

## Opciones para el tratamiento de zonas contaminadas por radionucleidos

Elena Torres, Alicia Escribano, María Jesús Turrero, Belén Buil, Pedro Luis Martín

**Resumen:** El desarrollo del uso de la energía nuclear a partir de los años 40 ha hecho que el riesgo de contaminación ambiental aumente. El uso de barreras geoquímicas, tanto de contención como reactivas, resulta prometedor para la inmovilización y tratamiento, respectivamente, de radionucleidos presentes en suelos y aguas contaminadas. En el caso de isótopos de vida larga sensibles a cambios redox, como el  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{238}\text{U}$  o  $^{239}\text{Pu}$ , el hierro metálico granulado es el relleno reactivo más económico y que parece proporcionar los mejores resultados, ya que crea condiciones fuertemente reductoras que favorecen su precipitación reductiva.

**Palabras clave:** Contaminación, radionucleidos, barreras, hierro, condiciones reductoras.

**Abstract:** Spread of the use of nuclear energy since 1940s has increased the risk of radioactive contamination. The use of geochemical barriers, either reactive or physical barriers, seems promising to immobilize and treat radionuclides in contaminated soils and water. In the case of long-lived redox-sensitive radionuclides, such as como el  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{238}\text{U}$  o  $^{239}\text{Pu}$ , granulated zero-valent iron is the cheapest reactive media and provides the best results, as it generates strongly reducing conditions that favours the redox-driven precipitation.

**Keywords:** Contamination, radionuclides, barriers, iron, reducing conditions.

### Introducción

#### Origen de los radionucleidos presentes en la Naturaleza

Los radionucleidos existen en la Naturaleza de manera tanto natural como artificial. Wild<sup>[1]</sup> estimó que aproximadamente el 79% de la radiación a la que estaban expuestos los seres humanos provenía de fuentes naturales, el 19% de aplicaciones médicas y el 2% restante de las deposiciones atmosféricas producto de los ensayos de armas nucleares y de los vertidos de plantas nucleares de generación eléctrica. Estos dos últimos casos son los que generan una mayor preocupación entre la opinión pública ya que, en determinadas ocasiones, han provocado la contaminación de vastas extensiones de terreno. Por ejemplo, en Reino Unido, se identificaron 2 picos de actividad de radiocesio (el  $^{137}\text{Cs}$  es un producto t pico de fisici n), en 1964 y en 1986, correspondientes al período más activo en los programas de pruebas de armas nucleares y al accidente de Chernobyl, respectivamente.<sup>[2]</sup>

Los radionucleidos presentes en el suelo pueden pasar a las plantas y de ahí al resto de la cadena alimentaria, lo que puede suponer un riesgo para la salud humana.<sup>[3,4]</sup>

En la actualidad, el aumento de la demanda energética global y la búsqueda de fuentes de energía alternativas a los

combustibles fósiles puede suponer el relanzamiento de los programas nucleares en la mayoría de los países desarrollados.

Los vertidos controlados y accidentales de radionucleidos por parte de la industria nuclear son inevitables y pueden ocasionar una contaminación local, regional o global. Por ello, la recuperación de suelos y recursos hídricos afectados se está convirtiendo en un aspecto cada vez más importante de la protección radiológica ambiental.

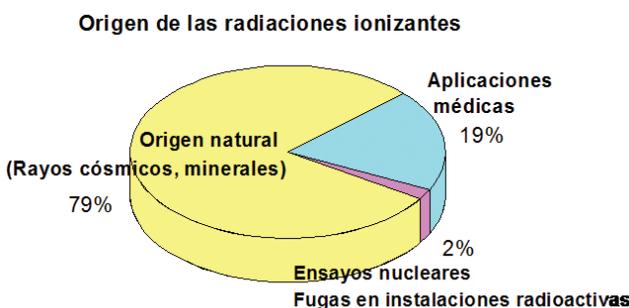


Figura 1. Distribución de las radiaciones ionizantes a las que est n expuestos los seres humanos.

#### Características generales de los radionucleidos

Los radionucleidos sufren un proceso de decaimiento, por el que los isótopos radiactivos se transforman, de forma natural, en isótopos estables. Los radionucleidos de vida corta (< 30 años) reducen su peligrosidad en períodos relativamente cortos de tiempo. Los radionucleidos con períodos de semidesintegración largos ( $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ) persisten durante miles de años. En la tabla 1, se puede observar que la vida media de los radionucleidos varía significativamente en función del isótopo que se está considerando. La exposición potencial de los seres humanos o los ecosistemas ante la radiación depende de diversos factores ambientales.

En general, los elementos radiactivos suelen tener varios estados de oxidación, los cuales suelen presentar distintos grados de movilidad y toxicidad. Además, pueden verse afectados por el contenido y forma en la que la materia orgánica está en los suelos. También, pueden estar adsorbidos en otros componentes del suelo, como arcillas u óxidos de hierro, o bien pueden precipitar debido a variaciones de las condiciones ambientales, por ejemplo, cambios redox o de pH.



E. Torres



A. Escribano



M. J. Turrero



B. Buil



P. L. Martín

CIEMAT. División de Barreras de Ingeniería y Geológicas.  
Avda. Complutense 22. 28040 Madrid.

C-e: [elena.torres@ciemat.es](mailto:elena.torres@ciemat.es)

Recibido: 27/01/2009. Aceptado: 05/03/2009.

## Opciones para el tratamiento de zonas contaminadas por radionucleidos.

Tabla 1. Vidas medias de los isótopos más habituales en zonas contaminadas

Isótopos	Vidas medias (años)	Tipo
$^{99}\text{Tc}$	$2.12 \times 10^5$	Vida larga
$^{238}\text{U}$	$4.51 \times 10^9$	
$^{239}\text{Pu}$	$24.4 \times 10^3$	
$^{230}\text{Th}$	$8.0 \times 10^4$	
$^{232}\text{Th}$	$1.41 \times 10^{10}$	
$^{90}\text{Sr}$	28	Vida corta
$^{137}\text{Cs}$	30	
$^3\text{H}$	12	

Las interacciones radionucleido-suelo son innumerables.<sup>[5]</sup> Esto hace que, aunque se pueda determinar la concentración total de contaminante en el suelo, sea difícil obtener información válida para la estimación del riesgo potencial y las posibilidades de rehabilitación del terreno afectado.

### Características químicas de los radionucleidos

Los iones alcalinos y alcalino-térreos ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ) no presentan comportamiento redox. Son cationes duros, que presentan un bajo grado de hidrólisis. Tienden a adsorberse en las superficies minerales, como óxidos de hierro o arcillas, y suelen competir con otros iones alcalinos como  $\text{Na}^+$  o  $\text{Ca}^{2+}$  en reacciones de complejación en las interfases agua/mineral.

El torio (IV) puede hidrolizarse en presencia de agua o bien puede sorberse fuertemente a las superficies minerales. Pu, U y Tc son radionucleidos sensibles a cambios redox. Presentan múltiples estados de oxidación. La especiación controla el transporte de los contaminantes en el medio y su biodisponibilidad. Por ello, es importante conocer el estado de oxidación del elemento. Las formas reducidas suelen presentar una baja solubilidad, mientras que las formas oxidadas suelen ser aniones y, generalmente, se adsorben débilmente sobre las superficies minerales.

### Clasificación de los métodos empleados en la rehabilitación de terrenos contaminados

Los métodos más habituales empleados para el tratamiento de contaminantes persistentes, tanto inorgánicos como orgánicos, en el suelo y en las aguas subterráneas, se agrupan, fundamentalmente, en cuatro grupos:

#### - Estabilización, solidificación y contención:

o Precipitación o coprecipitación *in situ*: En general, se usan barreras reactivas permeables (ver apartado posterior). Esta técnica *in situ* consiste en la intercepción del paso del agua subterránea para eliminar los contaminantes presentes en ella mediante procesos físicos, químicos o biológicos. Generalmente, los contaminantes se inmovilizan en forma de hidróxidos, carbonatos o sulfuros. La formación de estas fases sólidas está controlada, fundamentalmente, por el pH, el potencial redox y las concentraciones del resto de los iones.

o Uso de agentes puzolánicos: Se emplean materiales cementantes que pueden formar enlaces químicos con las

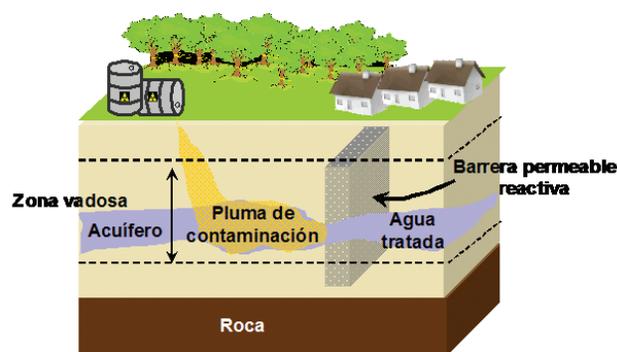


Figura 2. Método de funcionamiento de una barrera reactiva permeable (BRM).

partículas del suelo y los contaminantes, disminuyendo la permeabilidad del suelo y evitando la movilización de los elementos tóxicos. Los materiales puzolánicos más utilizados son el cemento Pórtland, cenizas volantes, clínker de cemento, escorias...

o Vitrificación: Consiste en la fusión del suelo contaminado para conseguir una matriz vítrea, donde los metales no volátiles y los contaminantes radiactivos quedarían encapsulados tras el enfriamiento. Puede realizarse tanto *in situ* como en unidades de tratamiento.

- Atenuación biológica: Son métodos aplicables en casos de contaminación difusa. Tienen como ventaja principal su bajo coste y su posible aplicación a zonas extensas. En la actualidad, se encuentra en fase experimental. En EEUU, el DOE (Department Of Energy) ha desarrollado un programa denominado NABIR (Natural and Accelerated Bioremediation Research)<sup>[6]</sup> orientado a estudiar los distintos procesos naturales en la interfaz suelo/agua y al desarrollo de nuevos métodos para acelerar los fenómenos de atenuación natural de la contaminación.

o Fito-remediación: El uso de variedades vegetales hiperacumuladoras de determinados elementos, por ejemplo uranio, se está probando en la actualidad a escala real en EEUU, en distintas áreas contaminadas pertenecientes a instalaciones del DOE. El término fito-remediación engloba tres técnicas distintas: la fitoestabilización, la fitoextracción y la fitovolatilización. La fitoestabilización se utiliza en los suelos donde la gran cantidad de contaminantes imposibilita la fitoextracción, y se basa en el uso de plantas tolerantes a los metales para inmovilizarlos a través de su absorción y acumulación en las raíces o precipitación en la rizosfera. La fitoextracción consiste en la absorción y transporte de los metales desde las raíces hasta las partes aéreas de las plantas, que posteriormente serán incineradas o bien acumuladas con el objetivo de reciclar los metales. En la fitovolatilización, las plantas se usan para absorber los contaminantes, transformarlos a formas volátiles y, por transpiración, liberarlos a la atmósfera. Se aplica generalmente a Hg, As o Se.

o Uso de microorganismos: Es una de las estrategias más prometedoras. En las distintas escalas probadas se ha observado que determinadas variedades de bacterias y hongos son capaces de metabolizar e inmovilizar los contaminantes. En la actualidad, la optimización de esta técnica pasan por la mejora genética de muchas de estas variedades.

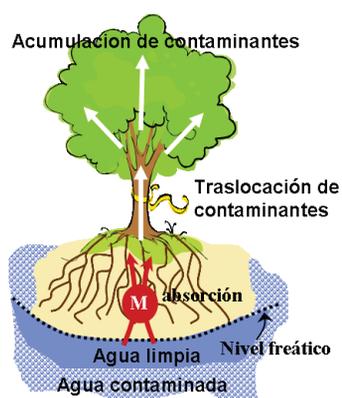


Figura 3. Movilización de los contaminantes en un proceso de fitoextracción.

- *Métodos químicos:*

o Inyección de aditivos químicos en la zona saturada del suelo: El lavado del suelo con distintos agentes químicos (agentes quelatantes, ácidos y bases, surfactantes) o la extracción con disolventes son dos procedimientos utilizados tanto en el caso de los radionucleidos como en el de los contaminantes convencionales (i.e. metales pesados).

o Manipulación redox *in situ*: Consiste básicamente en la inyección de reductores en el subsuelo, generando un ambiente reductor que, en el caso de elementos sensibles a cambios redox, permite su inmovilización por precipitación, ya que las formas reducidas suelen ser más insolubles que las oxidadas. Por ejemplo, los ensayos con ditionito sódico han demostrado que este método puede ser eficaz para compuesto fácilmente reducibles como el  $\text{UO}_2^{2+}$ .

o Lavado del suelo: Es un proceso *ex situ* en el que la porción contaminada es separada y lavada en las instalaciones de tratamiento con los reactivos adecuados en función del tipo de contaminante.

o "Soil Flushing": Es un proceso *in situ* que se emplea para conseguir la movilización y recuperación de los contaminantes. Se basa en la aplicación de enmiendas químicas al suelo combinado con el bombeo del fluido resultante.

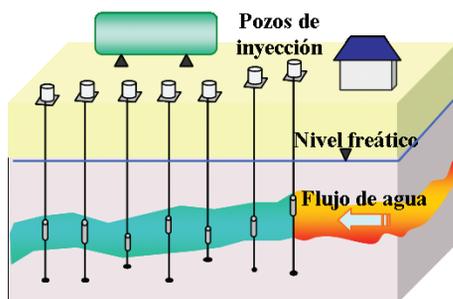


Figura 4. Representación esquemática de la manipulación redox *in situ*.

o Sistemas de bombeo y tratamiento ("pump and treatment"): Se trata del método más utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas. Consiste en bombear el agua contaminada para su posterior tratamiento. Debido a ciertas limitaciones físicas y químicas, su eficacia a largo plazo es limitada. Por esta razón, suele utilizarse combinada con otras

técnicas adicionales y asociadas a sistemas de contención de plumas de contaminación (barreras de ingeniería).

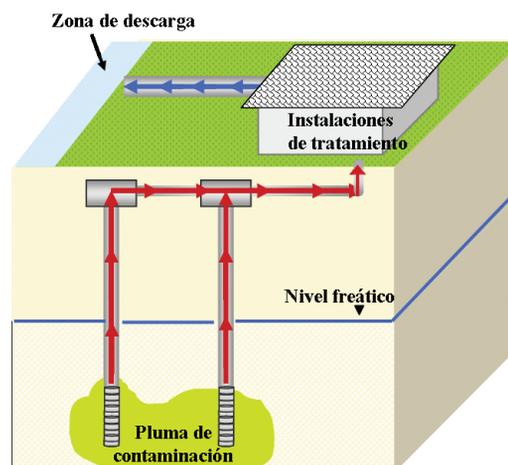


Figura 5. Representación esquemática del método bombeo y tratamiento ("pump and treatment").

- *Métodos electrocinéticos:* Se basan en el movimiento del agua y/o los solutos en un medio poroso bajo la influencia de un campo eléctrico:

o Electromigración: El movimiento de las especies iónicas se produce en el suelo, tanto en condiciones saturadas como insaturadas.

o Electroósmosis: Es similar a la electromigración. Sin embargo, en este caso, se aplica a medios de tipo arcilloso. En ella, se favorece el movimiento del agua de poro en la matriz. Actualmente, es una de las alternativas que se están explorando para la recuperación de zonas dedicadas al almacenamiento de residuos.

### Técnicas de retención empleadas en función del radionucleido

Los radionucleidos no se degradan, como en el caso de los contaminantes orgánicos, sino que su actividad disminuye debido a procesos de decaimiento radiactivo. Sin embargo, la vida media de los isótopos radiactivos, aún en el caso de los de vida corta, es lo suficientemente larga como para que suponga un riesgo ambiental. En el caso de los radionucleidos, se suelen emplear técnicas que permitan su inmovilización y posterior tratamiento. Por este motivo, antes de elegir un tratamiento es necesario evaluar parámetros tales como la solubilidad o la capacidad de complejación sobre superficies minerales (tabla 2). No obstante, también se debe tener en cuenta que las propiedades químicas de estos contaminantes dependen, en gran medida, de las condiciones geoquímicas del medio.

Actualmente, los métodos para el tratamiento de zonas contaminadas (suelo y aguas subterráneas) son escasos y caros porque, normalmente, implican la movilización de un gran volumen de tierra para su posterior tratamiento en instalaciones de acondicionamiento. Por ello, se está haciendo un gran esfuerzo para desarrollar nuevas técnicas de descontaminación *in situ*. Entre las distintas alternativas que se están explorando destacan la vitrificación *in situ*, la fitorremediación, el uso de microorganismos o el uso de barreras.

La vitrificación *in situ* está especialmente indicada para zonas con altas concentraciones de isótopos de vida larga,

## Opciones para el tratamiento de zonas contaminadas por radionucleidos.

Tabla 2. Propiedades químicas más relevantes de los radionucleidos más habituales

Elemento	Ambiente	Estado de oxidación	Especie	Solubilidad	Adsorción en minerales	Comportamiento redox activo
<b>Elementos con estados de oxidación múltiples</b>						
<b>Tc</b>	Oxidante	Tc (VII)	$TcO_4^-$	alta	débil	sí
	Reductor	Tc (IV)	$TcO_2 \cdot nH_2O$ (s)	baja	---	---
<b>U</b>	Oxidante	U (VI)	$UO_2^{2+}$	alta	moderada	---
	Reductor	U(VI)/U(IV)	Complejos aniónicos $U-CO_3^{2-}$	alta	débil	---
	Reductor	U (IV)	$UO_2$ (s)	baja	---	---
<b>Pu</b>	Oxidante	Pu(V)/Pu(IV)	$Pu^{4+}$ , $PuO_2^{2+}$ , $PuO_2^+$	baja	moderada	sí
	Reductor	Pu(IV)	$PuO_2$ (s)	baja	---	---
<b>Elementos con un único estado de oxidación</b>						
<b>Cs</b>		Cs (I)	---	---	moderada	no
<b>Sr</b>		Sr (II)	---	---	débil a moderada	no
<b>Ra</b>		Ra (II)	---	alta	moderada a fuerte	no
<b>Th</b>		Th (I)	$Th(OH)_n^{(4-n)+}$	moderada	fuerte	No

aunque también se ha empleado en suelos contaminados por  $^{137}Cs$ . Su gran limitación es que, con los medios técnicos actuales, es solo aplicable a los primeros 6 a 9 metros.

La fitorremediación es una de las técnicas más prometedoras en casos de contaminación difusa. Su ventaja principal es su bajo coste y gran versatilidad. Sin embargo, en el caso de los radionucleidos, se encuentra en estadios iniciales y conseguir su optimización posiblemente conlleve varias décadas. Por este motivo, algunas voces han propuesto el desarrollo de planes de mejora genética de determinadas especies hiperacumuladoras, lo que aceleraría su aplicación a gran escala.

La biorremediación es otra de las alternativas que se encuentra en plena fase de desarrollo. Los hongos han despertado gran interés para estas aplicaciones, ya que constituyen de manera mayoritaria la microflora del suelo. En estudios previos, se ha observado como estos microorganismos son capaces de acumular cantidades apreciables de radiocesio y estroncio en suelos afectados por la nube radioactiva provocada tras el accidente en Chernobyl.<sup>[7]</sup>

En cuanto a las bacterias, ciertas variedades de *Pseudomonas* presentan una alta capacidad de acumulación tanto de Th como de U.<sup>[8]</sup> Los líquenes están siendo también objeto de estudio. Sin embargo, aún no hay suficientes resultados que resulten concluyentes.<sup>[9]</sup>

### Barreras de Ingeniería

Las barreras de ingeniería son el método más utilizado, en la actualidad, en la gestión de espacios contaminados. Pueden actuar como métodos de contención (barreras físicas) o como método de tratamiento en el caso de aguas subterráneas (barreras permeables reactivas).

### Barreras físicas o de contención

Es un método muy versátil, que permite el uso de distintas disposiciones de acuerdo a los requerimientos físicos o geoquímicos de cada zona. Se suelen agrupar en tres categorías: barreras verticales, horizontales y las llamadas "surface caps".

Las barreras verticales consiguen disminuir el riesgo debido a que son capaces de aislar el foco de la contaminación del flujo de agua subterránea. Además, suelen emplearse combinadas con métodos de tratamiento, como el "pump and treat", ya que son capaces de retardar el paso del agua, lo que permite aplicar ciertos tratamientos químicos que, sin estas medidas de contención, resultarían imposibles.

Las barreras horizontales se suelen situar bajo las fuentes de contaminación para evitar que se produzca la afectación de los acuíferos. Este tipo de barreras suele utilizarse en los vertederos y en las instalaciones dedicadas al almacenamiento de residuos peligrosos.

Los "surface caps" se sitúan sobre la superficie afectada y tienen como misión primordial controlar la infiltración y el flujo de agua en los suelos contaminados. Limitan el transporte de los contaminantes evitando que los lixiviados de los residuos pasen de la zona vadosa a las aguas subterráneas. Presentan una estructura multi-capa más sofisticada que en los otros dos casos. Suelen estar instrumentalizadas con sensores y sistemas de recolección de aguas.

### Barreras físicas aplicadas a radionucleidos

En el caso del  $^{90}Sr$  o el  $^{137}Cs$ , que son radionucleidos de vida corta, se suelen emplear barreras geoquímicas de contención para evitar que la pluma de contaminación pase a los acuífe-

Tabla 3. Opciones para el tratamiento de los distintos tipos de radionucleidos (Leyenda: v=aplicable, x= no aplicable, ---= sin información, ?= en fase experimental<sup>[10]</sup>)

	Aniones sensibles a cambios redox (TeO <sub>4</sub> )	Cationes – actínidos (U, Pu)	Cationes débilmente hidrolizables (Cs <sup>+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ra <sup>2+</sup> )	Cationes hidrolizables (Th)
<b>Solidificación y estabilización</b>				
→ Agentes puzolánicos	---	---	✓	✓
→ Vitrificación	✓	✓	✓	✓
<b>Métodos químicos y biológicos</b>				
→ Manipulación redox in situ				
- Reductores gaseosos	?	?	x	x
- Reductores líquidos	✓	✓	x	x
→ Barreras permeables reactivas				
- Fe <sup>0</sup>	✓	✓	x	x
- Microorganismos	?	?	x	x
<b>Atenuación biológica</b>				
→ Reducción y adsorción biológica	✓	✓	x	x
→ Fito-remediación (macrófitos)	---	---	✓	---
<b>Separación, movilización y extracción</b>				
→ Sistemas electrocinéticos	✓	✓	?	?
→ Lavado del suelo	✓	✓	✓	✓

ros. Las zeolitas (mordenita o clinoptilota para <sup>90</sup>Sr) y las arcillas<sup>[11]</sup> (metabentonita potásica para <sup>137</sup>Cs) suelen ser los materiales más utilizados en este tipo de barreras ya que, debido a sus propiedades superficiales, los radionucleidos quedan retenidos mediante mecanismos de adsorción superficial e intercambio catiónico. La idea en la que se basan este tipo de dispositivos es aislar el cesio o el estroncio por periodos suficientemente largos para que mediante decaimiento radioactivo dejen de suponer un riesgo para el ecosistema.

En las zonas donde la contaminación ha sido causada por radionucleidos de vida larga, como en los campos de pruebas de armas nucleares, explotaciones de uranio, fábricas de combustible nuclear o áreas destinadas al almacenamiento o reprocesado de residuos radioactivos, se ha optado por técnicas de descontaminación alternativas.

**Barreras Reactivas Permeables (BRP)**

Las barreras reactivas permeables son métodos de tratamiento pasivo *in situ* que interceptan el flujo de agua y consiguen la inmovilización de los metales o radionucleidos. En estos sistemas se instalan muros permeables que cruzan el camino de la pluma de contaminación.

La adsorción y precipitación de los contaminantes se produce en el interior de la barrera mediante distintos procesos físicos, químicos o biológicos en función del relleno reactivo.

La selección del medio reactivo se basa, fundamentalmente, en los siguientes criterios:

- Reactividad: la reactividad del material es evaluada cuantitativamente mediante el tiempo de residencia necesario o constante cinética de la reacción.



Figura 6. Disposición de las barreras de contención.

## Opciones para el tratamiento de zonas contaminadas por radionucleidos.

- Estabilidad: el material debe permanecer activo por periodos de tiempo largos ya que su substituci3n no será econ3micamente rentable. Debe ser estable ante cambios de pH, temperatura o presi3n.
- Disponibilidad y coste: para la construcci3n de una barrera reactiva se necesitan cantidades considerables de relleno, por lo que es necesario que se disponga de éste en grandes cantidades a precios razonables.
- Comportamiento hidráulico: la conductividad hidráulica del material depende de la distribuci3n del tamaño de partícula. Cuanto más parecido sea el tamaño de partícula del relleno al del suelo colindante, los resultados serán mejores. No obstante, será necesario determinar un tamaño de partícula 3ptimo para cada caso, según la permeabilidad y el tiempo de residencia deseado.
- Compatibilidad medioambiental: es importante que el medio reactivo no forme subproductos cuando reaccione con los contaminantes y que no sea él mismo una fuente de contaminaci3n por solubilizaci3n o por otros mecanismos de movilizaci3n.

A continuaci3n, se citan algunos de los rellenos empleados para contaminantes inorgánicos (metales pesados, radionucleidos) en funci3n del mecanismo de retenci3n utilizado:<sup>[12]</sup>

- Sorci3n: zeolitas, oxihidr3xidos de hierro, turba, sílice, geles poliméricos.
- Precipitaci3n: cal y piedra caliza
- Precipitaci3n reductiva: hierro metálico, hidr3xido ferroso, H<sub>2</sub>S, ditionito, etc.

Cuando se utilizan microorganismos en las barreras, la retenci3n de los agentes t3xicos se puede conseguir mediante dos procesos: reducci3n y posterior precipitaci3n o adsorci3n.

Una de las incertidumbres que presenta su uso es la reversibilidad de las reacciones de retenci3n. Debido a que los metales pesados no son degradables y los radionucleidos presentan tiempos de semidesintegraci3n demasiado largos, cuando la reacci3n de retenci3n es reversible en la escala de tiempo de interés, en realidad se puede hablar de un proceso de retardo. Por este motivo, no será correcto considerarlo un tratamiento permanente o final, sino temporal.

El uso de las barreras queda limitado a fen3menos de contaminaci3n superficial debido a las dificultades técnicas que supone instalarlas a mayores profundidades. El comportamiento de la barrera a largo plazo es otra de las inc3gnitas que plantean este tipo de sistemas. La reducci3n de la permeabilidad de la barrera debido a la acumulaci3n de los subproductos de reacci3n o a la pasivaci3n de la superficie puede condicionar considerablemente su eficacia e incluso puede llegar a quedar inutilizada.

Las BRP se han probado para una gran cantidad de contaminantes: desde disolventes orgánicos a radionucleidos. Este apartado, se centra en las aplicaciones potenciales de las barreras permeables para el tratamiento de distintos radionucleidos de vida larga.

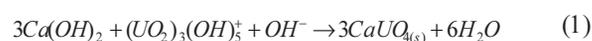
El uranio ha sido el elemento más estudiado debido a los problemas medioambientales creados, fundamentalmente, por la extracci3n de sus minerales y la manufactura del combustible nuclear.

Se han construido varias barreras experimentales en diversas instalaciones del DOE (Oak Ridge en Tennessee o Los

Álamos en Nuevo México) y en varias minas abandonadas en Estados Unidos (Fry Canyon, Colorado) y Canadá.<sup>[13]</sup> De forma complementaria a los ensayos de campo, se siguen realizando experimentos de laboratorio para evaluar la capacidad de retenci3n de diversos materiales que pudieran ser utilizados potencialmente como rellenos reactivos (ver Tabla 4). En el caso del uranio, los métodos de retenci3n más empleados son:

- la precipitaci3n combinada con la adsorci3n posterior: entre los rellenos reactivos destacan los materiales fosfatados (hueso calcinado, apatito y fosfato s3dico), zeolitas, carb3n activado, turba o resinas de intercambio cati3nico.

Las barreras basadas en materiales calizos merecen una menci3n especial. Su bajo costo y abundancia en la Naturaleza hace que sea un relleno muy atractivo. Además, los experimentos en laboratorio han demostrado que son capaces de aumentar el pH del medio (en torno a 12-12.5) favoreciendo la precipitaci3n en forma de hidr3xidos acompañada de su adsorci3n en la superficie mineral (ec. 1):



En la actualidad, hay dos barreras a escala real basadas en materiales calizos en Estados Unidos y Canadá, una en Pensilvania y otra en Ontario, respectivamente.

- la precipitaci3n reductiva: el uso de materiales reactivos como el hierro metálico granulado o alguno de sus 3xidos es bastante habitual en el caso de los radionucleidos sensibles a cambios redox. El uranio, el plutonio o el tecnecio son algunos de los elementos más habituales en las zonas destinadas al almacenamiento de residuos y en las instalaciones de acondicionamiento y reprocesado de combustible nuclear. Todos ellos tienen múltiples estados de oxidaci3n en funci3n del E<sub>n</sub> del medio. Los estados más reducidos de estos elementos presentan una solubilidad menor que las formas oxidadas, lo que permite su separaci3n del flujo de agua mediante precipitaci3n.

Tabla 4. Distintos materiales utilizados en barreras reactivas permeables para retener radionucleidos.

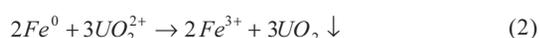
Elemento	Tipo de relleno	Modo de retenci3n
U	Fe metálico granulado	Precipitaci3n reductiva
	Fosfatos	Precipitaci3n
	Piedra caliza	Precipitaci3n
	Microorganismos (G. metalireduccens, A. putrefaciens)	Reducci3n/ Precipitaci3n reductiva
Pu	Fe metálico granulado	Precipitaci3n reductiva
	50% apatito-25% MgO-Ca-montmorillonita	Adsorci3n
Tc	Fe metálico granulado	Precipitaci3n reductiva

El hierro metálico granulado, más conocido por sus siglas en inglés ZVI ("Zero-valent Iron"), ha resultado ser el material más efectivo para la retención de uranio (Ver tabla 5).

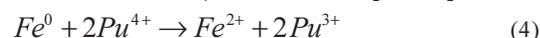
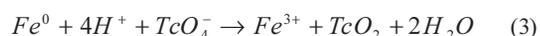
Tabla 5. Resultados obtenidos en las tres barreras reactivas permeables instaladas en la mina de uranio abandonada en Fry Canyon, Colorado.<sup>[14]</sup>

µg/l	Fosfato	Fe <sup>0</sup>	Óx. férricos
[U] entrada	3050-3920	1510-8550	14900-17600
[U] salida	10	<0.06	500
% retención	99.7	100	97.1

La reacción descrita para la separación del uranio mediante su interacción con el hierro metálico es la siguiente:



En el caso del plutonio y el tecnecio, se han observado comportamientos similares en presencia de hierro metálico. La reducción del radionucleido se produce debido a la transferencia de electrones cedidos por el hierro metálico durante su oxidación a Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>, dependiendo del potencial redox del medio. Los estados de oxidación más reducidos suelen ser más insolubles, por lo que a pH próximos a la neutralidad o ligeramente alcalinos precipitan. El Pu precipita como Pu(OH)<sub>3</sub> y el Tc como TcO<sub>2</sub> de acuerdo a las reacciones siguientes:



Aparte del hierro metálico, el hidróxido ferroso o los hidróxidos mixtos Fe(II)/Fe(III) (más conocidos como "Green Rusts" o herrumbres verdes) también pueden actuar como reductores. El radionucleido se adsorbe en la superficie del óxido. En ese momento, pueden ocurrir dos fenómenos: que se produzca la reducción del radionucleido y precipite como un hidróxido, o bien que el radionucleido reducido se incorpore a la estructura cristalina del oxihidróxido de hierro quedando inmovilizado en él. En la figura 7, se muestra un esquema de los distintos procesos de retención vinculados al hierro metálico y a sus óxidos.

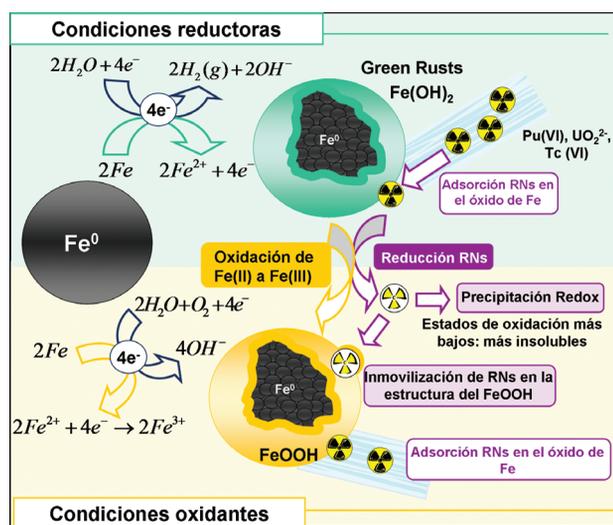


Figura 7. Mecanismos de retención de radionucleidos asociados al hierro metálico o a sus óxidos.

Los oxihidróxidos de hierro también pueden actuar como materiales de relleno. Sus características superficiales facilitan la adsorción y retención de estos contaminantes en su superficie. Este comportamiento ha suscitado gran interés. La atenuación natural basada en este tipo de óxidos es una de las alternativas barajadas para descontaminar zonas extensas donde la concentración de uranio rebasa los límites permitidos. Por ejemplo, cuando el uranio está presente en las aguas subterráneas es atraído, mediante interacciones electrostáticas, por las superficies cargadas de las costras de óxidos de hierro formadas sobre las paredes de las rocas, a través de las que se produce el flujo de agua. Los radionucleidos se adsorberían sobre los recubrimientos de hierro y posteriormente, el agua los transportaría hacia los poros microscópicos de la roca. El crecimiento de la costra de óxido sellaría estos poros y permitiría el aislamiento del radionucleido.<sup>[15]</sup> Esto permitiría la inmovilización del radionucleido ya que, no podría pasar de nuevo al flujo de agua. Actualmente, numerosos grupos se encuentran trabajando para conseguir acelerar los distintos procesos que ocurren en los suelos de manera natural. Ya que, su aplicación en escalas temporales aceptables permitirían reducir los costos de rehabilitación de zonas contaminadas por uranio o plutonio, generalmente muy elevados (en EE.UU. se han estimado entre 373.000 millones y 1.678 billones (europeos) de dólares los gastos necesarios para la recuperación de todas las instalaciones gubernamentales con niveles de contaminación radiactiva por encima de los permitidos.<sup>[16]</sup>

## Conclusiones

Las distintas técnicas utilizadas para recuperar zonas contaminadas con radionucleidos, generalmente, se basan en la inmovilización de los mismos para limitar su transporte y conseguir reducir la exposición potencial de los seres humanos y los ecosistemas. Las barreras geoquímicas permiten la contención y/o el tratamiento de estos contaminantes durante períodos suficientemente largos de tiempo. Para la retención de <sup>90</sup>Sr y <sup>137</sup>Cs, las barreras impermeables han demostrado ser una excelente opción. En el caso de los radionucleidos de vida larga, las barreras reactivas permeables parecen ser las técnicas que, con un menor coste económico, proporcionan unos resultados más prometedores. El hierro metálico granulado es el relleno reactivo más económico y, en el caso de uranio, plutonio y tecnecio, parece proporcionar los mejores resultados. El hierro metálico crea condiciones fuertemente reductoras que favorecen la precipitación e inmovilización de U, Pu y Tc.

## Bibliografía

- [1] A. Wild en *Soil and the Environment*. Cambridge University Press, Cambridge, **1993**. 287 pp.
- [2] Department of Environment, **1994**. The UK Environment, Governmental Statistical Service, HMSO, London.
- [3] B. J. Howard, N. A. Beresford, K. Hove, *Health Phys.* **1991**, *61*, 715–725.
- [4] W. L. Robinson, E. L. Stone, *Health Phys.* **1992**, *62*, 496–511.
- [5] M. Roig, M. Vidal, G. Rauret, A. Rigol, *J. Environ Qual.* **2007**, *36*, 943–952.
- [6] NABIR project. [www.er.doe.gov/OBER/ERSD/ersd\\_nabir.html](http://www.er.doe.gov/OBER/ERSD/ersd_nabir.html).

## Opciones para el tratamiento de zonas contaminadas por radionucleidos.

- [7] G. M. Clint, J. Dighton, S. Rees, *Mycological Research*. **1991**, *95*, 1047–1051.
- [8] S. K. Kazy, S. F. D'Souza, P. Sar, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163* (1), 65–72.
- [9] G. Kirchner, O. Daillant, *Environ Pollut.* **2002**, *120*, 145–150.
- [10] Committee on Technologies for Cleanup of Subsurface Contaminants in the DOE en *Ground water & soil cleanup: improving management of persistent contaminants*. National Academy Press. Washington, D.C, **1998**. pp 72–128.
- [11] J. L. Krumhansl, P. Brady, H. L. Anderson, *J. Contam. Hydrol.* **2001**, *47*, 233–240.
- [12] PEREBAR Project. State of the art report (2000). [www.Perebar.bam.de](http://www.Perebar.bam.de).
- [13] EPA. 2003. Technology Innovation Office, Permeable Reactive Barriers. <http://clu-in.org/>.
- [14] D. L. Naftz, G. W. Freethey, J. A. Davis, C. C. Fuller, M. J. Piana, S. J. Morrison, and E. M. Felcorn, 1999. EOS Transactions, American Geophysical Union, 1999 Fall Meeting. V. 80, p. F366.
- [15] [www.sciencedaily.com/releases/2000/03/000320091106.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2000/03/000320091106.htm)
- [16] [www.epa.gov/radiation/docs/cleanup/tsd/402-r-96-011a.html](http://www.epa.gov/radiation/docs/cleanup/tsd/402-r-96-011a.html)

**IONER**<sup>®</sup>  
Ion Explorer by Ramem

Scientific Instrumentation

[www.ioner.net](http://www.ioner.net)

### Plane-parallel Differential Mobility Analyzers



#### N1 DMA

- Patented plane-parallel DMAs applied to the measurement of ultrafine particles in the range 3–100nm.
- The N1 can be used with any kind of charger (corona, radioactive, UV)
- Fully automated



#### X1 DMA

- High resolution plane-parallel DMA for the classification of VOCs and clusters in the range 0.3–3nm.
- Extremely careful hydrodynamic design: sheath flowrate up to 900lpm with less 0.1% turbulence
- Applications: VOC detection, analytical chemistry, ultrafine aerosols
- Fully automated

### Electrospray source (ES-3020)



Fluid-electrodynamic device that generates an electrically charged nanoaerosol from a liquid phase sample.

- Can be operated downwards, upwards or horizontally
- Easy maintenance
- Separate control module (pressure, voltage and sheath gas flowrate) and spraying head for greater versatility.
- Taylor's cone can be monitored thanks to a video camera installed in the spraying chamber. Capture of images and video is also possible.

### Corona charger (CC-8020)



- Device for charging aerosols and particles based on corona effect.
- No radioactive source, no cumbersome regulations.
- Especially effective for ultrafine particles.
- Bipolar
- Includes high DC voltage source
- Current measurement

### Electrometers



**EL-5010**, an all-purpose electrometer:

- Range: +/- 9999.9 fA, Resolution: 0.1 fA
- Noise: < 1 fA (RMS)
- A/D effective resolution: 21 bits
- Selectable digital filter
- Selectable amplifier gain
- Remote control interface: USB, RS485
- Labview control software
- Electronic offset correction
- CE-marked

**EL-5020**, compact electrometer (16 x 6 x 3 cm), battery-powered (8 working hours) and communicated through wireless protocol Zig-Bee, especially conceived for the measurement of ultra-low current at high voltages. It is PC-controlled, with an option of a console for manual interface.



**EL-5030**, electrometer for the measurement of ultra-low currents generated by ionized gases and electrically charged aerosols. It includes, besides the electronics for the measurement of the current, a Faraday cup with a HEPA filter inside for the collection of nanoparticles and a flowmeter for the calculation of the concentration of particles or ions.

Ramem, SA. C/ Sambara 33 28027 Madrid (Spain) Tel: +34 91 404 45 75 Fax: +34 91 403 45 96  
[www.ioner.net](http://www.ioner.net) [ioner@ioner.net](mailto:ioner@ioner.net)