of this work was to examine the transport by diffusion of radioselenium in four soils under experimental laboratory conditions that simulated environmental scenarios. To this end, a one-dimensional non-steady method, the planar-source method, was used for the first time to obtain the apparent diffusion coefficients ( $D_a$ ) in unsaturated soils as a function of the sample packing parameters. Experimental diffusion profiles showed the existence of at least two selenium species, which were postulated to be radioselenite and radioselenate. The diffusion of the two selenium oxy-anions was simultaneously examined and the respective  $D_a$  values quantified. From the  $D_a$  and packing parameters data, the selenite and selenate solid-liquid distribution coefficients were derived and the effect of the content of Al/Fe minerals,

organic matter and pH on the radioselenium species transport and sorption was also examined.

## **2. Material and methods**

### *2.1. Sample characterisation*

Four soils of the Spanish radioactive monitoring network (ASCO, CABRIL, DELTA1 and FROCOR2) were evaluated in this study. Soil samples were air-dried, sieved (2 mm), homogenised and  $\gamma$ -irradiated (Aragogamma, S.A., Barcelona) with a 25-kGy dose to stop any bacterial activity. An analysis of the main physicochemical properties of the soils revealed important differences between them (Table 1). The pH was measured in double-deionised water, using a solution-to-soil ratio of 2.5 ml g<sup>-1</sup>. Organic matter content was obtained by the loss of weight on ignition at 450 °C for 16 h. Cation exchange capacity (CEC) was determined from the sum of extractable bases plus the extractable acidity obtained by displacement with BaCl<sub>2</sub>–triethanolamine (TEA) solution buffered at pH 8.2 [24]. Field capacity was determined by rewetting 75 g of dry soil, centrifuging the moist soil at 0.33 bar using an ALC 4239R centrifuge (30 min, 10 °C) and drying the resulting soil at 105 °C for 48 h. Particle size distribution was also determined in all soil samples by the pipette method [24]. The density of solids without pore space ( $\rho_{\text{solid}}$ ) was measured with an Accupic 1330 helium pycnometer.

Further characterisation of the soil samples consisted in determining Fe and Al mineral content. The mineralogical phases of Al/Fe determined in this study were the total, amorphous and crystalline Fe minerals, as well as amorphous Al minerals. Al/Fe mineral content quantification was based on chemical extraction processes [25,26]. For the extraction

of total Fe minerals, 200 mL of sodium dithionite solution ( $0.28 \text{ mol L}^{-1}$ ), buffered at pH = 4.8 with sodium acetate ( $0.35 \text{ mol L}^{-1}$ ) and sodium citrate ( $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ ), was added to 4 g of soil and shaken for 4 hours at 120 rpm in an end-over-end shaker. The amorphous Fe minerals were extracted by adding 200 mL of sodium ascorbate solution ( $0.11 \text{ mol L}^{-1}$ ), buffered at pH = 8.0 with sodium citrate ( $0.17 \text{ mol L}^{-1}$ ) and sodium hydrogen carbonate ( $0.67 \text{ mol L}^{-1}$ ), to 4 g of soil and shaken for 24 hours in an end-over-end shaker at 120 rpm. The concentration of crystalline Fe minerals was obtained from the difference between the total Fe minerals and the amorphous Fe minerals. The extraction of amorphous Al minerals was performed by adding 200 mL of a solution composed of oxalic acid and ammonium oxalate, both at  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ , and dodecylbenzenesulphonic acid (DDBSA,  $0.002 \text{ mol L}^{-1}$ ) to 4 g of soil and end-over-end shaken for 4 hours at 120 rpm. After shaking, supernatant solutions were recovered by centrifugation at  $10\,000 \text{ g}$  for 30 minutes in a J2-HS Beckman centrifuge and filtering through a  $0.45 \mu\text{m}$  filter. The concentration of Fe and Al in the extracts was determined by ICP-OES. Table 1 summarises the results of such mineral characterisation.

## *2.2. Radioselenium solution*

A carrier-free  $^{75}\text{Se(IV)}$  solution in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}\text{HCl}$  in the form of selenous acid (Eckert & Ziegler Isotope Products), with an activity concentration of  $5.14 \times 10^5 \text{ MBq mL}^{-1}$ , was used for preparing the solutions employed in this study.

## *2.3. Diffusion experiments: planar-source method*

The planar-source method involves radionuclide diffusion from a filter paper through two portions of sample along the axial direction, producing a symmetrical concentration

profile. This method, usually applied to clay samples [27-28], was satisfactorily adapted in a previous study on radionuclide diffusion in unsaturated soils [29].

A filter paper (Whatman 54) spiked with 0.02 mL of  $^{75}\text{Se}$  solution ( $5.0 \times 10^4 \text{ Bq mL}^{-1}$  for FROCOR2 samples and  $5.4 \times 10^4 \text{ Bq mL}^{-1}$  for the rest of soil samples) was placed between two portions of soil (around 40 mm in length each) that were packed in polypropylene tubes around 19 mm in diameter having similar conditions of water content (soil samples had previously been homogeneously wetted to a water content of approximately 60%, 70%, 80%, 90%, and 100% occupancy of the field capacity (OFC)), porosity, dry density and tortuosity. Finally, the tubes were wrapped with Parafilm®, weighed and stored horizontally.

After a given experimental diffusion time (between 240 and 480 h), the tubes were weighed again. No water loss during the experiments was observed. The samples were then sliced into thin sections (around 2-3 mm), each corresponding to a measured position in the tube. The slices were placed in polyethylene vials, dried at 105°C for 16 hours, and weighed. Next, the  $^{75}\text{Se}$  activity was determined by gamma spectrometry using a solid scintillation detector (Packard Auto-gamma Cobra II 5003) with a 3" NaI (Tl activated) crystal. The major radiation of  $^{75}\text{Se}$  comes from gamma emission at 136 and 265 keV; thus, the activity was measured in the channel window from 60 to 467 keV. The detection efficiency for  $^{75}\text{Se}$  was approximately 80%. The diffusion profiles were obtained by plotting the activity concentration of each slice with respect to its position in the diffusion tube.

#### *2.4. Determination of the $D_a$ values*

In a homogeneous, unsaturated, porous media where water seepage is negligible, the mass flux of solutes is described by Fick's first law:

$$J = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

where  $J$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) is the mass flux and  $D_e$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) is the effective diffusion coefficient, which considers the smaller cross-sectional area available for diffusion in porous media.  $D_e$  depends solely on the physicochemical parameters of the medium, as shown by the following equation:

$$D_e = \frac{\varepsilon D_w}{\tau} \quad (2)$$

where  $\varepsilon$  ( $\text{m}^3_{\text{total void}} \text{m}^{-3}_{\text{material bed}}$ ) is the total porosity,  $\tau$  (dimensionless) is the tortuosity, which describes the non-straight nature of the pores as the ratio between the flow-path length and the straight-path length, and  $D_w$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) is the diffusion coefficient of the solute at infinite dilution in bulk water (i.e., exempt from the retardation of diffusion caused by the porosity and tortuosity of the media).

Various empirical models have been reported to predict the liquid-phase tortuosity from different soil physical characteristics as a previous step to the examination of solute diffusion [30-32]. Here, the following model, proposed by Schaefer et al. [31], is used because it is a simple model that provides accurate prediction of observed experimental results in unsaturated soils:

$$\tau = \frac{\varepsilon^2}{\Phi^n} \quad (3)$$

where  $\Phi$  is the accessible porosity, the fraction of the total system occupied by the liquid phase, and  $n = 7/3$  if  $\Phi \geq 0.2$ .

For unsaturated soils, the volume fraction of water can be expressed as  $\Phi = \varepsilon \cdot \text{RS}$ , where RS is the relative saturation, which is the fraction of pores occupied by water. Thus, the  $\tau$  parameter in unsaturated soils can be obtained as follows [31]:

$$\tau = \frac{\varepsilon^{-1/3}}{\text{RS}^{7/3}} \quad (4)$$



The RS was calculated from the amount of water in the soil,  $F_{\text{moist}}$  ( $\text{kg}_{\text{water}} \text{kg}^{-1}_{\text{dry soil}}$ ), and  $\rho_{\text{bulk}}$  using the following equation:

$$RS = \frac{F_{\text{moist}} \rho_{\text{bulk}}}{\varepsilon} \quad (5)$$

Total porosity was calculated from the bulk dry density of the packed soil bed,  $\rho_{\text{bulk}}$  ( $\text{kg}_{\text{dry soil}} \text{m}^{-3}_{\text{soil bed}}$ ), and the density of solids without pore space,  $\rho_{\text{solid}}$  ( $\text{kg}_{\text{dry solid}} \text{m}^{-3}_{\text{solid}}$ ), using the following equation:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{solid}}} \quad (6)$$

The one-dimensional diffusion of sorbing radionuclides in a porous media may be described by Fick's second law, which takes the following form:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7)$$

where  $D_a$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) is the apparent diffusion coefficient, which expresses the solute diffusion affected by sorption. When  $D_a$  is expressed as a function of  $D_e$ , the sorption is included in the retardation factor,  $R_f$  (dimensionless), that is a measure of the attenuated transport of a reactive element subjected to reversible sorption compared with the transport of water [33]:

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon R_f} \quad (8)$$

In the planar-source method, considering a unit cross-sectional area and infinite length, the diffusion of any amount of radionuclide initially deposited in a plane produces a concentration Gaussian-shape profile that can be expressed by means of the following analytical solution to equation 7 [33]:

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D_a t}} e^{\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right)} \quad (9)$$

where  $C(x,t)$  is the radioactive activity concentration ( $\text{Bq m}^{-3}$ ),  $M$  is the initial total amount of radionuclide in the filter per unit area ( $\text{Bq m}^{-2}$ ),  $x$  (m) is the distance of each slice from the tagged filter paper, and  $t$  (s) is the experimental diffusion time.

The initial and boundary conditions for the experimental set-up of the planar-source method are given, respectively, by:

$$C(x = 0, t = 0) = \frac{M}{\delta(x)} \text{ and } C(-\infty < x < \infty, t = 0) = 0 \quad (10.a)$$

$$C(x = -\infty, x = \infty, t) = 0 \quad (10.b)$$

where  $\delta(x)$  is the Dirac delta function that considers that the thickness of the tracer is infinitesimally small.

### 2.5. Determination of sorption parameters from $D_a$ data

The  $R_f$  factor can be deduced from the obtained  $D_a$  values by combining equations (2) and (8):

$$D_a = \frac{D_w}{\tau R_f} \quad (11)$$

If linear sorption is assumed, the retardation factor is related to the solid-liquid distribution coefficient,  $K_d$ , by the following equation [34]:

$$R_f = 1 + \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\Phi} K_d \quad (12)$$

Thus, the sorption capacity of radioselenium in the target soils was evaluated by determining the  $K_d$  from the corresponding  $D_a$  value and the soil packing parameters by applying equations 11 and 12.

## 2.6. Determination of the solid-liquid distribution coefficient from batch tests

The sorption capacity of radioselenium oxy-anions was also obtained in soils by determination of the solid-liquid distribution coefficient,  $K_d$ , using batch sorption experiments. The experiments were carried out under atmospheric conditions and using a solid to liquid ratio of 1:10. In short, 40 mL of water with 4 g of soil sample were spiked with a  $7.29 \times 10^{-2}$  kBq mL<sup>-1</sup> <sup>75</sup>Se solution in 80 mL polypropylene centrifuge tubes. The contact time between the solid and the spiked solution was 7 days plus two days of pre-equilibrium between the solution and the solid sample. No selenium sorption on the wall of tubes was observed. The activity concentration of both the initial solution and the supernatant solution obtained after centrifugation at 20000 *g* for 30 minutes were measured by gamma spectrometry.

The  $K_d$  values were calculated as follows:

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \frac{V}{m} \quad (13)$$

where  $C_i$  and  $C_f$  are the initial and final <sup>75</sup>Se activity concentrations in the liquid phase (Bq mL<sup>-1</sup>);  $V$  (mL) is the volume of the liquid phase; and  $m$  (g) is the sample mass.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Data treatment

Fig. 1a shows, as an example, the experimental diffusion profile obtained for the DELTA1 soil at 90% OFC, after measuring the <sup>75</sup>Se concentration activity in the sampled soil slices. This profile, as well as the experimental profiles obtained for the rest of the soil samples and the OFC percentages, could not be fitted to a simple Gaussian function, as also shown in Fig. 1a. A further analyses of the experimental profiles indicated that they were

composed by the sum of two individual Gaussian functions, which represented the simultaneous diffusion transport of two selenium species, which were postulated to be selenite and selenate. The presence of selenate in the soil samples was not fully unexpected. Whereas selenite was the major component of the radioactive solution with which the soils were spiked, previous studies had already reported the presence of selenate in commercial  $^{75}\text{Se}$  solutions and in the resulting spiked soil samples, in varying selenite/selenate concentration ratios, probably due to either selenate presence in the initial commercial solution and/or certain interconversion rate between Se(IV) and Se(VI), because the Se(VI) species may be formed at neutral pH and under aerobic conditions [35-37]. The formation of other soluble selenium species, such as Se aminoacids, could be disregarded here due to the absence of microbial activity in our gamma-irradiated soils [38]. Therefore, the presence of selenate in the resulting soil samples allowed us the study of the simultaneous diffusion of these two selenium species in the examined soils.

In order to elucidate the individual diffusion pattern of both selenium species, each diffusion profile was fitted to a double Gaussian function ( $G(x)$ ) made up from the sum of two individual Gaussian functions ( $g_i(x)$ ), as follows:

$$G(x) = g_1(x) + g_2(x) = a_1 e^{-\left(\frac{x-b_1}{c_1}\right)^2} + a_2 e^{-\left(\frac{x-b_2}{c_2}\right)^2} \quad (14)$$

where  $b_1$ ,  $b_2$  and  $c_1$ ,  $c_2$  were the mean and standard deviation of the first and second Gaussian functions, respectively, and  $a_1$  and  $a_2$  the normalisation factors.

Fig. 1b shows the experimental diffusion profile of DELTA1 soil fitted to the double Gaussian function. The standard deviations of the two deconvoluted Gaussian functions showed a large difference ( $c_1 < c_2$ ), corresponding to two differentiated diffusion processes. As selenite has a higher sorption affinity than selenate for soils [6, 14], and thus a slower diffusion can be predicted, the lower standard deviation ( $c_1$ ), which corresponded to the

narrower diffusion profile  $g_1(x)$ , was associated with the slower diffusion of radioselenite. Conversely, the higher standard deviation ( $c_2$ ), which corresponded to the broader profile  $g_2(x)$ , indicated a fast diffusion that was attributed to radioselenate. All fittings had very good correlation coefficients ( $R^2 > 0.96$ ), and  $b_1$  and  $b_2$  values close to 0, which indicated that the maximum of the functions was centred.

In view of the analytical solution of Fick's second law and taking into account the mixture of two species, equation (14) could be rewritten as:

$$C(x,t) = \frac{M_1}{2\sqrt{\pi D_{a1}t}} e^{\left[-\frac{(x-\bar{x}_1)^2}{4D_{a1}t}\right]} + \frac{M_2}{2\sqrt{\pi D_{a2}t}} e^{\left[-\frac{(x-\bar{x}_2)^2}{4D_{a2}t}\right]} \quad (15)$$

where  $C(x,t)$  is the whole activity concentration ( $Bq\ m^{-3}$ );  $x$  (m) is the distance of each slice from the tagged filter paper;  $\bar{x}_1$  and  $\bar{x}_2$  are the spatial reference of the first and second Gaussian, diffusion processes, respectively;  $t$  (s) is the experimental diffusion time;  $D_{a1}$  and  $D_{a2}$  ( $m^2\ s^{-1}$ ) are the apparent diffusion coefficients of selenite and selenate, respectively; and  $M_1$  and  $M_2$  ( $Bq\ m^{-2}$ ) express, respectively, the total amount of selenite and selenate in soil samples referred to the filter area.

From the equivalence of the exponentials of equations (14) and (15), the diffusion coefficients of radioselenite ( $D_{a1}$ ) and radioselenate ( $D_{a2}$ ) were obtained, respectively, from the  $c_1$  and  $c_2$  values and at the given time  $t$  by the equation (16):

$$D_{ai} = \frac{c_i^2}{4t} \quad i=1,2 \quad (16)$$

Besides,  $M_1$  and  $M_2$  could also be calculated at the given time  $t$  from the respective  $D_{ai}$  as:

$$M_i = 2a_i \sqrt{\pi D_{ai}t} \quad i=1,2 \quad (17)$$

It should thus be noted that the individual initial concentrations of radioselenite and radioselenate are not required in the fitting model to obtain the respective  $D_a$  values. In

contrast, the concentrations of the two selenium species in the soil samples can be deduced from the  $D_a$  values. This is a major point here, as the initial concentration of the two species in the commercial radioactive solution did not have to equal to their final concentrations in the soil samples, due to an interconversion between the two species. Table 2 summarizes the calculated activity concentrations of both species from the assumptions undertaken at the analyses of the experimental diffusion profiles. On one side, the radioselenate concentration was in general much higher than expected, and higher differences were observed among soils than among diffusion times, as radioselenate concentration was around 35% in CABRIL samples, 40% in DELTA1 samples, 44% in ASCO samples and 60% in FROCOR2 samples. Other authors have reported the presence and formation of radioselenate (up to 60%) during diffusion and sorption experiments carried out with a  $^{75}\text{Se}$  source initially formed by selenous acid [35-36, 39]. Besides the fact that the presence of selenate may be due to initial impurities of the source and oxidation-based interconversion in oxidant atmospheres [36-37, 39], which is not fully accepted for all authors [6,40], the main reason may lie in the fact that the oxidation of selenite was promoted by the presence of sorbents, because the selenite-to-selenate oxidation was caused by electron transfer in the surface complex formed between the sorbent and selenite, resulting in the release of selenate into solution [41]. This hypothesis is further discussed below. On the other side, the sum of the activity concentrations of radioselenite and radioselenate obtained from equation (17) remained constant and was fully consistent with the  $^{75}\text{Se}$  activity initially added to the filter (differences were lower than 10%). Some studies have pointed out that the speciation of selenium can be modified by transformations due to microbial activity, which could promote the reduction of the selenium oxy-anions to both volatile and more retained forms [10-12]. In this work, and probably due to the sterile conditions, no loss of selenium as volatile species was observed because the sum

of the  $^{75}\text{Se}$  activities of the slices at the end of the experiment was the same as the  $^{75}\text{Se}$  activity initially added to the filter.

### *3.2. Diffusion of radioselenate and radioselenite*

Table 3 shows the diffusion time, the packing parameters of the samples according to the %OFC, and the  $D_a$  mean values obtained for radioselenate and radioselenite in each experiment. The  $D_a$  values of radioselenate ranged from  $1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for DELTA1 at 60% OFC up to  $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for FROCOR2 at 100% OFC. These values were at least one order of magnitude lower than the selenate diffusion coefficient in water ( $D_w$ ) of  $8.45 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $18^\circ\text{C}$  [42]. It is worth to note that no experimental  $D_a$  values of radioselenate in soils were found in the literature that would allow comparison, and only a few values for clays are available, which vary within the  $1.7 \times 10^{-11}$ -  $6.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  range [35]. In the case of radioselenite, the  $D_a$  values ranged from  $5.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for FROCOR2 at 90% OFC up to  $2.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for ASCO at 100% OFC. These values were much lower than the selenite  $D_w$  of  $8.60 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $20^\circ\text{C}$  [43] and also up to two orders of magnitude lower than the  $D_a$  values of radioselenate. As for radioselenate, experimental  $D_a$  values of radioselenite in the literature were only available for comparison for bentonite clays, which varied in the  $2 \times 10^{-13}$ -  $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  range [27, 44].

These findings were in agreement with results originated from sorption experiments in pure mineral phases and soils already reported in the literature [3,6,14-15, 41]. Thus, as the  $D_a$  values of the two species differed in more than two orders of magnitude, diffusion of selenium can be underestimated if only the reduced species is taken into account in the associated assessment models due to the likely presence of radioselenate in solid environmental matrices.

### 3.3. Effect of packing parameters on the determination of the $D_a$ values of radioselenate and radioselenite

To evaluate the effect of the main sample packing parameters on the quantification of the  $D_a$  of radioselenium oxy-anions, simple and multiple regression analyses were performed. Simple correlations indicated that  $F_{\text{moist}}$  and tortuosity were the parameters that individually best explained radioselenate  $D_a$  variability, especially in the CABRIL and DELTA1 soils, with  $R^2$  values over 0.9 in the latter case. Regressions slightly improved when increasing the number of parameters taken into account in multiple regression analyses, although results were only statistically significant in a few cases (*i.e.*, in the DELTA1 soils or when combining  $F_{\text{moist}}$  and tortuosity in the CABRIL soils). Nevertheless, the soil packing parameters were not able to explain the radioselenate  $D_a$  variability when the whole data set of soils was considered.

In general, regression analyses for radioselenite showed better correlations than those of radioselenate. Interestingly, simple correlations indicated that  $F_{\text{moist}}$  and tortuosity were also the parameters that best explained the radioselenite  $D_a$  variability, with  $R^2$  values over 0.7 for CABRIL and DELTA1 samples. Correlations also slightly improved when combining packing parameters in multiple regressions, and, unlike radioselenate, they were statistically significant for the whole set of soils, although the maximum radioselenite  $D_a$  variability described was around 65% by the  $F_{\text{moist}}$  and bulk density combination. The fact that correlations between  $D_a$  and packing parameters were not significant or were able to explain only a fraction of the  $D_a$  variability when soils of different characteristics were considered, confirmed that other soil properties, such as sorption capacity, affect the diffusion of the two selenium oxy-anions.



### 3.4. Radioselenium sorption

As previously shown in equations (11) and (12) the estimation of the  $K_d$  values relies on data on  $D_a$  and packing parameters such as accessible porosity, bulk density and tortuosity. However, the  $K_d$  values obtained should be considered as merely indicative, because they depend on the reliability of the diffusion data, especially the tortuosity estimation.

Table 4 shows the calculated  $K_d$  values of radioselenate and radioselenite in all soils and OFC tested. For all cases, the  $K_d$  values of radioselenate were lower than those of radioselenite, which was in agreement with findings previously reported in the literature [6,14-15]. In the case of radioselenate, the  $K_d$  values were low and varied in a much narrow range from a minimum of  $0.01 \text{ L kg}^{-1}$  for ASCO at 60% OFC up to  $2.6 \text{ L kg}^{-1}$  for FROCOR2 at 90% OFC, thus confirming a poor interaction between this species and the soils evaluated here. In contrast, radioselenite  $K_d$  values ranged from  $13 \text{ L kg}^{-1}$  for ASCO at 60% OFC to a maximum value of  $335 \text{ L kg}^{-1}$  for FROCOR2 at 90%OFC, indicating a stronger interaction of radioselenite. These values were of the same order of magnitude as the  $K_d$  values obtained from batch experiments with our soils ( $13 \text{ L kg}^{-1}$  for ASCO,  $15 \text{ L kg}^{-1}$  for DELTA1,  $25 \text{ L kg}^{-1}$  for CABRIL and  $13 \text{ L kg}^{-1}$  for FROCOR2). However, taking into account that in the batch experiments carried in this work the actual amount of radioselenate was unknown, the batch  $K_d$  probably underestimated the actual radioselenite soil sorption capacity due to the presence of a significant concentration of non-sorbed radioselenate in the contact solution, and the resulting batch  $K_d$  could be taken as the weighted value for the sorption of the two radioselenium species in the soils. For that reason, in contrast with results obtained for other radionuclides in previous works [45], it is not possible to find a correlation between  $K_d$  values derived from diffusion experiments and those obtained from batch experiments. In addition, the radioselenite  $K_d$  values derived from diffusion data were within the range of values

reported in the literature, also obtained by batch experiments. For instance, radioselenite  $K_d$  values reported in soils of various characteristics by other authors were in the range from 12 to 1060 L kg<sup>-1</sup> [13] and from 24 to 521 L kg<sup>-1</sup> [14], and for stable selenite at very low concentrations from 8.3 to 570 L kg<sup>-1</sup> [18].

Although in some cases the radioselenite  $K_d$  values increased with water saturation (the  $K_d$  values at 60% OFC were always the lowest for a given soil), there was not a clear trend on the effect of OFC on the  $K_d$  values. Thus, the radioselenite  $K_d$  variation was higher among soils than due to packing parameters. The radioselenite  $K_d$  variation among soils also helped to explain the varying radioselenate concentration calculated in the soil samples after the diffusion process, as reported previously by other authors [3, 41]. Here, the radioselenite  $K_d$  explained up to 70% of the variability of the fraction of <sup>75</sup>SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> activity concentration in the soils examined, thus confirming the direct role of the radioselenite sorption in the formation of radioselenate in the contact solution due to selenite-to-selenate oxidation caused by electron transfer in the surface complex formed between the sorbent and radioselenite [41].

As the sorption process was negligible for radioselenate, the role of soil parameters in the sorption process of selenium species was only evaluated for radioselenite by means of simple and multiple regression analyses. Simple correlations showed that the pH, the organic matter content and amorphous aluminium correlated with the radioselenite  $K_d$  values at varying percentages of OFC tested, with correlation coefficients generally higher than 0.8, in agreement with the main role of these parameters on the  $K_d$  reported in the literature [3, 46-47]. When checking multiple regressions, the inclusion of the Fe-mineral content with the soil pH and organic matter content improved the description of the  $K_d$  variability (more than 95% in the case of pH+Fe-crystalline and OM+Fe-amorphous multiple regressions), in agreement with the well-known sorption behaviour of selenium oxy-anions with different positively charged Al/Fe minerals [41,47-48].

## Conclusions

The experimental diffusion profile obtained with a  $^{75}\text{Se}$  radioactive solution when examining radioselenium diffusion in soils with a planar-source method suggested the presence of two selenium species, which were postulated to be radioselenate and radioselenite. The fitting of the experimental diffusion profile to a double Gaussian function allowed us to simultaneously obtain the  $D_a$  values of the two selenium species in a set of soils of contrasting properties at different packing conditions, as well as to estimate the activity concentration of the two radioselenium oxy-anions in each case. As the radioselenate  $D_a$  could be up to two orders of magnitude higher than the radioselenite  $D_a$  values, due to the much lower soil sorption affinity of the former, selenium speciation should be taken into account when assessing the environmental impact of this element.

## Acknowledgements

This research was funded by the Spanish Government (CICYT, contracts CTM2008-01147/TECNO and CTM2011-27211) and the Generalitat de Catalunya (contract AGAUR 2009SGR1188). The authors thank ENRESA and the Universidade da Coruña for the soil samples supplied, and CIEMAT for material support of this research. David Aldaba was awarded a PhD fellowship by the Universitat de Barcelona.

## References

- [1] P. Bienvenu, P. Cassette, G. Andreotti, M.M. Bé, J. Comte, M.C. Lépy, *Appl. Radiat. Isot.* 65 (2007) 355-364.

- [2] S. Jiang, J. Guo, S. Jiang, C. Li, S. Jiang, A. Cui, M. He, S. Wu, S. Li, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B123 (1997) 405-409.
- [3] F. Chen, P.C. Burns, R.C. Ewing, J. Nucl. Mat. 275 (1999) 81-94.
- [4] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data 11(2) (1982) 1-392.
- [5] M.A. Elrashidi, D.C. Adriano, S.M. Workman, W.L. Lindsay, Soil Sci. 144 (1987) 141-152.
- [6] S. Sharmasarkar, G.F. Vance, Adv. Environ. Res. 7 (2002) 87-95.
- [7] D.J. Ashworth, G. Shaw, J. Environ. Radioact. 99 (2008) 1136-1142.
- [8] K.H. Goh, T.T. Lim, Chemosphere 55 (2004) 849-859.
- [9] C. Bruggeman, A. Maes, J. Vancluysen, Appl. Geochem. 22 (2007) 1371-1379.
- [10] O. Darcheville, L. Février, F.Z. Haichar, O. Berge, A. Martin-Garin, P. Renault, J. Environ. Radioact. 99 (2008) 981-992.
- [11] L. Février, A. Martin-Garin, E. Leclerc, J. Environ. Radioact. 97 (2007) 189-205.
- [12] Y. Zhang, W.T.J. Frankenberger, J. Environ. Qual. 28 (1999) 1321-1326.
- [13] Y. Nakamaru, K. Tagami, S. Uchida, Chemosphere 58 (2005) 1347-1354.
- [14] S. Hyun, P.E. Burns, I. Murarka, L.S. Lee, Vadose Zone J. 5 (2006) 1110-1118.
- [15] T. Ylaranta, Annales Agriculturae Fenniae, 22 (1983) 29-39.
- [16] K.F. Hayes, A.L. Roe, G.E. Brown Jr., K.O. Hodgson, G.A. Parks, Science 238 (1987) 783-786.
- [17] T. Missana, U. Alonso, M. García-Gutiérrez, J. Colloid Interf. Sci. 334 (2009) 132-138.
- [18] K.S. Dhillon, S.K. Dhillon, Geoderma 93 (1999) 19-31.
- [19] M. Duc, G. Lefevre, M. Fedoroff, J. Jeanjean, J.C. Rouchaud, F. Monteil-Rivera, J. Dumonceau, S. Milonjic, J. Environ. Radioact. 70 (2003) 61-72.

- [20] A.L. Foster, G.E. Brown Jr., G.A. Parks, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 1937-1953.
- [21] Y.L. Jan, T.H. Wang, M.H. Li, S.C. Tsai, Y.Y. Wei, S.P. Teng, *Appl. Radiat. Isot.* 66 (2008) 14-23.
- [22] U.K. Saha, C. Liu, L.M. Kozak, P.M. Huang, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68 (2004) 1197-1209.
- [23] S.J. Dhillon, K.S. Dhillon, *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* 163 (2000) 577-582.
- [24] R. Burt, *Soil survey laboratory methods manual*, Investigation Report No 42, version 4.0, Natural Resources Conservation Service, USDA, Washington, 2004.
- [25] M.R. Carter, *Soil Sampling and Methods of Analysis*, Lewis Publishers, Canadian Society of Soil Science, 1993.
- [26] J.E. Kotska, G.W. III. Luther, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 1701-1710.
- [27] M. García-Gutiérrez, J.L. Cormenzana, T. Missana, M. Mingarro, J. Molinero, *J. Iberian Geol.* 32 (2006) 37-53.
- [28] T. Kozaki, Y. Sato, M. Nakajima, H. Kato, S. Sato, H. Ohashi, *J. Nucl. Mat.* 270 (1999) 265-272.
- [29] D. Aldaba, A. Rigol, M. Vidal, *Sci Total Environ.* 408 (2010) 5966-5971.
- [30] R.J. Millington, J.P. Quirk, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1200-1207.
- [31] C.E. Schaefer, R.R. Arands, HA. Van der Sloot, D.S. Kosson, Prediction and experimental validation of liquid-phase diffusion resistance in unsaturated soils, *J. Contam. Hydrol.* 20 (1995) 145-166.
- [32] P. Moldrup, T. Olesen, T. Komatsu, P. Schjonning, D.E. Rolston. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65 (2001) 613-623.
- [33] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, UK, 1975.
- [34] L. Begin, J. Fortin, J. Caron, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67(6) (2003) 1635-1643.

- [35] T. Beauwens, P. De Cannière, H. Moors, L. Wang, N. Maes, *Engineering Geol.* 77 (2005) 285-293.
- [36] C. Bruggeman, J. Vancluysen, A. Maes, *Radiochim. Acta* 90 (2002) 629-635.
- [37] P.H. Masscheleyn, R.D. Delaune, W.H. Patrick, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 91-96.
- [38] J.L. Stroud, S.P. McGrath, F. Zhao, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 92 (2012) 222-236.
- [39] C. Bruggeman, A. Maes, J. Vancluysen, P. Vandemussele, *Environ. Pollution* 137 (2005) 209-221.
- [40] L. Guo, W.T. Frankenberger, W.A. Jury, *Water Resour. Res.* 35 (1999) 663-669.
- [41] Y. Fujikawa, M. Fukui, *Radiochim. Acta* 76 (1997) 163-172.
- [42] Y.H. Li S. Gregory, *Geochim. Cosmochim. Acta* 38 (1974) 703-714.
- [43] L.T. Vlaev, S.D. Genieva, *J. Structural Chem.* 45 (2004) 825-831.
- [44] H. Sato, S. Miyamoto, *Appl. Clay Sci.* 26 (2004) 47-55.
- [45] D. Aldaba, A. Rigol, M. Vidal, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 1072-1079
- [46] F. Coppin, C. Chabroullet, A. Martin-Garin, *European J. Soil Sci.* 60 (2009) 369-376.
- [47] G. Montavon, Z. Guo, J. Lützenkirkchen, E. Alhajji, M.A.M. Kedziorek, A.C.M. Bourg, B. Grambow, *Colloid Surface* 332 (2009) 71-77.
- [48] D. Peak, *J. Colloid Interf. Sci.* 303 (2006) 337-345.

**Table 1**

Soil characteristics

Soil parameters	ASCO	CABRIL	DELTA1	FROCOR2
pH	8.0	6.4	7.6	5.9
Organic Matter (%)	1.6	6.3	14.7	19.7
CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	42.8	21.3	65.2	47.7
Field Capacity (%)	24	29	29	42
Clay (%) <sup>a</sup>	17	21	34	25
Sand (%) <sup>a</sup>	19	61	48	43
Texture	Silty Loam	Sandy Clay Loam	Clay Loam	Loam
$\rho_{\text{solid}}$ (g <sub>dry solid</sub> m <sup>-3</sup> <sub>solid</sub> )	2.70	2.72	2.40	2.41
Fe-total (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	5500 (200)	32400 (3500)	4800 (400)	7000 (400)
Fe-amorphous (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	180 (14)	590 (30)	3400 (600)	1570 (15)
Fe-crystalline (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	5320 (200)	31800 (3500)	1400 (700)	5430 (500)
Al-amorphous (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	440 (80)	500 (60)	520 (5)	980 (70)

<sup>a</sup> Percentages refer to mineral matter<sup>b</sup> Concentration (standard deviation)

**Table 2**

Final activity concentrations of radioselenite and radioselenate ( $10^6$  Bq m<sup>-2</sup>) in soils after the diffusion process.

	OFC (%)	<sup>75</sup> SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	<sup>75</sup> SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<sup>75</sup> SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + <sup>75</sup> SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<sup>75</sup> SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> fraction
ASCO	60	2.3	1.5	3.8	0.39
	70	2.0	1.7	3.8	0.46
	80	2.0	1.8	3.8	0.47
	90	2.1	1.5	3.6	0.42
	100	1.9	1.4	3.3	0.42
CABRIL	60	2.4	1.2	3.6	0.33
	70	2.4	1.3	3.7	0.35
	80	2.1	1.5	3.6	0.42
	90	2.5	1.2	3.7	0.32
	100	2.6	1.2	3.8	0.32
DELTA1	60	2.5	1.5	4.0	0.38
	70	2.3	1.5	3.8	0.39
	80	2.5	1.5	4.0	0.38
	90	2.6	1.6	4.2	0.38
	100	2.2	1.7	3.9	0.44
FROCOR2	60	1.5	2.1	3.6	0.58
	70	1.5	2.0	3.5	0.57
	80	1.5	2.0	3.5	0.57
	90	1.3	2.0	3.3	0.61
	100	1.3	2.0	3.3	0.61



**Table 3**

Sample packing parameters and Da values for radioselenite and radioselenate

Soil Sample	Diffusion time (h)	OFC (%)	RS	$\tau$	$\epsilon^a$	$F_{\text{moist}}^b$	$\rho_{\text{bulk}}^c$	$D_a$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	
								$^{75}\text{SeO}_3^{2-}$	$^{75}\text{SeO}_4^{2-}$
ASCO	480	60	0.46	8.5	0.46	0.14	1.45	$1.2 \times 10^{-12}$	$9.9 \times 10^{-11}$
	480	70	0.56	5.2	0.45	0.17	1.49	$1.0 \times 10^{-12}$	$5.7 \times 10^{-11}$
	360	80	0.62	4.1	0.46	0.19	1.53	$2.1 \times 10^{-12}$	$7.9 \times 10^{-11}$
	360	90	0.68	3.3	0.47	0.22	1.45	$1.5 \times 10^{-12}$	$6.8 \times 10^{-11}$
	240	100	0.74	2.8	0.44	0.24	1.51	$2.7 \times 10^{-12}$	$1.1 \times 10^{-10}$
CABRIL	480	60	0.62	4.1	0.44	0.17	1.54	$9.6 \times 10^{-13}$	$3.9 \times 10^{-11}$
	480	70	0.63	3.6	0.51	0.20	1.36	$9.1 \times 10^{-13}$	$3.9 \times 10^{-11}$
	360	80	0.66	3.4	0.49	0.23	1.39	$1.3 \times 10^{-12}$	$2.1 \times 10^{-11}$
	360	90	0.71	2.9	0.51	0.26	1.36	$1.5 \times 10^{-12}$	$5.7 \times 10^{-11}$
	240	100	0.84	2.0	0.49	0.29	1.40	$1.5 \times 10^{-12}$	$1.0 \times 10^{-10}$
DELTA1	480	60	0.47	7.6	0.48	0.17	1.27	$6.0 \times 10^{-13}$	$1.4 \times 10^{-11}$
	480	70	0.53	5.7	0.48	0.20	1.26	$9.2 \times 10^{-13}$	$1.7 \times 10^{-11}$
	360	80	0.58	4.5	0.49	0.23	1.23	$8.3 \times 10^{-13}$	$2.5 \times 10^{-11}$
	360	90	0.64	3.6	0.49	0.26	1.22	$9.7 \times 10^{-13}$	$3.1 \times 10^{-11}$
	240	100	0.72	2.8	0.49	0.29	1.23	$1.6 \times 10^{-12}$	$3.6 \times 10^{-11}$
FROCOR2	480	60	0.58	4.7	0.47	0.18	1.26	$5.6 \times 10^{-13}$	$6.3 \times 10^{-11}$
	480	70	0.69	3.0	0.49	0.21	1.25	$5.6 \times 10^{-13}$	$6.3 \times 10^{-11}$
	360	80	0.77	2.3	0.51	0.24	1.19	$7.3 \times 10^{-13}$	$1.3 \times 10^{-10}$
	360	90	0.81	2.0	0.53	0.28	1.13	$5.2 \times 10^{-13}$	$5.6 \times 10^{-11}$
	240	100	0.87	1.7	0.55	0.31	1.08	$1.1 \times 10^{-12}$	$1.5 \times 10^{-10}$

<sup>a</sup>Expressed as  $\text{m}^3_{\text{total void}} \text{m}^{-3}_{\text{soil bed}}$  <sup>b</sup>Expressed as  $\text{g}_{\text{water}} \text{g}^{-1}_{\text{dry soil}}$  <sup>c</sup>Expressed as  $\text{g}_{\text{dry soil}} \text{cm}^{-3}_{\text{soil bed}}$

**Table 4** $K_d$  values of radioselenate and radioselenite derived from  $D_a$  values

OFC (%)	$K_d$ (L kg <sup>-1</sup> )			
	ASCO	CABRIL	DELTA1	FROCOR2
<i>Radioselenate</i>				
60	0.01	0.7	1.2	0.4
70	0.3	0.7	1.6	1.0
80	0.3	2.5	1.5	0.6
90	0.6	1.1	1.7	2.6
100	0.4	0.9	2.1	1.1
<i>Radioselenite</i>				
60	13	42	36	81
70	30	41	37	155
80	20	51	58	185
90	41	59	69	355
100	27	96	63	238

## FIGURE CAPTIONS

**Fig. 1.** Experimental diffusion profile obtained for the DELTA soil at 90% OFC (solid dots). a) Fitting to a simple Gaussian function and b) fitting to a double Gaussian model,  $g_1(x)$  (slow component, attributed to radioselenite) and  $g_2(x)$  (fast component, attributed to radioselenate). Fitting coefficients derived from the two Gaussian functions are:  $a_1 = 2.96 \times 10^{10} \text{ Bq m}^{-3}$ ,  $c_1 = 2.25 \times 10^{-3} \text{ m}$ ;  $a_2 = 3.31 \times 10^9 \text{ Bq m}^{-3}$ ,  $c_2 = 1.26 \times 10^{-2} \text{ m}$ ;  $b_1, b_2 \approx 0$ .

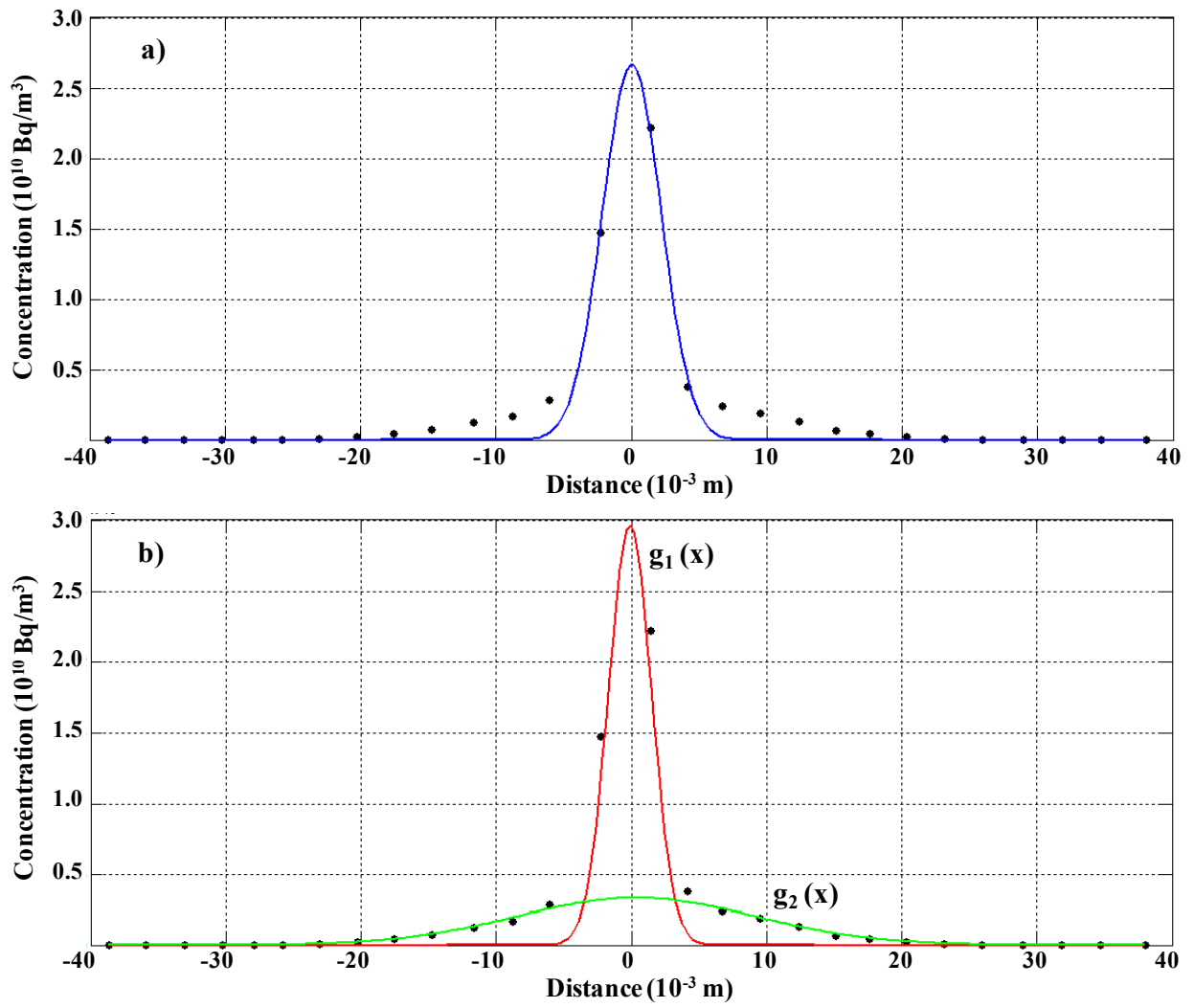
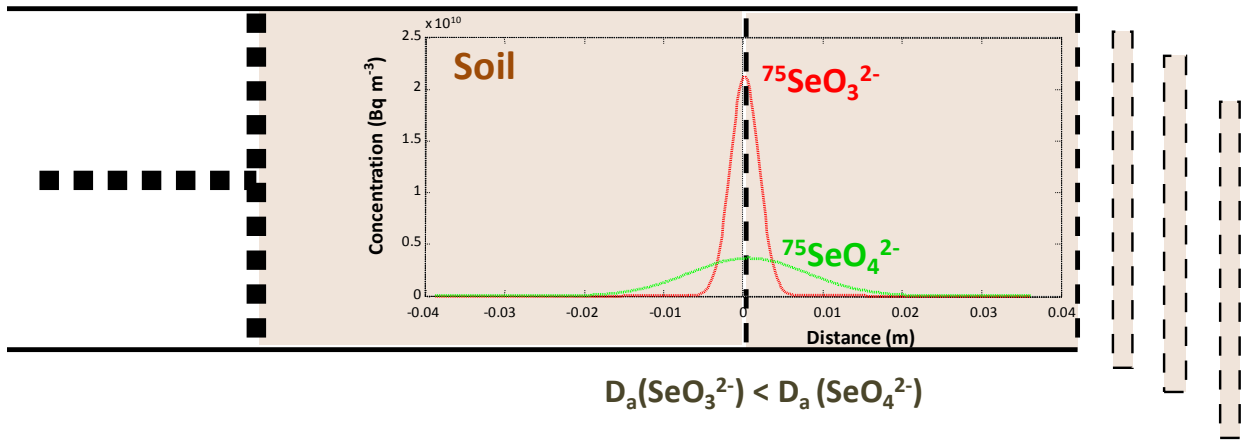


Fig. 1

TOC Art figure





### 3.3.5 Discusión de resultados

---

---





### **3.3.5.1 Optimización de parámetros experimentales relevantes en experimentos de difusión de radionucleidos en suelos insaturados mediante los métodos en media celda y fuente plana.**

#### ***Reproducibilidad de las condiciones de empaquetado***

La validez del método en media celda para el estudio de difusión de radionucleidos en suelos insaturados se evaluó a través de la reproducibilidad de los parámetros de empaquetado de cada suelo en los tubos de difusión. Algunos de los parámetros hacen referencia, al contenido de humedad del suelo, a la relación entre el peso y el volumen de suelo ( $\rho_{\text{bulk}}$ ) o a la saturación relativa (RS), mientras que otros describen la conectividad de la red de poros de la matriz sólida del suelo, como la porosidad ( $\epsilon$ ) o la tortuosidad ( $\tau$ ). Los valores del resto de parámetros en cada caso vinieron dados por el grado de compactación de los suelos en los tubos de difusión. Para este estudio de reproducibilidad se seleccionaron suelos con propiedades edáficas diferenciadas, se estableció un contenido de humedad en todos los casos del 80% de ocupación de la capacidad de campo (80% OFC) y se prepararon varios replicados por suelo. Tal y como se recoge en la Tabla 2 de la **Publicación 2**,  $\rho_{\text{bulk}}$ ,  $\epsilon$ , RS y  $\tau$  presentaron una variabilidad muy baja en cada uno de los suelos evaluados, que fue algo mayor para  $\tau$  debido a que su valor en cada suelo deriva de la combinación del resto de parámetros. Estos resultados confirmaron, por tanto, la reproducibilidad de los parámetros de empaquetado para el método de media celda.

Por su parte, el método de fuente plana ha sido empleado usualmente para el estudio de difusión de radionucleidos en arcillas compactadas, especialmente bentonitas (Sato, 2005; García-Gutiérrez et al., 2006). Sin embargo, en el ámbito de esta tesis se planteó su utilización por vez primera con suelos insaturados y tubos plásticos en lugar

de las habituales celdas de difusión diseñadas para soportar la expansión de las arcillas bentónicas al hidratarse. La reproducibilidad de las condiciones de empaquetado del método en fuente plana, descrito en la **Publicación 3**, fue también evaluada. Para ello, se eligieron 4 suelos, de los cuales 3 habían sido estudiados previamente mediante el método de difusión de media celda. Para cada suelo se realizaron ensayos bajo distintos contenidos de humedad (60%, 70%, 80%, 90% y 100% de OFC). Dado que la configuración experimental del método requiere disponer un filtro de papel (fuente plana) dentro de un tubo difusión entre dos porciones de suelo empaquetadas de forma similar, la reproducibilidad de los parámetros de empaquetado ( $\rho_{\text{bulk}}$ ,  $RS$ ,  $\varepsilon$  y  $\tau$ ) se evaluó en las dos porciones de suelo de cada ensayo. En todos los casos los parámetros presentaron una variabilidad inferior al 5%, lo cual demostró la reproducibilidad de las condiciones de empaquetado.

#### ***Selección del tiempo de difusión: simulación de perfiles de difusión***

La cuantificación correcta de los  $D_a$  requiere la obtención de perfiles de difusión convenientemente desarrollados, pero que conserven las condiciones de contorno propias de cada experimento y solución analítica. Con este fin, se estimaron *a priori* los tiempos de difusión mínimos que dieran lugar a perfiles apropiados en cada ensayo.

En el caso de radionucleidos reactivos, la interacción que presentan con el suelo comporta un retraso en su transporte y, por lo tanto, conlleva coeficientes de difusión menores y es necesario un mayor tiempo de difusión para obtener perfiles evolucionados. Por otro lado la interacción que presentan estos radionucleidos con el suelo puede aumentar con el tiempo. En este sentido, la dinámica del proceso de

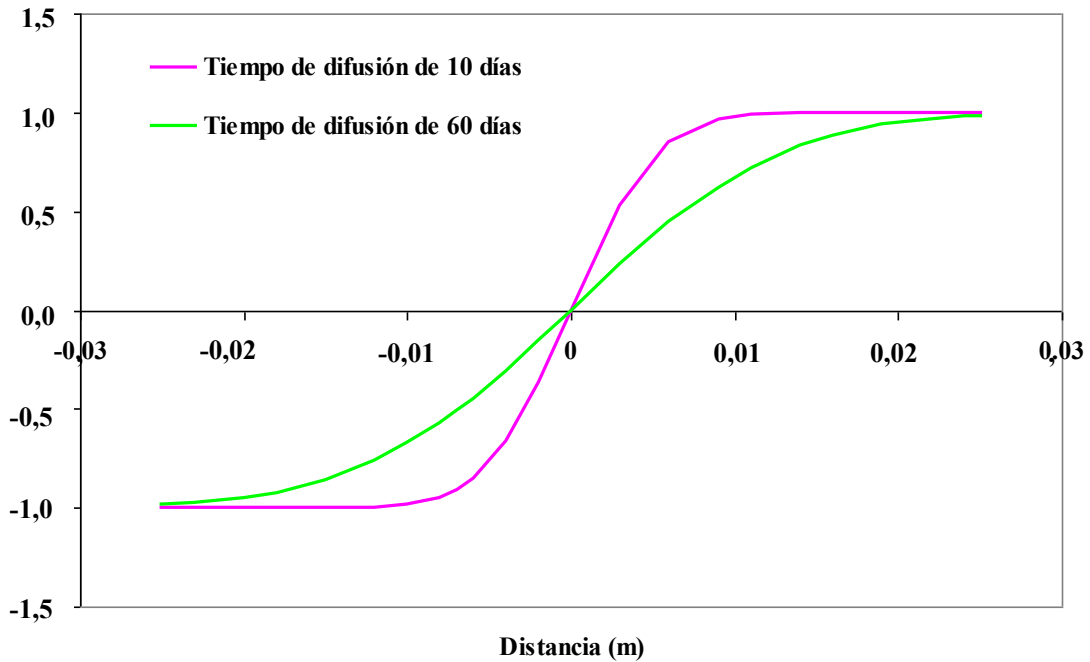
difusión se evaluó en los ensayos en media celda mediante la cuantificación de  $D_a$  en replicados sometidos a tiempos de difusión crecientes.

En el caso del radiocloruro, considerando su interacción casi nula con los suelos, se supuso que su difusión sería un proceso relativamente rápido que dependería principalmente de las propiedades fisico-químicas derivadas del empaquetado de los suelos, y no de la interacción del radionucleido con la matriz sólida. Los tiempos de difusión mínimos estimados fueron de 1 ó 2 días. Además, tal como muestra la Tabla 3 de la **Publicación 1**, se llevaron a cabo experimentos a un segundo tiempo experimental con el objeto de evaluar la dinámica de difusión para este radionucleido. Este segundo tiempo de difusión fue aproximadamente tres veces el valor del tiempo mínimo.

Por otro lado, para los radionucleidos que presentaban una sorción significativa ( $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{75}\text{SeO}_3$ ) se presumió un proceso de difusión más lento. Así, tanto para los ensayos en media celda como de fuente plana, se estimaron tiempos de difusión mínimos mediante simulaciones de los perfiles para cada experimento. Para ello se emplearon valores de  $D_a$  derivados de valores de los coeficientes de distribución sólido-líquido ( $K_d$ ) obtenidos con ensayos en *batch* para los mismos suelos (Gil-García et al., 2009), a partir de las ecuaciones (17) y (18) de la **Introducción**. Como se describirá en las próximas secciones, estas mismas ecuaciones se emplearon en sentido inverso con el fin de derivar valores de  $K_d$  a partir de los valores experimentales de  $D_a$ .

Para ilustrar este cálculo, se muestra un ejercicio de predicción de la difusión de radioestroncio en el suelo CABRIL mediante el método de media celda (Figura 3.3.1), en el que puede verse un perfil de difusión óptimo para un tiempo de 10 días y un perfil inadecuado para 60 días, en el cual se habrían perdido las condiciones de contorno del

experimento, ya que la concentración de radioestroncio en los extremos del tubo de difusión no permanecería constante durante todo el proceso.



**Figura 3.3.1.** Simulación de los perfiles de difusión de radioestroncio en el suelo CABRIL en función del tiempo de difusión para experimentos en media celda.

Como muestra la **Publicación 2**, una vez se establecieron los tiempos de difusión mínimos para los experimentos en media celda con radioestroncio y radiocesio, se realizaron ensayos a tiempos de difusión mayores que permitieran estudiar la dinámica de difusión. En el caso de radioestroncio, se estableció un segundo tiempo de difusión entre 1,5 y 3 veces el valor del tiempo mínimo, salvo en dos suelos en los que las simulaciones indicaban procesos de difusión rápidos y no se evaluó la dinámica de la difusión (DELTA1 y GOLOSO). Para radiocesio, cuya interacción con los suelos es mayor y su difusión *a priori* más lenta, se realizaron ensayos a 2, 3 ó 4 tiempos de

difusión, según el caso. El tiempo de difusión máximo en cada suelo varió entre aproximadamente 2 y 8 veces el tiempo mínimo.

### *Ajuste de los perfiles de difusión*

La configuración experimental del método en media celda conlleva la obtención de perfiles de difusión de tipo sigmoideal, como el mostrado en la Fig. 2 de la **Publicación 1** para la difusión de radiocloruro en el suelo FROCOR2. El ajuste matemático de los perfiles experimentales a la correspondiente solución analítica de la 2ª ley de Fick para este tipo de perfil (ecuación (23) de la **Introducción**) permite cuantificar los  $D_a$  (Cl) en cada suelo como promedio de los valores de  $D_a$  (Cl) individuales para cada replicado a partir del ajuste conjunto de los perfiles de ambos replicados, no encontrándose diferencias significativas del valor de  $D_a$  (Cl) entre ambas aproximaciones. Esto pone de manifiesto la reproducibilidad de los perfiles de difusión para un mismo experimento y, en consecuencia, la robustez del método en media celda en cuanto a la cuantificación de valores de  $D_a$ . En este sentido, el ajuste conjunto de los replicados comportó un menor error estándar relativo, probablemente como consecuencia del mayor número de puntos experimentales considerados. Esta estrategia de ajuste de los perfiles de difusión se aplicó posteriormente al resto de experimentos de difusión en media celda incluidos en las **Publicaciones 2 y 3**.

Por su parte, la configuración experimental del método en fuente plana proporciona perfiles de difusión con forma de media gaussiana en cada una de las porciones de suelo de un mismo ensayo. Considerando la difusión simultánea de un radionucleido desde la fuente plana hacia ambas porciones de suelo, el perfil obtenido tiene forma gaussiana completa, tal como se muestra en la Fig. 1 de la **Publicación 3**

para la difusión de radioestroncio en el suelo DELTA1. Por tanto, en cada ensayo es posible cuantificar, bien un valor de  $D_a$  (Sr) a partir del ajuste matemático de la gaussiana completa a la solución analítica correspondiente (ecuación (28) de la **Introducción**), o bien dos valores a partir del ajuste independiente de los perfiles obtenidos en cada porción de suelo a su solución analítica (ecuación (29) de la **Introducción**). Ambos tipos de ajuste fueron realizados empleando el software MATLAB<sup>®</sup> R2006b de análisis matemático, para lo cual se desarrolló una rutina *ad hoc* que proporcionó ajustes óptimos en todos los casos ( $R^2 > 0,98$ ). Para cada ensayo, los dos valores de  $D_a$  (Sr) obtenidos del ajuste individual de los perfiles generados en cada porción de suelo no mostraron diferencias significativas entre sí, ni con los obtenidos del ajuste conjunto, lo cual demostró la robustez del método en cuanto a la obtención de los valores de  $D_a$ . Para todos los ensayos, el ajuste de los perfiles correspondientes a la difusión simultánea presentó menor error asociado que el promedio de  $D_a$  (Sr) obtenidos de los ajustes individuales, por lo que se optó por esta estrategia de ajuste para la determinación final de los valores de  $D_a$  mediante fuente plana.

### **3.3.5.2 Estudio de difusión de radionucleidos en suelos insaturados mediante los métodos en media celda y fuente plana.**

#### ***Cuantificación de los coeficientes de difusión aparente de radiocloruro***

Tal y como se muestra en la Tabla 3 de la **Publicación 1**, los valores de  $D_a$  (Cl) obtenidos fueron entre medio y un orden de magnitud menores al valor del coeficiente de difusión libre en agua ( $D_w$ ) ( $20,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , a 25°C) (Li y Gregory, 1974), ya que en el caso de suelos la difusión depende de la conectividad de los poros, mientras que cuando no hay matriz sólida únicamente depende del potencial químico y el medio

iónico (Li y Gregory, 1974). En cualquier caso, las diferencias de los  $D_a$  entre suelos, aunque pequeñas, mostraron la sensibilidad del método para distinguir entre las diferentes propiedades que afectan a la difusión.

En cuanto a la dinámica de difusión, los resultados confirmaron la ausencia de cambios en la difusión de radiocloruro con el tiempo. En este sentido, se derivaron valores de  $K_d$  a partir de los  $D_a$  (Cl) y las correspondientes condiciones de empaquetado, que fueron a su vez extremadamente bajos ( $0,02 - 0,2 \text{ L kg}^{-1}$ ), confirmando una interacción prácticamente inexistente entre el radiocloruro y los suelos evaluados.

#### ***Cuantificación de los coeficientes de difusión de radioestroncio***

Para la cuantificación de los  $D_a$  (Sr) mediante el método de difusión de media celda se emplearon 9 suelos de propiedades edáficas diferenciadas, descritas en la Tabla 1 de la **Publicación 2**, de los cuales 4 habían sido empleados previamente para el estudio de difusión de radiocloruro. Los valores de  $D_a$  (Sr) obtenidos mediante este método se recogen en la Tabla 3 de la misma publicación.

Por su parte, el método de fuente plana se empleó en la cuantificación de los  $D_a$  (Sr) en 4 suelos, empleados también en el método de media celda, en función del contenido de humedad de las muestras (60-100 % OFC). Adicionalmente, se avaluó el efecto del grado de compactación de las muestras sobre la difusión, para lo cual se prepararon dos series experimentales de un mismo suelo (ASCO) bajo distinta densidad de empaquetado. Los principales parámetros físico-químicos asociados al empaquetado de las muestras, junto con los correspondientes  $D_a$  (Sr), se recogen en la Tabla 2 de la **Publicación 3**.

Los  $D_a$  (Sr) obtenidos mediante ambas metodologías fueron inferiores al valor del coeficiente de difusión libre en agua  $D_w$  ( $7,94 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ ) (Li y Gregory, 1974), comparables a otros valores recogidos en la bibliografía para suelos insaturados (Rakesh et al., 2009), y mayores a valores obtenidos en materiales de mayor capacidad de retención y compactación, como las arcillas bentoníticas (Molera y Eriksen., 2002; García-Gutiérrez et al., 2006; Glaus et al., 2007).

Los  $D_a$  (Sr) obtenidos mediante ambas metodologías mostraron diferencias de hasta un orden de magnitud entre suelos, indicando la capacidad de los dos métodos para cuantificar diferentes valores de  $D_a$  (Sr) para suelos con características distintas. En este sentido, la interacción radioestroncio/suelo, debida principalmente a la presencia de sitios de intercambio catiónico en la materia orgánica y la fase mineral, y en los que puede existir competencia con otros cationes alcalinotérreos como Ca o Mg (Hilton y Comans, 2001; Camps et al., 2003), jugó un papel importante sobre la difusión. Así, el valor máximo de  $D_a$  (Sr) en media celda, obtenido al 80% OFC, ( $1,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) correspondió al suelo ASCO, que presentaba un bajo contenido en materia orgánica y baja capacidad de intercambio catiónico (CIC), además de una elevada concentración de Ca en la solución de suelo. En consonancia, el valor mínimo de  $D_a$  (Sr) ( $1,8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) fue obtenido en CABRIL, el suelo con menor concentración de Ca y Mg en la solución de suelo. En lo referente a los resultados obtenidos con el método de fuente plana, para aquellos casos también al 80% OFC, el valor máximo de  $D_a$  (Sr) ( $4,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) coincidió con el ensayo realizado en el suelo ASCO. Sin embargo, el valor mínimo ( $6,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) correspondió a FROCOR2, que mostraba una gran CIC y un mayor contenido en materia orgánica. Estos resultados apuntaron la dependencia del



proceso de difusión de radioestroncio tanto de parámetros de empaquetado como de parámetros edáficos que gobiernan la sorción.

En relación con el estudio de la dinámica de difusión realizado en los ensayos de media celda, los valores de  $D_a$  (Sr) no mostraron diferencias significativas entre los distintos tiempos de difusión evaluados en cada suelo, lo que sugirió una baja sorción que no dependía significativamente del tiempo transcurrido. Ello se vio confirmado por los bajos valores de  $K_d$  (Sr) derivados tanto de los experimentos en media celda (0,01 - 1,8 L kg<sup>-1</sup>), como de fuente plana que, siendo en general mayores a los de media celda, variaron en función de los suelos y el contenido de humedad entre 0,2 L kg<sup>-1</sup> (ASCO; 60% OFC) y 28 L kg<sup>-1</sup> (FROCOR2; 100% OFC).

Las diferencias apuntadas entre los resultados obtenidos mediante ambos métodos llevaron a evaluar el efecto del método de difusión en la cuantificación de los  $D_a$ . Para ello se compararon los  $D_a$  (Sr) obtenidos en los mismos suelos y bajo un similar valor de % OFC, mediante los dos métodos. Dichos valores se muestran en la Tabla 3.3.1.

Los  $D_a$  obtenidos en media celda fueron sistemáticamente mayores a los obtenidos con fuente plana, mostrando una excelente correlación lineal ( $D_a$  (Sr)<sub>media celda</sub> = 3,2 x  $D_a$  (Sr)<sub>fuentes plana</sub>;  $R^2 > 0,98$ ). Las diferencias entre los  $D_a$  (Sr) se atribuyeron principalmente al efecto de las distintas superficies de contacto que intervienen en cada método. Así, el contacto entre porciones de suelo en condiciones similares, que es propio del método en media celda, favorecería la difusión frente al contacto entre distintos materiales (suelo-filtro-suelo), que tiene lugar en el método de fuente plana.

**Tabla 3.3.1.** Valores de  $D_a$  (Sr) obtenidos mediante los métodos de media celda y fuente plana para un mismo suelo y contenido de humedad.

SUELO / OFC (%)	$D_a$ ( $m^2 s^{-1}$ )	
	Media celda	Fuente plana
DELTA1 / 60	$2,33 \times 10^{-11}$	$6,52 \times 10^{-12}$
DELTA1 / 70	$3,22 \times 10^{-11}$	$9,49 \times 10^{-12}$
DELTA1 / 80	$3,39 \times 10^{-11}$	$1,12 \times 10^{-11}$
DELTA1 / 90	$4,04 \times 10^{-11}$	$1,52 \times 10^{-11}$
ASCO / 80	$1,46 \times 10^{-10}$	$4,56 \times 10^{-11}$
CABRIL / 80	$1,98 \times 10^{-11}$	$6,86 \times 10^{-12}$
FROCOR2 / 80	$3,12 \times 10^{-11}$	$6,30 \times 10^{-12}$

### ***Cuantificación de los coeficientes de difusión de radiocesio***

Los  $D_a$  (Cs) fueron cuantificados mediante media celda en los mismos 9 suelos y condiciones de humedad investigados para radioestroncio. Las condiciones experimentales de empaquetado y los  $D_a$  (Cs) obtenidos se muestran, respectivamente, en las Tablas 2 y 3 de la **Publicación 2**. Los  $D_a$  (Cs) fueron inferiores al valor del correspondiente  $D_w$  ( $20,7 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$  a  $25^\circ C$ ) (Li y Gregory, 1974), comparables a otros valores de  $D_a$  (Cs) obtenidos en suelos insaturados (Rakesh et al., 2009) y en arcillas bentoníticas compactadas (Molera y Eriksen, 2002; García-Gutiérrez et al., 2006). Los  $D_a$  (Cs) fueron sistemáticamente menores a los  $D_a$  (Sr). Dado que los experimentos con radiocesio y radioestroncio se realizaron en las mismas condiciones de empaquetado, las diferencias entre los respectivos  $D_a$  se asociaron a una mayor sorción del radiocesio en la fase sólida de los suelos.

Los  $D_a$  (Cs) llegaron a variar más de dos órdenes de magnitud entre suelos, mostrando de nuevo la capacidad de este método para distinguir entre la magnitud del proceso de difusión que tiene lugar en cada suelo. En el caso de radiocesio, la difusión se vería afectada principalmente por procesos de sorción debidos principalmente a la presencia de sitios de alta afinidad en arcillas cuantificados a partir del parámetro RIP, y en los que puede existir competencia con otros cationes alcalinotérreos como K o  $\text{NH}_4$  (Wauters et al., 1996). Así, el valor mínimo de  $D_a$  (Cs) ( $1,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) correspondió a los suelos con mayor capacidad de interacción con el radiocesio, con valores de RIP más altos y menor concentración de K y  $\text{NH}_4$  en la solución de suelo (ASCO y MÁLAGA). A su vez, el valor máximo de  $D_a$  (Cs) ( $5,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) correspondió a FROCOR, un suelo con un bajo RIP y la mayor concentración de los citados cationes. Respecto a la dinámica de la difusión de radiocesio, los valores de  $D_a$  (Cs) disminuyeron notablemente con el tiempo en la mayoría de los suelos. Este comportamiento se explicaría por la presencia de sitios con alta afinidad para radiocesio en los espacios interlaminares de las arcillas. La sorción de radiocesio causaría el colapso de las láminas de arcilla que comportaría su sorción irreversible y la disminución de su transporte con el tiempo. A su vez, la ausencia de dinámica de difusión en suelos como BAD 1, FROCOR y MALAGA indicaría una menor presencia de sitios específicos en ellos, o bien a una sorción mayoritariamente irreversible ya desde el inicio del proceso. Estos resultados serían consistentes con los obtenidos en estudios previos de la dinámica de la sorción de este radionucleido (Roig et al., 2007).

Los valores de  $K_d$  (Cs) derivados de los datos de difusión variaron entre  $0,55 \text{ L kg}^{-1}$  (FROCOR;  $t = 7$  días) y  $942 \text{ L kg}^{-1}$  (CABRIL;  $t = 392$  días), confirmando la diferente interacción de este radionucleido en los suelos examinados.

### *Cuantificación de los coeficientes de difusión aparente de especies de selenio*

En vista de la práctica ausencia de información en la bibliografía acerca del proceso de difusión de radioselenio en suelos, se decidió aplicar el método de fuente plana para su estudio, eligiéndose radioselenito como fuente radiactiva para la realización de los experimentos. Con el fin de dar continuidad al marco de estudio de esta Tesis, se realizaron ensayos en los mismos 4 suelos empleados con radioestroncio y siguiendo un diseño experimental similar en función del contenido de humedad de las muestras (60 - 100 % OFC). Los parámetros experimentales de empaquetado correspondientes a estos ensayos se muestran en la Tabla 2 de la **Publicación 4**.

La difusión de radioselenito en las muestras produjo sistemáticamente perfiles de difusión no ajustables a una única función gaussiana, por lo que se dedujo que los perfiles experimentales obtenidos en cada suelo debían responder a la suma de los procesos de difusión de distintas especies. Con el objeto de aislar estos perfiles y de cuantificar los valores de  $D_a$  de las distintas especies, se desarrolló una rutina específica empleando el software MATLAB<sup>®</sup> R2006b de análisis matemático. El análisis demostró que los perfiles experimentales correspondían a la suma de dos funciones gaussianas, por tanto, a dos procesos de difusión, que se atribuyeron a radioselenito y radioselenato. A su vez, se descartó la reducción a selenio metálico o selenuro a causa de los potenciales de reducción propios de los suelos en estas condiciones o por acción microbiana (Zhang y Frankenberger, 1999; Février et al., 2007; Darcheville et al., 2008) ya que los suelos fueron tratados con radiación gamma en la etapa de homogeneización de los mismos. La presencia de cantidades variables de radioselenato en soluciones comerciales de radioselenito ha sido recogida en trabajos previos (Masscheleyn et al., 1990; Beauwens et al., 2005). En cualquier caso, el ajuste matemático puesto en

práctica aquí no requiere conocer la concentración exacta de especies al comienzo de los experimentos, sino que permite obtenerla simultáneamente al final de los mismos a partir de cada una de las funciones gaussianas. Así, como se muestra en la Tabla 2 de la **Publicación 4**, la concentración de radioselenato al final de los experimentos varió entre suelos y en función de los valores de %OFC. Por tanto, el proceso de oxidación de radioselenito a radioselenato tuvo lugar con distinta intensidad en cada suelo, lo que sería congruente con un mecanismo de transferencia de electrones dependiente de la formación previa del complejo radioselenito-sorbente (Fujikawa y Fukui, 1997). Es decir, el proceso de oxidación de radioselenito a radioselenato dependería no solo de las condiciones experimentales, sino también de la capacidad de cada suelo para sorber radioselenito.

Pese a no existir hasta el momento valores experimentales de  $D_a$  ( $\text{SeO}_3$ ) o  $D_a$  ( $\text{SeO}_4$ ) en suelos, los valores obtenidos en cada caso fueron del orden de magnitud esperable a la vista de los respectivos  $D_w$  y valores de  $D_a$  obtenidos en arcillas compactadas. Los  $D_a$  ( $\text{SeO}_4$ ) fueron alrededor de un orden de magnitud menores que el correspondiente  $D_w$  ( $8,45 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , a  $18^\circ\text{C}$ ) (Li y Gregory, 1974), y comparables a valores obtenidos en arcillas compactadas (Beauwens et al. 2005). Por su parte, los  $D_a$  ( $\text{SeO}_3$ ) fueron al menos un orden de magnitud menores que los  $D_a$  ( $\text{SeO}_4$ ), y comparables a valores recogidos en la literatura para arcillas compactadas (García-Gutiérrez et al., 2006). Estas comparaciones confirmaron la validez de la estrategia desarrollada para la deconvolución de los perfiles de difusión y posterior cuantificación de los  $D_a$  de cada especie.

La sorción de radioselenio se estimó mediante valores de  $K_d$  derivados de los datos de difusión. Los valores de  $K_d$  de radioselenato en los suelos fueron prácticamente

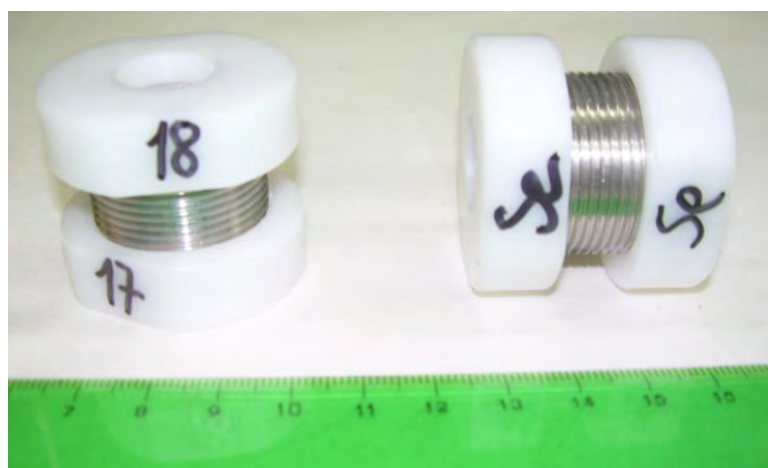
mulos, obteniéndose valores entre un mínimo de  $0,01 \text{ L kg}^{-1}$  (ASCO, 60% OFC) y un máximo de  $2,6 \text{ L kg}^{-1}$  (FROCOR2, 90% OFC), lo cual justifica, por un lado, la relativamente rápida difusión de radioselenato y, por otro, que los  $D_a$  sean comparables a los de otros materiales donde esta especie no presenta sorción y la difusión depende únicamente de los parámetros de empaquetado de las muestras, como es el caso de las arcillas bentoníticas (Beauwens et al., 2005). Esta práctica ausencia de sorción del radioselenato en los suelos se ajusta a lo descrito en la bibliografía (e.g., Ylaranta, 1983). Sin embargo, los  $K_d$  de radioselenito, comprendidos entre  $13 \text{ L kg}^{-1}$  (ASCO, 60% OFC) y  $355 \text{ L kg}^{-1}$  (FROCOR2, 90% OFC), indicaron procesos de sorción relevantes que difirieron en intensidad entre los suelos. Estos valores son comparables a valores de  $K_d$  ( $\text{SeO}_3$ ) de la bibliografía obtenidos en suelos de diferentes propiedades edáficas, en función de distintas condiciones experimentales, no siempre directamente comparables con las de los suelos estudiados aquí, especialmente por el hecho que muchos estudios utilizan especies estables, a mayores niveles de concentración. Como ejemplo, Hyun et al. (2006) obtuvieron valores de  $K_d$  ( $\text{SeO}_3$ ) entre 24 y  $521 \text{ L kg}^{-1}$ , y Dhillon y Dhillon (1999) obtuvieron valores entre 8,3 y  $570 \text{ L kg}^{-1}$ .

Como se muestra en la **Publicación 4**, la influencia de los parámetros que controlan la sorción del radioselenito en los suelos sobre los valores de  $K_d$  derivados de los datos de difusión (pH, contenido de materia orgánica y contenido de oxy-hidróxidos de Fe y Al, principalmente) quedó demostrada a través de correlaciones simples y múltiples, de forma consistente a lo apuntado en la bibliografía (Guo et al., 1999; Peak, 2006; Coppin et al., 2009; Montavon et al., 2009). A su vez, la concentración de radioselenato logró explicar más del 50% de la variabilidad de la  $K_d$  de radioselenito, confirmando que la sorción de radioselenito influye sobre la formación del

radioselenato, de acuerdo con el proceso de transferencia de electrones propuesto por Fujikawa y Fukui (1997).

***Cuantificación de los coeficientes de difusión aparente de radioestroncio, radioselenito y radioselenato en la arcilla bentonítica FEBEX mediante el método de fuente plana.***

El estudio de la difusión de radionucleidos en arcillas bentoníticas resulta de interés ya que estos materiales son considerados adecuados para actuar como barreras de ingeniería en almacenamientos controlados de residuos radiactivos. En este contexto, una actividad adicional realizada en el marco de esta tesis consistió en emplear el método de fuente plana para cuantificar los  $D_a$  de radioestroncio, radioselenito y radioselenato en una arcilla de este tipo, la bentonita FEBEX, seleccionada por ENRESA para su uso como barrera de ingeniería en almacenamientos de residuos radiactivos del estado español, debido a su alta capacidad de retención de contaminantes y a sus propiedades expansivas, que la convierten en un óptimo material de sellado (Astudillo, 2001). Esta capacidad expansiva de la arcilla FEBEX motivó la realización de los ensayos en celdas de difusión diseñadas para soportar la presión de expansión de la arcilla sin deformarse. En la Figura 3.3.2 se muestran las celdas de difusión empleadas.



**Figura 3.3.2.** Celdas de difusión empleadas en los ensayos en media celda en arcilla expansiva FEBEX.

Los ensayos se llevaron a cabo con el objetivo de profundizar en el estudio del efecto de las condiciones experimentales, principalmente de humedad, sobre la difusión de estos radionucleidos en este material. En la Tabla 3.3.2 se muestran valores de  $D_a$  obtenidos en la arcilla FEBEX mediante el método de fuente plana.

**Tabla 3.3.2.** Valores de  $D_a$  ( $m^2 s^{-1}$ ) de radioestroncio, radioselenito y radioselenato obtenidos en arcilla FEBEX mediante el método de fuente plana en función del contenido de humedad de las muestras.

% OFC	$^{85}\text{Sr}$	$^{75}\text{SeO}_3$	$^{75}\text{SeO}_4$
100	$2,1 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-11}$
90	$2,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-13}$	$2,2 \times 10^{-11}$
80	$1,1 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-13}$	$1,3 \times 10^{-11}$
70	$1,0 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-11}$
60	$6,1 \times 10^{-12}$	$3,9 \times 10^{-14}$	$2,6 \times 10^{-12}$



Los valores de  $D_a$  mostrados en la Tabla 3.3.2 fueron en todos los casos menores a los respectivos  $D_w$  de cada radionucleido. Los  $D_a$  (Sr) y  $D_a$  ( $\text{SeO}_3$ ) fueron similares a valores de la bibliografía obtenidos también en arcilla FEBEX ( $1,0 - 2,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para radioestroncio, y  $1,0 - 3,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para radioselenito) (García-Gutiérrez et al., 2006). Los valores de  $D_a$  (Sr) y  $D_a$  ( $\text{SeO}_4$ ), especies con baja sorción en este tipo de material, quedaron comprendidos en el intervalo de los valores obtenidos en los ensayos realizados en suelos, lo que sugiere procesos de difusión (y sorción) similares de estos radionucleidos en ambos materiales. Por su parte, los  $D_a$  ( $\text{SeO}_3$ ) en FEBEX fueron dos órdenes de magnitud menores a los de radioestroncio y radioselenato. Esta diferencia entre resultados se mantiene respecto a lo obtenido para suelos, aunque para un determinado contenido de humedad, los  $D_a$  ( $\text{SeO}_3$ ) en FEBEX fueron menores en todos los casos a los obtenidos en suelos. Esto podría deberse, parcialmente, a la disminución del gradiente de concentración en el agua interparticular como consecuencia de la menor concentración de aniones en la doble capa difusa en la superficie de la arcilla compactada respecto a la del agua interparticular (Appelo et al., 2010).

***Estudio del efecto de los parámetros que afectan a la cuantificación de los coeficientes de difusión aparente***

La evaluación del rol del contenido de humedad sobre la difusión se realizó en el intervalo de 60 - 100% OFC. Los experimentos se llevaron a cabo en media celda con radioestroncio en el suelo DELTA1, y en fuente plana con radioestroncio, radioselenito y radioselenato en todos los suelos evaluados y en la arcilla FEBEX. Los resultados en todos los casos mostraron un incremento de la difusión con el contenido de humedad, lo cual es consistente con una mayor porosidad accesible, es decir, una mayor

disponibilidad de caminos aptos para la difusión. En este sentido, estudios previos en suelos insaturados ya mostraron proporcionalidad entre los valores de los coeficientes de difusión y el contenido de humedad (Olesen, 1999; Rakesh et al., 2009).

Para evaluar el efecto del grado de compactación de las muestras sobre la difusión se realizaron dos series experimentales en un suelo (ASCO) mediante fuente plana, a distinta densidad de empaquetado, como se muestra en la Tabla 2 de la **Publicación 3**. Los resultados mostraron que, en general, los coeficientes de difusión fueron menores en los ensayos realizados a una mayor densidad, lo cual se explica por la reducción en el tamaño y la conectividad de la red de poros, es decir, por un aumento en la tortuosidad.

Las evidencias experimentales reflejadas en las secciones anteriores mostraron que el transporte por difusión de radionucleidos en suelos insaturados depende de los parámetros de empaquetado, y en su caso, de la sorción de los radionucleidos. La influencia de dichos parámetros se evaluó inicialmente mediante regresiones simples con los valores de  $D_a$  obtenidos para un suelo dado, algunas de ellas recogidas en las **Publicaciones 1, 3 y 4**. Tanto en los experimentos en media celda como en fuente plana, las regresiones simples con datos de un mismo suelo mostraron que bien el contenido de humedad ( $F_{\text{moist}}$  ó RS), bien la conectividad de la red de poros ( $\tau$  ó  $\epsilon$ ), fueron los parámetros que más variabilidad de los  $D_a$  lograron explicar. Al considerar regresiones múltiples con dos o tres variables se obtuvieron mejores correlaciones en algún caso, mostrando así la dependencia multivariante del proceso de difusión.

Posteriormente, se examinaron las correlaciones para una matriz de datos que incluyó todos los suelos examinados, tal como recoge la Tabla 3.3.3, que muestra las

mejores correlaciones múltiples entre los parámetros de empaquetado y los valores de  $D_a$ .

**Tabla 3.3.3.** Mejores coeficientes de correlación (R) obtenidos de regresiones simples y múltiples entre los  $D_a$  de cada radionucleido y los parámetros de empaquetado de los suelos.

<b>Radionucleido</b>	<b>Método</b>	<b>Variables correlacionadas</b>	<b>R</b>
Radiocloruro n = 14	Media celda	RS, $F_{\text{moist}}$ , $\epsilon$	0,91
Radioestroncio n = 16	Media celda	$F_{\text{moist}}$ , $\epsilon$ , $\tau$	0,71
Radiocesio n = 23	Media celda	$F_{\text{moist}}$ , $\rho_{\text{bulk}}$ , $\tau$	0,78
Radioestroncio n = 24	Fuente plana	Ninguna correlación significativa	-
Radioselenito n = 20	Fuente plana	$F_{\text{moist}}$ , $\rho_{\text{bulk}}$ ,	0,75
Radioselenato n = 20	Fuente plana	$F_{\text{moist}}$ , $\rho_{\text{bulk}}$	0,57

n: Número de ensayos correspondientes al conjunto de suelos

Para un radionucleido dado, todas las correlaciones, simples y múltiples, empeoraron notablemente cuando se realizaron considerando todos los suelos simultáneamente, en especial para radionucleidos reactivos. Esto puso de manifiesto que factores adicionales a los parámetros de empaquetado, como la sorción, afectaban al proceso de difusión. Para demostrarlo se planteó incluir valores de  $K_d$  en las correlaciones, obtenidos a partir de ensayos en *batch* con muestras dispersas o de

modelos de sorción basados en la composición de la solución del suelo. La inclusión de estos valores de  $K_d$  en las regresiones mejoró las correlaciones en todos los casos (**Publicación 2 y 3**).

### **3.3.5.3 Comparación de los valores de los coeficientes de distribución sólido-líquido deducidos de los experimentos de difusión con muestras compactadas con los obtenidos en ensayos con muestras dispersas.**

A lo largo de las secciones previas se ha cuantificado la capacidad de sorción de los radionucleidos en suelos insaturados a partir de valores de  $K_d$  derivados de la combinación de los  $D_a$  obtenidos con los parámetros de empaquetado de cada ensayo. Sin embargo, es habitual obtener los  $K_d$  a partir de ensayos con muestras dispersas (ensayos en *batch*), experimentalmente más rápidos y sencillos. En esta sección se evalúa el efecto del método usado (método de difusión *vs batch*) en la determinación de los valores de  $K_d$  de cada radionucleido mediante estudios de correlación entre los valores obtenidos por ambos métodos. A efectos de comparación con los  $K_d$  en *batch*, los valores derivados de difusión en media celda que se eligen corresponden a los experimentos realizados con los tiempos de difusión más cortos.

Tal como se muestra en la Tabla 3.3.4, los valores de  $K_d$  (Cl) derivados de difusión y los de *batch* fueron parecidos y muy bajos en todos los suelos, ya que se trata de un radionucleido no reactivo. Pese a que los valores en *batch* fueron sistemáticamente mayores a los de difusión, no fue posible establecer una correlación entre ambas series en vista de la ausencia de reactividad de este radionucleido.

**Tabla 3.3.4.** Valores de  $K_d$  (Cl) ( $L\ kg^{-1}$ ) derivados del método de difusión en media celda (80% OFC) y ensayos en *batch*.

	<b>Difusión</b>	<b>Batch</b>
ASCO	0,03	0,8
BAD1	0,10	0,6
CABRIL	0,05	0,9
FROCOR2	0,10	0,9
MALAGA2	0,30	1,1
VAN2	0,03	0,7
VILCOR2	0,01	0,9

Los valores de  $K_d$  de radioselenito y radioselenato, recogidos en la Tabla 3.3.5, mostraron mayor diferencia entre sí que en el caso el radiocloruro. Se encontró que los  $K_d$  ( $SeO_3$ ) obtenidos por difusión fueron inesperadamente mayores a los de *batch*. Resulta difícil encontrar una explicación clara para estos resultados. Sin embargo, teniendo en cuenta que en los experimentos realizados en *batch* se desconocía la cantidad real de radioselenato, los valores de  $K_d$  obtenidos probablemente subestimaron la capacidad de sorción real de radioselenito debido a la presencia de una importante concentración de radioselenato en la solución de suelo. Así, el valor de  $K_d$  resultante podría considerarse el valor ponderado para la sorción de las dos especies de radioselenio en los suelos.

**Tabla 3.3.5.** Valores de  $K_d$  ( $\text{SeO}_3$ ) y  $K_d$  ( $\text{SeO}_4$ ) ( $\text{L kg}^{-1}$ ) derivados del método de difusión en fuente plana (90% OFC) y *batch*.

	<b>Difusión</b>		<b>Batch</b>
	<b>SeO<sub>3</sub></b>	<b>SeO<sub>4</sub></b>	<b>SeO<sub>3</sub> + SeO<sub>4</sub></b>
ASCO	41	1,0	13
CABRIL	59	2,2	25
DELTA1	69	4,5	15
FROCOR2	355	2,5	13

Los valores de  $K_d$  derivados de los experimentos de difusión en media celda (que permite una comparación con un mayor número de suelos) y *batch* para radioestroncio y radiocesio, ambos radionucleidos reactivos, se muestran en la Tabla 3.3.6. En ambos casos, los valores obtenidos en *batch* fueron sistemáticamente mayores a los de difusión, en consonancia con lo apuntado en estudios previos (Porro et al., 2000). Estos resultados suelen explicarse a partir de la mayor relación sólido/líquido de los experimentos en *batch* frente a las condiciones existentes en los suelos compactados e insaturados propios de los métodos de difusión.

**Tabla 3.3.6.** Valores de  $K_d$  (Sr) y  $K_d$  (Cs) ( $L\ kg^{-1}$ ) derivados del método de difusión en media celda (80% OFC) y ensayos en *batch*.

	Sr		Cs	
	Difusión	Batch	Difusión	Batch
ASCO	0,05	3	66	1200
BAD1	0,50	10	80	1420
CABRIL	1,6	100	480	1940
DELTA1	0,30	8	9	200
FROCOR	0,01	1	0,55	10
GOLOSO	0,35	5	13	140
MALAGA	0,60	60	570	14600
VAN2	0,60	25	180	6800
VILCOR	0,05	2	8	75

En la Tabla 3.3.7 se muestran las correlaciones entre valores de  $K_d$  obtenidos mediante ambos métodos para radiocesio y radioestroncio, que fueron excelentes para los dos casos.

**Tabla 3.3.7.** Correlaciones obtenidas entre los valores de  $K_d$  derivados de los experimentos de difusión y *batch* para radiocesio y radioestroncio. n: número de suelos

Radionucleido	n	Correlación
Cs	9	$\log K_{d\ batch} = 1.21 + 0.99 \log K_{d\ diffusion}$ ( $r = 0,96$ )
Sr	9	$\log K_{d\ batch} = 1.54 + 0.87 \log K_{d\ diffusion}$ ( $r = 0,90$ )

Por tanto, las ecuaciones permitirían derivar valores de  $K_d$  de difusión (y a partir de estos, valores de coeficientes de difusión para diferentes condiciones de empaquetado) a partir de ensayos en *batch* con muestras dispersas, lo cual resulta de gran utilidad debido a la mayor simplicidad experimental y a la menor cantidad de residuos radiactivos generados en comparación con los ensayos de difusión.

#### 3.3.5.4 Referencias

- Astudillo, J. (2001) El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.). ISBN: 84-931224-4-0.
- Appelo, C.A.J., Van Loon, L.R., Wersin, P. (2010) Multicomponent diffusion of a suite of tracers (HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single sample of Opalinus Clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1201-1219.
- Beauwens, T., De Cannière, P., Moors, H., Wang, L., Maes, N. (2005) Studying the migration behaviour of selenite in Boom Clay by electromigration. *Engineering Geology* 77, 285-293.
- Camps, M., Rigol, A., Vidal, M., Rauret, G. (2003) Assessment of the suitability of soil amendments to reduce  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  root uptake in meadows. *Environmental Soil and Technology* 37, 2820-2828.
- Coppin, F., Chabroullet, C., Martin-Garin, A. (2009) Selenite interactions with some particulate organic and mineral fractions isolated from a natural grassland soil. *European Journal of Soil Science* 60, 369-376.



- Darcheville, O., Février, L., Haichar, F.Z., Berge, O., Martin-Garin, A., Renault, P. (2008) *Journal of Environmental Radioactivity* 99, 981-992.
- Dhillon, K.S., Dhillon, S.K. (1999) Adsorption-desorption reactions of selenium in some soils of India. *Geoderma* 93, 19-31.
- Février, L., Martin-Garin, A., Leclerc, E. (2007) Variation of the distribution coefficient ( $K_d$ ) of selenium in soils under various microbial states. *Journal of Environmental Radioactivity* 97, 189-205.
- Fujikawa, Y., Fukui, M. (1997) Radionuclide sorption to rocks and minerals: effects of pH and inorganic anions. Part 2. Sorption and speciation of selenium. *Radiochimica Acta* 76, 163-172.
- García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., Molinero, J. (2006) Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology* 32(1), 37-53.
- Gil-García, C.J., Tagami, K., Uchida, S., Rigol, A., Vidal, M. (2009) New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils. Part 3: miscellany of radionuclides (Cd, Co, Ni, Zn, I, Se, Sb, Pu, Am, and others). *Journal of Environmental Radioactivity* 100(9), 704-715.
- Glaus, M.A., Baeyens, B., Bradbury, M.H., Jakob, A., Van Loon, L.R., Yaroshchuk, A. (2007) Diffusion of Na and Sr in montmorillonite: evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction. *Environmental Science and Technology* 41(2), 478-485.

- Guo, L., Frankenbergen, W.T., Jury, W.A. (1999) Evaluation of simultaneous reduction and transport of selenium in saturated soil columns. *Water Resources Research* 35, 663-669.
- Hilton, J., Comans, R.N.J. (2001) Chemical forms of radionuclides and their quantification in environmental samples, in: E. van der Strich, R. Kirchman (Eds.), *Radioecology, Radioactivity and Ecosystems*, Fortemps, Liège.
- Hyun, S., Burns, P.E., Ishwar, M., Lee, L.S. (2006) Selenium (IV) and (VI) sorption by soils surrounding fly ash management facilities. *Vadose Zone Journal* 5, 1110-1118.
- Li, Y.H., Gregory, S. (1974) Diffusion of ions in seawater and deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 703-714.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, W.H. (1990) Transformation of Se as affected by sediment oxidation – reduction potential and pH. *Environmental Science and Technology* 24, 91-96.
- Molera, M., Eriksen, T. (2002) Diffusion of  $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$ ,  $^{57}\text{Co}^{2+}$  in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modelling. *Radiochimica Acta* 90, 753-760.
- Montavon, G., Guo, Z., Lützenkirkchen, J., Alhajji, E., Kedziorek, M.A.M., Bourg, A.C.M., Granbow, B. (2009) Interaction of selenite with MX-80 bentonite: effect of minor phases, pH, selenite loading, solution composition and compaction. *Colloid and Surfaces A* 332, 71-77.

- Olesen, T., Moldrup, P., Gamst, J. (1999) Solute diffusion and adsorption in six soils among a soil texture gradient. *Soil Science Society of American Journal* 63, 519-524.
- Peak, D. (2006) Adsorption mechanism of selenium oxyanions at the aluminium/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 303, 337-345.
- Porro, I., Newman, M.E., Dunnivant, F.M. (2000) Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environmental Science and Technology* 34, 1679-1686.
- Rakesh, R.R., Singh, D.N., Nair, R.N. (2009) A methodology for simulating radionuclide diffusion in unsaturated soils. *Geotechnical and Geological Engineering* 27, 13-21.
- Roig, M., Vidal, M., Rauret, G., Rigol, A. (2007) Prediction of radionuclide aging in soils from Chernobyl and Mediterranean areas. *Journal of Environmental Quality* 36, 943-952.
- Sato, H. (2005) Effects of orientation of smectite particles and ionic strength on diffusion and activation enthalpies of  $I^-$  and  $Cs^+$  ions in compacted smectite. *Applied Clay Science* 29, 267-281.
- Wauters, J., Elsen, A., Cremers, A., Konoplev, A., Bulgakov, A.A., Comans, N.R.J. (1996) Prediction of solid liquid distribution coefficients of radiocaesium in soils and sediments. Part 1. A simplified procedure for the solid phase characterization. *Applied Geochemistry* 11 589-598.
- Ylaranta, T. (1983) Sorption of selenite and selenate in the soil. *Annales Agriculturae Fenniae* 22, 29-39.

Zhang, Y., Frankenberger, W.T.J. (1999) Effects of soil moisture, depth and organic amendments on selenium volatilization. *Journal of Environmental Quality* 28, 1321-1326.

## Capítulo 4. Conclusiones

---

---



En relación con los estudios de difusión de radionucleidos en materiales porosos a utilizar en experimentos de difusión, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- El uso y evaluación de las correlaciones  $D_e$  vs.  $D_w$  para solutos con diferente carga (neutros, catiónicos y aniónicos) se confirmó como una estrategia útil para evaluar la idoneidad de materiales para ser utilizados como filtros en experimentos de difusión.
- El factor geométrico, que informa sobre la interconexión entre poros, conjuntamente con la porosidad, explicó de forma satisfactoria la secuencia de valores de  $D_e$  de los solutos en los materiales examinados.
- Acero inoxidable y VYCOR glass® fueron los materiales más apropiados para ser utilizados como filtros, debido a su elevado valor de  $D_e$ , aunque se puso de manifiesto cierta interacción de Cs con VYCOR glass® debido a los valores de  $D_e$  sensiblemente mayores a lo esperado en relación con sus valores de  $D_w$ .

De los experimentos de difusión realizados en una muestra de caolinita (KGa-2) se han derivado las siguientes conclusiones:

- El radiosulfato mostró valores de  $D_e$  entre  $3.3 \times 10^{-11}$  y  $8.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , con una ligera influencia de la concentración iónica de la solución de contacto ( $\text{NaClO}_4$ ), atribuida a cambios en la viscosidad del medio y/o sorción competitiva con  $\text{ClO}_4$ .
- Los valores de  $K_d$  ( $\text{SO}_4$ ) también disminuyeron al aumentar la concentración de la solución de contacto. Además, fueron sistemáticamente menores cuando se

derivaron de datos de difusión en muestras compactadas (de 9 a 40 L kg<sup>-1</sup>) que los obtenidos en muestras dispersas (de 20 a 110 L kg<sup>-1</sup>).

- Los valores de  $D_e$  de radiocesio obtenidos en ausencia de cesio estable fueron del orden de  $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , con una cierta dependencia con la concentración iónica del medio. Los valores de  $K_d$  derivados de los experimentos de difusión (75 – 530 L kg<sup>-1</sup>) fueron altos respecto a lo esperado para una caolinita, lo que sugirió la presencia de impurezas de arcillas TOT, tal como se demostró tras el análisis estructural (1,7% en illita) y estudios de sorción de radiocesio con la muestra sin tratar y purificada.
- En presencia de cesio estable, los valores de  $D_e$  (Cs) (del orden de  $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), y especialmente los de  $K_d$  (Cs) deducidos (6-30 L kg<sup>-1</sup>), disminuyeron sistemáticamente respecto a los obtenidos en ausencia de cesio estable. Esto se atribuyó a la disminución de la interacción de radiocesio en sitios específicos en las impurezas de arcillas TOT y, en consecuencia, de la disminución del proceso de difusión superficial derivado de esta interacción, que actuaba en paralelo a la difusión en los poros del espacio interparticular.
- Los valores de  $K_d$  (Cs) obtenidos de datos de difusión fueron significativamente mayores a los obtenidos en ensayos en *batch*, lo que sugirió un efecto de magnificación de la sorción debido a la compactación.
- El examen de la correlación  $D_e$  vs.  $D_w$  para la caolinita K-Ga2, que también incluyó datos de otros solutos, confirmó los valores anómalos de  $D_e$  (Cs), en ausencia de cesio estable.



En relación con los estudios realizados con suelos insaturados destacan las siguientes conclusiones:

- Se logró adaptar satisfactoriamente dos métodos de difusión (media celda y fuente plana) al estudio de la difusión de radionucleidos en este tipo de muestras, con condiciones de empaquetado (densidad de empaquetado ( $\rho_{\text{bulk}}$ ), saturación relativa (RS), porosidad ( $\epsilon$ ) y tortuosidad ( $\tau$ )) reproducibles.
- La secuencia de  $D_a$  obtenidos para el método de media celda fue  $D_a(\text{Cl}) > D_a(\text{Sr}) > D_a(\text{Cs})$ , atribuible a la distinta capacidad de sorción de cada radionucleido en los suelos, lo que fue confirmado por los valores de  $K_d$  derivados en cada caso.
- Los  $D_a(\text{Cs})$  disminuyeron generalmente con el tiempo de difusión, de forma consistente a la dinámica de los procesos de sorción en sitios específicos, mientras que los  $D_a(\text{Sr})$  apenas variaron, confirmando su sorción reversible en los suelos.
- Los perfiles de difusión obtenidos para radioselenio con el método de fuente plana no fueron ajustables a un único proceso de difusión, por lo que se desarrolló una rutina de ajuste específica que permitió aislar dos perfiles de difusión, que se atribuyeron a la difusión de radioselenito y radioselenato, y cuantificar sus respectivos  $D_a$ .
- Los valores de  $D_a(\text{Sr})$  y  $D_a(\text{Se})$  obtenidos con el método de fuente plana aumentaron con el contenido de humedad de las muestras, explicable por una mayor ocupación de la red de poros por la solución de suelo, y disminuyeron al aumentar la densidad de empaquetado, de acuerdo con una reducción del tamaño y conectividad de la red de poros.

- Los  $D_a$  de radioselenito ( $10^{-11}$  -  $10^{-12}$   $m^2 s^{-1}$ ) fueron al menos un orden de magnitud menores a los de radioselenato. Mientras que los valores de  $K_d$  de radioselenato, deducidos de datos de difusión, fueron muy bajos ( $0.01 - 2.6$   $L kg^{-1}$ ), los de radioselenito ( $13 - 355$   $L kg^{-1}$ ) variaron entre suelos. Se demostró el rol de los principales parámetros edáficos que afectan su sorción (pH, contenido de materia orgánica y de oxy-hidróxidos de Fe y Al), así como el efecto de esta sorción en la interconversión de radioselenito a radioselenato.
- Los valores de  $D_a$  (Sr) obtenidos por media celda y fuente plana estuvieron correlacionados ( $R^2 > 0,98$ ), aunque para el método de media celda fueron alrededor de tres veces superiores. Este hecho confirmó que los dos métodos son válidos para estudiar la difusión de radionucleidos.
- Para un radionucleido dado, los parámetros de empaquetado que más variabilidad de  $D_a$  explicaron para un mismo suelo correspondieron al contenido de agua (RS y  $F_{moist}$ ), y a la conectividad de la red de poros ( $\epsilon$  y  $\tau$ ). Sin embargo, al considerar simultáneamente todos los suelos, las correlaciones empeoraron, especialmente en el caso de radionucleidos reactivos, tal como confirmó la mejora de las correlaciones al incluir los valores de  $K_d$ .
- Para radiocloruro, radioestroncio y radiocesio, los valores de  $K_d$  derivados de los métodos de difusión fueron sistemáticamente menores que los obtenidos en muestras dispersas (*batch*), como consecuencia de la mayor relación sólido/líquido en las muestras dispersas frente a las condiciones experimentales de los métodos de difusión con muestras compactadas.

- Los valores de  $K_d$  derivados de datos de difusión y de ensayos en *batch* estuvieron fuertemente correlacionados para Cs y Sr, lo que permite derivar valores de  $K_d$  de difusión a partir de ensayos en muestras dispersas, de mayor sencillez experimental, y menor generación de residuos radiactivos, que los ensayos de difusión.

