



ES0100080

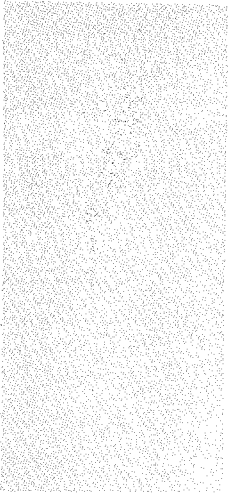
Caracterización y lixiviación de combustibles nucleares irradiados y de sus análogos químicos

32 / 18

enresa

publicación técnica 12/2000

**PLEASE BE AWARE THAT
ALL OF THE MISSING PAGES IN THIS DOCUMENT
WERE ORIGINALLY BLANK**



Caracterización y lixiviación de combustibles nucleares irradiados y de sus análogos químicos

J.A. Serrano
*Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas (CIEMAT)*

enresa



ENRESA

Dirección de Ciencia y Tecnología

Emilio Vargas nº 7

28043 Madrid - España

Tfno.: 915 668 100

Fax: 915 668 169

www.enresa.es

Diseño y producción: TransEdit

Imprime: GRAFISTAFF, S.L.

ISSN: 1134-380X

D.L.: M-4798-2001

Febrero de 2001

Este trabajo ha sido realizado bajo contrato con ENRESA.

Las conclusiones y puntos de vista expresados en él corresponden a sus autores y pueden no coincidir necesariamente con los de ENRESA



Índice

Índice

ABSTRACT	1
RESUMEN	5
I. OBJETIVO	9
II. INTRODUCCIÓN	13
II.1 Generación de residuos radiactivos, centrales nucleares	17
II.1.1. Combustibles nucleares	18
II.2 Características quimicofísicas de los óxidos de uranio	21
II.2.1 Breve reseña histórica	21
II.2.2 El Sistema Uranio - Oxígeno	22
II.2.2.1 Región uranio - dióxido de uranio.	22
II.2.2.2 Región $UO_2 - UO_{2,25}$	22
II.2.2.3 Región $UO_{2,25} - U_3O_{8-x}$	24
II.2.3 Oxidación de UO_2	24
II.2.3.1 Oxidación de UO_2 a baja temperatura.	24
II.2.3.2 Influencia de la presencia de agua en la oxidación del UO_2	26
II.2.4 UO_3 hidratado	27
II.2.5 Propiedades redox	27
II.3 UO_2 irradiado	29
II.3.1 Radiactividad. Conceptos básicos.	29
II.3.2 Formación de productos de fisión	29
II.3.3 Formación de actínidos artificiales	29
II.3.4 Formación de productos de activación.	31
II.3.5 Evolución de la radiactividad de un combustible gastado	31
II.3.5.1 Inventario de la composición de un combustible nuclear.	32
II.3.6 Modificaciones físicas del combustible.	33

II.3.6.1	Características del combustible a quemados elevados. Porosidad.	33
II.3.6.2	Modificaciones en la estructura cristalina.	37
II.3.6.3	Fractura de la pastilla combustible. Hinchamiento.	37
II.3.6.4	Modificación de la superficie de las pastillas debido a la radiación	39
II.3.7	Modificación de la composición química del combustible debido a la irradiación.	39
II.4	Lixiviación de óxidos de uranio	42
II.5	Mecanismo de disolución del combustible gastado.	47
II.5.1	Liberación de radionucleidos procedentes de la vaina y de los límites de grano	47
II.5.2	Liberación de radionucleidos debido a la disolución de la matriz.	48
II.5.3	Factores que afectan a la disolución de la matriz.	48
II.5.3.1	Composición química de aguas subterráneas	48
II.5.3.2	Efecto de la radiólisis del agua en la disolución del UO_2	50
II.5.3.3	Potencial redox	53
II.5.3.4	Efecto del pH	54
II.6	Radionucleidos de interés.	54
II.6.1	Radionucleidos pesados	54
II.6.1.1	Radio	54
II.6.1.2	Torio	54
II.6.1.3	Protactinio	55
II.6.1.4	Uranio	55
II.6.1.5	Neptunio	55
II.6.1.6	Plutonio.	55
II.6.1.7	Americio	55
II.6.1.8	Curio	55
II.6.2	Productos de Fisión y de Activación.	55
II.6.2.1	Carbono.	55
II.6.2.2	Cloro	55
II.6.2.3	Níquel	56
II.6.2.4	Selenio	56
II.6.2.5	Kriptón	56
II.6.2.6	Estroncio	56
II.6.2.7	Circonio	56
II.6.2.8	Niobio	56
II.6.2.9	Tecnecio	56
II.6.2.10	Paladio	57
II.6.2.11	Plata	57
II.6.2.12	Estaño	57
II.6.2.13	Yodo	57

II.6.2.14 Cesio	57
II.6.2.15 Samario	58
II.6.2.16 Holmio	58
III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	59
III.1 Técnicas de análisis químico de soluciones	61
III.1.1 Espectrometría de masas con fuente de acoplamiento inductivo	61
III.1.2 Fluorimetría láser	61
III.2 Técnicas de caracterización de sólidos	63
III.2.1 Espectrometría gamma	63
III.2.2 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido	63
III.2.3 Difracción láser. Determinación del tamaño de partículas del polvo.	63
III.2.4 Difracción por rayos X (XRD).	63
III.2.5 Análisis térmico. TG - DSC	63
III.2.6 Determinación de la superficie específica del polvo (BET).. . . .	64
III.2.7 Medidas de densidad.	64
IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	67
IV.1 Descripción de materiales empleados.	69
IV.1.1 UO_2 natural.	69
IV.1.2 SIMFUEL	69
IV.1.2.1 Caracterización química de SIMFUEL mediante ICP-MS	71
IV.1.2.2 Medidas de densidad.	72
IV.1.3 Combustible gastado	72
IV.1.3.1 Combustible tipo MOX	72
IV.1.3.2 Caracterización microestructural del combustible gastado	74
IV.2 Inventario de los combustibles estudiados.	77
IV.3 Procedimientos experimentales de lixiviación.	84
IV.3.1 Ensayos de lixiviación con combustible irradiado UO_2 y MOX con razones O/M diferentes.. . . .	84
IV.3.2 Ensayos comparativos de lixiviación con combustible irradiado UO_2 y SIMFUEL en medio granítico.. . . .	89
IV.4 Preparación de muestras	93
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	97
V.1 Comparación del comportamiento frente a la lixiviación de combustibles nucleares gastados UO_2 y MOX con sus análogos químicos SIMFUEL y UO_2 en DIW.	99
V.1.1 Liberación de Uranio.	99
V.1.2 Liberación de productos de fisión	104
V.1.3 Conclusiones parciales	105
V.2 Comparación del comportamiento frente a la lixiviación entre combustible gastado tipo UO_2 y SIMFUEL en medio granítico	106

V.2.1	Liberación de uranio	106
V.2.2	Liberación de plutonio	108
V.2.3	Liberación de productos de fisión	110
V.2.3.1	Cesio y Yodo	110
V.2.3.2	Estroncio	112
V.2.3.3	Tecnecio	113
V.2.4	Conclusiones parciales	113
V.3	Influencia de la oxidación a temperatura baja (250° C) en la lixiviación de combustibles tipo UO ₂	114
V.3.1	Liberación de uranio	117
V.3.2	Liberación de plutonio	117
V.3.3	Liberación de productos de fisión	119
V.3.3.1	Molibdeno	119
V.3.3.2	Bario	120
V.3.3.3	Cesio	120
V.3.3.4	Estroncio	122
V.3.3.5	Tecnecio	122
V.3.4	Liberación de radionucleidos con respecto su matriz de UO ₂	122
V.3.4.1	TIPO-1. Elementos con elevada sensibilidad a la oxidación del combustible.	123
V.3.4.2	TIPO-2. Elementos de moderada sensibilidad a la oxidación del combustible.	123
V.3.4.3	TIPO-3. Elementos que aparentemente no presentan una modificación en su comportamiento debido a la oxidación previa del material.	123
V.3.5	Conclusiones parciales	125
V.4	Influencia de la oxidación a baja temperatura (250 ° C) en la lixiviación de combustible irradiado MOX.	126
V.4.1	Liberación de uranio	127
V.4.2	Liberación de Plutonio	129
V.4.3	Liberación de Productos de fisión	129
V.4.3.1	Cesio	130
V.4.3.2	Tecnecio	130
V.4.3.3	Estroncio y Bario	132
V.4.3.4	Molibdeno	132
V.4.3.5	Lantano	134
V.4.4	Conclusiones parciales	134
V.5	Normalización de resultados de lixiviación en función de la superficie de sólido expuesta. Superficie específica.	135
V.5.1	Caracterización de SIMFUEL previa a la lixiviación	135
V.5.2	Medida de superficie específica de sólidos oxidados.	138
V.5.3	Conclusiones parciales	138
V.6	Evaluación termodinámica	139
V.6.1	Diagramas de predominio	139

V.6.1.1	Uranio	140
V.6.1.2	Plutonio	145
V.6.1.3	Americio	147
V.6.1.4	Neptunio	147
V.6.1.5	Tecnecio	149
V.6.1.6	Estroncio	149
V.6.1.7	Molibdeno	149
V.6.2	Solubilidad de radionucleidos.	153
V.6.2.1	Uranio	153
V.6.2.2	Plutonio	158
V.6.2.3	Americio	160
V.6.2.4	Neptunio	162
V.6.2.5	Estroncio	163
V.6.2.6	Itrio	163
V.6.2.7	Lantano, cerio y neodimio	165
V.6.3	Conclusiones parciales	165
VI.	CONCLUSIONES	169
VII.	TAREAS FUTURAS	173
VIII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	177

Índice de figuras

Figura II-1	Concepto de almacén subterráneo de residuos radiactivos [1995SKB]	16
Figura II-2	Elemento combustible (PWR Westinghouse) [2000WES]	19
Figura II-3	Ciclo de combustible para reactores de agua ligera (ciclo abierto).	20
Figura II-4	Ciclo del combustible nuclear MOX para reactores de agua ligera [2000DOE].	21
Figura II-5	Diagrama de fases parcial del sistema U - UO ₂	23
Figura II-6	Celda unidad de UO ₂	23
Figura II-7	Diagrama de fases del sistema U - O	24
Figura II-8	Registro calorimétrico mediante DSC de la oxidación de SIMFUEL (quemado simulado de 50 MWd/kg U) de UO ₂ a U ₃ O ₈	25
Figura II-9	Esquema de la oxidación de combustible UO ₂ a U ₄ O ₉ desde el límite de grano hacia el interior [1992EIN/THO].	26
Figura II-10	Diagrama Eh - pH para el uranio ($c = 10^{-5}$ m).	28
Figura II-11	Curva universal de decrecimiento radiactivo.	30
Figura II-12	Rendimientos de las cadenas de fisión. (Caracterización elemental mediante ICP-MS de un combustible irradiado tipo UO ₂ de 43,2 MWd/kg U utilizado en los ensayos de lixiviación presentados en esta memoria).	30
Figura II-13	Rendimiento de fisión.	31
Figura II-14	Evolución de la actividad en el combustible gastado [1990CUR/GES].	32
Figura II-15	Esquema de la sección longitudinal de un barra combustible en la que se representan los defectos típicos postirradiación [1991IAE/EVA].	34
Figura II-16	Sección de una pastilla de combustible irradiado tipo UO ₂ (53 MWd/kg U). Este combustible se utilizó en los ensayos de lixiviación presentados en esta memoria.	35
Figura II-17	Datos experimentales de quemado medio de la pastilla frente al quemado de la periferia en la cual se detecta estructura RIM [1998BYU/YAN].	36
Figura II-18	Espesor de la estructura RIM (μ m) frente al quemado (MWd/kg U) [1998BYU/YAN].	36
Figura II-19	% de Porosidad radial para combustibles tipo UO ₂ LWR con quemados de 40 y 60 MWd/kg U [1996SPI/VEN]	37
Figura II-20	Detalle de fractura de un combustible gastado tipo UO ₂ de 43,2 MWd/kg U, que ha sido utilizado en los estudios de lixiviación de esta memoria de investigación (Capítulo IV).	38
Figura II-21	Superficie específica (BET) de UO ₂ sin irradiar y combustible gastado [1995FOR].	39
Figura II-22	Estado químico de los productos de fisión en combustibles nucleares tipo óxidos [1985KLE].	40
Figura II-23	Diagrama de Ellingham.	41
Figura II-24	Influencia de la concentración de NaHCO ₃ en la disolución de uranio. (T=100 C, 4 atm) [1953PET/HAL].	43

Figura II-25	Diagrama Potencial-pH para fases sólidas de uranio en un agua subterránea de fuerza iónica baja [1987LEM].	49
Figura II-26	Diagrama Potencial-pH para especies de uranio en un agua subterránea de fuerza iónica baja [1987LEM].	49
Figura II-27	Concentración de ^{133}Cs , ^{134}Cs , ^{137}Cs en un combustible irradiado PWR (enr. inicial 8,5%; quemado 43,2 MWd/kg U) para tiempos de enfriamiento comprendidos entre 1 y 20 años.	57
Figura III-1	Equipo de análisis de multielemental ICP_MS instalado en una caja de guantes. Modelo PE 5000 PERKIN ELMER. ITU.	62
Figura III-2	Equipo de análisis de uranio en disolución por fluorimetría láser. Modelo UA-3 de la firma Scintrex. Ciemat.	62
Figura III-3	Microscopio electrónico de barrido instalado en una caja blindada con ladrillos de plomo. Modelo JSM 35C de la firma JEOL. ITU.	64
Figura III-4	Equipo de medida de distribución de tamaño de partícula. Modelo Mastersizer System 2600 de la firma Malvern. CIEMAT.	65
Figura III-5	Equipo de análisis calorimétrica TG y DSC. Modelo Mettler modelo TA-400, Mettler. CIEMAT.	65
Figura III-6	Equipo cromatográfico para la determinación de superficie específica de sólidos. Modelo QUANTASORB de la firma QUANTACROM. CIEMAT.	66
Figura IV-1	Fragmentos de SIMFUEL.	70
Figura IV-2	Sección transversal de un combustible nuclear irradiado tipo LWR (35 MWd/kg U)..	71
Figura IV-3	Distribución radial de la porosidad en la matriz de UO_2 y de la de los de los aglomerados de UO_2 y PuO_2 en el combustible MOX utilizado en los ensayos de lixiviación [1991WAL/COQ].	75
Figura IV-4	Ceramografía de la sección radial de una pastilla de combustible MOX quemado	75
Figura IV-5	Detalle de la zona de aglomerados U/Pu en un combustible MOX quemado	76
Figura IV-6	Distribución radial de neodimio en la matriz de UO_2 de un combustible MOX irradiado hasta 38,8 MWd/kg U [1991WAL/COQ].	76
Figura IV-7	Fragmento de combustible gastado usado en ensayos de lixiviación.	77
Figura IV-8	Detalle de superficie de pastilla de combustible gastado UO_2	78
Figura IV-9	Superficie fracturada de una pastilla de combustible UO_2	78
Figura IV-10	Pastilla de combustible fracturada.	79
Figura IV-11	Detalle de granos típicos de un combustible tipo UO_2	79
Figura IV-12	Granos equiaxiales de un combustible tipo UO_2	80
Figura IV-13	Estructura RIM. (UO_2 53,4 MWd/t)	80
Figura IV-14	Celda caliente donde se realizaron los ensayos de lixiviación de combustible irradiado. ITU, Karlsruhe, Alemania	88
Figura IV-15	Ensayo de lixiviación de un combustible irradiado dentro de una celda caliente	88
Figura IV-16	Fragmento de un combustible de aproximadamente 0,5 g en el momento de ser transvasado a un reactor con lixivante fresco	89
Figura IV-17	Detalle del momento de extracción del lixivante para su posterior análisis.	90
Figura IV-18	Lavado de un reactor usado en los ensayos de lixiviación con HNO_3 1N para su posterior análisis.	90
Figura IV-19	Ensayos de lixiviación de combustible gastado en medio granítico.	92
Figura IV-20	Detalle de ensayos de lixiviación de SIMFUEL (30 MWd/kg U) en presencia de cilindros de granito. (De izquierda a derecha: SIMFUEL sólo, SIMFUEL+cilindro, cilindro respectivamente).	92

Figura IV-21	Esquema de una barra de combustible [1996TOS].	93
Figura IV-22	Gammagrafía de una barra de combustible de UO_2 de 53,4 MWd/kg U.	94
Figura IV-23	Plano de corte de una barra de combustible [1996TOS].	94
Figura IV-24	Esquema de una pastilla de combustible en la que se diferencian las zonas de las cuales se obtuvieron fragmentos para los ensayos de lixiviación.	95
Figura V-1	Fragmento de combustible gastado UO_2 usado en ensayos de lixiviación.	100
Figura V-2	Combustible MOX. Detalle de aglomerados de U-Pu en una matriz de UO_2	100
Figura V-3	Fracción de inventario de uranio liberada en función del tiempo	101
Figura V-4	Uranio liberado por unidad de superficie en función del tiempo para combustibles gastados UO_2 y MOX y análogos químicos de este UO_2 natural y SIMFUEL.	103
Figura V-5	Fracción de estroncio liberado en función del tiempo.	104
Figura V-6	Fracción de molibdeno liberado en función del tiempo	105
Figura V-7	Concentración de uranio frente al tiempo en medio granítico simulado. (F: combustible, F+C combustible+ Cilindro granito; S: SIMFUEL, S+C SIMFUEL + Cilindro granito). Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.	106
Figura V-8	Fracción de uranio liberada frente al tiempo (F: combustible, F+C combustible+ Cilindro granito; S: SIMFUEL, S+C SIMFUEL + Cilindro granito). Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.	107
Figura V-9	Concentración de plutonio frente al tiempo en medio granítico simulado. (F: combustible, F+C combustible+ Cilindro granito). Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.	108
Figura V-10	Fracción de uranio (238 y 235) y plutonio (239) liberada frente al tiempo. Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.	109
Figura V-11	Fracción de cesio liberada frente al tiempo. Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.	111
Figura V-12	Fracción de yodo liberada frente al tiempo. Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.	111
Figura V-13	Fracción de estroncio liberada frente al tiempo en medio granítico simulado. (F: combustible, F+C combustible+ Cilindro granito; S: SIMFUEL, S+C SIMFUEL + Cilindro granito). Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.	112
Figura V-14	Fracción de de tecnecio liberada frente al tiempo en medio granítico simulado. (F: combustible, F + C combustible + Cilindro granito). Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.	113
Figura V-15	Oxidación de fragmentos de combustible gastado UO_2 (53MWd/kg U) [1995TUA]. A, B y C indican el % aumento en peso sufrido por las probetas usadas en los ensayos de lixiviación.	115
Figura V-16	Superficie de combustible gastado en la que se observa que el frente de oxidación se inicia en el límite de grano. (Probeta A, véase Tabla V-3)..	116
Figura V-17	Oxidación parcial de la superficie de combustible UO_2 a través del límite de grano. (Probeta B, véase Tabla V-3).	116
Figura V-18	Superficie oxidada de combustible gastado (U_4O_{9+x}). (Probeta C, véase Tabla V-3).	117
Figura V-19	Liberación de ^{238}U vs. tiempo para distintas relaciones O/M (véase Tabla V-3).	118
Figura V-20	Liberación de ^{239}Pu vs. tiempo distintas relaciones O/M (véase Tabla V-3).	118
Figura V-21	Concentración de ^{98}Mo vs. tiempo para distintas relaciones O/M (véase Tabla V-3).	119
Figura V-22	Liberación de ^{138}Ba vs. tiempo para distintas relaciones O/M (véase Tabla V-3).	120
Figura V-23	Concentración de ^{137}Cs vs. tiempo para distintas relaciones O/M (véase Tabla V-3).	121

Figura V-24	^{137}Cs liberado por unidad de superficie en función de la razón O/M. (véase Tabla V-3).	121
Figura V-25	Concentración de ^{90}Sr vs. tiempo para las relaciones O/M, A, B y C (véase Tabla V-3).	122
Figura V-26	Liberación de ^{99}Tc vs. tiempo para las relaciones O/M, A, B y C (véase Tabla V-3).	123
Figura V-27	Fracción de tecnecio liberada FI (eje izquierdo) y fracción de tecnecio normalizada a uranio (eje derecho) para las O/M= 2 y 2,44.	124
Figura V-28	Fracción de molibdeno liberada FI (eje izquierdo) y fracción de molibdeno normalizada a uranio (eje derecho) para las O/M= 2 y 2,44.	124
Figura V-29	Fracción de plutonio liberada FI (eje izquierdo) y fracción de plutonio liberada normalizada a uranio (eje derecho) para las O/M= 2 y 2,44. TIPO-3.	125
Figura V-30	Oxidación de fragmentos de combustible gastado MOX (38,6 MWd/kg U) y UO_2 (53MWd/kg U) [1995TUA]. las razones O/M corresponden con las probetas MOX usadas en los ensayos de lixiviación.	126
Figura V-31	Fracción de ^{238}U liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas). Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.. . . .	128
Figura V-32	Fracción de ^{239}Pu liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas). Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.. . . .	129
Figura V-33	Fracción de ^{239}Pu liberada normalizada a la fracción de uranio- ^{238}U liberada. Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.	130
Figura V-34	Fracción de ^{137}Cs liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas). Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.. . . .	131
Figura V-35	Fracción de ^{99}Tc liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas). Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.. . . .	131
Figura V-36	Fracción de ^{90}Sr liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas). Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.. . . .	132
Figura V-37	Fracción de ^{138}Ba liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas). Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.. . . .	133
Figura V-38	Fracción de ^{98}Mo liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas). Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.. . . .	133
Figura V-39	Fracción de ^{139}La liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas)	134
Figura V-40	Distribución de tamaño de partícula de polvo de SIMFUEL usado en ensayos de lixiviación	136
Figura V-41	Contribución a la Superficie total (%) frente al radio de la partícula	137
Figura V-42	Concentración de uranio en solución (eje y izdo.) y velocidad de disolución (eje y dch.) frente al tiempo. Ensayo de lixiviación de SIMFUEL en condiciones oxidantes.	137
Figura V-43	Velocidad de disolución de uranio normalizada a la superficie calculada a partir de la superficie total del sólido (S total), la superficie correspondiente a r mínimo (Sr min) y la superficie correspondiente a r máximo (Sr max).	139
Figura V-44	Diagrama de predominio en DIW ($[\text{U}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).	141
Figura V-45	Detalle del diagrama del predominio anterior mostrando la zona de interés experimental	141
Figura V-46	Diagrama de predominancia de especies de uranio en DIW para $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	142
Figura V-47	Detalle de la zona de interés de pH y Eh experimental.	143
Figura V-48	Diagrama de predominio en SWG.	143
Figura V-49	Detalle de la zona de interés de pH y Eh experimental.	144
Figura V-50	Diagrama de predominio en SGW considerando la influencia de la fuerza iónica.	144
Figura V-51	Diagrama de predominio en SGW considerando la influencia de la fuerza iónica y despreciando la formación de U_3O_8 y U_3O_7 en solución.	145

Figura V-52	Diagrama de predominio del plutonio en DIW.	146
Figura V-53	Diagrama de predominancia del plutonio para el caso de agua desionizada (DIW) en equilibrio con el aire.	146
Figura V-54	Diagrama de predominancia del americio en agua desionizada.	147
Figura V-55	Diagrama de predominancia del americio en agua deionizada y equilibrada con el aire	148
Figura V-56	Diagrama de predominancia del neptunio en agua desionizada.	148
Figura V-57	Diagrama de predominancia del neptunio (presencia de carbonatos).	149
Figura V-58	Diagrama de predominancia del tecnecio en DIW para una concentración total de tecnecio de 10^{-6} M.	150
Figura V-59	Diagrama de predominancia del tecnecio en DIW. Para una concentración total de tecnecio de $1 \cdot 10^{-2}$ M.	150
Figura V-60	Diagrama de predominancia del tecnecio en DIW. Para una concentración total de tecnecio de $1 \cdot 10^{-6}$ M y una concentración de carbonatos de $1,3 \cdot 10^{-5}$ M.	151
Figura V-61	Diagrama de predominancia del estroncio ($1 \cdot 10^{-5}$ M) en DIW.	151
Figura V-62	Diagrama predominancia del estroncio en DIW en el que se considera la presencia de carbonatos ($1,3 \cdot 10^{-5}$ M).	152
Figura V-63	Diagrama de predominancia del molibdeno en agua desionizada.	152
Figura V-64	Diagrama de predominancia del molibdeno en agua desionizada y equilibrada en aire.	153
Figura V-65	Concentración de uranio obtenida en los ensayos realizados en DIW con combustible gastado UO_2 y MOX a diferentes estados de oxidación.	154
Figura V-66	Evolución de la solubilidad del uranio en función del pH, para un $p_e = 8,47$	154
Figura V-67	Concentración de uranio experimental (procedente de ensayos con combustibles UO_2 y MOX) y solubilidad teórica de fases de uranio en DIW.	156
Figura V-68	Concentración de uranio en SWG y condiciones oxidantes.	157
Figura V-69	Concentración de uranio procedente de ensayos con combustible UO_2 y con SIMFUEL en comparación con solubilidades teóricas de diferentes fases sólidas.	157
Figura V-70	Concentración de plutonio experimental (procedente de combustibles UO_2 y MOX a O/M diferentes) y teórica en DIW.	159
Figura V-71	Concentración de plutonio experimental (combustible UO_2) y teórica en SGW	160
Figura V-72	Concentración de americio experimental (procedente de combustibles UO_2 y MOX a O/M diferentes) y solubilidades teóricas calculadas para diferentes fases sólidas en DIW.	161
Figura V-73	Concentración de neptunio experimental (procedente de combustibles UO_2 y MOX a O/M diferentes) y solubilidad calculada para diferentes fases sólidas en DIW.	162
Figura V-74	Concentración de estroncio experimental (procedente de combustibles UO_2 y MOX a O/M diferentes) y solubilidad calculada para estroncianita en DIW.	164
Figura V-75	Concentración de estroncio y de calcio (procedente de combustible UO_2 y SIMFUEL) y solubilidad calculada para estroncianita y calcita.	164
Figura V-76	Concentración de itrio (procedente de combustible UO_2 y SIMFUEL) y solubilidad calculada	165
Figura V-77	Concentración de lantano, cerio, neodimio e itrio procedente de combustible gastado UO_2 y solubilidad calculada de fases puras carbonatadas.	166

Índice de tablas

Tabla II-1	Opciones elegidas por los países productores de energía nuclear y tipos de combustible (Véase capítulo VII de acrónimos)	16
Tabla II-2	Tipos de Centrales nucleares en el mundo en operación [2000FOR]	18
Tabla II-3	Características generales de elementos para los BWR y PWR.	20
Tabla II-4	Valores G para una fuente gamma de 1,3 MeV y para una fuente α de 5 MeV.	52
Tabla IV-1	Composición química nominal del SIMFUEL utilizado en los ensayos de lixiviación.	70
Tabla IV-2	Peso específico de pastillas.	72
Tabla IV-3	Características de los combustibles usados en los ensayos de lixiviación.	72
Tabla IV-4	Datos relativos de emisión neutrónica y generación de calor [1996SAS/MAT].	73
Tabla IV-5	Porcentaje de gases de fisión liberados [1991WAL/COQ].	73
Tabla IV-6	Características de diseño del combustible MOX usado en los ensayos de lixiviación.	74
Tabla IV-7	Historial de irradiación.	74
Tabla IV-8	Inventario combustible irradiado UO_2 (53,4 MWd/kg U, ^{235}U inicial=4,1%)	81
Tabla IV-9	Datos diseño del combustible MOX.	83
Tabla IV-10	Relación isotópica del Pu generado en el quemado de un combustible LWR (31,5 MWd/kg U).	83
Tabla IV-11	Composición inicial del combustible MOX	83
Tabla IV-12	Inventario combustible MOX (31,5 MWd/kg U)	85
Tabla IV-13	Inventario combustible UO_2 irradiado (43,2 MWd/kg U, ^{235}U inicial=8,5%)	87
Tabla IV-14	Composición SGW [1996RON].	91
Tabla IV-15	Composición de los cilindros de granito [1996RON].	91
Tabla V-1	Superficie geométricas y superficies normalizadas de los materiales ensayados.	102
Tabla V-2	Concentración de plutonio obtenida en diversos laboratorios usando como lixivante aguas subterráneas [1992FOR/WER]	109
Tabla V-3	Aumento de peso y razón oxígeno/uranio calculada de las probetas usadas en ensayos de lixiviación. Combustible gastado UO_2 (53MWd/kg U).	115
Tabla V-4	Fracción liberada del inventario inicial de uranio en la probeta en condiciones oxidantes.	128
Tabla V-5	Datos correspondientes a cada una de las familias de tamaño de partícula del polvo de SIMFUEL utilizado en los ensayos de lixiviación	138
Tabla V-6	Composición química pe y pH del agua granítica sintética utilizada (SGW) [1996RON].	140
Tabla V-7	Descripción de los casos iniciales evaluados y las fases sólidas secundarias candidatas a controlar la solubilidad en DIW.	155
Tabla V-8	Solubilidad del uranio en DIW en condiciones oxidantes (pe = 8).	155

Tabla V-9	Solubilidad del uranio en agua granítica (SWG) para un $pe = 8$	158
Tabla V-10	Solubilidad de plutonio en agua desionizada para un $pe = 8$	159
Tabla V-11	Solubilidad de plutonio en SGW (*[1998CAP/VIT]).	160
Tabla V-12	Solubilidad del americio en DIW para un $pe = 8$	161
Tabla V-13	Solubilidad calculada de $NpO_2OH(s)$ y $Np(OH)_4$ en DIW a $25^\circ C$	162
Tabla V-14	Solubilidad calculada de estroncianita en DIW a $25^\circ C$	163

Acrónimos

AGP	Almacén Geológico Profundo para el combustible gastado y los residuos de alta actividad.
AGR	Reactor avanzado refrigerado por gas (Advanced gas cooled reactor).
ALARA	Principio básico de protección radiológica en el que se recomienda que las dosis deben de ser siempre lo más bajas razonablemente posibles (As Low As was Reasonable Achievable).
ATW	Transmutación de residuos mediante un sistema acelerador. (Accelerator Transmutation of Waste System).
BET	Método de medida de superficie específica de sólidos que debe su nombre a las iniciales de sus autores S. Brunauer, P.H. Emmett P.H. y E. Teller.
BWR	Reactor de agua en ebullición (Boiling Water Reactor).
CANDU	Combustible canadiense de óxido de uranio empobrecido (Canadian Depleted Uranium).
CEA	Comisariado de Energía Atómica, Francia.
CG	Combustible Gastado.
CI	Combustible Irradiado.
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas.
DIW	Agua desionizada, (Deionised Water)
ENRESA	Empresa Nacional de Residuos Radioactivos S.A.
ENUSA	Empresa Nacional del Uranio S.A.
FI	Fracción de Inventario liberada del combustible.
FIAP	Fracción de inventario en solución acuosa (Fraction of Inventory in Aqueous Phase).
FLI	Fracción de inventario que se Libera Instantáneamente cuando entra en contacto el combustible con la solución acuosa.
Fzk	Centro de Investigación de Karlsruhe, Alemania (Forchum Zentrum Karlsruhe)
GW	Agua subterránea de origen granítico (Granitic Groundwater).
HWR	Reactor de agua pesada (Heavy Water Reactor)
ITU	Instituto de Transuránidos de Karlsruhe.
LWR	Reactor de agua ligera (Light Water Reactor).
MOX	Combustible nuclear de óxidos mixtos (Mixed Oxides nuclear Fuel).
NEA	Agencia para la Energía Nuclear (Nuclear Energy Agency)
ORIGEN	Código de cálculo desarrollado en el laboratorio nacional Oak Ridge (Oak Ridge Isotope Generation and depletion code).
ORNL	Laboratorio Nacional de Oak Ridge, EEUU (Oak Ridge National Laboratory).
PWR	Reactor de agua a presión (Pressurized Water Reactor)
RBMK	Reactor ruso de agua ligera que usa grafito como moderador
S _e	Superficie específica.
SGW	Agua granítica sintética (Synthetic Granite Water).
SIMFUEL	Combustible nuclear simulado (SIMulated FUEL).
SKB	Compañía sueca para la gestión de residuos y del combustible nuclear. (Svensk Kärnbränslehantering AG).
YMP	Proyecto de almacén geológico profundo para el combustible gastado y los residuos de alta actividad en Yucca Mountain, Nevada, E.E.U.U. (Yucca Mountain Project).



Abstract



Abstract

The knowledge of the leaching behaviour of spent fuel is of importance for the concept of direct storage of spent fuel. The aim of this work was to study UO_2 and MOX irradiated fuels under simulated granitic repository conditions. In parallel with these spent fuel tests, SIMFUEL leaching studies were also performed. Direct comparisons between spent fuel and its chemical analogues are often difficult because of the differences existing between spent fuel and SIMFUEL. e.g., for irradiated fuel: different origin and burnup, presence of intense radiation fields, hence radiolysis effects, or formation of cracks and pores due to the volatile fission products, hence larger surface area.

This work presents results of leaching experiments under deionised water and under synthetic granite at room temperature in air using spent fuel (UO_2 and MOX LWR fuels) and the chemical analogues, natural UO_2 and SIMFUEL. The experimental conditions and procedure for irradiated and non-irradiated materials were kept similar as much as possible. Also dissolution behaviour studies of pre-oxidised LWR UO_2 and MOX spent fuel up to different oxygen/metal (O/M) ratios were studied. The leaching tests performed with these fuels showed that the instantaneous release step strongly depend-

ent on the oxidation degree. For both fuel types, UO_2 and MOX, the fission products considered showed a fractional release normalised to uranium higher than 1, due to either the larger inventory at preferential leaching zones, such as, grain boundaries or to the inherent higher solubility of some of these elements. In contrast to fission products, the fractional release of Pu from the UO_2 fuel was not affected by the oxidation level. Finally a thermodynamic study of the experimental leaching results obtained in this work was performed.

Acknowledgments

This work has been financed by ENRESA, CIEMAT and ITU-JRC (Karlsruhe) under the frame of a scientific agreement in the field of the spent fuel characterisation in view of long term storage.

This document has been presented as doctoral thesis at the Department of Materials Science and Metallurgical Engineering of the Faculty of Chemistry of the University Complutense de Madrid.

The author gratefully thank all the people that have been involved in this work.



Resumen



Resumen

El conocimiento del comportamiento frente a la lixiviación de los combustibles nucleares gastados es de gran importancia desde el punto de vista del concepto del almacenamiento directo del combustible.

El principal objetivo de esta investigación fue estudiar el comportamiento de combustibles gastados UO_2 y MOX en condiciones químicas de un repositorio localizado en un medio granítico. En paralelo con esta línea de trabajo se realizaron también estudios de lixiviación con análogos del combustible nuclear: UO_2 natural y SIMFUEL. Esta comparación entre el combustible gastado y sus análogos químicos es complicada, ya que existen grandes diferencias entre estos materiales, como son el elevado campo de radiación, que darían origen a generación de productos radiolíticos, o la diferente microestructura del combustible, grietas o poros ocasionados por la aparición de gases de fisión volátiles, que aumentarían la superficie del sólido.

En este trabajo, se presentan resultados de lixiviación de combustibles gastados tipo reactor de agua ligera UO_2 y MOX y de los análogos químicos UO_2 natural y SIMFUEL, en agua desionizada, y en agua granítica, a temperatura ambiente. El procedimiento experimental seguido para realizar los ensayos de lixiviación con materiales irradiados y no irradiados fue tan próximo como fue posible. Además, en este trabajo se estudia el comportamiento frente a la lixiviación de combustibles UO_2 y MOX oxidados previamente a diferentes razones oxígeno/metal (O/M). Los ensayos de lixiviación realizados con es-

tos combustibles indican que la etapa inicial de liberación instantánea de los diferentes radionucleidos depende en gran medida del grado de oxidación inicial. Tanto en el combustible UO_2 como en el MOX, la liberación de productos de fisión normalizada a la matriz de uranio, muestra valores superiores a la unidad. Este hecho es debido a que éstos están localizados en zonas de lixiviación preferencial, como son los límites de grano o simplemente, debido a su inherente mayor solubilidad. En contraste con los productos de fisión, la liberación de Pu no se vio afectada por la relación O/M del combustible. Por último se presenta una evaluación termodinámica de los resultados de lixiviación obtenidos en este trabajo.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por ENRESA, CIEMAT y el ITU-JRC (Karlsruhe) según un acuerdo de colaboración científico en el campo de la caracterización del combustible gastado desde el punto de vista de su almacén definitivo.

Este trabajo de investigación constituye la memoria presentada en el Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Complutense de Madrid para optar al grado de doctor en CC Químicas.

El autor agradece sinceramente la ayuda prestada a todas las personas que han estado involucradas en este trabajo.



I. Objetivo



I. Objetivo

El objetivo general de este estudio es contribuir a la evaluación del comportamiento del combustible nuclear gastado, en un almacén subterráneo definitivo, desde el punto de vista de su estabilidad químico-física.

Este trabajo tiene su justificación en la necesidad de conocer y ponderar todos los procesos predecibles asociados al repositorio con el fin de garantizar su seguridad.

El estudio de los diferentes procesos a los que se verá sometido el combustible gastado durante su almacenamiento es muy complejo no sólo por el combustible en sí, sino por la gran cantidad de variables que entran en juego, destacando entre ellas el tiempo: El combustible nuclear irradiado es un material dinámico, con una composición química variable y por tanto con unas propiedades fisicoquímicas sujetas a modificaciones.

Un factor que contribuye decisivamente a la escasez de estudios experimentales relacionadas con los combustibles nucleares gastados es su peligrosidad debido a su elevada radiotoxicidad. Esta característica de los combustibles exige que para su manipulación sean necesarias instalaciones muy complejas y de muy elevado coste, por lo que únicamente instituciones con financiación pública pueden abordar su estudio.

Una de las alternativas que se han planteado internacionalmente con el fin de profundizar, de una manera económica y segura, en el estudio del comportamiento de los combustibles nucleares en condiciones de repositorio, es la de trabajar con análogos químicos no radiactivos, o de radiactividad baja. Entre los más utilizados cabe destacar el dióxido de uranio (con una relación isotópica natural) y los sinterizados de dióxido de uranio dopados con elementos que forman parte de la composición del combustible irradiado (también con relaciones isotópicas naturales).

En este trabajo se aborda la problemática que surge de la información que se genera del estudio del comportamiento de los análogos químicos del combustible gastado en el sentido de si ésta es extrapolable, y directamente aplicable, o si su uso pudiese llevar a conclusiones erróneas.

Con este objetivo se han llevado a cabo estudios en paralelo de caracterización y de lixiviación de combustibles nucleares gastados tipo UO_2 y MOX y de sus análogos químicos UO_2 natural y SIMFUEL (nombre comercial de combustible simulado, SIMulated FUEL), con el fin de estudiar su comporta-

miento así como comparar los resultados obtenidos de estos materiales en condiciones de experimentación lo más cercano posibles entre ellos, teniendo en cuenta las limitaciones de manipulación de los combustibles irradiados.

La elección de combustible gastado tipo UO_2 para su estudio frente a la lixiviación se justifica por el hecho de que es el combustible comercial más usado internacionalmente y por tanto es el tipo de combustible que presumiblemente se acondicionará en mayor cantidad en almacenes subterráneos. En España todas las centrales nucleares que actualmente están en operación son del tipo reactor de agua ligera y utilizan combustible UO_2 .

Los combustibles MOX son una de las alternativas posibles dentro de la industria nuclear para la eliminación de plutonio procedente tanto de operaciones de reproceso del combustible como de origen militar. Sea cual sea la filosofía elegida por los diferentes países con industria nuclear (en el sentido de reprocesar o no el combustible gastado) la última etapa para una adecuada gestión de los residuos radiactivos será siempre su disposición en un almacén subterráneo definitivo por lo que será necesario, también, conocer la estabilidad fisicoquímica de los combustibles MOX.

El análisis comparativo de las propiedades frente a la lixiviación de los combustibles nucleares irradiados y de sus análogos naturales se realizó en primera aproximación en agua desionizada y posteriormente en un agua granítica sintética, con el objetivo de obtener información en condiciones químicas más próximas a una de las litologías que en España se considera para albergar los residuos radiactivos.

Otro de los estudios que se abordan en esta memoria de investigación es la influencia de la oxidación en la lixiviación de los combustibles nucleares gastados. El interés de este estudio, para una adecuada gestión de residuos radiactivos, radica por un lado en la necesidad de conocer las modificaciones fisicoquímicas que sufre un combustible gastado sometido a un tratamiento de oxidación y, por otro, evaluar la influencia de esta oxidación con respecto a su estabilidad química frente al ataque de un agua subterránea.

Un escenario posible en el que se podría propiciar la oxidación a baja temperatura del combustible gastado sería en el caso de fallo de vaina durante su almacenamiento intermedio previo al repositorio definitivo.

Estos estudios de lixiviación de combustible gastado, sometido previamente a un tratamiento térmico en condiciones oxidantes, se llevaron cabo con dos tipos de combustibles UO_2 y MOX (ambos para reactores de agua ligera).

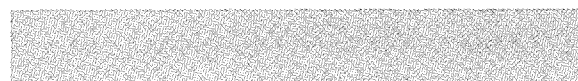
Por último, en esta memoria se presenta una evaluación termodinámica, basada en los resultados experimentales obtenidos en los ensayos de lixiviación

realizados en este trabajo con combustible gastado UO_2 y MOX y en los valores de solubilidad teóricos, calculados mediante códigos geoquímicos.

Este estudio tiene como fin verificar, a escala de laboratorio, modelos de comportamiento de los radionucleidos en las condiciones químicas que, previsiblemente, se darán en un almacén nuclear geológico profundo.



II. Introducción



II. Introducción

La gestión adecuada de los residuos radiactivos de elevada actividad es uno de los problemas más complejos que está acometiendo la sociedad industrializada y que suscita gran polémica social. De hecho, ya se han descargado de las plantas nucleares en todo el mundo unas 200.000 toneladas de combustible nuclear gastado [1992IAE/NUC].

La cantidad de residuos radiactivos producidos ha aumentado considerablemente debido tanto a la creciente utilización de las centrales nucleares como a la utilización de radioisótopos en hospitales e industrias. Por dicho motivo, en los últimos 20 años, tanto desde un punto de vista socio-político como científico, se ha tomado conciencia del problema y se está realizando un gran esfuerzo internacional para dar una solución adecuada a la gestión final de los residuos radiactivos, y muy especialmente a los de radiactividad alta.

Los residuos de radiactividad alta son principalmente los combustibles nucleares irradiados o combustibles gastados que ya han terminado su periodo de generación de energía aprovechable en los reactores comerciales.

Los combustibles nucleares convencionales están constituidos por óxidos de uranio enriquecidos en ^{235}U . Estos óxidos de uranio sufren una profunda transformación fisicoquímica durante su periodo de irradiación en el reactor (quemado) aunque apenas existe una pérdida de masa. Si se toma como referencia un reactor de potencia de 1 GW, un combustible UO_2 con un enriquecimiento inicial del 3% y después de un año, genera aproximadamente un 3,3 % en peso de productos de fisión, 0,8% de plutonio y un 0,8% de otros actínidos artificiales. Este material de gran complejidad será el material de partida en la gestión de residuos radiactivos de actividad alta.

Las opciones básicas para la gestión del combustible nuclear irradiado son: el *ciclo cerrado* o vía del reproceso, en el que se separan los materiales fisionables y el uranio remanente para construir nuevos elementos combustibles que serán irradiados nuevamente; y el *ciclo abierto*, en el que tras un periodo de decaimiento, el combustible gastado se acondiciona para su almacenamiento definitivo. Existe una tercera vía híbrida entre los dos conceptos anteriores, en la que el combustible irradiado se reprocesa y el uranio y el plutonio recuperados se utilizan para fabricar combustible MOX, el cuál, después de ser irradiado una o dos veces más, no se reprocesa de nuevo sino que se acondiciona para su almacenamiento definitivo. En la Tabla II-1

se presenta un resumen de las diferentes opciones elegidas por los países productores de energía nuclear y los tipos de combustible que se prevén gestionar [1992IAE/NUC].

La opción de gestión que en la actualidad se ha elegido en España es el ciclo abierto, aunque no se desestiman otras opciones, que ayuden a disminuir la cantidad de residuos a almacenar definitivamente.

En la Figura II-1 se ilustra el concepto de un almacén subterráneo. En este tipo de repositorios, el agua subterránea constituye el mayor agente destructivo, capaz de alterar el sistema ingenieril dispuesto y propiciar la liberación de los radionucleidos a la biosfera. Por dicho motivo, el almacén se debe llevar a cabo en zonas de baja permeabilidad, en las que tanto su contacto con los residuos como el transporte de los radionucleidos, que se liberen a través de la geosfera, esté suficientemente retardado como para que su impacto químico y radiológico, en las hipótesis de evolución de escenarios más desfavorecidas, sea aceptable desde el punto de vista medioambiental. Dentro de las formaciones geológicas susceptibles de albergar residuos nucleares, en España, se han considerado las formaciones graníticas, las salinas y las arcillosas [1991ENR/I+D]. Cada una de estas litologías presenta ventajas e inconvenientes, por lo que la selección del emplazamiento viene condicionada por el cumplimiento de una serie de requisitos tanto de tipo tecnológico como socioeconómico.

El almacén en rocas graníticas, medio geológico que se trata fundamentalmente en este trabajo, prevé un sistema de multibarreras constituido por la cápsula que contiene el residuo, la barrera de ingeniería y la barrera geológica (Figura II-1). La barrera de ingeniería estaría constituida por un material arcilloso compactado tipo bentonítico cuyas funciones básicas serían por un lado el sellado del almacén, impidiendo el acceso de entrada de aguas graníticas subterráneas, que podrían degradar los componentes metálicos del contenedor y, por otro, la retención de radionucleidos, en caso de ruptura de la cápsula, impidiendo o retardando su difusión hacia la biosfera.

El primer almacén subterráneo en operación fue el WIPP (Nuevo México, E.U.U.U.) que inició sus operaciones el pasado 26 de marzo de 1999 para albergar residuos radiactivos de alta actividad de origen militar [2000WIPP]. En la actualidad no existe ningún almacén definitivo en el mundo para residuos de alta actividad comerciales, si bien en el 2001 el al-

Tabla II-1

Opciones elegidas por los países productores de energía nuclear y tipos de combustible. (Véase apartado de acrónimos).

Opción de Gestión de Residuos Nucleares	País	Combustible
Ciclo Abierto	Canadá	HWR (CANDU)
	Finlandia	LWR
	Corea	LWR, HWR
	España	LWR
	Suecia	LWR
	Estados Unidos	LWR
Ciclo cerrado	Bélgica	LWR
	China	Combustibles especiales
	Francia	Combustibles especiales
	Alemania	LWR
	Suiza	LWR
	Reino Unido	AGR, PWR
	Rusia	RBMK

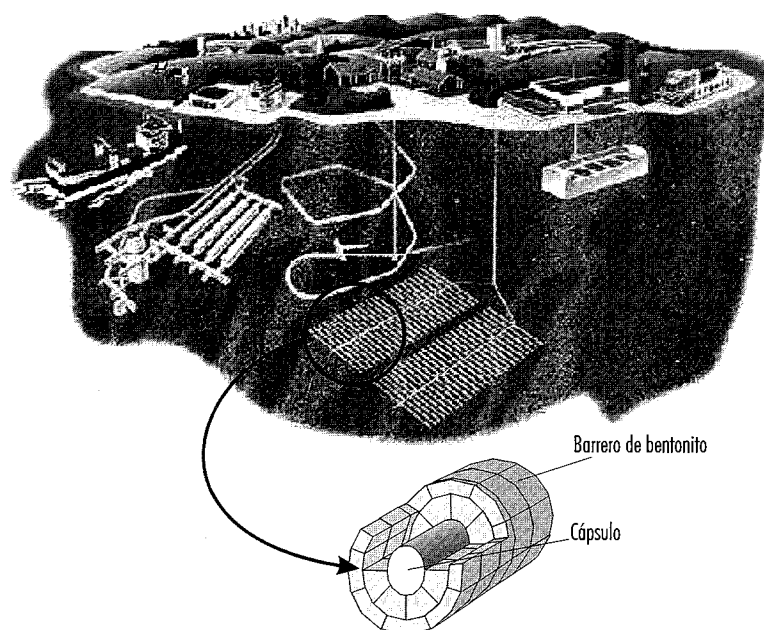


Figura II-1. Concepto de almacén subterráneo de residuos radiactivos [1995SKB].

macén de Yucca Mountain (Nevada, EEUU) será licenciado para su funcionamiento [1999EWI].

El diseño del sistema de almacenamiento prevé albergar tanto combustible gastado procedente de las centrales nucleares, como residuos de media actividad y de vida larga, procedente del desmantelamiento de éstas [1997ENR/EVA].

Es importante resaltar que las instalaciones de almacenamiento definitivo son singulares respecto a otras instalaciones nucleares o radiactivas. Sus diferencias radican, fundamentalmente, en la falta de un objetivo de uso de los materiales radiactivos que contienen y en el que sólo pierden sus características cuando los isótopos han decaído suficientemente de forma natural. Tales instalaciones son globalmente, de carácter pasivo y en ellas la probabilidad de un accidente de iniciación interna es escasa, debido a la sencillez de sus procesos operativos, mientras que los inducidos desde el exterior deben ser minimizados por las barreras que se interponen entre el residuo y el medio. El almacenamiento es el último escalón de la gestión completa de los residuos radiactivos.

En este trabajo se estudia la interacción del agua subterránea que podría acceder al combustible gastado almacenado una vez superadas las diferentes barreras de ingeniería, con el fin de predecir y entender el comportamiento del combustible frente a la lixiviación, e identificar los parámetros fundamentales que se deben tener en cuenta a la hora de realizar una evaluación de riesgo del concepto de almacén en formaciones geológicas a gran profundidad. Esta problemática es en la actualidad objeto de estudio de numerosos grupos de investigación.

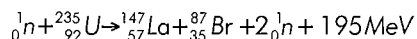
Los resultados obtenidos hasta la fecha de estabilidad química del combustible gastado en condiciones de almacenamiento definitivo (tasas de liberación de radionucleidos, solubilidades, etc.) son dispersos y existen, por ejemplo, en las tasas de disolución de uranio procedente de combustibles nucleares irradiados unas diferencias de hasta 6 órdenes de magnitud [1989GRA/SKB], por ésto se exige un gran esfuerzo para identificar parámetros y procesos.

II.1 Generación de residuos radiactivos, centrales nucleares

En la actualidad existen en el mundo más de 400 centrales nucleares produciendo electricidad. El desarrollo de la energía nuclear esta ligada tanto a

las mejoras tecnológicas que estas incorporen como a la adecuada solución de los residuos que generan.

La energía nuclear nació hace 60 años con el descubrimiento del fenómeno de la fisión nuclear. En esta reacción un neutrón es capturado por el isótopo 235 del uranio, que inmediatamente después se escinde en dos fragmentos y varios neutrones, todos ellos dotados de una gran energía cinética. Un ejemplo típico de esta reacción es la siguiente:



Esta reacción muestra sus posibilidades energéticas ya que, aparte de generar 195 MeV, aparecen dos neutrones entre sus productos de reacción que pueden ser capturados por otros átomos de uranio presentes en el sistema, produciéndose más energía y nuevos neutrones para continuar el proceso.

Los neutrones de fisión tienen, al nacer, una energía media cercana a 2 MeV, aunque el valor máximo sea cercano a 10 MeV, y pueden interaccionar con la materia, siendo absorbidos o dispersados. En el primer caso, el núcleo que los absorbe se transforma en un isótopo más pesado o bien puede fisionarse. En el segundo, el neutrón sufre una colisión con un núcleo al que cede parte de su energía, y sigue su camino aunque con otra dirección y más lentamente. En tales circunstancias, nuevamente podrá ser absorbido o dispersado, o bien escapar del sistema. Estos procesos se repiten una y otra vez hasta que el neutrón provoca una fisión, es capturado o se escapa. La probabilidad de que ocurra la absorción o la dispersión de un neutrón se representa cualitativamente mediante la magnitud física de sección eficaz.

Otra característica del combustible de UO_2 , es que el isótopo ${}^{235}\text{U}$ es fisil, mientras que el resto, ${}^{238}\text{U}$, sólo lo es débilmente a elevadas energías. Por otro lado, el ${}^{238}\text{U}$ presenta en la zona intermedia del espectro energético una gran probabilidad de capturar neutrones parasitariamente. Frente a ésto, sólo existen dos posibilidades, eliminar el ${}^{238}\text{U}$ o introducir un moderador en el sistema. Esta última alternativa, debida a Fermi, permite que los neutrones pierdan su energía muy rápidamente, saltando limpiamente la zona donde el ${}^{238}\text{U}$ es fuertemente absorbente, y llegando a las bajas energías (zona térmica). Este moderador para cumplir correctamente su misión ha de ser un material ligero, como agua, agua pesada o grafito [1985ALO/SNE].

Como se mencionó, de la reacción con el neutrón se pueden producir núcleos más pesados que el

uranio por captura neutrónica. Esto significa que se genera material fisible en el reactor. La razón de conversión, C , es el número de núcleos fisibles producidos por la unidad de tiempo por cada núcleo fisible destruido, o más específicamente, aunque de forma aproximada, la cantidad de plutonio producida por cada núcleo de ^{235}U destruido. Lo ideal sería que la razón de conversión fuera por lo menos la unidad; es decir, que se produjera tanto plutonio fisible como ^{235}U fuese desapareciendo, ya que de esta forma se aprovecharía todo el ^{238}U presente en el combustible inicial. La C es menor que la unidad en los reactores térmicos (aproximadamente, 0,5 en los de agua ligera y 0,8 en los de grafito o agua pesada), y sólo en los reactores rápidos puede producirse más combustible del que se consume ($C \sim 1,15$).

La mayoría de las centrales nucleares de uso comercial incluyen reactores térmicos. Estos reactores llevan incorporado un moderador, que debe ser un material ligero y poco absorbente de neutrones, cuya finalidad es conseguir que los neutrones de fisión lleguen rápidamente a la región de bajas energías, saltando lo más limpiamente posible la absorción del ^{238}U .

Los reactores de agua ligera a presión PWR (Pressurised Water Reactor) son los más utilizados. En estos reactores, el combustible se encuentra en forma de pastillas de UO_2 apiladas, formando una barra de combustible e inmerso en agua que actúa de moderador y refrigerante. La mayor parte de la energía de la reacción de fisión aparece en forma de energía cinética de los fragmentos de fisión, que pasa rápidamente por frenado e interacciones eléctricas y mecánicas al propio UO_2 , que como consecuencia se calienta. El agua absorbe este calor y mediante un ciclo térmico adecuado será aprovechado en forma de energía eléctrica. La Figura II-2 se

muestra un elemento combustible PWR de Westinghouse [2000WES].

Los reactores de agua ligera en ebullición, conocidos internacionalmente por las siglas BWR (Boiling Water Reactor), se diferencian básicamente de los PWR en el circuito de refrigeración.

Los reactores de agua pesada HWR (Heavy Water Reactor), tienen como característica fundamental que el moderador, y a veces el refrigerante, es agua pesada. Este material no es tan buen moderador como el agua ligera, pero en cambio su absorción neutrónica es prácticamente despreciable, lo que permite el uso de uranio natural, es decir sin ningún tipo de enriquecimiento inicial. Este tipo de central nuclear se comercializa en Canadá (CANDU).

El último representante de la familia de reactores de uranio natural con grafito-gas que se construyó en el mundo occidental fue el de Vandellós I; este tipo de reactores utiliza como combustible uranio metal (natural), el moderador de grafito y como refrigerante CO_2 , que impulsado por soplantes produce vapor de agua en un intercambiador de calor. Este reactor se encuentra en fase de clausura.

II.1.1 Combustibles nucleares

Los combustibles nucleares y los materiales que los contienen (elementos combustibles) están sujetos a condiciones extremas de operación, esto es, a tensiones y fuertes gradientes de temperatura durante su vida en el reactor, así como a campos de radiación muy elevados con el consiguiente deterioro debido a la aparición de defectos atómicos. Además, las reacciones de fisión y nucleares cambian constantemente la composición química del combustible. Como ejemplo de condiciones extremas de operación se podría citar el combustible usado en

Tabla II-2
Tipos de Centrales nucleares en el mundo en operación [2000FOR].

Tipo de reactor	Unidades	10xGWh
Reactor de agua a presión	247	1603
Reactor de agua en ebullición	92	605
Reactor de agua pesada presurizada	38	115
Reactor refrigerado con gas	28	25
Reactor de agua ligera moderados con grafito	18	78

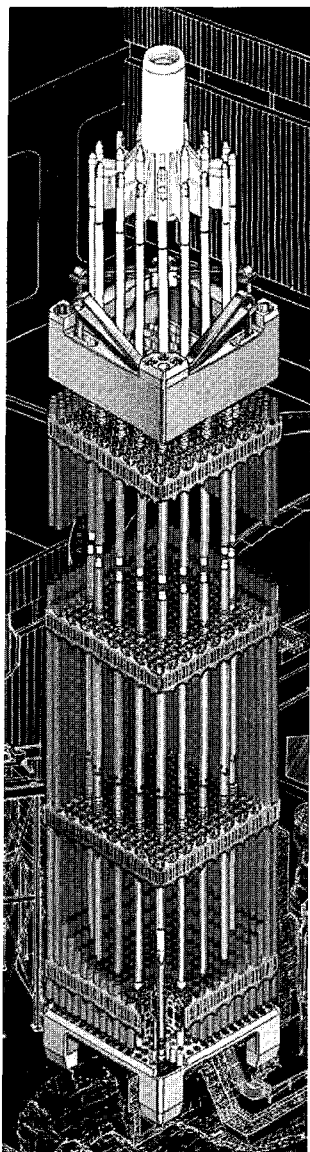


Figura II-2. Elemento combustible (PWR Westinghouse) [2000WES].

los reactores rápidos refrigerados con metal líquido. Estos combustibles son óxidos mixtos de plutonio y uranio (U, Pu)O₂. Su conductividad térmica es baja, unos 3 Wm⁻¹ a 1000°C. El centro de estas pastillas de combustible alcanzan temperaturas de 2000°C, mientras que en la periferia, debido a la acción del refrigerante, la temperatura se mantiene a 600°C [1995MAT/UNE].

La elección del tipo de combustible viene determinada por el tipo de reactor, así como por el refrige-

rante, el moderador, por la temperatura de operación, la energía neutrónica empleada (rápida, epitermal o térmica), el tiempo de vida en el núcleo (quemado), etc. En la actualidad se empieza a pensar también en el futuro comportamiento del combustible gastado como residuo nuclear. Una buena optimización de estos parámetros conduce a importantes ahorros en los costes totales. El objetivo es desarrollar o mejorar combustibles que permitan un aumento de la disponibilidad de éstos en el reactor, con el consiguiente ahorro en los costes de operación, y la disminución de su posterior impacto, una vez agotados

Los combustibles que se utilizan actualmente en España son para reactores de agua ligera y consisten en pastillas de óxidos de uranio enriquecido (aproximadamente al 4% de ²³⁵U) encapsuladas en un tubo de Zircaloy en atmósfera de helio. En la tabla II-3 se muestran las características generales de combustibles tipo PWR y BWR.

En la Figura II-3 se representa esquemáticamente las etapas básicas del ciclo de combustible para reactores de agua ligera. Este ciclo pasa por procesos de explotación minera y fabricación de concentrados de uranio, conversión a UF₆, enriquecimiento en ²³⁵U, conversión a UO₂ y fabricación de combustible nuclear.

Los reactores de agua ligera también pueden ser alimentados con combustibles óxidos MOX (en España, hasta la fecha, únicamente se utilizan combustibles UO₂). Estos combustibles óxidos tipo MOX son mezclas de óxidos de plutonio y de uranio en los cuales el elemento fisible es el ²³⁹Pu (Figura II-4).

La justificación del uso de estos combustibles hay que buscarla en que en el combustible gastado convencional se generan entre 7 y 8 kg de plutonio por tonelada. Este plutonio, procedente del reproceso o bien de origen nuclear tiene dos aplicaciones fundamentalmente:

- ❑ Sustituir al ²³⁵U en el combustible nuclear para reactores tipo LWR, fabricando pastillas de óxido de uranio y óxido de plutonio mezclados (MOX) (Figura II-4).
- ❑ Combustible para los reactores rápidos (actualmente no se utilizan) o en reactores tipo ATW (en desarrollo).

En este trabajo se aborda el estudio del comportamiento frente a la lixiviación de ambos combustibles gastados, para reactores de agua ligera, UO₂ y MOX.

Tabla II-3
Características generales de elementos para los BWR y PWR.

	BWR	PWR
Forma química del combustible	UO ₂	UO ₂
Elemento fértil	²³⁸ U	²³⁸ U
Elemento fisible	2 - 5% ²³⁵ U	2 - 5% ²³⁵ U
Quemado medio (MWd/kg U)	35 - 40	40 - 50
T (°C) combustible operación	1200	1200
Potencia media lineal (kW/m)	18	16 - 20
Longitud del elemento (m)	447	506
Sección transversal (cm)	14x14	21x21
Longitud de la varilla (m)	406	385
Longitud activa del combustible (m)	125	366
Distancia entre varillas (cm)	125	95
Varillas por elemento	66	264
Peso total del elemento (kg)	320	658

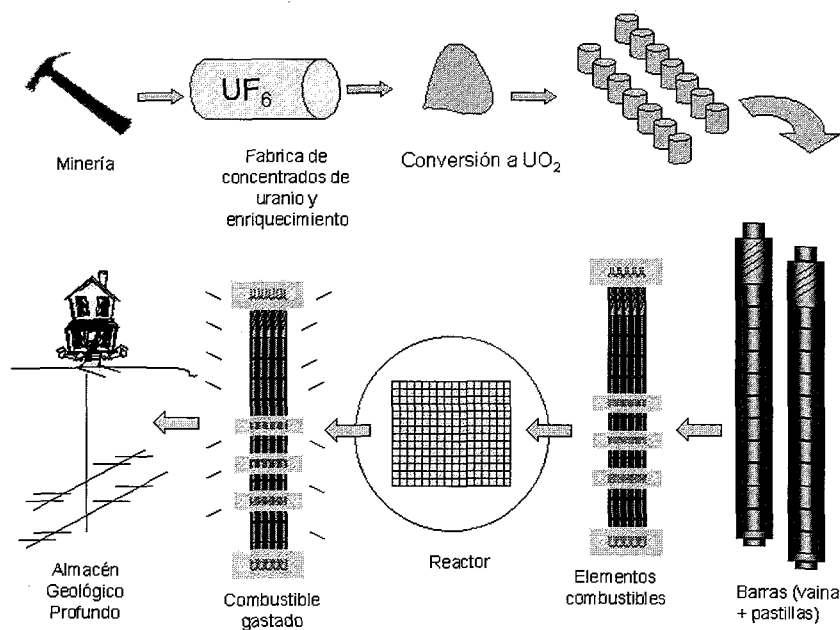


Figura II-3. Ciclo de combustible para reactores de agua ligera (ciclo abierto).

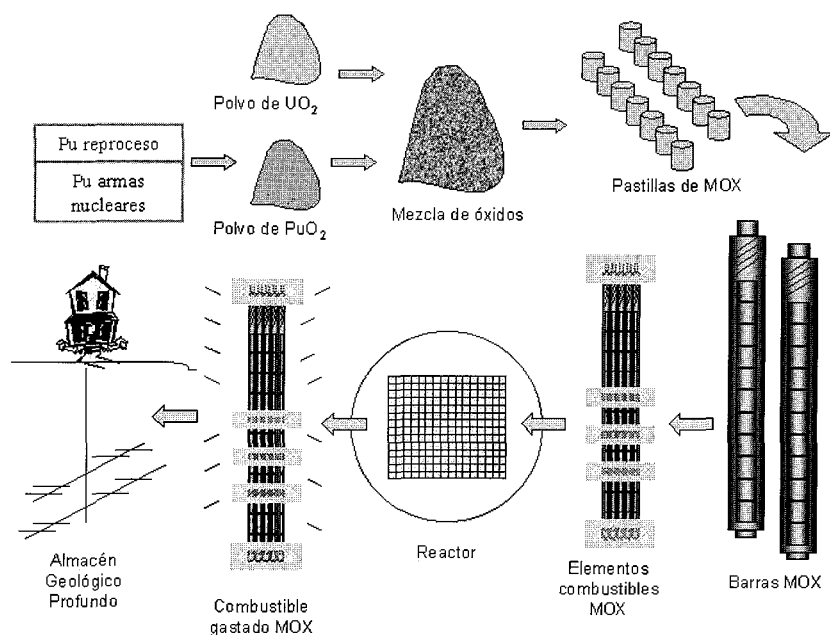


Figura II-4. Ciclo del combustible nuclear MOX para reactores de agua ligera [2000DOE].

II.2 Características quimicofísicas de los óxidos de uranio

II.2.1 Breve reseña histórica

Klaproth, un químico analítico de la Universidad de Berlín, trató la pitchblenda con ácido nítrico y obtuvo una disolución de la cual se podía aislar un precipitado amarillo cuando ésta se llevaba a medio básico. Este precipitado se pensó que era un nuevo elemento metálico ya que cuando se calentaba con carbón a alta temperatura éste tomaba un aspecto típico de un metal, pero lo se que obtuvo en realidad fue un óxido de uranio. Este descubrimiento se presentó en la Academia Real de las Ciencias el 24 de septiembre de 1789. El nuevo "elemento" fue bautizado con el nombre de *Uranit*, en honor del descubrimiento ocho años antes del planeta Urano. Un año después, Klaproth cambió el nombre por *uranium*. En el año 1789, Klaproth ya había sintetizado el nitrato, el sulfato, así como los uranatos de potasio y sodio. Sin embargo, murió en 1817 pensando que había aislado el elemento metálico.

El descubrimiento del uranio en la pitchblenda y la preparación de algunas de sus sales causó gran

sensación en el mundo científico. De hecho, en 1790, J.G. Leonhard, propuso cambiar el nombre del elemento por *Klaprotium*.

Berzelius, que estudió el material *uranit* tan pronto éste fue descubierto, sospechó desde el principio que no se trataba de un elemento en su estado metálico, pero no fue capaz de reducirlo. Medio siglo después, el químico francés E.M. Peligot demostró que el material *uranit*, no se trataba de un elemento metálico sino de un óxido. Peligot describió algunas de las propiedades más importantes del uranio, como por ejemplo, su gran velocidad de oxidación especialmente a temperaturas elevadas. También determinó su peso atómico, al cual le asignó un valor de 120. Mendeleiev en 1869, puso en duda este peso atómico ya que lo situaba entre la plata (108) y el yodo (127) y no se ajustaba en absoluto con sus propiedades químicas generales. Zimmerman, unos años después, confirmó las hipótesis de Mendeleiev, asignándole un valor en torno a 240.

A finales del siglo XIX el uranio únicamente tenía importancia puramente académica. Sus compuestos no tenían importancia industrial y sólo se usaban en pequeña escala como colorantes de vidrios y porcelanas. Las minas de uranio se utilizaban

principalmente para satisfacer la demanda de torio. Esta era la situación hasta el descubrimiento de la radiactividad por Becquerel (1896) y unos años después del descubrimiento de la presencia de radio en los yacimientos de uranio (1898).

Con la llegada de la era nuclear, que se inició casi simultáneamente con el descubrimiento de la fisión nuclear y el inicio de la segunda guerra mundial, se despertó un gran interés por el uranio y sus compuestos, lo que provocó un desarrollo de la química del uranio, y de sus aplicaciones industriales [1958COR/URA].

II.2.2 El Sistema Uranio - Oxígeno

El sistema uranio - oxígeno no es sólo el sistema más complejo de óxidos de actínidos, sino uno de los sistemas más complejos que se conocen [1951KAT/RAB]. Debido a la gran importancia industrial de este sistema, se han realizado numerosos estudios tanto de óxidos de uranio irradiado como no irradiado. A pesar de este gran esfuerzo, todavía no es un sistema bien conocido y existen numerosas contradicciones. Incluso se han llegado a definir estequiometrías diferentes para una misma fase cristalina [1986KAT/SEA].

Los óxidos de uranio binarios que han sido publicados son en orden creciente de su razón oxígeno metal (O/M): UO , UO_2 , U_3O_7 , U_4O_9 , $\text{U}_{16}\text{O}_{37}$, U_8O_{19} , U_2O_5 , U_5O_{13} , $\text{U}_{13}\text{O}_{34}$, U_8O_{21} , $\text{U}_{11}\text{O}_{29}$, U_3O_8 , y UO_3 . Además, también se han descrito diferentes modificaciones cristalinas para alguno de estos óxidos. La no estequiometría es una propiedad común de estos óxidos que complica más aún el sistema.

En el sistema uranio-oxígeno, los óxidos de uranio con una composición desde UO_2 hasta $\text{UO}_{2.4}$ tienen una estructura tipo fluorita cúbica centrada en las caras. El diagrama de fase del sistema uranio-oxígeno se simplifica si se considera que el oxígeno entra en la red tipo fluorita del UO_2 y ésta se distorsiona progresivamente, disminuyendo su parámetro de red. La variación del parámetro de red para los óxidos de uranio comprendidos entre UO_2 y U_4O_9 depende, fundamentalmente, de tres factores: del contenido de oxígeno, del grado de aproximación a la fase de equilibrio y de la temperatura.

Para composiciones por encima de $\text{UO}_{2.4}$, se produce un gran cambio en la densidad del óxido, pasando de $10,9 - 11,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a aproximadamente $9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Los óxidos de uranio de esta región parecen

que contienen un enlace tipo uranil, al menos para alguno de los átomos presentes. (En este tipo de enlace, se entiende que son dos átomos de oxígeno a corta distancia, con 4 - 6 enlaces débiles en un plano más o menos perpendicular a estos dobles enlaces).

II.2.2.1 Región uranio - dióxido de uranio

En la Figura II-5 se muestra el diagrama de fases en la región $\text{U}-\text{UO}_2$ a temperaturas por encima de 1.400°C [1953WAR/CHI]. Se observa cómo el incremento de la temperatura hace que el oxígeno sea más soluble en uranio llegando a una composición de $\text{UO}_{0.05}$ a 2.425°C . A esta temperatura coexisten en equilibrio tres fases condensadas, uranio metal líquido saturado en oxígeno ($\text{UO}_{0.05}$), $\text{UO}_{1.46}$ líquido y $\text{UO}_{1.66}$ sólido. Con disminuciones (o aumentos) de la temperatura, la fase hipostequiométrica UO_{2-x} disminuye, de modo que a 1.200°C es de solo 0,006 y por debajo de 1.000°C puede considerarse, para fines prácticos, como cero. La fase fluorita UO_{2+x} muestra una mayor homogeneidad a temperaturas superiores, pero en la zona de exceso de oxígeno es prácticamente cero por debajo de 300°C . Incrementos en la temperatura por encima de 300°C hacen que el oxígeno entre en la red de fluorita intersticialmente para dar UO_{2+x} , siendo $x = 0,28$ a 1660°C [1963ANT/KIY].

II.2.2.2 Región $\text{UO}_2 - \text{UO}_{2.25}$

En la Figura II-6 se muestra esquemáticamente la celda unidad de UO_2 con estructura tipo fluorita. Como puede observarse, los átomos de uranio ocupan las posiciones $\{0\ 0\ 0\}$, $\{\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\}$, $\{\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\}$, y $\{0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\}$, y el oxígeno ocupa las posiciones $\{\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\}$. Cuando la temperatura aumenta, los átomos de oxígeno vibran a lo largo de $[1\ 1\ 1]$ hacia los 4 huecos adyacentes en $\{\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\}$, $\{\frac{1}{2}\ 0\ 0\}$, $\{0\ \frac{1}{2}\ 0\}$, y $\{0\ 0\ \frac{1}{2}\}$. Esto ocasiona que los oxígenos se muevan desde sus posiciones originales $\{\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\}$ a $\{\frac{1}{4}+\delta\ \frac{1}{4}+\delta\ \frac{1}{4}+\delta\}$, donde " δ " es $0,016 \pm 0,001$ a 1000°C [1965AEA/TH].

Cuando el contenido en oxígeno supera el rango de la estructura UO_{2+x} a una determinada temperatura, se forma la fase U_4O_{9-y} . La estructura de U_4O_{9-y} es muy próxima a la del UO_2 con átomos de oxígeno ocupando posiciones intersticiales y con vacantes. Se han identificado tres tipos de modificaciones cristalinas de U_4O_{9-y} con leves diferencias cristalográficas entre ellas [1965IAE/TH]. Por encima de 1.123°C el U_4O_{9-y} no es estable y el UO_{2+x} está en equilibrio con la fase $\text{UO}_{2.67}$ [1965ROB/WAL].

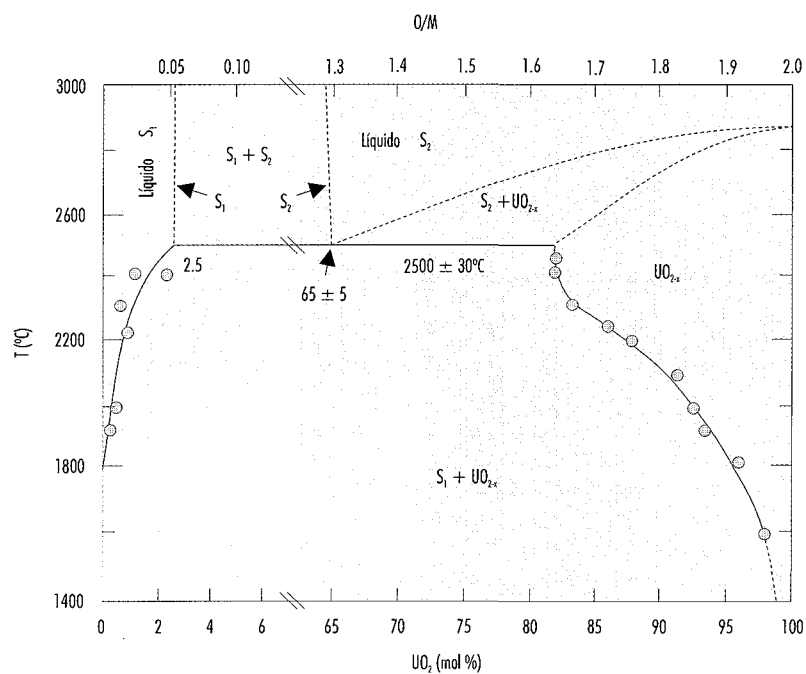


Figura II-5. Diagrama de fases parcial del sistema U - UO₂.

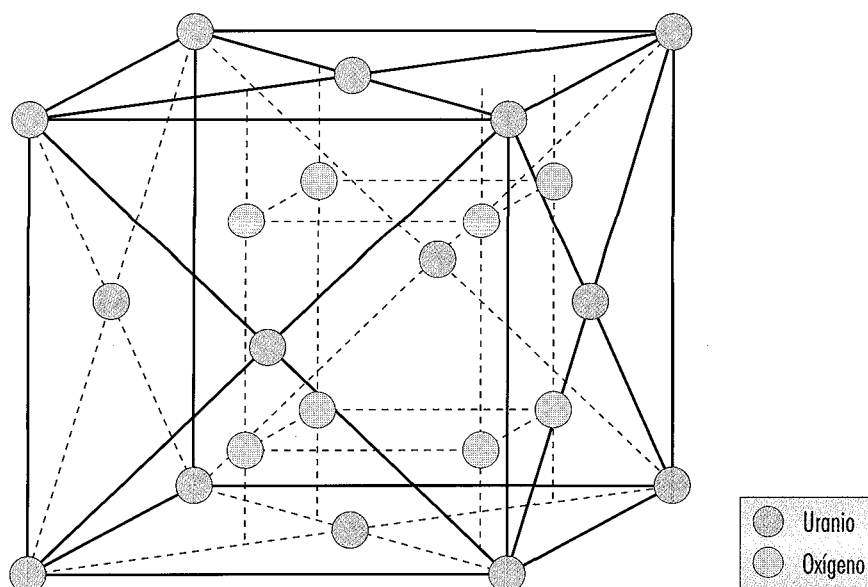


Figura II-6. Celda unidad de UO₂.

II.2.2.3 Región $\text{UO}_{2.25}$ – U_3O_{8-x}

La región comprendida entre U_4O_{9-y} ($\text{UO}_{2.25}$) y U_3O_8 ($\text{UO}_{2.67}$) es muy compleja debido al gran número de modificaciones cristalinas que aparecen. El diagrama de fases completo del sistema U-O se muestra en la Figura II-7. En este diagrama las fases metaestables se indican por líneas de puntos. Por encima de U_2O_5 aparecen varios óxidos con una estructura cristalina diferente a la observada en la región de UO_2 con una densidad sensiblemente inferior. Debido a que todos los óxidos de uranio (y muchos de sus compuestos) se descomponen en U_3O_8 a temperaturas cercanas a 650 °C, se usa este óxido como referencia para la caracterización de óxidos de uranio mediante termogravimetría [1973VIT/WAL].

En la Figura II-8 se muestra un registro calorimétrico que corresponde con la oxidación de una UO_2 dopado con diferentes elementos (SIMFUEL, véase apartado 3.4.1) hasta su máximo estado de oxidación, U_3O_8 .

A mayores razones O/U, aparece $\text{U}_{12}\text{O}_{35}$ ($\text{UO}_{2.917}$) y UO_3 con diferentes modificaciones cristalinas. Únicamente la fase $\gamma\text{-UO}_3$ es estable a presión atmosférica [1970HOE/SIE].

II.2.3 Oxidación de UO_2

En los últimos 30 años se han realizado numerosos estudios sobre la secuencia de oxidación de UO_2 en aire. Estos estudios están todavía de actualidad debido fundamentalmente al auge de los temas relacionados con la gestión de los residuos radiactivos, destacando los de los almacenes temporales en seco y los de los almacenes definitivos del combustible como forma de residuo.

II.2.3.1 Oxidación de UO_2 a baja temperatura

La oxidación desde UO_2 hasta U_3O_8 está asociada con un cambio de volumen del 36%; este brusco incremento podría provocar la rotura de la vaina y el consiguiente contacto directo con el medio circundante. La superficie específica del polvo de U_3O_8 es mucho más alta que la de UO_2 por lo que desde el punto de vista de la lixiviación, una ulterior oxidación del combustible ocasionaría un aumento de la tasa de lixiviación.

La oxidación de UO_2 no irradiado, a baja temperatura ha sido estudiada extensamente, y es conocido que por debajo de 250 °C, el UO_2 se transforma a un óxido con una composición cercana a U_3O_7 , es-

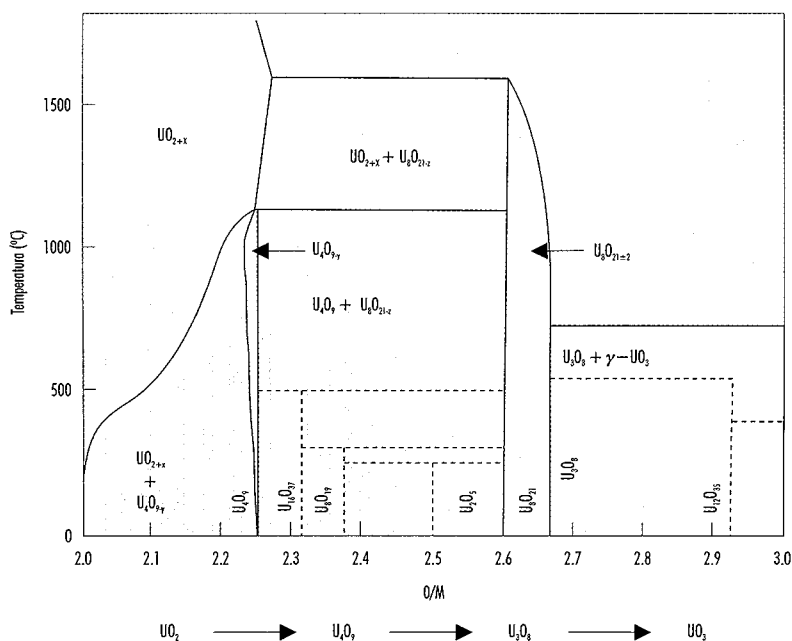


Figura II-7. Diagrama de fases del sistema U – O.

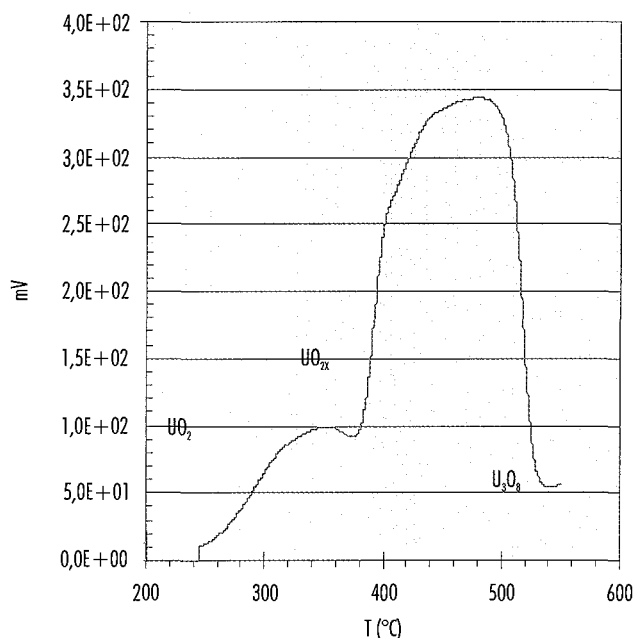


Figura II-8. Registro calorimétrico mediante DSC de la oxidación de SIMFUEL (quemado simulado de 50 MWd/kg U) de UO_2 a U_3O_8 .

table, seguido por la formación de U_3O_8 , aunque el mecanismo por el que tienen lugar dichas transformaciones todavía no está bien definido. Texeira [1991TEX/IMA] estudió la cinética de oxidación de pastillas de UO_2 no irradiadas, entre 170 y 275 °C. En este trabajo se demostró que las etapas de oxidación hasta U_3O_7 , eran $UO_2 \rightarrow U_4O_9 \rightarrow U_3O_7$, con una cinética de oxidación en forma parabólica hasta llegar a la etapa estable U_3O_7 . En estudios de oxidación realizados sobre combustible CANDU no irradiado se estudió las etapas iniciales de formación de U_3O_8 a baja temperatura (200 – 300 °C), y se determinó el tiempo y la temperatura para la aparición U_3O_8 , así como la dependencia de la orientación de los granos individuales de UO_2 para la formación de esta fase [1992TAY/LEM].

Los procesos de oxidación del combustible irradiado son significativamente diferentes que sin irradiar. El combustible irradiado se oxida a temperatura baja (140-220°C) hasta U_4O_9 , siendo esta fase estable [1992EIN/THO]. El mecanismo por el cual se produce esta oxidación no es conocido, pero se demostró experimentalmente que la oxidación se produce inicialmente en los límites de grano y crece hacia el interior del grano. En la Figura II-9 se representa un

esquema simplificado de fotografías de superficies pulidas de combustible irradiado en las que se observa la oxidación de UO_2 a U_4O_9 , según la caracterización realizada por Einzinger [1992EIN/THO].

El motivo de la estabilización de la fase U_4O_9 en los combustibles irradiados en lugar de la fase U_3O_7 de los combustibles frescos, hay que buscarla en la diferente composición química que presentan. El combustible irradiado presenta un porcentaje mayor o menor de productos de fisión y transuránidos en función de su grado de quemado. La presencia de estos elementos, que no aparecen en el combustible no irradiado, son los causantes de esta estabilización de la fase U_4O_9 . La oxidación del combustible no irradiado tiene una cinética de oxidación inicial menor que el irradiado, sin embargo, este último llega a una fase de estabilidad de razón O/U menor que el no irradiado (2,25 frente a 2,33) [1995SEU]. Según esto, se podría pensar que con el quemado se acelera la tasa de oxidación hasta la zona de estabilidad (bien U_4O_9 , bien U_3O_7). Sin embargo, se ha demostrado que a partir de quemados muy bajos, no existe relación entre tasa de oxidación y el grado de quemado [1995SEU]. Volviendo a la idea de que la presencia

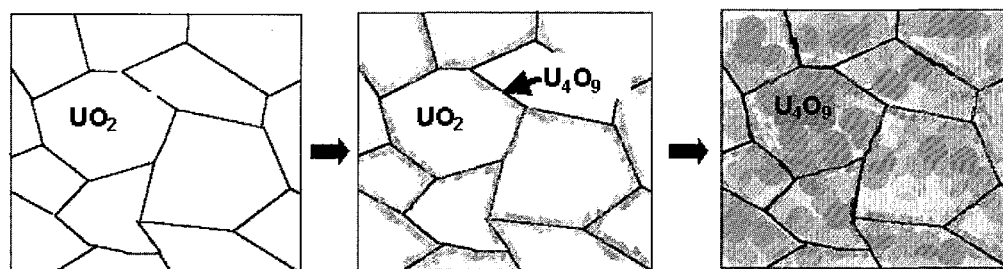


Figura 11-9. Esquema de la oxidación de combustible UO_2 a U_4O_9 desde el límite de grano hacia el interior [1992EIN/THO].

de productos de fisión es la responsable de la estabilidad de U_4O_9 , se observó, que combustibles con quemados bajos (15 MWd/kg U), no tienen dentro de su secuencia de oxidación la fase U_4O_9 sino que se oxidan a U_3O_8 . Los combustibles con quemados superiores a 25 MWd/kg U sí muestran esta meseta previa a la formación de U_3O_8 [1977BOA/VAN, 1995SEU].

11.2.3.2 Influencia de la presencia de agua en la oxidación del UO_2

El agua puede quedar retenida en el combustible gastado debido fundamentalmente a elementos o vainas defectuosas durante su estancia temporal en piscinas. Hasta qué punto puede influir el agua retenida sobre su estabilidad química y sobre sus propiedades frente a la lixiviación, es otro de los factores que es necesario conocer desde el punto de vista de la gestión de residuos radiactivos y que se aborda en apartados posteriores.

El agua puede influir en la oxidación del combustible principalmente de tres maneras [1992TAY/LEM]:

- ❑ Como medio en el cual se producen diferentes reacciones.
- ❑ Como reactivo para la formación de óxidos de uranio hidratados.
- ❑ Como fuente potencial para la formación de agentes oxidantes debido a la radiolisis.

Como se comentó anteriormente, la oxidación de UO_2 a U_3O_8 supone un incremento de volumen de un 36%. Este gran cambio de volumen provocaría tanto el hinchamiento de las vainas combustibles, como el desmoronamiento de las pastillas sinteriza-

das de combustible, es decir, la formación de un polvo de óxido de uranio. Algunos de los compuestos tipo $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tienen un volumen molar mayor del doble que el UO_2 . Su formación por tanto también ocasionaría graves daños en las vainas.

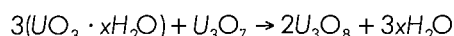
La red de UO_2 es capaz de acomodar oxígeno adicional hasta estequiometrías cercanas a U_3O_7 o U_8O_{19} , con relativamente pocos cambios de volumen. Estequiometrías cercanas a U_3O_7 se consideran que son óxidos estables, para combustibles no irradiados, a temperaturas inferiores a 250 °C [1980TAY/BUR].

La fase $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ es termodinámicamente estable en un intervalo muy estrecho de presiones parciales de oxígeno muy bajas ($10^{-46,2}$ a $10^{-48,1}$ bar a 25 °C), y la transformación total (dismutación) de $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ a $\beta\text{-U}_4\text{O}_9$ y a U_3O_8 es termodinámicamente favorable a temperaturas superiores a 200 °C. Para determinadas condiciones de presión de oxígeno, el $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ es inestable con respecto a U_3O_8 y/o a otros óxidos superiores independientemente de la temperatura considerada. La velocidad lenta de nucleación y crecimiento del U_3O_8 a temperaturas inferiores a 250 °C, se atribuye al gran reajuste cristalquímico que envuelve este proceso. Esto permite la presencia de la fase metaestable U_3O_7 como producto de oxidación a temperaturas bajas. Incluso en procesos oxidativos en presencia de agua, que favorecen la formación de compuestos de UO_3 hidratados por un mecanismo de disolución coprecipitación, se ha observado la presencia de U_3O_7 en los límites de grano como producto de oxidación.

El U_3O_8 es termodinámicamente inestable con respecto al $\gamma\text{-UO}_3$ a aproximadamente $10^{-23,7}$ bar a 25 °C, $10^{-16,9}$ bar a 100 °C, y $10^{-11,1}$ a 200 °C. Esta

tendencia es consistente con la estabilidad térmica de $\gamma\text{-UO}_3$, que empieza a descomponerse en aire a U_3O_8 a 700°C [1961HOE/SIE]. La oxidación de UO_2 en aire normalmente no conduce a estados de oxidación superiores a U_3O_8 . La barrera cinética para la formación de $\gamma\text{-UO}_3$ a partir de U_3O_8 está condicionada por la reorganización cristalográfica que debería tener lugar. La fase $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ (por encima de 210°C) tiene una red de poliedros de UO_7 , mientras que la fase $\gamma\text{-UO}_3$ es una red de uranilo (UO_2^{2+})(UO_4^{2-}). Otra forma de trióxido de uranio, $\alpha\text{-UO}_3$, posee una estructura cercana a U_3O_8 , por lo que podría esperarse que se formara como producto de oxidación. Su formación requeriría de la presencia de vacantes en la red, por lo que su formación estará restringida por la velocidad de difusión de uranio [1982SMI/SCH]. El uso de U_3O_8 desde principios de siglo como patrón termogravimétrico de uranio, prueba su gran estabilidad frente a la oxidación en aire [1980MCO/ASH].

La existencia de un gran campo de estabilidad entre $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ y las fases de UO_3 hidratadas indica que la fase U_3O_8 es estable con respecto a la dismutación y, que es termodinámicamente posible la reacción del UO_3 hidratado con U_3O_7 para formar U_3O_8 :



Este hecho está en concordancia con la estabilidad de U_3O_8 a 175°C , y las observaciones de la reducción de UO_3 para formar U_3O_8 sobre una superficie de $\text{UO}_2/\text{U}_3\text{O}_7$ en una solución desoxigenada de 200°C a 225°C [1991TAY/WOO]. La inexistencia de U_3O_8 como mineral podría atribuirse al margen estrecho redox en que éste es estable dentro del sistema $\text{U}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, y quizás, más probablemente, debido a la inestabilidad del U_3O_8 con respecto a la formación de uranatos y de silicatos de uranio en sistemas naturales.

II.2.4 UO_3 hidratado

La schoepita " $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ ", schoepita deshidratada " $\text{UO}_3 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$ " y triuranato de hidrógeno " $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ " son UO_3 hidratados de elevada estabilidad.

La formación de schoepita deshidratada ($\text{UO}_3 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$) se observó en agua a temperaturas entre 87 y 177°C [1958ARO/OXI]. También se ha descrito la formación de esta fase como producto de oxidación de UO_2 no irradiado en aire con un 50% de saturación de agua a unos 200°C [1989TAY/WOO].

La formación de agujas de schoepita deshidratada en agua indica un mecanismo de disolución-precipitación. La formación de este tipo de fases secundarias a partir de UO_2 , es termodinámicamente posible en atmósferas poco húmedas; sin embargo, no existe evidencia de un mecanismo directo sólido/gas para la formación de estas fases de UO_3 hidratadas. Por tanto, podría no ser termodinámicamente favorable la formación de UO_3 hidratado en elementos combustibles, que ocasionarían la presurización de la vaina con el consiguiente hinchamiento, debido a su comparativamente gran volumen molar.

Wadsten [1977WAD/OXI], publicó la presencia de schoepita en polvo de UO_2 que había estado almacenado en el laboratorio al aire durante 15 años. Esta reacción es posible que ocurriera por recristalización de agua de adsorción.

Stroes-Gascoyne [1985STR/JOH] también observó la presencia de schoepita hidratada en un combustible irradiado tipo CANDU expuesto a una atmósfera de aire saturada en agua a 25°C .

La escasez de UO_3 hidratado en la naturaleza, al igual que ocurre con el U_3O_8 , podría ser atribuido a la formación de compuestos más estables como los uranatos y los silicatos de uranio.

II.2.5 Propiedades redox

En la Figura II-10 se muestra el diagrama de predominio Eh – pH para el uranio en solución acuosa. La base de datos termodinámicos (productos de solubilidad, constantes de equilibrio, etc.) utilizada para el cálculo de dichas especies es la seleccionada por la NEA [1992GRE/FUG, 1995SIL/BID, 1983BUR/LUC].

Para las condiciones de contorno de un almacén subterráneo, el pH de las aguas subterráneas está en el intervalo de 6 a 12, y el potencial redox se prevé que sea reductor o ligeramente oxidante por lo que en principio, según se observa en la Figura II-10, la fase sólida de uranio que dominará el sistema será el UO_2 , en capítulos posteriores se abordará con detalle este tema.

Volviendo a la descripción general de las propiedades redox [1983BUR/LUC], el uranio metálico es fuertemente reductor y muy activo en sus reacciones. Reacciona con el agua desprendiendo hidrógeno. Se combina directamente con los halógenos, el nitrógeno y los óxidos de carbono. Se disuelve en ácidos minerales con desprendimiento de hidrógeno. El HCl y el ClO_3^- le atacan rápidamente origi-

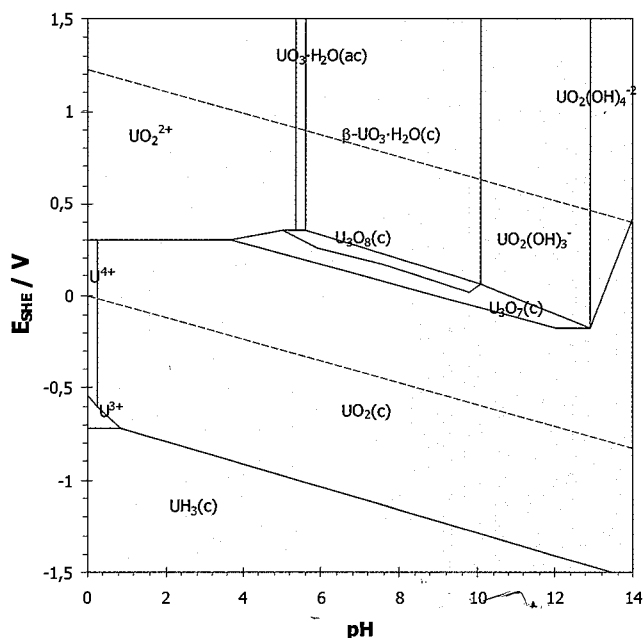


Figura II-10. Diagrama Eh - pH para el uranio ($c = 10^{-5} \text{ m}$).

nando cationes U^{3+} y U^{4+} . El ácido nítrico le oxida hasta U(VI) . El peróxido de hidrógeno, en presencia de álcalis, disuelve fácilmente al uranio con formación de un uranato soluble.

El catión U^{3+} , de color rosa púrpura, también es muy reductor; además sólo tiene existencia en medios ácidos; a pH próximo a 6 se dismuta en U(OH)_4 y U . Se oxida fácilmente a U(IV) o a U(VI) . El propio disolvente agua y mejor el oxígeno ambiental, lo oxidan.

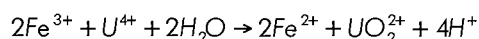
El U(IV) es más reductor que oxidante; si bien es estable al aire en soluciones ácidas, se oxida fácilmente a U(VI) con oxidantes moderados.

El catión U^{4+} es de color verde esmeralda, estable en medios ácidos; se hidroliza fácilmente a U(OH)^{3+} y a pH próximo a 0,5 precipita el hidróxido U(OH)_4 , verde. En medios muy alcalinos se disuelve a U(OH)_5^- .

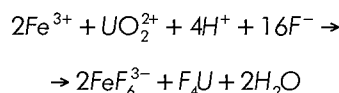
Existe cierta semejanza de comportamiento analítico entre U^{4+} y Th^{4+} ; así, además de la mencionada precipitación con fluoruro, se conocen también la precipitación con oxalatos y fosfato, insolubles en medio ácido.

Las sales más insolubles de U(IV) son el fluoruro, el molibdato, el ferrocianuro, el oxalato y el cupferrato.

El U(VI) , estado de oxidación más elevado del uranio, es un oxidante débil. Su carácter oxidante puede ser aumentado por estabilización del U(IV) . En medio ácido no complejante tiene lugar la reacción:



En medio fluoruro se produce la reacción inversa debido a que este complejante del Fe^{3+} y precipitante del U^{4+} disminuye el potencial del sistema Fe(III)/Fe(II) y aumenta el del U(VI)/U(IV) :



El U(VI) es el grado de oxidación con el que se forman los compuestos más importantes del uranio. Su comportamiento ácido-base es parecido a los de W(VI) y Mo(VI) . El alto valor de la relación carga/radio para esta valencia justifica que no exista el catión U^{6+} libre en medio acuoso, ya que el carácter ácido es tan grande que el catión desplaza los protones del agua, formando el ion uranilo UO_2^{2+} , de color amarillo. Así, al disolver UCl_6 en agua ocurre la reacción:



II.3 UO₂ irradiado

El combustible nuclear irradiado o quemado experimenta una profunda transformación química y física durante su vida útil en el reactor y también durante el periodo de enfriamiento, dando lugar a la formación de un material de gran complejidad química y de elevada radiotoxicidad.

Previamente a la descripción de las modificaciones físico químicas que experimenta un combustible nuclear durante su irradiación en el reactor o las modificaciones posteriores durante su ciclo de enfriamiento, es necesario definir conceptos básicos que se utilizan en este trabajo.

II.3.1 Radiactividad. Conceptos básicos

Se define *radiactividad* de un objeto, de un sistema, o de una parte delimitada de ellos, al número de átomos que se desintegran por unidad de tiempo. Si se supone que en una muestra radiactiva hay N átomos de un radionucleido determinado con una probabilidad de desintegrarse λ en la unidad de tiempo; la actividad (a) de la muestra se expresa de la forma:

$$a = \lambda \cdot N$$

La unidad de radiactividad es el becquerelio (Bq), que se define como una desintegración por segundo. Se trata de una unidad muy pequeña por lo que es común el uso del Curio (Ci), que se define como:

$$1\text{Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$

Si en el sistema existen varios radionucleidos, como es el caso del combustible irradiado, la actividad se puede expresar como suma de cada una de las actividades individuales. Pero sería más correcto enumerar la actividad de los diversos radionucleidos, ya que éstos emiten partículas distintas y tienen vidas distintas.

El valor de la constante radiactiva λ (s⁻¹), define el decaimiento radiactivo de un radionucleido; el decaimiento radiactivo viene dado por la expresión:

$$a = a_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$$

donde a es la actividad en el instante que se empieza a contar el tiempo t .

Otro parámetro mucho más intuitivo, que se define a partir de λ , es el periodo de semidesintegración (T). Este parámetro representa el tiempo que ha de transcurrir para que el número de átomos radiacti-

vos de un radionucleido se reduzca a la mitad; se define como:

$$T = \ln 2 / \lambda$$

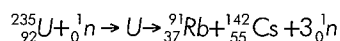
En la Figura II-11 se muestra la curva universal de decaimiento radiactivo que representa la reducción de la actividad relativa a la mitad por cada periodo (T) que transcurre.

La vida media de un átomo, τ , se define como el inverso de la constante radiactiva λ .

Cuando para un radionucleido transcurran n periodos, su actividad inicial, a_0 , se habrá reducido 2^n veces; es importante desde el punto de vista de los residuos radiactivos el valor $n=10$, ya que $2^{10} = 1024$ es un factor de reducción que permite considerar la actividad residual como insignificante.

II.3.2 Formación de productos de fisión

La fisión del ²³⁵U da lugar a diferentes emisores β^- , entre otros estadísticamente posibles. Por ejemplo, el ²³⁵U puede fisionarse según la reacción:



donde, Rb-91 y Cs-142 son dos fragmentos atómicos, productos de fisión (PF), ricos en neutrones, que se desintegran por emisiones β^- sucesivas, dando lugar a dos cadenas radiactivas, denominadas en este caso, cadenas isobáricas 91 y 142.

En total, el número de radionucleidos formado por la fisión del ²³⁵U (o del ²³⁹Pu, etc.) es aproximadamente unos 600, esto es, casi la mitad de todos los radionucleidos artificiales conocidos.

El rendimiento de fisión (n° de veces que aparecen los miembros de una cadena en 100 fisiones) es la proporción en que se forman los distintos radionucleidos. La fisión por su naturaleza estadística, da lugar a dos picos de rendimientos máximos, entorno a las cadenas 95 y 140, denominada de doble joroba. En la Figura II-12 se representa el espectro de uno de los combustibles usados en los ensayos de lixiviación en el que se aprecia perfectamente la doble joroba teórica de rendimiento de productos de fisión, Figura II-13.

II.3.3 Formación de actínidos artificiales

El uranio del combustible de los reactores cuando capta un neutrón no siempre se fisiona. Puede dar lugar a isótopos de uranio ricos en neutrones, los cuales se desintegran por emisión β^- , dando lugar

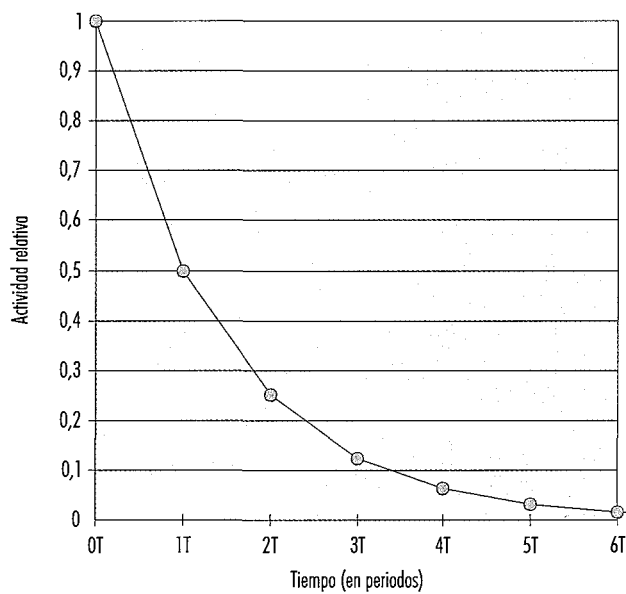


Figura II-11. Curva universal de decaimiento radiactivo.

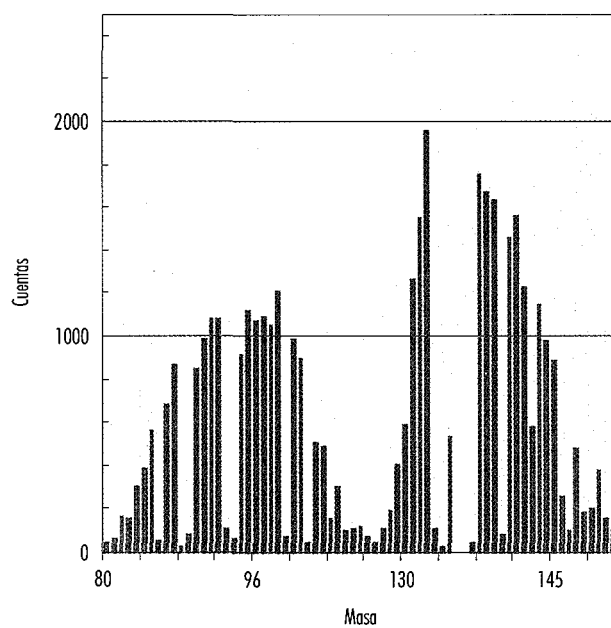


Figura II-12. Rendimientos de las cadenas de fisión. (Caracterización elemental mediante ICP-MS de un combustible irradiado tipo UO_2 de 43,2 MWd/kg U utilizado en los ensayos de lixiviación presentados en esta memoria).

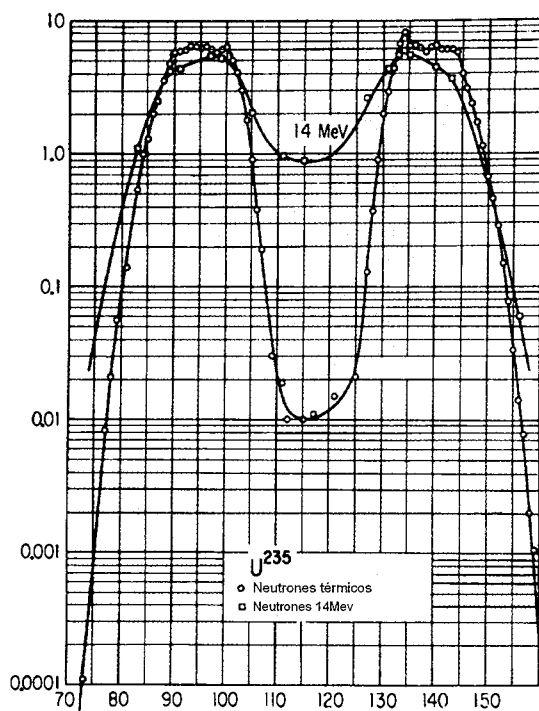


Figura II.13. Rendimiento de fisión.

al elemento siguiente, y éste, repitiendo el proceso, el siguiente del siguiente, etc.

Por ejemplo: el ^{238}U da lugar, por capturas neutrónicas y sucesivas emisiones β^- , a $^{238}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Pu} \rightarrow ^{240}\text{Pu}$.

Con estas combinaciones de capturas neutrónicas y emisiones β^- (también emisiones α), se van creando en el propio combustible los diferentes actínidos artificiales, neptunio, plutonio, americio, curio, berquelio, californio, etc., en proporción decreciente.

Algunos de estos actínidos, denominados también actínidos minoritarios debido a su pequeño porcentaje con relación al uranio, tienen periodos largos, por lo que desde el punto de vista de los residuos son un grave problema.

II.3.4 Formación de productos de activación

Los productos de activación se crean a partir de la absorción de los neutrones generados en la fisión

en los materiales estructurales del reactor. Entre los más importantes cabe citar ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{58}Co , ^{59}Fe , ^{60}Co y ^{63}Ni .

II.3.5 Evolución de la radiactividad de un combustible gastado

En la Figura II.14 se muestra la evolución de la actividad en un combustible gastado [1990CUR/GES]. La actividad total del combustible es superior al megacurio por tonelada durante los primeros dos años. Los radionucleidos más significativos durante los primeros 200 años son los productos de fisión y en especial el ^{90}Sr y el ^{137}Cs ; entre los 200 y 100.000 años predominan los radionucleidos de los actínidos artificiales, como el ^{241}Am , ^{240}Pu , ^{239}Pu y ^{243}Am . A tiempos mayores empiezan a ser significativos los productos de fisión de vida larga, como el ^{99}Tc , ^{135}Cs y ^{129}I , los cuales pasan pronto a un segundo lugar con relación a los descendientes de la serie radiactiva natural del ^{238}U (como el ^{226}Ra) o la serie radiactiva artificial del ^{237}Np (como el ^{229}Th).

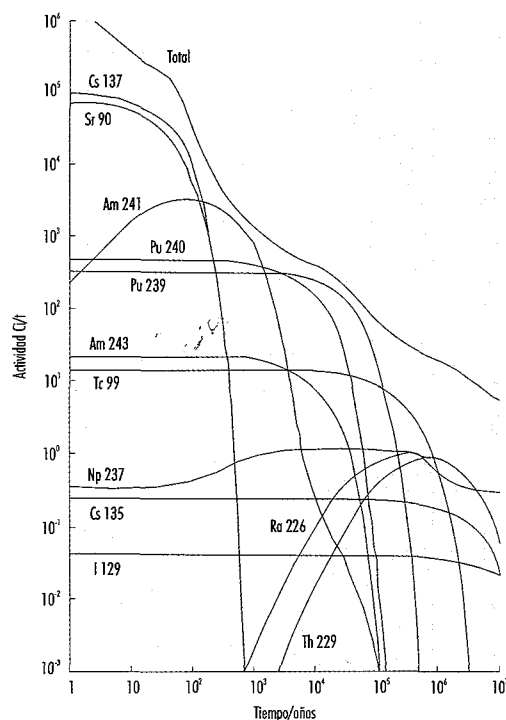


Figura II-14. Evolución de la actividad en el combustible gastado [1990CUR/GES].

II.3.5.1 Inventario de la composición de un combustible nuclear

El inventario de radionucleidos de un combustible gastado puede determinarse por los siguientes métodos:

1. Por cálculo o estimación basados en datos conocidos.
2. Mediante la medida de la tasa de dosis y estimación a partir de patrones (si la composición isotópica es conocida y permanece suficientemente constante).
3. Medida de la actividad total de ciertos radionucleidos clave. Los radionucleidos clave son fácilmente cuantificables y puede estimarse a partir de ellos la actividad de otros radionucleidos.

En ocasiones, como es el caso del combustible nuclear irradiado, se puede conocer la actividad total y la composición isotópica mediante códigos de cálculo. Estos códigos requieren como datos de entrada el conocimiento del combustible sin irradiar y

su historia de irradiación (flujo neutrónico, quemado, etc.).

Los inventarios de productos de fisión, actínidos y productos de activación en los combustibles en el núcleo del reactor antes y después de su parada se pueden obtener mediante códigos. Los códigos más usados y reconocidos internacionalmente son el ORIGEN desarrollado en ORNL (EEUU) y el KORIGEN del FzK (Alemania) [1980CRO/ORI].

La composición del combustible nuclear dentro del reactor evoluciona durante su vida en operación, debido a las reacciones nucleares que allí se producen: fisión nuclear, captura y desintegraciones de los productos de fisión y de los productos de activación.

Los efectos del quemado de combustible se evalúan subdividiendo el tiempo que el combustible permanece en el reactor, en una secuencia de tiempos o incrementos de quemado.

Durante el proceso de quemado, el espectro de neutrones va cambiando, por lo que es preciso irlo recalculando en cada paso de quemado, generando de este modo un nuevo grupo de constantes para el

combustible parcialmente consumido. Esto es equivalente a suponer la separabilidad del espectro de neutrones y el tiempo en un mismo paso de quemado.

Si se considera un elemento simple puntual espacial en el reactor en el flujo escalar para un grupo de energía es ϕ . La ecuación general de transmutación isotópica es [1990CUR/GES]:

$$dN_i / dt = \lambda^i N^i + \sigma_c^k N^k \phi + \gamma^i \Sigma_f \phi - N_i \lambda^i - \sigma_a^i \phi N^i$$

Los modos de producción del isótopo i , o las contribuciones positivas de la ecuación son las siguientes:

- $\lambda^i N^i$ representa la producción por la desintegración radiactiva de una especie precursora j , con una constante de desintegración de λ^i . La producción de un mismo isótopo puede venir de más de un tipo de desintegración. Por ejemplo el ^{238}Pu puede producirse por desintegración del ^{242}Cm o del ^{238}Np .
- $\sigma_c^k N^k \phi$ representa la producción por interacción neutrónica en una especie precursora k , por una captura con una sección microscópica media de σ_c^k . También pudiera ocurrir que más de un precursor diera lugar al isótopo por interacción neutrónica. Por ejemplo, el ^{237}U se produce por una reacción (n, τ) en ^{236}U y también por ($n, 2n$) en ^{238}U .
- $\gamma^i \Sigma_f \phi$ representa el término de producción para productos de fisión, donde el valor del rendimiento, γ^i , del producto de fisión depende de los isótopos fisionados y fisible así como de la energía del neutrón causante de la fisión.

En cuanto a las contribuciones negativas del isótopo i están las de desaparición de este por reacciones de transmutación:

- λ^i es la constante de desintegración del isótopo i .

El último término de la ecuación $\sigma_a^i \phi N^i$ representa la pérdida por absorción neutrónica, con una sección eficaz microscópica media de σ_a^i , incluyendo las fisiones y capturas.

Con respecto a la estimación de la actividad de diversos radionucleidos a partir de los mencionados radionucleidos clave, una expresión general sería:

$$a_{RN} = C(a_{RC})^b$$

donde,

a_{RN} : actividad del radionucleido considerado

C : factor de correlación

a_{RC} : actividad del radionucleido clave.

b : coeficiente de regresión (0,5 y 1,5)

Esta correlación se usa por ejemplo para calcular la composición de concentrados de un evaporador de una central nuclear. Los radionucleidos clave serían ^{60}Co y ^{137}Cs . Los productos de corrosión (^{14}C , ^{59}Ni , ^{63}Ni y ^{97}Nb) se correlacionan con ^{60}Co y los productos de fisión (^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{129}I y ^{135}Cs) y actínidos con ^{137}Cs .

II.3.6 Modificaciones físicas del combustible

El combustible nuclear irradiado sufre importantes cambios macroestructurales y microestructurales debido a la irradiación. El estudio de éstos es muy importante desde el punto de vista de su integridad física y de su comportamiento químico en el almacén.

En este apartado se describen brevemente las modificaciones postirradiación de los combustibles gastados apoyada en la caracterización de los combustibles utilizados en esta memoria de investigación.

En la Figura II-15 se ha representado un esquema de la sección longitudinal de una barra combustible con dos pastillas apiladas, en la que se han representado defectos típicos postirradiación como son la formación de grietas, aumento de la porosidad, cambio dimensional de las pastillas (disminución del huelgo original combustible vaina y pastilla-pastilla), etc.

II.3.6.1 Características del combustible a quemados elevados. Porosidad

Para optimizar el coste del ciclo del combustible nuclear, la tendencia actual es aumentar progresivamente los grados de quemado.

Este aumento de tiempo de irradiación ocasiona, a quemados elevados, un aumento en la liberación de productos de fisión con el consiguiente aumento de la presión interna de la barra. Este fenómeno, de aumento de la presión, es en la actualidad el factor limitante de diseño más importante a la hora de alargar la vida del combustible [1992UNE/NOG].

El conocimiento de la liberación de gases de fisión y del cambio en las propiedades fisicoquímicas del combustible con el quemado, es importante tanto desde el punto de vista de diseño, como para la gestión de residuos radiactivos, ya que influyen en las propiedades de liberación de los radionucleidos.

Los cambios más pronunciados en la microestructura del combustible se producen a quemados eleva-

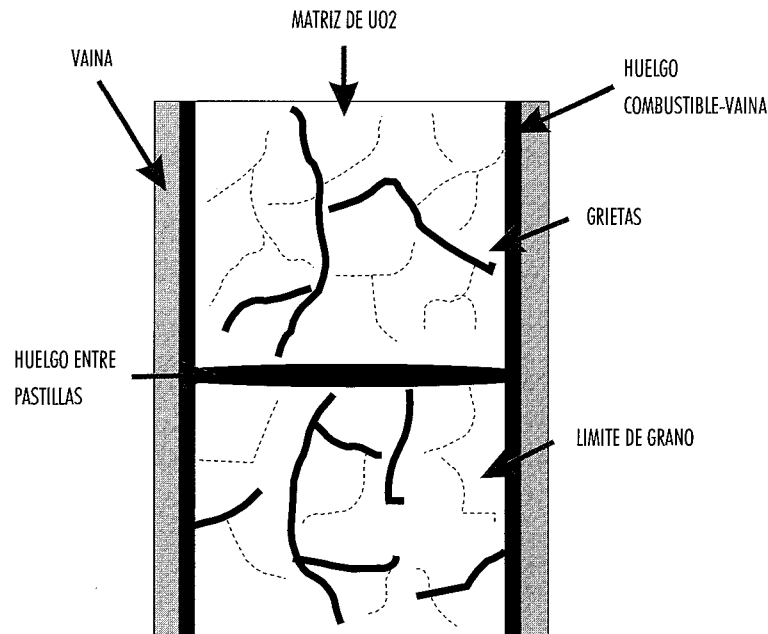
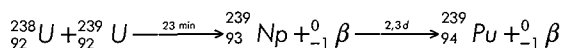


Figura II-15. Esquema de la sección longitudinal de un barra combustible en la que se representan los defectos típicos postirradiación [1991IAE/EVA].

dos. Los combustibles sometidos a periodos de irradiación largos se caracterizan por la pérdida (fundamentalmente en su región más externa) de su estructura de grano definida, por un incremento de su porosidad y una mayor liberación de disminución de gases de fisión. En esta zona exterior de las pastillas, el quemado es más alto que en centro debido a la fisión del ^{239}Pu formado por captura neutrónica a partir de ^{238}U :



Esta estructura se conoce en la literatura anglosajona como estructura RIM.

El quemado umbral local para la formación de este tipo de estructura tipo RIM no está perfectamente definido y oscila entre 60 y 80 MWd/kg U [1991MAN/EBE]. En la literatura habitualmente cuando se proporciona un dato de quemado de un combustible se habla de quemado medio. La diferencia entre un quemado medio y un quemado local en la zona más exterior de la pastilla, viene definida por la ecuación lineal experimental (Figura II-17) [1998BYU/YAN]:

$$\text{Quemado RIM} = 1,43 * \text{Quemado medio.}$$

Los cambios más importantes en la microestructura del combustible ocurren cuando el quemado medio excede de unos 40 MWd/kg U. Estos cambios microestructurales consisten en la subdivisión del grano original en más de 10.000 nuevos granos, apareciendo una estructura en la zona más exterior del combustible (150 - 200 μm) que recuerda una coliflor [1988MAT]. La pregunta de en qué extensión esta estructura se puede dar en todo el combustible es en la actualidad objeto de investigación dentro de los estudios de alargamiento de vida del combustible. En la Figura II-18 se muestran resultados experimentales de espesor de zona con estructura RIM en función del quemado local. Se observa que la relación entre el espesor y el quemado es lineal, si bien, no es de esperar que se modifique totalmente la microestructura inicial de la pastilla de combustible en estructura tipo RIM, ya que exigiría quemados no reales desde un punto de vista industrial.

En la Figura II-16 aparece una macrografía de una pastilla de combustible UO_2 con un quemado de 52 MWd/kg U usada en los ensayos de lixiviación; se observa un refinamiento del grano en la periferia de la pastilla ya comentada en este apartado.

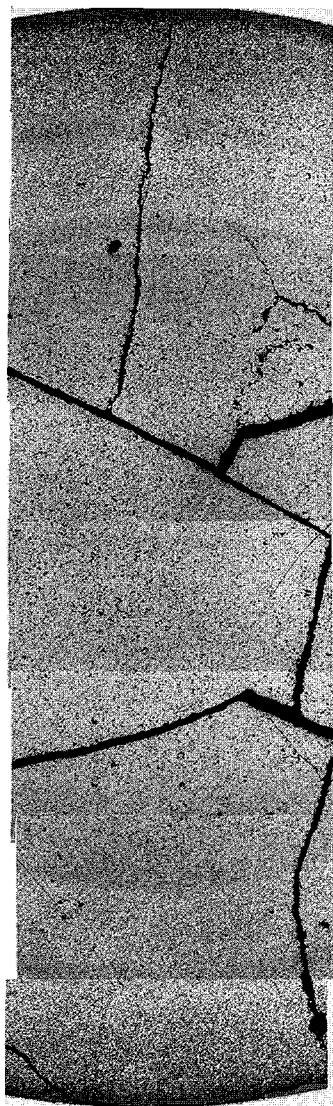


Figura II-16. Sección de una pastilla de combustible irradiado tipo UO_2 (53 MWd/kg U). Este combustible se utilizó en los ensayos de lixiviación presentados en esta memoria.

El estudio de la variación de la porosidad del combustible con el quemado es importante para cuantificar en qué forma cambia la microestructura con el tiempo de irradiación. La porosidad del combustible se puede obtener de una manera sencilla a partir de análisis de imágenes de microscopía óptica [1996SPI/VEN].

Para el combustible elegido para los ensayos de lixiviación, un combustible LWR con un quemado de

53,4 MWd/kg U, los datos de porosidad se extrapolaron a partir de medidas realizadas sobre combustibles tipo LWR de 40 y 60 MWd/kg U (Figura II-19) [1996SPI/VEN].

Según se observa en la Figura II-19 la porosidad del combustible tiene una distribución radial, lo que indica una clara influencia del quemado. A bajos quemados, el mecanismo principal es la densificación, debido a la sinterización que se produce en operación, ocasionada por la desaparición de los poros del combustible no irradiado.

Cuando el quemado aumenta se produce el hinchamiento del combustible provocado por la formación de poros debido a los productos de fisión gaseosos; este hinchamiento es mayor en las zonas periféricas debido a la mayor extensión del quemado. Por último, se produce la difusión de los gases hacia el límite de grano y la coalescencia de los poros intergranulares.

De acuerdo con los datos de porosidad de la Figura II-19, el combustible tipo UO_2 de 53,2 MWd/kg U utilizado en los ensayos de lixiviación que se describe en el Capítulo IV, tiene una porosidad en el centro del combustible del 4% y en la zona más exterior del 15%.

En qué medida influye el cambio en la microestructura de combustible en la lixiviación de éste es una cuestión difícil de evaluar. Teniendo en cuenta el aumento de la porosidad del combustible, la lixiviación debería aumentar pero, por otro lado, la subdivisión de sus granos que sufre la superficie (efecto RIM) podría hacer al combustible más resistente hacia la lixiviación. En este sentido podrían ser explicados los resultados de lixiviación presentados por Forsyth [1992FOR/WER]. Éste realizó ensayos de lixiviación de combustible irradiado para diferentes grados de quemado. Los resultados de liberación de cesio y de estroncio presentaban un incremento positivo en función del quemado hasta 40 MWd/kg U (quemado medio) a partir del cual se favorece la formación de la estructura RIM [1988MAT], y a partir de aquí la velocidad de lixiviación disminuía bruscamente, siendo la fracción liberada para un quemado de 50 MWd/kg U comparable a la de 10 MWd/kg U.

Esta pasivación aparente del combustible frente a la lixiviación, podría estar en un principio en contra de la idea de que la formación de la estructura RIM es una consecuencia de la tensión local que sufren los granos más exteriores provocando una estructura frágil [1992MAT/j]. Esta estructura frágil favorecería

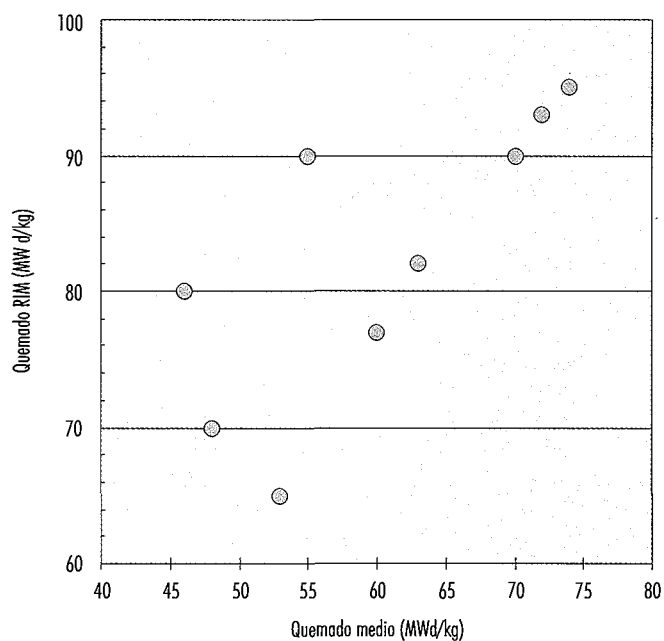


Figura II-17. Datos experimentales de quemado medio de la pastilla frente al quemado de la periferia en la cual se detecta estructura RIM [1998BYU/YAN].

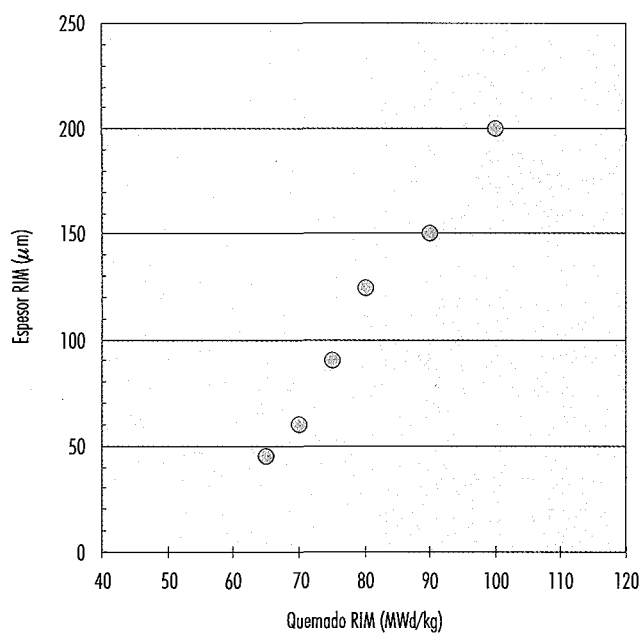


Figura II-18. Espesor de la estructura RIM (μm) frente al quemado (MWd/kg U) [1998BYU/YAN].

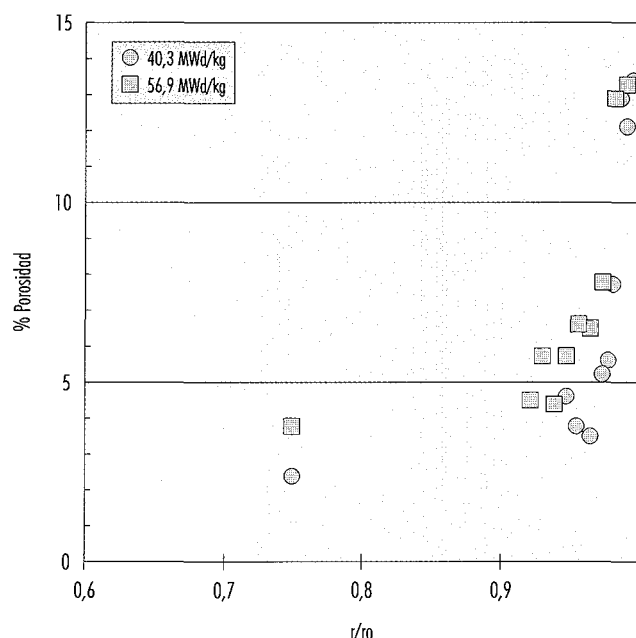


Figura II-19. % de porosidad radial para combustibles tipo UO_2 LWR con quemados de 40 y 60 MWd/kg U [1996SPI/VEN].

la degradación del combustible en partículas micro-métricas y por tanto, favorecería el proceso de lixiviación.

Spino [1996SPI/VEN] mediante ensayos de micro-dureza demostró que la estructura más exterior del combustible (quemado elevado) tiene mejores propiedades mecánicas que en el centro de la pastilla, a pesar de su elevada porosidad. Esto es debido al refinamiento del grano que conduce a un comportamiento plástico del combustible debido al papel que juegan los poros como sumideros para la propagación de grietas.

II.3.6.2 Modificaciones en la estructura cristalina

Debido al efecto de la radiación el parámetro de red de los combustibles se ve modificado. Un combustible con un quemado de 40 MWd/kg U sufre un cambio en su parámetro de red en la superficie de 547,10 a 547,8 pm [1992UNE/NOG]. El parámetro de red aumenta linealmente con el quemado entre 6 y 44 MWd/kg U . La dilatación de la red se debe, principalmente, a la acumulación de radiación que induce a la formación de defectos puntuales, y no debido a una disminución en la razón O/M, como inicialmente se creía [1991UNE/TOM].

La dilatación de la red provocada por la radiación a se estima en un 20% de la dilatación total, dependiendo del enriquecimiento inicial de ^{235}U , del grado de quemado y del tiempo de enfriamiento.

La saturación del parámetro de red por encima de 50 MWd/kg U puede considerarse relacionada con un umbral de quemado que induce a defectos puntuales. Además, este límite coincide con el de la formación de una estructura tipo RIM [1988MAT].

El parámetro de red de un UO_2 irradiado y sometido a un recocido posterior en atmósfera reductora disminuye drásticamente, lo que indica que el material se reestructura observándose también una recuperación parcial de la anchura de los picos de rayos x.

II.3.6.3 Fractura de la pastilla combustible. Hinchamiento

Las tensiones térmicas que se generan durante la vida en operación del combustible en el reactor producen gran número de grietas (véanse Figura II-15 y Figura II-16). Estas grietas pueden variar, significativamente, dependiendo de la extensión en el quemado y el historial de irradiación, siendo nor-

malmente grietas radiales o en forma de cuña, grandes e irregulares, generalmente unidas en la periferia de la pastilla.

Cuando se forman las grietas en las pastillas de combustible durante la operación del reactor, se produce un desplazamiento radial de los fragmentos de combustible, de manera que se reduce el huelgo combustible - vaina inicial de diseño.

Otro proceso que puede tener lugar durante la irradiación continuada de las pastillas de combustible es el hinchamiento de la barra combustible (combustible más la vaina que lo contiene, véase Figura II-15), debido al incremento de los inventarios de productos de fisión y a fenómenos de fluencia de la vaina. La fluencia de la vaina debido a la presión y a la temperatura a la que se ve sometida provoca el decrecimiento del volumen libre entre el combustible y la vaina (huelgo) con la consiguiente merma de sus propiedades termomecánicas ya que se impide el transporte de gas, resultando una contaminación del gas de relleno, helio, con kriptón y xenón. Como consecuencia de este fenómeno la temperatura del combustible aumenta produciéndose una mayor liberación de gases de fisión y una disminución de su conductividad térmica.

El volumen de huecos total en una barra combustible y su distribución entre el huelgo residual combustible vaina y las grietas entre fragmentos, dependen de sus parámetros de fabricación, quemado e historial de irradiación y puede variar también, significativamente, a lo largo de una misma barra.

Los datos experimentales sobre el volumen libre en la barra a una posición dada de la pastilla se pueden obtener mediante medidas de compresión, en las cuales la barra es sometida a fuerzas transversales hasta que se detecta contacto entre la pastilla y la vaina [1984FOR, 1986FOR].

Estudios de medidas del huelgo y reacomodación de la pastilla permiten estimar un huelgo diametral equivalente entre las grietas interfragmentos de alrededor de 50 mm. Estos huecos generados indican, que el agua subterránea podría interaccionar no sólo con la superficie de las pastillas de combustible, sino también con el interior de ésta. Este hecho es importante para los cálculos de superficie de sólido expuesta al lixivante, así como, para estimar la influencia de la radiolisis producida por la radiación α de corto alcance, en la lixiviación del combustible.

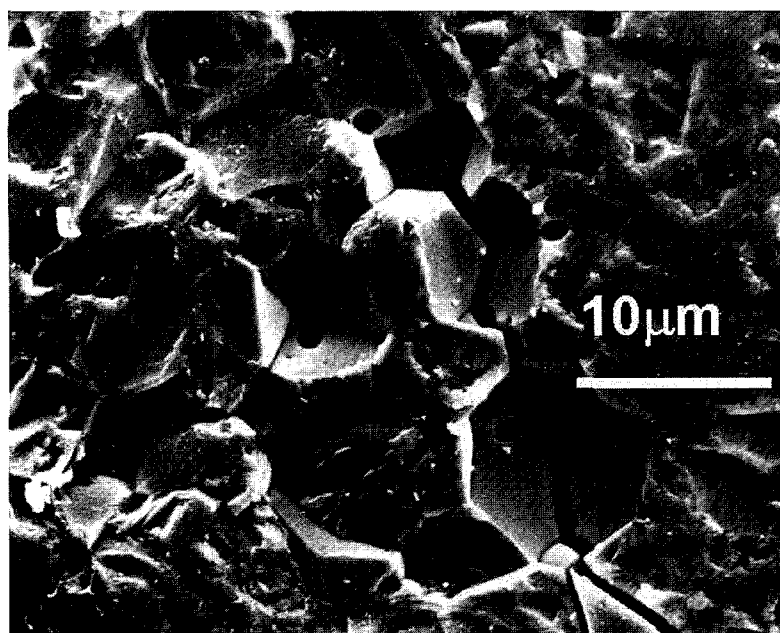


Figura II-20. Detalle de fractura de un combustible gastado tipo UO_2 de 43,2 MWd/kg U, que ha sido utilizado en los estudios de lixiviación de esta memoria de investigación (Capítulo IV).

II.3.6.4 Modificación de la superficie de las pastillas debido a la radiación

La superficie del combustible que pueda estar disponible para un ataque corrosivo del agua subterránea es un parámetro esencial a la hora de determinar la velocidad de lixiviación. Como se observa en la Figura II-16, el quemado de una pastilla combustible irradiado conduce a un refinamiento de grano con el consiguiente aumento de su superficie específica. Por otro lado, la generación de defectos tales como aumento de porosidad o formación de grietas también contribuyen significativamente a un aumento de la superficie. Según esto, se podría enunciar que la superficie del combustible aumenta con el quemado, si bien se deben tener presentes los parámetros de diseño del combustible y el historial de irradiación.

La necesidad de cuantificar la superficie específica de los combustibles irradiados para poder normalizar la liberación de los diferentes radionucleidos ha llevado tanto a utilizar superficies geométricas simples, suponiendo partículas esféricas y determinaciones experimentales complejas dentro de celdas calientes, mediante porosimetría de mercurio o me-

diente adsorción de kriptón o nitrógeno en la superficie del sólido (método BET).

Algunos de los valores disponibles de superficie específica recopilados por Forsyth [1995FOR] se recogen en la Figura II-21. Se observa que para cada fracción de tamaños el intervalo de medidas de superficie específica es muy amplio.

Por otro lado existe una gran incertidumbre, no resuelta, de si los resultados de superficie específica obtenidos por BET son representativos de la superficie de combustible irradiado expuesta al lixiviante acuoso en ensayos de corrosión tanto realizados a escala de laboratorio y a presión atmosférica como en las condiciones de repositorio. Sin embargo, la necesidad de un parámetro de normalización hace necesario su uso si bien han de tenerse en cuenta las incertidumbres asociadas.

II.3.7 Modificación de la composición química del combustible debido a la irradiación

La propiedad química más significativa de los combustibles nucleares irradiados tipo óxido es la pre-

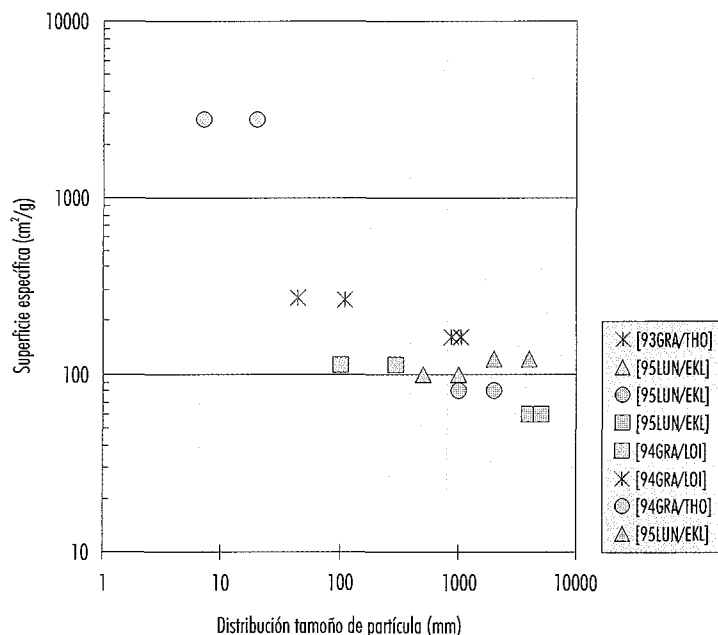


Figura II-21. Superficie específica (BET) de UO_2 sin irradiar y combustible gastado [1995FOR].

sión de equilibrio de la fase gas en la barra. La energía libre de Gibbs de oxígeno, o el potencial de oxígeno del combustible irradiado, determina en qué extensión se producirá su oxidación. Otro factor importante y característico de los combustibles irradiados es el cambio de su composición debido a la generación de productos de fisión, actínidos y productos de activación. Los productos de fisión se generan en la matriz del combustible y se distribuyen en éste en función del espectro neutrónico y del nucleido fisible generador.

En el estudio del comportamiento químico de los productos de fisión en el combustible se debe de tener en cuenta los factores siguientes:

- ❑ La concentración de los productos de fisión aumenta gradualmente durante el quemado.
- ❑ Decaimiento durante y después del periodo de irradiación.
- ❑ El potencial de oxígeno del combustible cambia durante la irradiación.
- ❑ Los gradientes de temperatura en las barras combustibles provocan fenómenos de transporte de material y fenómenos de difusión térmica.

mica los cuales provocan gradientes de composición.

En 1967 se realizó la primera clasificación del estado químico de los productos de fisión [1967ANS/BAI]. Esta clasificación dividió estos productos en solubles en la matriz, metálicos y no metálicos. Estudios posteriores resaltaron la importancia de algunos productos de fisión como el molibdeno que puede actuar como tampón del exceso de oxígeno ocasionado por la fisión de uranio, y explicaron la formación de metales nobles actínidos [1970HOL/KLE].

Estudios experimentales de combustibles irradiados han permitido tener un conocimiento muy aproximado del estado químico de sus elementos constituyentes. Estos elementos pueden clasificarse en los grupos siguientes [1985KLE]:

- ❑ Gases de fisión y otros productos de fisión volátiles: Kr, Xe, Br, I, Cs.
- ❑ Productos de fisión que forman precipitados metálicos: Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te.
- ❑ Productos de fisión que forman óxidos precipitados: Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo, Te.

1																	2														
H																	He														
3	4																	5	6	7	8	9	10								
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne								
11	12																	13	14	15	16	17	18								
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar								
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
87	88	89	104	105	106																										
Fr	Ra	Ac																													
																		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
																		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
																		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

- Productos de fisión volátiles
- ▼ Precipitados metálicos (aleaciones)
- Precipitados cerámicos (óxidos)
- ◐ Óxidos disueltos en el combustible

Figura II-22. Estado químico de los productos de fisión en combustibles nucleares tipo óxidos [1985KLE].

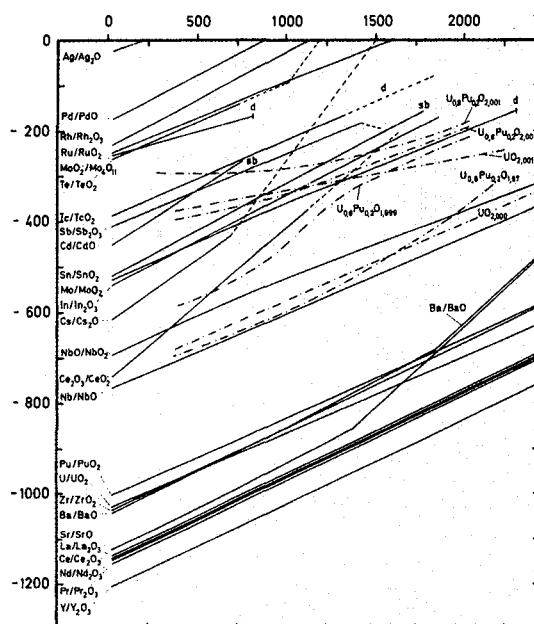


Figura II-23. Estado químico de los productos de fisión en combustibles nucleares tipo óxidos [1985KLE].

- Productos de fisión que forman óxidos disueltos en la matriz del combustible irradiado: Sr, Zr, Nb, y las tierras raras: Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm.

Muchos de los productos de fisión son insolubles en la matriz de UO_2 del combustible irradiado, por lo dan lugar a la formación de especies secundarias [1978CUB/SAN]. El grado de segregación es función del sistema termodinámico UO_2 /productos de fisión y de las condiciones de irradiación del combustible.

Los estados de valencia de los diferentes productos de fisión se pueden conocer a partir del cálculo del número total de cationes producidos por fisión y equilibrándolos con el oxígeno disponible en el orden de estabilidad termodinámica. El potencial de oxígeno del combustible es función de la razón O/U . El ligero incremento esperado en la razón O/U al aumentar el quemado es reducido por la acción de ávidos captadores de oxígeno como el cesio y el molibdeno y probablemente también el circonio de la vaina.

A partir de la representación de la energía libre de Gibbs frente a la temperatura, diagrama de Ellingham, se pueden deducir que los productos de fisión cuyas energías libres de formación estén por enci-

ma de la zona $\text{UO}_{2,000-2,001}$, estarán presentes en forma metálica, mientras que los que se encuentren en la zona inferior lo harán preferentemente en forma de óxidos.

Del grupo de productos de fisión más ligeros solamente se espera que formen óxidos de Sr, Y, Zr, Nb para las condiciones de potencial de oxígeno y temperatura en las que se ve sometido el combustible durante su vida en operación. Entre los más pesados, el bario y las tierras raras formarían óxidos. El cesio y el molibdeno empiezan a oxidarse a valores de potencial de oxígeno cercanos a los existentes durante el periodo de operación del combustible, mientras que los actínidos y los lantánidos forman soluciones sólidas con el UO_2 [1974POT].

La mayoría de los productos de fisión que se forman en el interior del combustible quedan retenidos en la propia matriz del mismo; sin embargo, los más volátiles y los gases nobles pueden escapar hacia el hueco existente entre el combustible y la vaina. Las estimaciones de estabilidad de las barras combustibles prevén que hasta el 1% de las vainas pudieran perder su estabilidad, aunque en la práctica, salvo en casos muy excepcionales los valores reales no superan el 0,2 % [1997MAT/UNE].

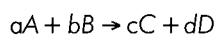
II.4 Lixiviación de óxidos de uranio

Hasta la fecha, es difícil predecir cuál será, para los tiempos de evaluación (1000-10000 años), la velocidad de disolución del combustible irradiado expuesto al ataque de aguas subterráneas debido, fundamentalmente, a la problemática de definición del escenario y a la incertidumbre asociada a procesos tales como: el frente redox o la composición del agua que accederá al combustible irradiado después de haber atravesado las diferentes barreras de ingeniería.

El estudio del comportamiento del combustible nuclear frente a la lixiviación por aguas subterráneas es relativamente novedoso y se inició en la década de los 80. Sin embargo, existen experiencias relacionadas con el desarrollo y el reproceso de combustible y, aún anteriores, relacionadas con la minería del uranio de gran interés.

En este apartado se describen brevemente algunos de estos estudios que han sido de gran ayuda a la hora de definir los parámetros controlantes del proceso de lixiviación del combustible nuclear irradiado. Previamente se definen algunos conceptos que se utilizan en este apartado.

La velocidad de reacción se define como la variación con el tiempo de la concentración de una de las sustancias, reactivos o productos que forman parte de la reacción. La velocidad de reacción se puede expresar indistintamente como velocidad de uno de los reactivos o velocidad de reacción de uno de los productos. Para obtener una velocidad de reacción, independientemente del componente usado, se debe tener en cuenta su coeficiente estequiométrico. De esta manera es posible definir una única velocidad de reacción, consistente con la estequiometría de la reacción.

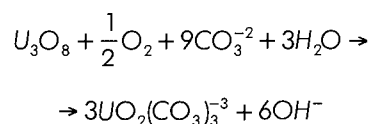


$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

En general, la velocidad de reacción suele ser función de todas las sustancias que forman parte de la misma, y la ecuación, que liga la velocidad con las concentraciones, se denomina ecuación de velocidad [1984DIA/RIO]. La ecuación de velocidad no es posible determinarla a partir de la ecuación estequiométrica, sino que ha de determinarse experimentalmente, de ahí la dificultad de definirla en el caso del combustible irradiado en condiciones de almacenamiento definitivo.

Los primeros estudios cinéticos de disolución de óxidos de uranio se realizaron con el fin de optimizar la metalurgia extractiva de la minería del uranio. En estos trabajos se experimentó con polvos y con pastillas de óxidos no estequiométricos con una gran variedad de oxidantes y disolventes, tanto en medios ácidos como en medios básicos y diversas temperaturas y presiones. A pesar de la importancia económica que suponía obtener buenos coeficientes de extracción de uranio, estos estudios en general no fueron adecuados para permitir crear una base de datos termodinámica; sin embargo, en algunos casos se propusieron mecanismos de disolución.

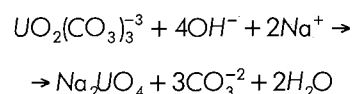
Peters [1953PET/HAL] estudió el efecto de la concentración de bicarbonato, la presión de oxígeno, la temperatura y la superficie específica en la cinética de disolución de la pitchblenda (U_3O_8 (62,4), SiO_2 (19,4), Pb (11,4), S (0,62), CaO (3,4)). En este trabajo se propuso, que la disolución de U_3O_8 en soluciones que tuvieran carbonatos podría seguir la reacción:



mientras que en soluciones bicarbonato/carbonato la disolución de U_3O_8 sería de la forma:

El efecto de la concentración de bicarbonato se determinó mediante la adición de $NaHCO_3$ (0, 10, 30 y 50 g/l) a soluciones que contenían 50 g/l de Na_2CO_3 . La experiencia se realizó a 100°C y a 4 atm. La velocidad de disolución de la pitchblenda aumentó con la concentración de bicarbonatos, observándose leves modificaciones a partir de concentraciones de $NaHCO_3$ superiores a 30g/l. En la Figura II-24, se observa la modificación de la concentración de uranio en función de la cantidad de $NaHCO_3$ para 150 min. de ensayo.

La explicación de estos resultados experimentales se atribuye a que la baja concentración de bicarbonato provoca la precipitación, por hidrólisis, de la especie $UO_2(CO_3)_3^{-3}$ como Na_2UO_4 según la reacción:



La precipitación de Na_2UO_4 sobre la superficie del sólido a lixiviar le protege de su disolución por lo que la concentración en solución vendría dada por

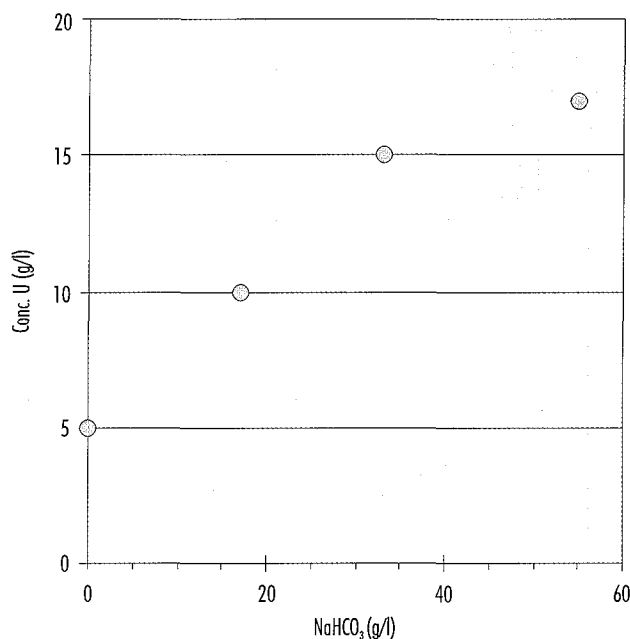


Figura II-24. Influencia de la concentración de NaHCO_3 en la disolución de uranio. ($T=100^\circ\text{C}$, 4 atm) [1953PET/HAL].

la solubilidad de esta fase. A concentraciones mayores de CO_3^{2-} existe menos hidróxido disponible por lo que la reacción de precipitación estaría impedida.

Las velocidades de disolución de la pitchblenda también se evaluaron, manteniendo constante la concentración de bicarbonatos y modificando la de carbonato sódico. El efecto encontrado en la disolución de uranio fue inferior que el observado para cantidades de bicarbonato diferentes. Por otro lado, en ausencia de carbonatos, la pitchblenda era insoluble, por lo que concluyeron estos estudios sugiriendo que la presencia de carbonatos impide la hidrólisis de uranio.

En este mismo trabajo [1953PET/HAL] también se describió el efecto de la superficie en la velocidad de la disolución de la pitchblenda, con dos tipos de sólidos diferentes, observando que la velocidad de disolución era proporcional a la superficie del sólido.

Con respecto a la influencia de la presión de oxígeno en la disolución, se observó que la velocidad de disolución era directamente proporcional al cuadrado de la presión de oxígeno. Esto indica que el oxí-

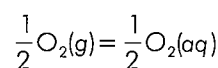
geno puede ser la etapa controlante del proceso de disolución.

Con respecto al efecto de la temperatura en la disolución de la pitchblenda [1953PET/HAL], sus resultados indicaron que la velocidad de disolución puede expresarse a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{dr}{dT} = k \exp\left(\left(\frac{E_o^*}{RT}\right)\left(\frac{E_o^*}{RT^2}\right)\right)$$

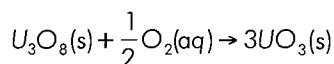
donde dr/dT es el cambio en la velocidad de reacción, E_o^* la energía de activación y R la constante de los gases. La energía de activación calculada para una solución de 50g/l de NaHCO_3 fue de 12,3 kcal/mol.

El mecanismo de disolución propuesto por Peter y Halpern [1953PET/HAL], consta de tres etapas. La primera de ellas es la disolución de oxígeno gas en solución acuosa:

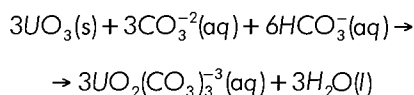


La segunda etapa está relacionada con la disociación de oxígeno seguida por la adsorción sobre la

superficie de la pitchblenda y la oxidación de U_3O_8 a UO_3 , según la ecuación.



La etapa final corresponde con la reacción rápida de UO_3 con bicarbonato y con carbonato.

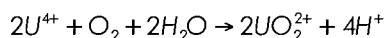


La ecuación de velocidad de disolución de la pitchblenda propuesta fue:

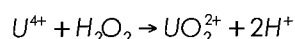
$$\frac{d[U_3O_8]}{dt} = K A [O_2]^{1/2} e^{\frac{12,3}{1,98T}}$$

donde A es la superficie, $[O_2]$ presión parcial de oxígeno, T la temperatura absoluta y K una constante.

Halpern y Smith [1956HAL/SMI], estudiaron la cinética de oxidación de U(IV) en soluciones de ácido perclórico, ya que, en general, en medio perclorato no se forman complejos o se forman complejos muy débiles. Estos autores observaron que la uraninita producía iones U(IV) los cuales eran oxidados, formando un ion uranilo más soluble. También se puso de manifiesto que la velocidad de oxidación de U(IV) no se ve afectada por el flujo de oxígeno. Este hecho se comprobó mediante la utilización de soluciones que estaban previamente saturadas en oxígeno gaseoso, por lo que no se determinó el oxígeno estequiométrico de la reacción, pero se sugirió que la reacción sería del tipo:



esto era consistente con el hecho de que no se detectara la oxidación de U(IV) cuando las soluciones están exentas de oxígeno. Cuando se añade como agente oxidante peróxido de hidrógeno, el U(IV) se oxida rápidamente a U(VI) según la reacción:

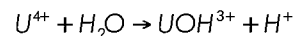


Estos mismos autores [1956HAL/SMI], estudiaron el efecto de la concentración de ácido perclórico a presión de oxígeno constante (0,96 atm). A concentraciones inferiores a 0,2M la ecuación de velocidad que se obtuvo era de primer orden:

$$\frac{-d[U(IV)]}{dt} = K' [U(VI)]$$

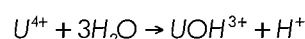
para concentraciones superiores a 0,2 M se observó cierta desviación de la reacción de primer or-

den. A concentraciones entre 0,08 y 0,5 M, K' es inversamente proporcional a la concentración de ácido, debido a que el U(IV) se hidroliza según la reacción.



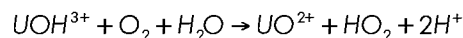
y a concentraciones inferiores a 0,5 M no existe una proporcionalidad inversa entre K' y la concentración de ácido, debido a la hidrólisis de una, comparativamente, gran cantidad de U(IV).

El mecanismo de oxidación de U(IV) en ácido perclórico podría ser descrito por una serie de reacciones de la forma,

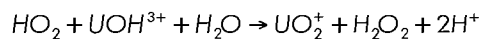
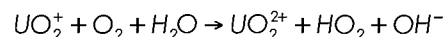


seguido por la oxidación de UOH_3^+ a UO_2^{2+} ;

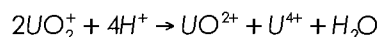
etapa de iniciación k_1 ,



y de dos etapas de propagación, k_2 y k_3 .



y finalmente, k_4 por la reacción,



La velocidad de reacción derivada de este mecanismo fue:

$$-\frac{d[U(IV)]}{dt} = \frac{2k_1k_2\{1 + (k_2k_3 / k_1k_4)^{1/2}\}[U^{4+}][O_2]}{H^+}$$

que es consistente con los resultados experimentales.

Halpern y Smith [1956HAL/SMI] evaluaron, también, la influencia de diferentes sales en la velocidad de oxidación y realizaron interesantes aportaciones. En resumen encontraron que adiciones de 0,4 M de $Mg(ClO_4)_2$, 0,005 M $Co(ClO_4)_2$, ó 0,05 M $(ClO_4)_2$ a 0,5 M $HClO_4$ no afectaban a la velocidad de reacción, sin embargo, 0,0005 M de Ag^+ , Fe^{2+} (0,008M) disminuían la velocidad de reacción y Hg^{2+} (0,005 M) y Cu^{2+} actuaban como catalizadores aumentando la velocidad de reacción. La disminución de la velocidad de disolución de uranio debido a la presencia de iones Fe^{2+} así como de plata es de gran interés, para las evaluaciones de riesgos de un almacén subterráneo. Tanto la presencia de hierro como de plata están aseguradas en el sistema debido a que los contenedores potencialmente candidatos para el almacenamiento de

elementos combustibles son aceros (concepto español), y los propios elementos combustibles contienen Ag (barras de control neutrónico de un PWR), por lo que la liberación de radionucleidos será inferior a la inicialmente estimada.

Blackburn [1958BLA/WEI] realizó estudios de oxidación de óxidos de uranio así como sus implicaciones en las propiedades frente a la lixiviación. Estos autores predijeron que la oxidación parcial de la superficie del combustible controlaría la disolución de éste debido a que zonas de U(VI) en la superficie del combustible se disolverían mucho más rápidamente que la matriz de UO_2 .

La oxidación de UO_2 a 200°C aumenta secuencialmente con la superficie del sólido alcanzando finalmente un valor constante. Este fenómeno tiene su explicación en la oxidación de UO_2 a U_3O_8 . Esta oxidación se observó que se producía en dos etapas; una suave, siguiendo una ecuación parabólica hasta UO_{2+x} y una segunda mucho más rápida que finaliza en U_3O_8 . Esta segunda etapa está controlada por un proceso de nucleación y crecimiento [1957ARO/ROO]. La difusión de oxígeno a través de U_3O_7 se produce según la ecuación

$$X = ra \left[1 - (1 - c)^{1/3} \right] = \sqrt{kt}$$

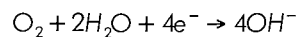
donde X es el espesor de la fase secundaria, r, es el radio medio de la probeta, a, está relacionado con la proporción de U_3O_7 y U_3O_8 , c es el factor de conversión entre U_3O_7 y U_3O_8 , k, es la constante de la reacción y t es el tiempo. El valor de la constante calculada, aumenta de $9,34 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 125°C a $1,13 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 210°C .

Pearson y Wadsworth [1958PEA/WAD] realizaron ensayos para la determinación de la velocidad de reacción de UO_2 en soluciones con carbonatos (0 a 0,1 M) en función de la temperatura (127 a 203°C) y a presiones de oxígeno diferentes (desde 0 a 55 bar). Como era de esperar, la velocidad de disolución aumentaba con la temperatura. Se observó también que aumentos en la presión de oxígeno provocaban aumentos en la velocidad de disolución, siendo éste mucho más notable a temperaturas elevadas. A una temperatura y presión de oxígeno constante, variando la concentración de bicarbonatos se observó, para cada isoterma de la gráfica, y la velocidad de disolución frente a concentración de bicarbonatos, la aparición de un máximo, siendo éste más elevado cuanto mayor era la temperatura. La zona de la curva con pendiente positiva correspondía a la de concentracio-

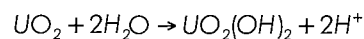
nes de carbonatos bajas. El decrecimiento de la velocidad de disolución de uranio a elevadas concentraciones se explica por la posible precipitación de NaUO_4 . Por otro lado, los autores no atribuyeron esa baja velocidad de disolución a la precipitación de carbonatos de uranio. De esta tendencia observada se dedujo que la velocidad de disolución era independiente del lixiviante en lo que se refiere a carbonatos.

Otro aspecto importante es la observación de la influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad de disolución de uranio. Esta dependencia indica que la velocidad de disolución está controlada por fenómenos de transporte. Pearson y Wadsworth [1958PEA/WAD] concluyeron que la disolución de UO_2 en soluciones carbonatadas implicaba la competencia entre la adsorción de HCO_3^- y O_2 . Esta competencia ocasionaba la disminución de la velocidad de disolución de uranio a elevadas concentraciones de ácido carbónico ya que el UO_2 se bloqueaba de la acción del oxígeno, es decir, se formaba una película protectora de una fase sólida.

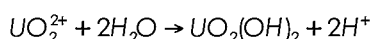
En estudios de disolución de uranio en condiciones ácidas (H_2SO_4 0,018 M) y básicas (CO_3^{2-} - HCO_3^- 0,5 M) a 100°C y a una presión de oxígeno de 2 y 4 atm para condiciones ácidas y 7 y 14 atm para medio básico [1964HAB/THU], se observó que a pH elevados, la velocidad de disolución de UO_2 es independiente de la presión de oxígeno, mientras que a pH bajos la velocidad de disolución es independiente de la composición de la solución y solamente depende de la presión de oxígeno. En soluciones carbonatadas, la velocidad de disolución es independiente de la presión de oxígeno para concentraciones de carbonatos bajas, pero a concentraciones elevadas, la velocidad de disolución depende de la raíz cuadrada de la presión de oxígeno y es independiente de la composición de la solución. El mecanismo de disolución en condiciones oxidantes propuesto a partir de estos ensayos fue similar al de los metales. El UO_2 en contacto con una solución oxidante toma electrones en una zona de la superficie (cátodo) y libera electrones a otra zona (ánodo). La reacción en el cátodo sería:



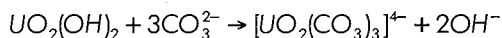
y en el ánodo:



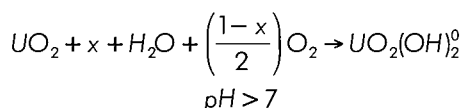
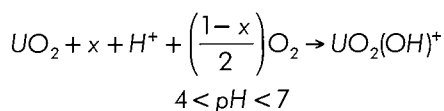
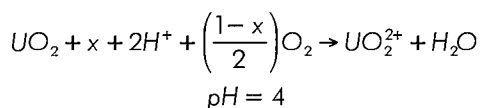
A pH neutro el ión uranilo se hidroliza para formar un hidróxido en la superficie:



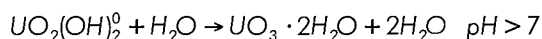
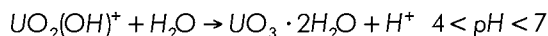
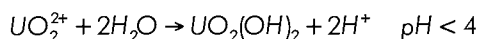
El hidróxido se disuelve en medio ácido (la inversa de la reacción anterior) para formar el ión uranilo. El ión carbonato provoca la formación el complejo soluble:



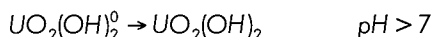
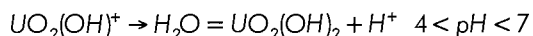
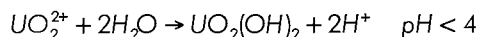
En estudios de disolución de UO_2 y de combustible irradiado [1982WAN/KET] a temperatura elevadas (150 °C) y pH básico, se observó la presencia de una fase cubriente $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ sobre el UO_2 que hace disminuir la concentración de uranio en disolución. Por otro las concentraciones máximas en disolución se encontraron a temperaturas inferiores a 75°C. El mecanismo de disolución de UO_2 envuelve una oxidación previa en la superficie de éste. Esta capa de oxidación superficial se oxidará para formar iones uranilo u otros iones complejos, dependiendo de la química de la solución. En el caso de agua pura, la disolución de la capa de óxido superficial depende de la concentración de oxígeno y de protones.



A temperaturas bajas (25-75°C), la película que se forma sobre la superficie del sólido:



A 150 °C, existe un gran crecimiento de los cristales:



La disolución de polvo de UO_2 en ácido nítrico es una de las tareas intermedias dentro del ciclo abierto del combustible gastado. Existen muchos traba-

jos sobre la disolución del combustible en ácido nítrico, entre ellos, el de Taylor [1963TAY/SHA] quien estudió la disolución de UO_2 a varias temperaturas y demostró, que la tasa de disolución de las pastillas de UO_2 estaba controlada químicamente a temperaturas inferiores a 95°C y por fenómenos de difusión a temperaturas superiores. También demostró que la tasa de disolución depende de la concentración de nítrico.

Shabbir [1968SHA/ROB, 1969SHA/ROB] en estudios de disolución con polvo y con pastillas de óxidos de uranio, observó que las tasas de disolución estaban fuertemente influenciadas por la velocidad de agitación y sugirieron que este efecto estaba provocado por la acción autocatalítica del HNO_2 generado con la disolución de UO_2 .

Fukasawa [1991FUK/OZA] también estudió la disolución de pastillas de UO_2 en HNO_3 y analizó la tasa de disolución asumiendo que ésta dependía de la superficie expuesta.

Hodson [1987HOD] propuso un modelo de disolución de UO_2 en el que la tasa de disolución dependía de la penetración del lixiviante a través de las grietas y los límites de grano.

Ikeda [1995IKE/YAS] realizó ensayos de disolución de polvos de UO_2 con diferentes tamaño de partículas. En esta experiencia se observó que los polvos de UO_2 de tamaño de partícula menor, se disolvían mucho más rápidamente. Este resultado sugiere que la disolución está fuertemente influenciada por la superficie expuesta. Es decir la tasa de disolución podría venir dada por una ecuación del tipo

$$dc / dt = \Phi SN / V$$

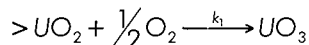
donde, Φ es la constante de disolución, c la concentración de uranio, S la superficie de un fragmento de UO_2 , N el número de fragmentos y V el volumen de disolución.

Este tipo de modelos simplificados tiene su aplicación inmediata en modelos de disolución de combustible gastado en aguas subterráneas, pero requieren un gran número de información adicional debido a la complejidad del sistema del campo próximo, como posibles cambios de oxidación, modificación de superficie, formación de coloides, precipitación de fases secundarias, etc., que dificultan la modelación del fenómeno.

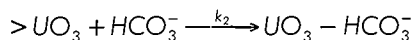
Recientemente, de Pablo [1999PAB/CAS] explicó, a partir de resultados experimentales de lixiviación de

UO₂, un mecanismo de disolución oxidativa en función de la concentración de bicarbonatos. Este mecanismo consta de tres etapas:

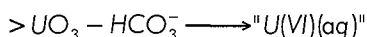
- Oxidación de la capa superficial del UO₂



- Enlace de los aniones HCO₃⁻ en los puntos activos donde se encuentran los U(VI).



- Disolución de los complejos superficiales U(VI) carbonato.



La velocidad de disolución que se deriva de este mecanismo es la siguiente:

$$r = \frac{k_1 k_2 \{>UO_2\}_{\text{tot}} [O_2] [HCO_3^-]}{k_{-1} + k_2 [HCO_3^-] + k_1 [O_2]}$$

Volviendo a la disolución de UO₂ en medio ácido oxidante, Ikeda [1995IKE/YAS] demostró que la constante de disolución no depende del tamaño de partícula, siempre y cuando se mantengan constantes la concentración de nitrógeno y de HNO₂. Sin embargo, si no se mantienen idénticas las condiciones del medio, esta constante es mayor a menor tamaño de partícula.

Otro factor muy importante, a la hora de evaluar la tasa de disolución de UO₂ es la concentración de oxidantes. La tasa de disolución de UO₂ no está muy afectada por la concentración de protones en el medio, pero sí por la concentración de oxidantes. En efecto, existen trabajos que demuestran que el polvo de UO₂ puede disolverse fácilmente en HCl 3M a temperatura ambiente en presencia de ClO₂⁻ o ClO₃⁻, como oxidantes [1995IKE/YAS], pero es muy difícil disolverlo, incluso a temperatura elevadas, en ácido clorhídrico 8M.

Según los estudios revisados en este apartado, los principales parámetros a considerar son: la presencia de oxidantes, la acidez del medio, la temperatura, la composición del agua y la superficie de sólido expuesta al lixivante.

II.5 Mecanismo de disolución del combustible gastado

El mecanismo de disolución del combustible nuclear gastado puede establecerse de acuerdo a tres etapas básicas [1988JOH/SO]:

- Liberación de los radionucleidos procedentes de la vaina.
- Liberación de los radionucleidos procedentes del huelgo combustible-vaina.
- Liberación de los radionucleidos debido a la disolución de la matriz.

Estos tres mecanismos se ven afectados por varios factores tales como:

- Quemado del combustible.
- Composición del lixivante, es decir del agua subterránea que accede al combustible.
- pH y potencial redox en las inmediaciones del combustible. Formación de productos radiolíticos.
- Temperatura.
- Presencia de materiales de las barreras de ingeniería.

II.5.1 Liberación de radionucleidos procedentes de la vaina y de los límites de grano

En la actualidad existen muy pocos datos de lixiviación de radionucleidos procedentes de la vaina. Entre los radionucleidos más importantes que se encuentran en la vaina, cabe destacar el ¹⁴C. El ¹⁴C es un producto de activación procedente de impurezas de nitrógeno, de ¹⁷O del combustible y del circuito de agua del circuito primario. Se calcula que aproximadamente el 0,3% del inventario de ¹⁴C se libera instantáneamente [1987VAN/SMI].

En condiciones de operación, la microestructura del combustible y la segregación de algunos productos de fisión procedentes de los granos de UO₂, juegan un papel muy importante en la liberación de productos de fisión volátiles y también son determinantes en la lixiviación de radionucleidos en solución acuosa. En particular, el cesio, y el yodo se liberan durante la irradiación a través de los huecos de la matriz del combustible en cantidades comparables a la de los gases de fisión xenón y kriptón [1984JOH/STR]. Estos elementos se disuelven a su vez muy rápidamente durante los primeros instantes de puesta en contacto del combustible con el agua. Este tema de liberación preferencial debido tanto a las propiedades físicas de los productos de fisión como a defectos en la matriz de UO₂, se analizan en detalle en capítulos posteriores.

II.5.2 Liberación de radionucleidos debido a la disolución de la matriz

La fuente más importante de liberación de radionucleidos procede de la propia disolución de la matriz de UO_2 del combustible gastado. Como se comentó en el Apartado II.3, correspondiente a UO_2 irradiado, los productos de fisión y los actínidos están protegidos, mayoritariamente, en la matriz de UO_2 de agresiones externas, por lo que su liberación pasa por la propia disolución de ésta.

Figura II-22 Diagrama Potencial-pH para fases sólidas de uranio en un agua subterránea de fuerza iónica baja [1987LEM].

La liberación de radionucleidos puede seguir dos mecanismos diferentes:

- a) En el primer mecanismo, el UO_2 se considera termodinámicamente estable en las condiciones del repositorio, siendo su velocidad de disolución superior a la del flujo de aguas subterráneas; en este caso, la disolución del combustible vendría limitada por la solubilidad del propio UO_2 . La liberación de los radionucleidos atrapados en el combustible vendrá también limitada por la propia estabilidad de la matriz. Incluso en el caso de que la matriz de UO_2 se oxide a U_3O_8 o, más probablemente, a U_4O_9 , la liberación de la mayoría de los radionucleidos vendrá controlada por la solubilidad del óxido de uranio correspondiente.
- b) El segundo mecanismo de liberación corresponde a una disolución oxidativa del combustible gastado, en el que la disolución de uranio pasa por la oxidación previa de U(IV) a U(VI) . En este caso, la liberación de los radionucleidos de los límites de grano podría darse a pesar de que la cantidad total de uranio en solución fuera muy baja.

En el análisis del comportamiento del combustible gastado se aceptan los dos mecanismos. El mecanismo "a" se considera cuando en ambientes reductores cuando no se da crédito a la generación de productos radiolíticos (véase apartado II.5.3.2), o bien cuando se considera que la fuente (el combustible gastado) ha decaído hasta niveles despreciables.

Este mecanismo "a" asume que la liberación de radionucleidos viene controlado estabilidad de la fase sólida de uranio en las condiciones de repositorio. En la Figura II-25 se muestra un diagrama

potencial - pH de estabilidad de fases de uranio en una agua granítica de fuerza iónica baja [1987LEM]. En este diagrama se pone de manifiesto que, en estas condiciones, en todo el intervalo de pH a potenciales reductores o ligeramente oxidantes la fase sólida estable es el UO_2 . Así mismo para estas mismas condiciones químicas de pH y Eh, la especie de uranio predominante será el U(OH)_4 (Figura II-26).

El mecanismo "b" de oxidación disolución es de carácter más amplio que el primero (mecanismo "a") y está aceptado internacionalmente como el mecanismo que regirá el proceso de disolución del combustible gastado en condiciones de repositorio. En este mecanismo se considera que el UO_2 es termodinámicamente estable y su disolución vendrá condicionada por la oxidación previa de U(IV) a U(VI) .

En la Figura II-25 y Figura II-26 como ya se indicó anteriormente, se muestran las fases sólidas de uranio correspondientes a diferentes ambientes de pH y redox así como el diagrama de predominio de las diferentes especies de uranio en solución para aguas graníticas de fuerza iónica baja [1987LEM]. En condiciones reductoras la especie U(OH)_4 es la especie más estable en todo el rango de pH. En condiciones oxidantes en aguas con fluoruros, los complejos fluorurados de uranio son importantes a bajos pH. A pH neutro o moderados básicos los complejos carbonatados son las especies predominantes.

II.5.3 Factores que afectan a la disolución de la matriz

II.5.3.1 Composición química de aguas subterráneas

Desde un punto de vista químico, los componentes de las aguas subterráneas graníticas, que en principio tienen más importancia en la cinética de disolución del combustible irradiado, son los carbonatos y los fosfatos. Sin embargo, la concentración de fosfatos en las aguas subterráneas es muy baja, por lo que su influencia, en comparación con la de los carbonatos será pequeña. Es por esto que, los complejos que han de tenerse en cuenta, principalmente en los análisis de comportamiento del combustible irradiado en condiciones de repositorio, son los de carbonatos. En el caso de los repositorios en medio salino, la intrusión de agua conduce a una concentración extremadamente elevada de

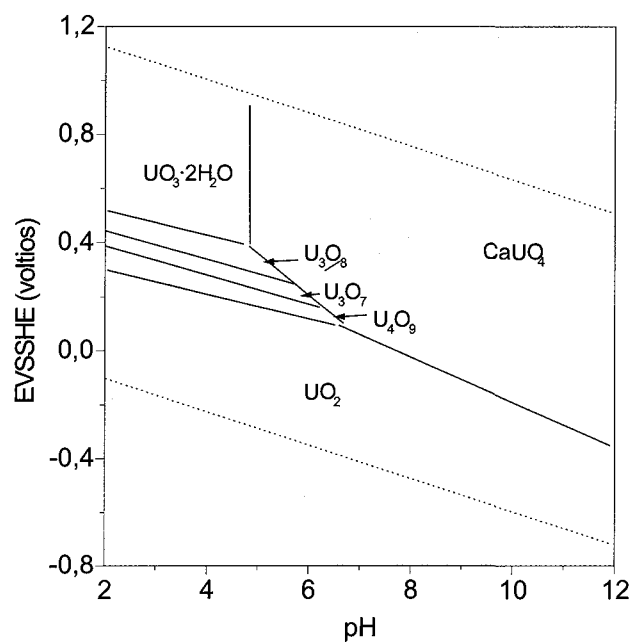


Figura II-25. Diagrama Potencial-pH para fases sólidas de uranio en un agua subterránea de fuerza iónica baja [1987LEM].

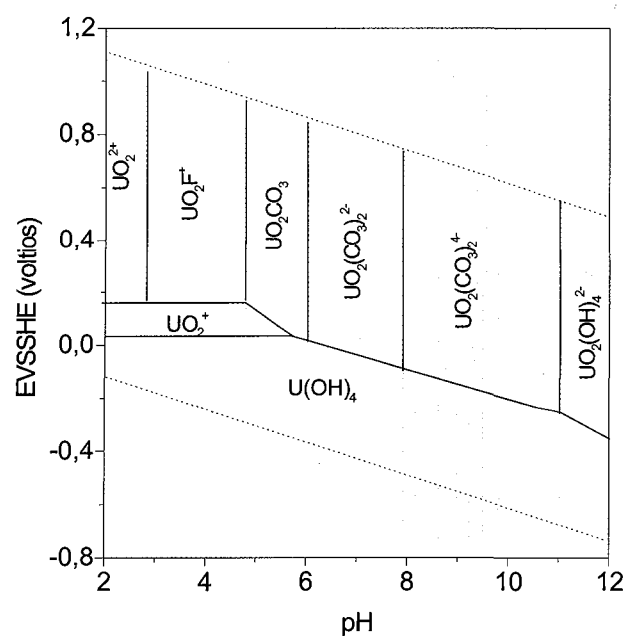


Figura II-26. Diagrama Potencial-pH para especies de uranio en un agua subterránea de fuerza iónica baja [1987LEM].

cloruros, por lo que las especies cloruradas serán las más importantes.

En estudios de lixiviación de combustible tipo CANDU en agua granítica (GW) a temperatura ambiente [1982JOH] se observó que los complejos de uranio predominantes eran los carbonatos, en una concentración de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. La fracción de inventario liberada por unidad de tiempo de estroncio, tecnecio y uranio fue de aproximadamente 10^{-7} d⁻¹. Por otro lado, la velocidad de liberación de ¹³⁷Cs fue ligeramente superior; lo que indica una liberación preferencial de los límites de grano.

Forsyth [1984FOR/SVA] obtuvo velocidades de disolución comparables con combustibles tipo LWR, por lo que en principio la normalización de resultados al inventario es una herramienta válida para homogeneizar resultados.

La presencia de carbonatos en la disolución del combustible irradiado en aire a 25°C provoca concentraciones que van desde $1 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹ en DIW a $3 \cdot 10^{-2}$ mol·l⁻¹ en GW. La concentración de uranio que se alcanza en GW es substancialmente mayor que en agua desionizada (DIW), sin embargo este hecho no se produce para los productos de fisión.

Ensayos realizados con combustible LWR, muestran la misma tendencia que en el caso del CANDU, mayor concentración de uranio en disolución en medios carbonatados [1988WER/FOR].

Stroes-Gascoyne [1986STR/JOH] realizó ensayos de lixiviación de 8 años de duración, en aguas con concentraciones de carbonatos diferentes. Estos estudios pusieron de manifiesto que la presencia de carbonatos evita la formación de $\text{UO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ sobre la superficie del combustible (fase observada en ensayos realizados en DIW).

En ensayos de lixiviación con combustible irradiado (LWR), la concentración de uranio obtenida en disolución en medio carbonato $1 \cdot 10^{-3}$ mol·l⁻¹ fue de $5 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-8}$ mol·l⁻¹ mientras que en DIW fue de $1 \cdot 10^{-8}$ mol·l⁻¹ [1982JOH]; resultados también consistentes con lo observado por Stroess-Gascoyne [1986STR/JOH]. La concentración máxima de uranio se encontró para concentraciones de carbonatos de $2 \cdot 10^{-3}$ mol·l⁻¹; concentración a la cual se alcanza la saturación con respecto al carbonato ($1 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹) [1986STR/JOH].

El efecto de la saturación de uranio en la disolución de los diferentes elementos químicos del combustible es una de las cuestiones abiertas en el estudio de su estabilidad química, ya que, poten-

cialmente, la disolución del combustible podría venir limitada por la solubilidad de la matriz. Sin embargo, la formación de fases secundarias de U(VI) hace que, presumiblemente, la saturación de uranio en disolución no afecte a la solubilidad de los diferentes radionucleidos que constituyen el combustible, a no ser que esta fase secundaria precipite sobre la superficie del combustible formando una capa protectora.

Johnson [1982JOH] observó que la presencia de cloruros no afecta a la tasa de disolución del combustible irradiado. Para concentraciones de sal en aguas subterráneas de $1 \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ no se detectaron diferencias en las velocidades de lixiviación de tecnecio, estroncio o molibdeno, en comparación con aguas carbonatadas con un contenido en Cl⁻ inferior a $1 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹.

II.5.3.2 Efecto de la radiolisis del agua en la disolución del UO_2

La importancia de la radiación emitida por el decaimiento de los radioisótopos presentes en un almacén geológico profundo depende, en gran medida, del concepto del diseño de almacenamiento. Por ejemplo, los efectos de la radiación gamma dependen del espesor de los contenedores metálicos. Para contenedores metálicos de gran espesor este tipo de radiación puede considerarse despreciable. En este sentido es también de gran importancia el tratamiento previo que haya sufrido el residuo antes de su almacenamiento definitivo, ya que los campos de radiación y la generación de calor serán considerablemente diferentes.

La radiación que sufre el residuo en el repositorio es despreciable en comparación a la irradiación sufrida en un reactor nuclear. Los efectos de radiación directos que sufre el residuo, pueden considerarse despreciables para los contenedores candidatos para el almacenamiento definitivo. Los efectos indirectos debidos, fundamentalmente, a la radiolisis de aguas subterráneas son los más importantes.

El efecto que produce la radiación sobre los materiales de relleno y la roca almacén no es muy fuerte, y está limitado a una pequeña área, ya que la radiación será absorbida completamente por la materia sólida a una distancia menor de un metro del residuo.

La mayor influencia de la radiación ionizante emitida por el combustible gastado es la debida a la producción de especies oxidantes al descomponerse radiolíticamente el agua. Aunque la radiolisis del

agua produce concentraciones iguales de especies oxidantes que reductoras, la actividad de estas especies varían con las condiciones del medio (pH, fuerza iónica, etc) y por supuesto con sus propiedades intrínsecas (tiempo de vida, potencial redox, etc). [1970BYA]

La absorción de energía en el agua provoca procesos de ionización y excitación importantes desde el punto de vista del potencial químico del medio. Cuando la energía absorbida por una molécula, es mayor que la energía de enlace de sus componentes, ésta puede descomponerse en iones, átomos o radicales libres. Los productos de desintegración son muy activos y reaccionan con las partículas del medio ocasionando reacciones químicas. La excitación de una molécula (si no se desintegra) facilita que se produzcan reacciones químicas, ya que se reducen las barreras de potencial necesarias para que se dé la reacción.

Entre las principales características de la radiolisis del agua se destacan la formación de una gran variedad de especies, como moléculas con carga (H_2O^+), moléculas excitadas (H_2O^*), radicales (OH^\cdot , H^\cdot , HO_2^\cdot), electrones hidratados (e_{aq}^-), etc. Estas especies producen múltiples reacciones en el agua, siendo difícil la evaluación de cada uno de los procesos que tienen lugar.

La radiolisis del agua y de las soluciones acuosas conduce a la formación de agentes oxidantes fuertes (peróxido de hidrógeno y radicales OH^\cdot y HO_2^\cdot), así como de agentes reductores (e_{aq}^- , H^\cdot y H_2). Los radicales e_{aq}^- , OH^\cdot , HO_2^\cdot y H^\cdot son productos de radiolisis de vida corta. El tiempo de vida de los radicales OH^\cdot y H^\cdot no excede de 0,001 s, mientras que el de HO_2^\cdot es de 0,01-0,02 s. El peróxido de hidrógeno y el hidrógeno molecular son productos de vida larga, pero en un sistema abierto la concentración de hidrógeno disuelto será muy baja, ya que se difundirá rápidamente en la atmósfera.

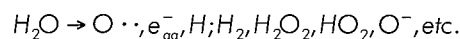
Para intensidades de radiación bajas, la concentración de peróxido de hidrógeno es proporcional a $i^{1/2}$, donde i es la intensidad de corriente del haz de electrones. A intensidades altas, el incremento de concentración de H_2O_2 presenta una pendiente menos pronunciada. Esto se refiere a irradiación con partículas ligeras. En el caso de partículas pesadas, las propiedades son cualitativamente las mismas, pero cuantitativamente los parámetros pueden ser diferentes. En particular, los productos de radiolisis de vida larga H_2 y H_2O_2 tienen mucha más importancia.

II.5.3.2.1 Oxidación radiolítica

La oxidación radiolítica se refiere a la acción de las especies oxidantes del agua sobre los radionucleidos, dando un producto de especies oxidadas. Algunos de los radionucleidos pueden existir en diferentes estados de oxidación. Las especies oxidadas son generalmente más solubles, y por tanto tienen más movilidad en un medio geológico que las formas reducidas. Así por ejemplo los compuestos de Tc(IV) son muy insolubles e inmóviles en las condiciones esperadas en un almacenamiento geológico profundo, mientras que los de Tc(VII) son muy solubles. Este mismo ejemplo de insolubilidad e inmovilidad de especies reducidas es aplicable, entre otros elementos, al americio, plutonio y neptunio. Este es uno de los motivos principales por los que la oxidación radiolítica juega un papel muy importante en las propiedades químicas de los residuos radiactivos, ya que puede ocasionar un aumento mayor en la concentración de especies radiactivas en aguas subterráneas de lo que se podría prever inicialmente. [1986WAL/WIS].

La radiolisis del agua, ocasiona entre otras especies, la formación de moléculas de H_2 . La alta velocidad de difusión de estas moléculas debido a su peso molecular bajo, provoca que la solución acuosa que rodea al residuo tenga, presumiblemente, un efecto oxidante debido a los productos radiolíticos remanentes.

Las principales especies radiolíticas, como ya se citaron con anterioridad, son fundamentalmente:



Las especies más importantes en la interacción con los iones metálicos son OH^\cdot , e_{aq}^- y H^\cdot .

Las especies e_{aq}^- y H^\cdot son agentes reductores fuertes, e_{aq}^- tiene un potencial de -2,7 V. Este potencial es capaz de reducir a la mayoría de los iones metálicos. H^\cdot es un agente reductor débil, y puede, en ocasiones, actuar como agente oxidante en reacciones con iones metálicos reductores, como Fe^{2+} y Pu^{3+} , formándose hidrógeno molecular.

El radical OH^\cdot es un agente oxidante fuerte ($E^\circ(\text{OH}/\text{OH}^\cdot) = 1,9 \text{ V}$) y reacciona con iones metálicos.

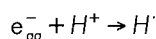
En el contexto de las reacciones redox de radionucleidos en el campo próximo, la radiación α proporciona una cantidad mayor de productos radiolíticos, para una energía dada, que la radiación gamma. Para cuantificar esta diferencia se utilizan valores G, que proporcionan información de cuán-

tas moléculas se forman como consecuencia de haber absorbido una energía radiante de 100 eV.

La mayor parte de los diseños de sistemas de almacenamiento pretenden garantizar un aislamiento del combustible del orden de cientos de años. Al cabo de este tiempo los campos de radiación gamma decrecen apreciablemente, y son los campos de radiación alfa los más importantes.

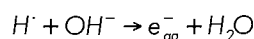
Los valores comparativos de G, que se obtienen para una fuente de ^{60}Co con una energía radiante gamma de 1,3 MeV y para una fuente de ^{239}Pu con una energía radiante α de 5 MeV, se muestran en la Tabla II-4.

Para medios ácidos la reacción dominante es:

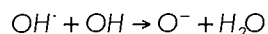


La elevada concentración de protones es medio ácido provoca disminución de electrones acuosos, lo que conduce a que se minimicen las reacciones de reducción de los diferentes iones metálicos presentes.

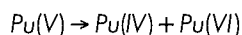
En una solución acuosa alcalina o neutra, como puede ser la que se origina en un almacenamiento de residuos radiactivos que tenga entre sus materiales estructurales hormigón o cemento, las reacciones de reducción de metales por la acción de e_{aq}^- , son de gran importancia. En estos medios los electrones acuosos se forman según la reacción:



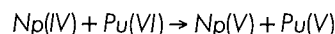
La reacción del ion O^\cdot es también muy importante en medio alcalino, ya que es un agente oxidante fuerte:



Otras reacciones que hay que tener en cuenta a la hora de determinar cuáles son los procesos de oxidación que se producen por la acción de aguas subterráneas irradiadas son las de oxidación no radiolíticas de los diferentes nucleidos presentes en el medio, ya que éstas también están influenciadas por la radiolisis del agua. Un ejemplo de éstas, es la reacción de dismutación del plutonio:



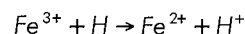
y para varios elementos:



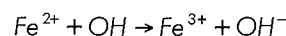
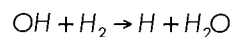
La radiolisis del agua producida por la radiación ionizante del combustible irradiado podría modificar las condiciones redox en las inmediaciones del combustible. Ya que en el concepto de almacén subterráneo se prevé que los elementos combustibles estén aislados en el contenedor durante varios cientos de años, es muy probable que el campo de radiación gamma sea despreciable cuando se produzca el fallo del contenedor y de la vaina y entre en contacto el combustible con el agua. En ese caso, la radiación dominante será la alfa, ya que los emisores alfa tendrán una significativa importancia en más de 10^5 años.

Se han realizado intentos de modelar y cuantificar el efecto de la radiación α , β y γ en la disolución del combustible gastado tanto mediante métodos experimentales como mediante códigos de cálculo [1982CHR/BJE]. Las predicciones de estos modelos teóricos con respecto a su impacto en la disolución del combustible depende en gran medida de las especies que se consideren en disolución y de las diferentes reacciones de combinación [1999QUI/SER].

La presencia de agentes reductores como el H^\cdot procedente de la radiolisis del agua y de procesos de corrosión del contenedor o de la propia agua subterránea inhibirá la disolución de uranio ya que disminuye la concentración de oxidantes a través de reacciones tipo:



Sin embargo, pequeñas cantidades de hierro pueden actuar como radicales que se recombinan, ya que el Fe^{2+} consumido en la reacción anterior pueden regenerarse a costa de radicales reductores como el H^\cdot [1982CHR/BJE]:



La importancia de este tipo de reacciones dependerá de los tipos de reacciones redox involucradas,

Tabla II-4
Valores G para una fuente gamma de 1,3 MeV y para una fuente α de 5 MeV.

Rad.	G(H_2O)	G(H_2)	G(H_2O_2)	G(HO_2^\cdot)	G(e^-/H^+)	G(H^\cdot)	G(OH^\cdot)
γ	4,18	0,43	0,61	0,03	2,70	0,61	2,86
α	2,60	0,95	0,95	0,10	0,80	0,80	0,50

así como de la geometría del sistema considerado. Por ejemplo, las especies radiolíticas oxidantes producidas en la superficie del UO_2 , pueden reaccionar con la matriz antes de oxidar al Fe^{2+} . De cualquier forma, ensayos experimentales de disolución de SIMFUEL en presencia de hierro, han demostrado que la concentración de uranio en disolución se reduce en dos ordenes de magnitud, en el caso de partir de condiciones oxidantes [1998SER/QUI].

En ensayos de disolución de UO_2 natural, en presencia de fuentes γ de irradiación externas [1981GRO, 2000SER/QUI], se observó que la tasa de dosis (de 10 a 100 Gy/h) aumentaba la velocidad de disolución de uranio. Este efecto se atribuye a la rápida reacción de especies oxidantes producidas en la descomposición radiolítica del agua. Sin embargo, este comportamiento no puede ser extrapolado directamente a las dosis bajas que se prevén en condiciones de repositorio. Además, la distribución de especies moleculares y radicales debido a la radiólisis α , es diferente a la producida por fuentes γ . Otros estudios más recientes centrados en la radiólisis α , se han realizado dopando UO_2 con diferentes concentraciones de ^{238}Pu [1999RON/COB]. En este estudio se concluyó que la dosis α estaba en relación directa con la velocidad de disolución de uranio.

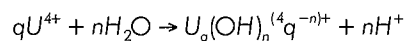
II.5.3.3 Potencial redox

De los aspectos químicos identificados como más relevantes cabe señalar las condiciones redox del sistema. Aunque las condiciones redox en el campo próximo puedan considerarse reductoras debido al hierro de la cápsula, existe la incertidumbre, como se ha comentado en el apartado anterior sobre si la radiólisis pudiera crear condiciones oxidantes en las inmediaciones del combustible. Así pues, deben ser consideradas ambas condiciones en la evaluación del comportamiento.

La concentración de oxígeno en disolución está directamente relacionada con la presión parcial de oxígeno [1982JOH]. Esta mayor disolución de la matriz también afecta directamente a la liberación de otros elementos del combustible gastado, así por ejemplo, el ^{90}Sr se libera en un orden de magnitud menos en soluciones que contienen oxígeno en una concentración de $10^{-6}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ que en agua saturada en aire ($2,5\cdot 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

En medio reductor la disolución de los óxidos de uranio está controlada por la concentración de saturación, si bien su tasa de disolución se verá in-

fluenciada por las propiedades físicas del sólido (superficie específica, tamaño de partícula...). En estas condiciones, y en ausencia de agentes complejantes, se admite que el U(IV) se hidroliza, dando lugar, principalmente, a hidroxocomplejos mononucleares, de acuerdo con [1986BRU]:



donde $0 \leq n \leq 5$ y $q > 0$, siendo la constante de estabilidad:

$$^*\beta_{n,q} = [\text{U}_q(\text{OH})_n^{(4q-n)+}] [\text{H}^+]^n / [\text{U}^{4+}]^q$$

En condiciones oxidantes el UO_2 no es termodinámicamente estable, ya que evoluciona a estados de oxidación superior, dependiendo de la disponibilidad de oxígeno o de otros agentes oxidantes. La disolución de UO_2 , en estas condiciones, se puede considerar un proceso cinético de oxidación-disolución, en el que el parámetro controlante podría ser la oxidación de $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$. Shoesmith [91SHO/SUN] observó, mediante técnicas electroquímicas, que no se detecta una disolución apreciable del óxido de uranio hasta que la capa más superficial de éste no alcanza un estado de oxidación determinado. Sin embargo, en los estudios desarrollados por Gray [1993GRA/THO] no se observaron cambios apreciables en las tasas de disolución normalizadas a la superficie de óxidos de uranio de estado de oxidación distinto. Esta discrepancia puede deberse fundamentalmente a la modificación de la superficie que ocasiona la oxidación de $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_{2+x}$, por lo que la relación de superficie expuesta a lixiviante (S/V) podría ser un parámetro importante a la hora de evaluar los resultados obtenidos en los ensayos de lixiviación.

Otro de los aspectos que influye en la disolución del $\text{UO}_2(\text{s})$ es la composición química del agua subterránea, que depende del almacén geológico considerado.

El comportamiento del UO_2 está claramente determinado por las condiciones más o menos oxidantes del sistema de aguas naturales.

En condiciones oxidantes, la fase sólida termodinámicamente estable sería $\text{UO}_{2+x}(\text{s})$; siendo $x = 0,33$ en el caso de óxidos de uranio natural [1989SHO] o, aproximadamente, 0,25 en el caso de un combustible irradiado [1993EIN/THO]. El mecanismo de oxidación puede considerarse como un mecanismo de complejación superficial, que incluye en primer lugar la adsorción del oxidante seguido de la transferencia electrónica (oxidación del U(IV) y reducción del oxidante) y, finalmente, la liberación de

la especie oxidada [1987STO/MOR]. En estas condiciones, el control de la disolución vendrá dado por la velocidad de oxidación de la superficie del óxido de uranio.

II.5.3.4 Efecto del pH

El efecto del protón, o cualquier otro ligando que forme complejos superficiales con el uranio, competiría con las moléculas de oxígeno por el U(IV) superficial. Esta competencia provocaría que cualquier complejo superficial de U(VI) se disolvería, dejando una superficie no oxidada. A pHs básicos, la disolución es más lenta y puede formarse una capa oxidada.

Teniendo en cuenta un modelo de oxidación/disolución, a pH ácido o en presencia de agentes complejantes, la tasa de disolución podría ser mayor que la de oxidación por lo que la etapa controlante del proceso será la oxidación; por el contrario a pH básico la etapa controlante sería la oxidación.

Torrero [1997TOR/BAR] estudió el efecto del pH en la velocidad de disolución del UO_2 y calculó el orden de reacción respecto al H^+ , siendo de 0,37 entre pH 3 y 6.7. Estos resultados indican que la disolución puede explicarse a partir de un mecanismo de complejación superficial, donde a valores bajos de pH la concentración de complejos superficiales protonados se hace mayor; lo que implica una velocidad de disolución más alta, que es lo que se observa experimentalmente.

II.6 Radionucleidos de interés

La liberación de los diferentes radionucleidos al medio geológico viene determinada por su velocidad de disolución. Por otro lado, la concentración en la que éstos se encuentren en las aguas subterráneas estará controlada por el límite de solubilidad de las especies que estos radionucleidos formen. Como consecuencia de los flujos bajos de agua subterránea, que se espera acceda a un almacén de residuos, la mayoría de los radionucleidos que se liberen de la matriz del combustible gastado, precipitarán formando fases mixtas por lo que su solubilidad será, en la mayoría de los casos, menor que la esperada. Los límites de solubilidad de los diferentes radionucleidos es una barrera química muy importante contra la migración de éstos, y favorece la integridad del combustible irradiado.

El potencial redox de un almacén subterráneo es difícil de definir. Por un lado, en las inmediaciones del combustible, es de esperar un ambiente ligeramente oxidante debido a la presencia de especies radiolíticas (O_2 , OH^- , H_2O_2), y por otro, la presencia de hierro del contenedor asegura unas condiciones reductoras debido a su fuerte tendencia a oxidarse. El resultado de la competencia entre éstos dos pares redox podría asumirse, de una manera conservadora, que es débilmente oxidante o neutro, y el pH ligeramente alcalino [1995SKB/TEM].

En los siguientes apartados se describen brevemente propiedades analíticas y radiológicas de los elementos más importantes que se tienen en cuenta en los análisis de seguridad y que se tienen en cuenta en los estudios de lixiviación que se presentan en esta memoria.

Como consideración general debe decirse que las limitaciones de solubilidad son muy importantes para aquellos radionucleidos que poseen relativamente elevado periodo de semidesintegración y, por tanto, están presentes en cantidades relativamente elevadas. El combustible gastado contiene radionucleidos con bajos periodos de semidesintegración que no tienen importancia desde el punto de vista del transporte químico desde el almacén a la biosfera.

II.6.1 Radionucleidos pesados

II.6.1.1 Radio

El ^{226}Ra forma parte de la cadena de desintegración del ^{238}U . El radio siempre aparece con estado de oxidación II. Este elemento no forma complejos fuertes por lo que aparece en disolución como Ra^{2+} . La fase de radio con menor solubilidad es RaSO_4 . A pesar de su baja solubilidad, éste casi no contribuye a su retención debido a la alta actividad específica del ^{226}Ra . Este sulfato es la fase elegida en los análisis de seguridad como fase controlante de la solubilidad. El radio también puede formar soluciones sólidas con bario y estroncio.

II.6.1.2 Torio

Los isótopos de torio, ^{229}Th , ^{230}Th y ^{232}Th , provienen de las cadenas de desintegración de los actínidos. Aparece en estado de oxidación IV y es un fuerte agente complejante. En la naturaleza los complejos más importantes son los hidroxocomplejos; aunque, también son de interés los complejos con sulfatos, fosfatos y fluoruros.

II.6.1.3 Protactinio

El ^{231}Pa es un hijo de la cadena de desintegración del ^{235}U . En solución acuosa aparece como Pa(V) , PaO_2^+ . La fase Pa_2O_5 con baja cristalinidad se usa como fase controlante.

II.6.1.4 Uranio

La mayor parte del combustible gastado, al igual que en el combustible sin irradiar es ^{238}U . En el combustible irradiado también se encuentra el isótopo ^{235}U que no se ha fisionado durante su vida en el reactor. Los isótopos ^{233}U , ^{234}U y ^{236}U aparecen, ya que son parte de las cadenas de decaimiento de los actínidos. Puede adoptar todos los estados de oxidación entre II y VI, pero en las condiciones del almacén subterráneo sólo los estados IV y VI son de importancia.

En condiciones reductoras el estado predominante es el U(IV). En soluciones acuosas forma hidroxocomplejos, y el combustible en sí es la fase limitante de su solubilidad (UO_2). En condiciones oxidantes es el U(VI) el estado de oxidación de interés. Su solubilidad es mayor que la de U(IV), especialmente en presencia de carbonatos.

Para las condiciones moderadamente oxidantes, que son los previsible que existan en el almacén subterráneo, el UO_{2+x} ($x < 0,5$) sería la fase controlante de la solubilidad. En la naturaleza, en condiciones oxidantes fuertes, el U(VI) forma silicatos de muy baja solubilidad. También puede tener interés la formación de fosfatos de uranio.

II.6.1.5 Neptunio

El isótopo de interés es el ^{237}Np . Los estados de oxidación relevantes en las condiciones del repositorio son el Np (IV) y Np(V). En condiciones reductoras, se encuentra como Np(IV) y forma al igual que el uranio hidroxocomplejos en solución acuosa. En estudios de seguridad se considera el $\text{Np(OH)}(\text{am})$ como fase limitante de la solubilidad. Esta fase cristaliza con el tiempo en NpO_2 y su solubilidad disminuye varios ordenes de magnitud. En condiciones moderadamente oxidantes aparece el Np(V) y la especie dominante en solución acuosa es NpO^+ , pero su solubilidad es todavía determinada a partir de Np(OH)_4 . Bajo fuertes condiciones oxidantes, las fases más estables son el $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ y el NpO_2OH .

II.6.1.6 Plutonio

Los isótopos de plutonio ^{239}Pu y ^{240}Pu son los más importantes debido a su mayor inventario en el com-

bustible, pero también se han de tener en cuenta para los análisis de seguridad el ^{238}Pu , ^{241}Pu y el ^{242}Pu . Puede adoptar cualquier estado de oxidación comprendido entre III y VI. El Pu(IV) es el estado más probable en las condiciones de un almacén subterráneo con Pu(OH)_4 en solución y Pu(OH)_4 (am) como fase limitante en un amplio intervalo de potencia redox. En solución, la especie Pu^{3+} podría dominar a bajos potenciales mientras que a potenciales elevados la especie relevante sería PuO_2^+ .

II.6.1.7 Americio

El ^{241}Am domina la actividad a del repositorio durante los primeros miles de años. El ^{243}Am es también un nucléido muy importante. El estado de oxidación que se ha de tener en cuenta es el Am (III). En solución acuosa la especie predominante es el Am^{3+} . Pero en presencia de carbonatos, habitual en aguas subterráneas graníticas, forma complejos con éstos (AmCO_3^+). La fase que normalmente se toma como limitante de su solubilidad es el Am(OH)CO_3 , a bajas concentraciones de carbonatos puede tomarse el Am(OH)_3 y a altas el $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$.

II.6.1.8 Curio

Los isótopos de curio que se tienen en cuenta en los análisis de seguridad de un almacén subterráneo son ^{242}Cm , ^{243}Cm , ^{244}Cm y ^{246}Cm pero ninguno de ellos es de gran importancia debido a su baja concentración en el combustible irradiado. La química del americio es aplicable a la del curio.

II.6.2 Productos de fisión y de activación

II.6.2.1 Carbono

El ^{14}C es un producto de activación que proviene de impurezas de nitrógeno y oxígeno y está presente aproximadamente en la misma cantidad tanto de la vaina como en el combustible. Esto podría significar que la calcita o cualquier otro carbonato podría ser la fase controlante de su solubilidad. Sin embargo, en el campo próximo esto no es de gran importancia debido a que la concentración de carbono en solución es muy elevada. El carbono también puede encontrarse como metano, que es muy soluble.

II.6.2.2 Cloro

El ^{36}Cl es un producto de activación que proviene de impurezas de cloro del combustible. El cloro

aparece como ión cloruro en solución poco soluble en todas las condiciones.

II.6.2.3 Níquel

El ^{59}Ni y el ^{60}Ni son productos de activación y aparecen en los materiales estructurales de acero inoxidable y de INCONEL. Aparece como catión bivalente en solución acuosa y forma complejos muy estables con carbonatos. Los silicatos de níquel, como el NiSiO_3 , tienen una solubilidad muy baja, pero no pueden formarse a las bajas temperaturas que se darían en un almacén subterráneo. El níquel también puede formar parte de fases relativamente poco solubles como sulfuros junto con hierro y cobre o como fase pura. Sin embargo no es de esperar la presencia de sulfuros en el almacén. Las fases que podría considerarse como fases controlante de la solubilidad del níquel son: NiO , Ni(OH)_2 o NiCO_3 . Estas fases son relativamente solubles a pH neutro por lo que la solubilidad del níquel es considerada de poca importancia.

II.6.2.4 Selenio

El ^{79}Se es un producto de fisión. En condiciones reductoras aparece en solución acuosa como seleniuro, H_2Se o HSe^- . La fase controlante en las condiciones de un almacén subterráneo podría ser un mineral como la ferroselita. La ferroselita aparece en depósitos de uranio lo que indica que éste puede precipitar en presencia de iones bivalentes. La solubilidad de la ferroselita y de otros minerales de selenio es muy baja. Si el selenio está presente en el combustible irradiado, con un estado de oxidación IV o VI, es posible que la reducción a Se(II) sea muy lenta en ausencia de actividad microbiológica. Sin embargo, el selenio probablemente se encuentra totalmente en forma reducida en el combustible irradiado. En condiciones oxidantes el selenio aparece con estado de oxidación IV o VI. En solución acuosa aparece como HSeO_3^- , SeO_3^{2-} y SeO_4^{2-} . La fase controlante en este caso sería algún seleniato como el MgSeO_3 , pero la solubilidad de estas fases es muy alta para tener una importancia práctica como proceso controlante de la liberación de selenio.

II.6.2.5 Kriptón

El ^{85}Kr es un producto de fisión. Es un gas inerte y no forma fases sólidas.

II.6.2.6 Estroncio

El ^{90}Sr es un producto de fisión y uno de los radionucleidos dominantes en la clausura de un almacén

subterráneo. Su periodo de semidesintegración es solamente de 28,5 años, por lo que su actividad decae rápidamente. El estroncio solamente aparece con estado de oxidación II. En solución acuosa se encuentra como Sr^{2+} , pero puede estar complejoado con carbonatos para concentraciones de carbonatos altas. La fase controlante podría ser la estroncianita y/o la celestita.

II.6.2.7 Circonio

El circonio aparece fundamentalmente como producto de fisión, pero también como producto de activación de las vainas de Zircaloy (^{93}Zr). En la naturaleza siempre se encuentra en su estado de oxidación IV. En solución acuosa la especie dominante es el Zr(OH)_5^- . El mineral de circonio más común es el zircon (ZrSiO_4) y la baddeleyita (ZrO_2). El circonio metálico se oxida rápidamente en contacto con agua a ZrO_2 , formando una capa protectora. Esta capa protectora se usa como fase limitante de su solubilidad en los análisis de comportamiento. La química del circonio es independiente de las condiciones oxidantes.

II.6.2.8 Niobio

El ^{94}Nb es un producto de activación del niobio contenido en los materiales estructurales de INCONEL. Los elementos de reactores de agua a presión contienen más de 10 veces más ^{94}Nb que un reactor de agua en ebullición. En sistemas naturales, casi siempre se encuentra en estado de oxidación V. En solución acuosa la especie dominante es el Nb(OH)_5 . En la naturaleza aparece normalmente como óxidos. El Nb_2O_5 es la fase controlante de la solubilidad que se utiliza habitualmente en los estudios de evaluación del comportamiento.

II.6.2.9 Tecnecio

El ^{99}Tc es un producto de fisión. Todos los isótopos de este elemento son inestables por lo que no se da en la naturaleza. El tecnecio aparece con estado de oxidación VII en condiciones oxidantes y como Tc(IV) en condiciones reductoras. Las especies dominantes en solución son TcO_4^- y TcO(OH)_2 . En el combustible irradiado una gran cantidad de tecnecio aparece como precipitado metálico formando parte de las "inclusiones blancas" junto con Mo-Ru-Rh-Pd [1985KLE]. Para los ejercicios de análisis de riesgo se usan dos fases: Tc(s) si es estable termodinámicamente y sino $\text{TcO}_2(\text{am})$. El tecnecio tiene elevada solubilidad en atmósfera oxidante.

II.6.2.10 Paladio

El ^{107}Pd es un producto de fisión. Se encuentra en la naturaleza normalmente como Pd(II) , aunque también puede encontrarse en su estado metálico. Forma complejos débiles con ligandos fuertes como los carbonatos, sulfatos y fosfatos. Al igual que ocurre con el tecnecio en el combustible, forma parte de las inclusiones blancas. El Pd (s) tiene un gran rango de estabilidad. De forma conservadora, la especie controlante a elevados potenciales redox sería el Pd(OH)_2 .

II.6.2.11 Plata

La ^{108}Ag es un producto de activación que procede de las impurezas de plata del combustible. El inventario de plata en el combustible es muy bajo. Esto, en combinación con el hecho de que la plata 108 tiene un periodo de semidesintegración de 127 años, significa que la solubilidad de la plata no tiene una importancia significativa en los análisis de seguridad. Una opción razonable como fase controlante de la solubilidad sería considerar la Ag(s) , ya que es probable que aparezca en las inclusiones blancas junto con tecnecio, molibdeno, rutenio, rodio y paladio.

II.6.2.12 Estaño

El ^{126}Sn es un producto de fisión. Se encuentra en la naturaleza como Sn II y IV dependiendo de las condiciones redox. En las condiciones químicas de un almacén subterráneo el Sn(IV) será la dominante siendo el Sn(OH)_4 la especie en solución y SnO_2 será la fase controlante.

II.6.2.13 Yodo

El ^{129}I es un producto de fisión. En las condiciones de un almacén subterráneo el I^- será el estado de oxidación más probable para este elemento. Sin embargo su oxidación a I_2 o a IO_3^- es teóricamente posible. Puede formar fases poco solubles con plata, pero también con cobre y plomo. Sin embargo es difícil demostrar que se puedan formar estas fases por lo que habitualmente se asume que su solubilidad no está controlada por ninguna fase.

II.6.2.14 Cesio

El ^{135}Cs y el ^{137}Cs son dos productos de fisión importantes. En la Figura II-27 se representa la concentración de estos dos isótopos para un combusti-

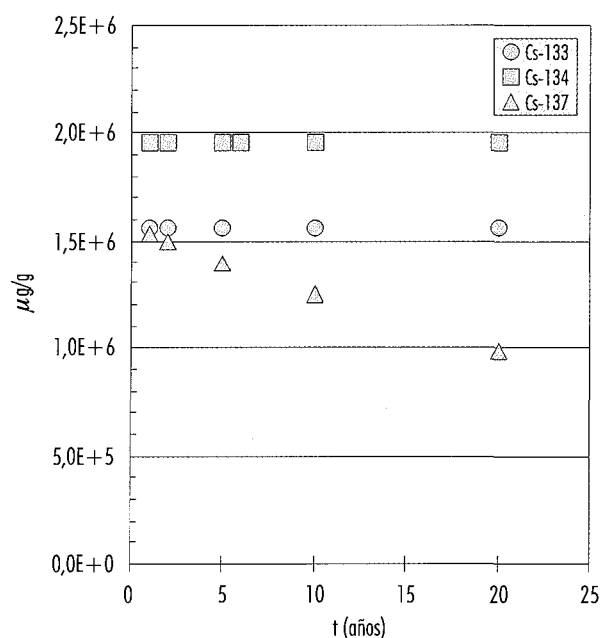


Figura II-27. Concentración de ^{133}Cs , ^{134}Cs , ^{137}Cs en un combustible irradiado PWR (enr. inicial 8,5%; quemado 43,2 MWd/kg U) para tiempos de enfriamiento comprendidos entre 1 y 20 años.

ble tipo PWR con un quemado de 43 MWd/kg U para tiempos de enfriamiento comprendidos entre 1 y 20 años. La desintegración del Cs-137 domina la actividad del almacén en su clausura. Es un metal alcalino y en condiciones oxidantes tiene estado de oxidación I. En solución acuosa el catión dominante es el Cs^+ . Tiene solubilidad muy alta y en los ensayos de evaluación no se considera ninguna fase como limitante de su solubilidad.


II.6.2.15 Samario

El ^{151}Sm es un producto de fisión. Se encuentra normalmente en la naturaleza en estado de oxidación III, pero puede aparecer también en forma bivalen-

te. En soluciones acuosas carbonatadas prevalecen los complejos con carbonatos, pero también es de importancia el catión Sm^{3+} . Las fases sólidas de fosfatos tienen solubilidades muy elevadas. La fase $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ (s) tiene un amplio rango de estabilidad y se usa como fase controlante de la solubilidad. Para concentraciones elevadas de carbonatos también se tiene en cuenta la fase $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ (s).

II.6.2.16 Holmio

El ^{166}Ho aparece bien por captura neutrónica de impurezas de disprosio o como producto de fisión. La pequeña cantidad presente de este isótopo le hace ser poco importante.



III. Técnicas de caracterización

III. Técnicas de caracterización

La caracterización es una etapa fundamental en todo proceso relacionado con la gestión de residuos radiactivos. A partir de una correcta caracterización es posible conocer los residuos y, así, seleccionar el método de tratamiento y acondicionamiento, cuantificar su riesgo potencial y evaluar el proceso más adecuado para su gestión final.

La diferencia fundamental entre los residuos radiactivos, con otros de origen industrial, es, por supuesto, la presencia de radionucleidos. Generalmente, estos constituyen una fracción pequeña del residuo, pero tienen gran importancia desde el punto de vista de su manipulación.

Antes de describir brevemente las técnicas utilizadas en este trabajo, tanto con combustible irradiado como con óxidos de uranio utilizados como análogos de éste, es importante hacer hincapié en la complejidad de la caracterización de los residuos radiactivos, debido a su elevada heterogeneidad. Esta complejidad está sujeta a un margen de incertidumbre que es difícil de delimitar. La solución más sencilla sería hacer uso de cálculos estadísticos para obtener un nivel de confianza adecuado; pero debido a la dificultad de su manipulación y a la escasez de muestras la incertidumbre asociada es siempre elevada.

A continuación se describen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas, de las que se podrían destacar, dada la gran cantidad de análisis realizados, la espectrometría de masas con fuente de acoplamiento inductivo y la fluorimetría láser.

III.1 Técnicas de análisis químico de soluciones

III.1.1 Espectrometría de masas con fuente de acoplamiento inductivo

La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es en la actualidad la técnica más usada para el estudio de la composición de materiales nucleares, debido a su capacidad de proporcionar la información isotópica que este tipo de materiales requiere. Además de esta capacidad, su elevada sensibilidad proporciona la posibilidad de analizar muestras muy diluidas, por lo que el riesgo de irradiación para el operador resulta casi nulo.

El plasma de acoplamiento inductivo es una descarga sin electrodos de un gas a presión, que se mantiene mediante la energía acoplada a ella a través de un generador de radiofrecuencias. El acoplamiento se produce mediante una bobina que funciona como transformador primario de radiofrecuencias, siendo el secundario creado por la propia descarga. El gas que se utiliza normalmente es argón. El plasma se genera en el interior del final abierto de un sistema de tubos de cuarzo denominado antorcha.

Cuando la muestra líquida se hace llegar a la antorcha, mediante un sistema neumático, ésta se volatiliza, atomiza e ioniza a través de la zona central del plasma [1996GAR].

En este trabajo, el uso de esta técnica ha sido imprescindible para la determinación de la composición química del combustible y de trazas procedentes de ensayos de lixiviación. Se ha utilizado un ICP-MS FINNIGAN SOLA para los óxidos de uranio no irradiados y un PERKIN ELMER 5000 acoplado en una caja de guantes para las muestras radiactivas.

III.1.2 Fluorimetría láser

Se utilizaron métodos de análisis fluorimétricos para la medida de concentración de uranio en disolución. La fluorescencia característica de las sales inorgánicas de uranio es la base de los métodos tradicionales de fluorescencia.

El equipo utilizado fue un UA-3 de la firma Scintrex. Este equipo utiliza una fuente de rayos ultravioleta proporcionada por un láser de nitrógeno para provocar la excitación de las sales de uranio. La luminiscencia producida se detecta y se mide cuantitativamente mediante un fotodetector. El espectro de emisión característico de las sales de uranio se compone de tres picos espaciados a aproximadamente 494, 516 y 540 nm. El espectro de muchas de las sales de uranio es muy similar, ya que los ligandos de coordinación tienen un efecto pequeño comparado con el fuerte enlace O-U-O. Sin embargo, la intensidad de la emisión de los diferentes complejos de uranio en solución varía considerablemente.

Para las medidas de concentración de uranio procedentes de los estudios de lixiviación se utilizó un agente complejante inorgánico comercial (*Fluran*), que es capaz de unir la señal de las diferentes especies en una forma única con una elevada luminis-

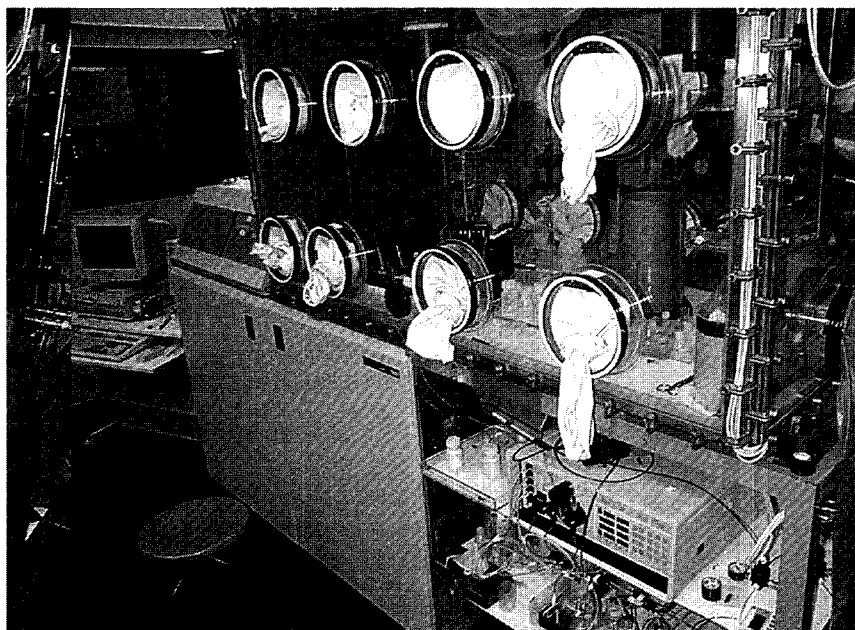


Figura III-1. Equipo de análisis de multielemental ICP_MS instalado en una caja de guantes. Modelo PE 5000 PERKIN ELMER. ITU.

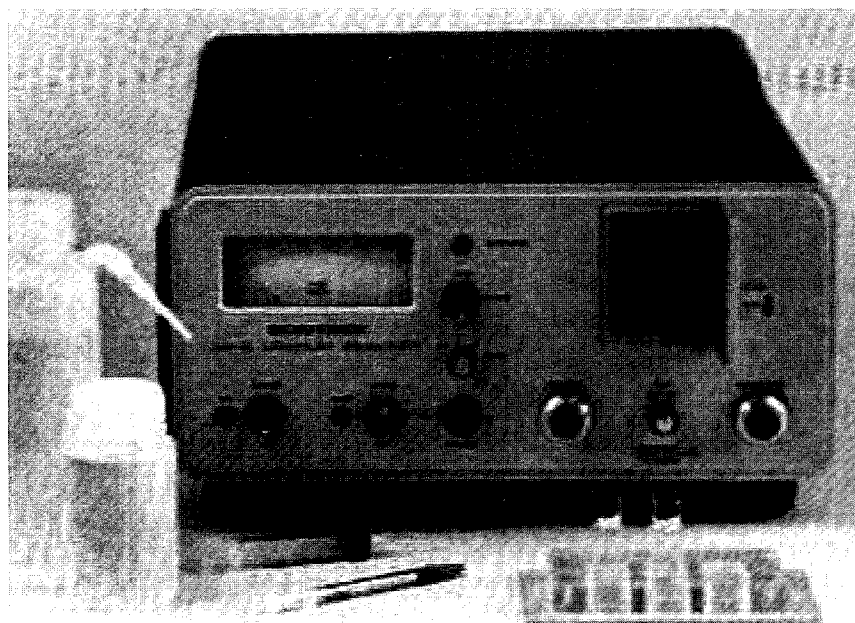


Figura III-2. Equipo de análisis de uranio en disolución por fluorimetría láser. Modelo UA-3 de la firma Scintrex. Ciemat.

cencia. El límite inferior de detección de este equipo es de 0,05 ppb de uranio con una precisión en la medida de $\pm 15\%$ a niveles de 1 ppb [1994SER].

III.2 Técnicas de caracterización de sólidos

III.2.1 Espectrometría gamma

Los rayos γ son radiación electromagnética de longitud de onda muy pequeña (10^{-16} a 10^{-12} m). Se les denomina también rayos x duros. Sin embargo el origen de la radiación γ es diferente, ya que ésta es emitida por un núcleo cuando se produce una transición desde un estado excitado a otro de menor energía. En una desintegración α o β , el núcleo formado queda generalmente en un estado excitado como consecuencia de la desintegración de los núcleos padres, emitiendo rayos γ , por eso esta radiación sigue a la desintegración α o β .

La espectroscopía γ está basada en la detección del espectro de energía de la radiación γ conociendo la energía de emisión del radionucleido a caracterizar.

En este trabajo se utilizó la espectroscopía γ no como técnica de caracterización de radionucleidos de interés, sino como herramienta para la preparación de probetas de combustible irradiado para los ensayos de caracterización. Se realizaron gammagrafías de las barras de combustible experimentales con el fin de elegir las probetas de mayor grado de quemado (mayor energía) y, por otro lado, conocer la posición de las pastillas de combustible dentro de la vaina. Para ello se tomaron espectros sucesivos a lo largo de las barras de combustible midiendo los picos de ^{137}Cs .

III.2.2 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido

La morfología de los distintos óxidos de uranio considerados es fundamental para entender los procesos asociados a los fenómenos de lixiviación. Detalles como la detección de la presencia de partículas finas adheridas a la superficie del combustible, la medida del tamaño de grano de un combustible, o la identificación de defectos tales como grietas, poros, son información muy valiosa.

El equipo utilizado para los materiales no irradiados fue un HITACHI S-2500, para el combustible irradiado se utilizó un microscopio electrónico JSM 35C de la firma JEOL, instalado dentro de una caja blindada de plomo. En la Figura III-3 se muestra un detalle del microscopio dentro de la caja, sin el blindaje de ladrillos plomados necesarios para trabajar con material irradiado.

III.2.3 Difracción láser. Determinación del tamaño de partículas del polvo

Esta técnica se basa en la medida de las diferentes difracciones producidas por las partículas al pasar por un haz láser. Se ha utilizado un equipo de la firma MALVERN ("Mastersizer System 2600").

La determinación de la distribución de tamaño de partículas es necesaria para efectuar la evaluación de la cinética de lixiviación de los óxidos de uranio. La tasa de disolución en muestras procedentes de la misma fracción de tamizado, puede ser muy diferente en función del histograma de población que presenten.

III.2.4 Difracción por rayos X (XRD)

Esta técnica se ha utilizado para la identificación de los sólidos a lixiviar. Además, es de gran importancia para la identificación de las fases secundarias que se forman en el transcurso del proceso. No obstante, hay que tener presente que para la utilización de esta técnica, la cantidad de sólido alterado o fases secundarias formadas debe ser de aproximadamente un 5%, para poder efectuar la identificación de los picos obtenidos en el registro de difracción.

III.2.5 Análisis térmico. TG - DSC

Se ha realizado la determinación mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG), de las transformaciones quimicofísicas posibles a las que se puede ver sometido el material en función de la temperatura y del ambiente.

El objetivo de los ensayos realizados mediante esta técnica, es tanto la caracterización de óxidos de uranio como la obtención de óxidos intermedios entre UO_2 y U_3O_8 para la posible determinación de la influencia del estado de oxidación del óxido de uranio en la cinética de lixiviación, así como la determinación de la razón U/O.

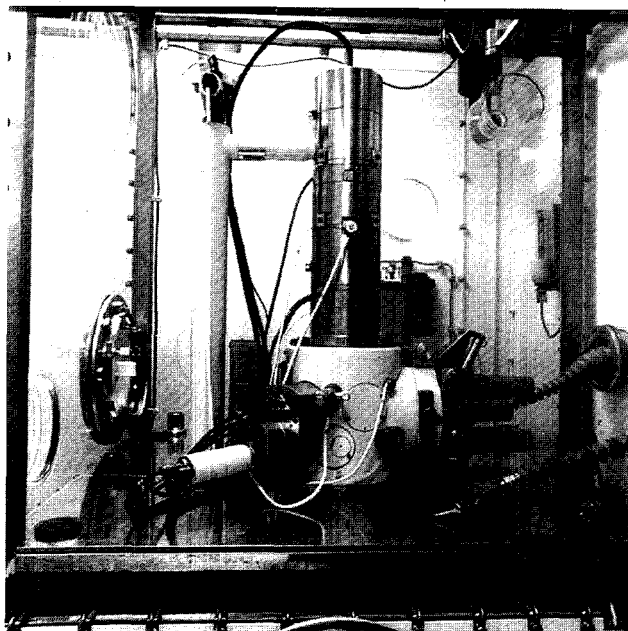


Figura III-3. Microscopio electrónico de barrido instalado en una caja blindado con ladrillos de plomo. Modelo JSM 35C de la firma JEOL. ITU.

El equipo utilizado fue un instrumento de la firma Mettler modelo TA-400, con una sensibilidad en la medida de ± 17 mW. La temperatura del sistema se mide mediante con una termosonda Pt-100 con una sensibilidad $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

III.2.6 Determinación de la superficie específica del polvo (BET)

Para la determinación de la superficie específica del óxido de uranio de partida se aplicó el método dinámico mediante un equipo cromatográfico QUANTA-SORB de la firma QUANTACROM. La razón entre

la superficie del sólido expuesta al lixivante y el volumen de éste, es uno de los parámetros de estudio en la cinética del proceso de lixiviación y que se aborda en esta memoria.

III.2.7 Medidas de densidad

Las medidas de densidad de pastillas de óxidos de uranio natural se realizaron con un picnómetro *multivolumen* 1305 de la firma Micromeritics. Este aparato mide el volumen de la muestra a partir de la diferencia de presión que sufre una cámara que contiene He al introducir la muestra.

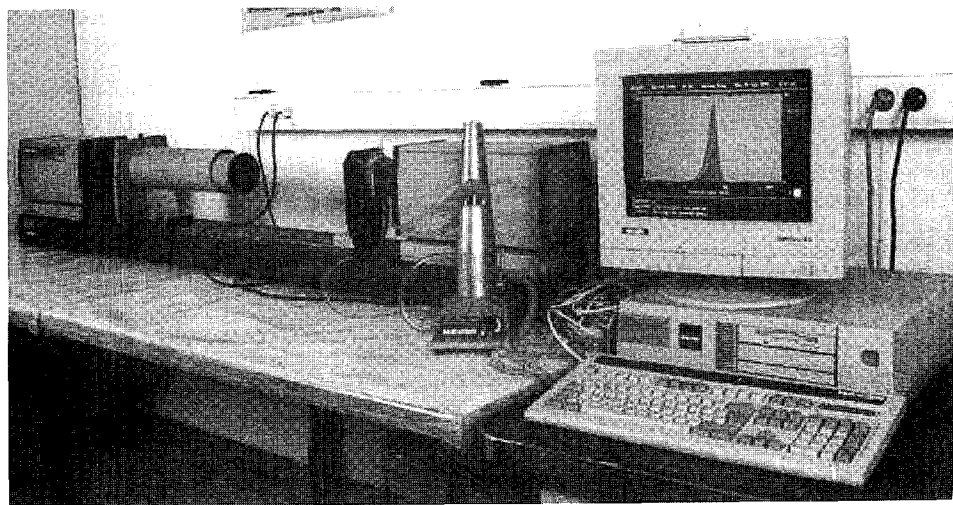


Figura III-4. Equipo de medida de distribución de tamaño de partícula. Modelo Mastersizer System 2600 de la firma Malvern. CIEMAT.

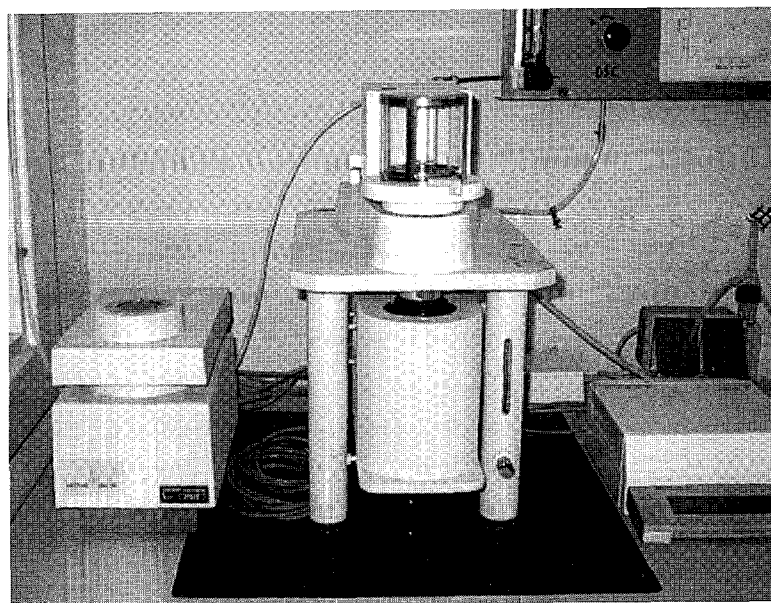


Figura III-5. Equipo de análisis calorimétrico TG y DSC. Modelo Mettler modelo TA-400, Mettler. CIEMAT.

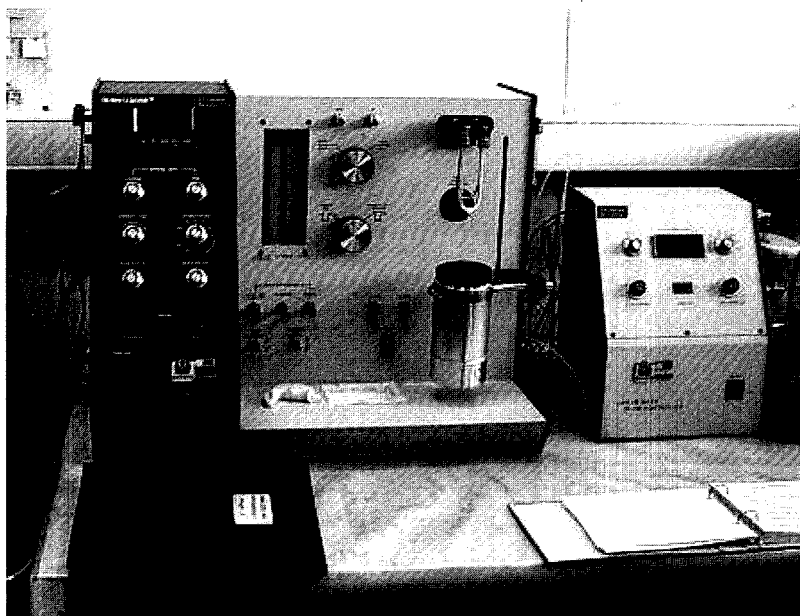


Figura III-6. Equipo cromatográfico para la determinación de superficie específica de sólidos. Modelo QUANTASORB de la firma QUANTACROM. CIEMAT.

IV. Procedimiento experimental

IV. Procedimiento experimental

IV.1 Descripción de materiales empleados

Durante los capítulos anteriores ya se han mencionado los materiales objeto de estudio e incluso en ocasiones han servido de ejemplo en la Introducción para poner de manifiesto algunas de sus características fisicoquímicas más significativas de los combustibles nucleares irradiados.

A continuación describen los materiales empleados en esta memoria y se resaltan algunas de sus características más importantes:

- ❑ Óxidos de uranio natural. Centrándose fundamentalmente en el UO_2 , ya que es la estequiometría de la matriz del combustible nuclear.
- ❑ SIMFUEL (SIMulated FUEL). Un análogo químico comercial del combustible irradiado, que simula la composición de los combustibles irradiados en lo que se refiere a matriz de UO_2 , a elementos disueltos en esta, a precipitados metálicos y precipitados en forma de óxido.
- ❑ Combustibles nucleares irradiados para reactores de agua ligera tipo UO_2 y tipo MOX.

IV.1.1 UO_2 natural

El UO_2 natural utilizado en los ensayos de lixiviación eran pastillas sinterizadas fabricadas por ENUSA. La relación isotópica de este UO_2 corresponde con la abundancia natural (0,72 % de ^{235}U).

IV.1.2 SIMFUEL

El SIMFUEL, como se ha comentado previamente, es un análogo químico del combustible nuclear irradiado. Este material base UO_2 ofrece la posibilidad de incluir en su matriz isótopos estables de los radionucleidos presentes en el combustible gastado, en una concentración idéntica a la que tendría un combustible irradiado con un quemado y un tiempo de enfriamiento determinado; emulando el comportamiento de los tres primeros grupos de productos de fisión clasificados por Kleycamp [1985KLE]: óxidos disueltos en la matriz, precipitados metálicos y óxidos precipitados. Por tanto, permite reproducir el estado químico y en algunos aspectos también la microestructura de combustibles gastados con grados de quemado preestablecidos. Además, su manejo no requiere medidas especiales de blindaje contra la radiación. La importancia de

la utilización de SIMFUEL como análogo químico con respecto al UO_2 natural en ensayos de lixiviación es grande, ya que permite estudiar el comportamiento de los componentes minoritarios del combustible irradiado en especial la de los productos de fisión.

En todos los casos el material de partida usado en este trabajo se preparó en los Chalk River Laboratories (AECL) y consistió en pastillas de SIMFUEL que simulan pastillas de UO_2 irradiadas con grados de quemado de 30 y 50 MWd/kg U. Su composición expresada como relación en peso de cada elemento a U, aparece en la Tabla IV-1.

Las pastillas de SIMFUEL se preparan a partir de la trituración y molienda de carbonato de bario y de los óxidos de los aditivos con que se desee dopar el óxido de uranio. Después del proceso de mezcla se someten a un proceso de secado, prensado y posterior sinterizado para alcanzar una fase de equilibrio. Las pastillas así preparadas poseen una densidad alta. La preparación y las propiedades microestructurales de las pastillas de SIMFUEL han sido descritas detalladamente por Lucuta [1991LUC/VER].

Los polvos de SIMFUEL usados en los ensayos de lixiviación, fueron obtenidos a partir de una molienda de las pastillas comerciales originales en una trituradora de mandíbulas, y tamizados posteriormente con diferentes luz de malla hasta obtener la fracción de tamaño de partícula deseada.

En los ensayos de lixiviación se utilizaron pastillas, fragmentos de éstas y polvos con diferentes granulometrías. La superficie específica que presenta este material es muy baja, siendo de aproximadamente $0,036 \text{ m}^2/\text{g}$ para fracciones de $32\text{-}50 \mu\text{m}$ y de $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ para las fracciones de $500\text{-}900 \mu\text{m}$. En la Figura IV-1 se muestran unos fragmentos de SIMFUEL, después del proceso de molienda. Como puede observarse por el aspecto anguloso de los fragmentos, se trata de un típico material cerámico con rotura frágil.

Las pastillas de SIMFUEL poseen unas dimensiones análogas a las de un combustible nuclear irradiado (cilindros de aproximadamente 1 cm de diámetro y 0,5 cm de altura). Su morfología es más próxima a las pastillas de UO_2 sin irradiar, ya que no presenta los defectos clásicos del combustible irradiado, como son: grietas, poros etc. En la Figura IV-2 se muestra el aspecto típico de un combustible irradiado, en el que se observa, principalmente, la aparición de grietas y aumento de la porosidad.

Tabla IV-1
Composición química nominal del SIMFUEL utilizado en los ensayos de lixiviación.

Elemento	30 MWd/kg U	50 MWd/kg U
Sr	1,77E-3	2,74E-3
Y	4,41E-3	6,46E-3
Zr	3,86E-3	5,72E-3
Mo	3,16E-3	5,24E-3
Ru	2,04E-3	3,80E-3
Rh	4,52E-3	6,25E-3
Pd	1,25E-3	2,93E-3
Ba	2,09E-3	3,68E-3
La	1,93E-3	3,08E-3
Ce	6,34E-3	8,77E-3
Nd	5,97E-3	1,00E-2

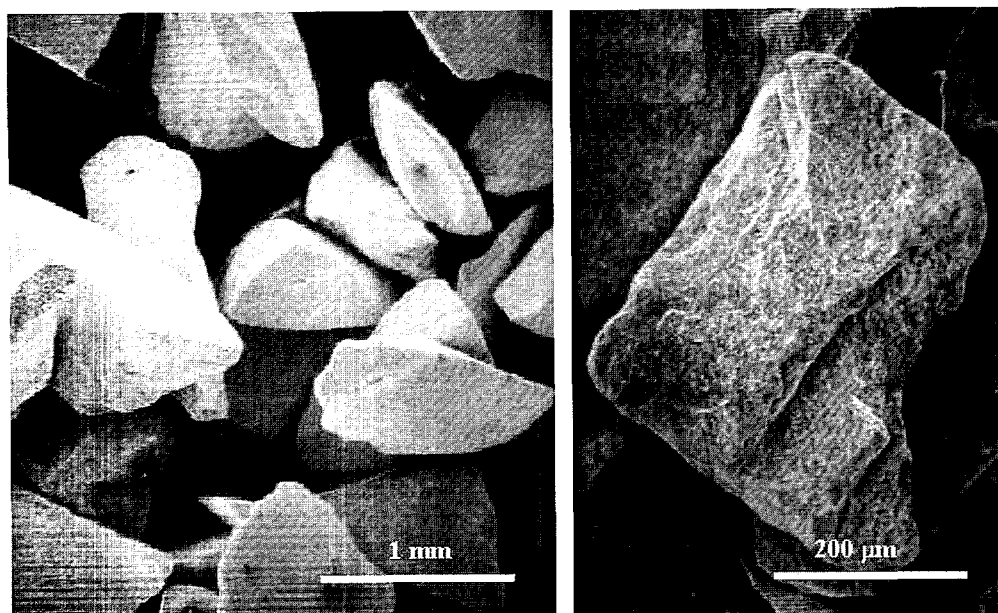


Figura IV-1. Fragmentos de SIMFUEL.

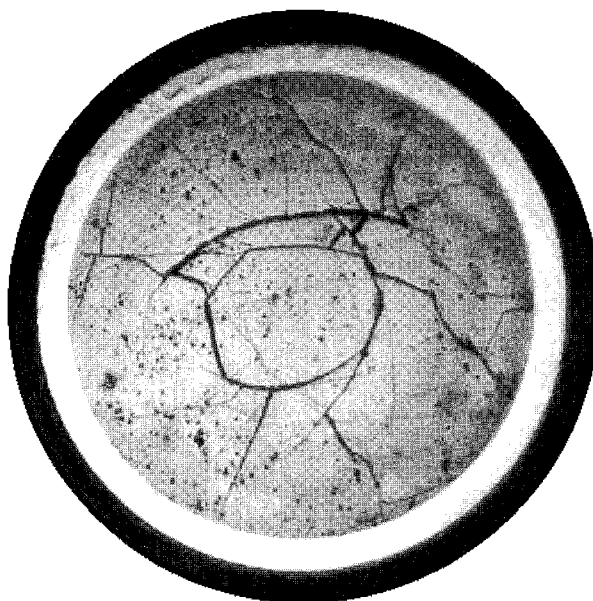


Figura IV-2. Sección transversal de un combustible nuclear irradiado tipo LWR (35 MWd/kg U).

Los elementos minoritarios que forman parte del SIMFUEL, constituyen aproximadamente el 96% en peso de todos los productos de fisión que se esperan en un combustible gastado.

El molibdeno, al igual que aparece en el combustible irradiado, puede estar presente como metal o como óxido, dependiendo del potencial de oxígeno de la matriz de UO_2 en la cual esté localizado [1991LUC/VER].

Los elementos con propiedades químicas similares se agrupan en un sólo elemento. Así por ejemplo, el lantano, representa el comportamiento del americio y del curio. El neodimio representa a todas las tierras raras, exceptuando al lantano y al cerio que se incorporan independientemente en la matriz de UO_2 .

Con respecto a la distribución de los elementos minoritarios en el SIMFUEL, éstos están distribuidos homogéneamente en su matriz de UO_2 . Este hecho también le distancia del combustible irradiado, ya que la distribución de radionucleidos en el combustible es muy heterogénea y está marcada por los procesos nucleares que en ella se producen. Como ejemplo, de esto cabe mencionarse el mayor porcentaje de transuránidos en la periferia del combus-

tible, debido a que en esta zona la actividad neutrónica es muy elevada.

IV.1.2.1 Caracterización química de SIMFUEL mediante ICP-MS

Previamente a iniciar los ensayos de lixiviación de SIMFUEL se realizó un análisis de su composición química mediante ICP-MS [1994GAR/SER]. Para ello se disolvió el óxido en medio ácido ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$) en caliente y se prepararon diferentes soluciones (tres réplicas para cada una) con diferentes factores de dilución. Al tratarse de un análisis multielemental se optó por la preparación de soluciones de calibrado con un patrón interno en todas ellas a la misma concentración. El patrón interno elegido fue el indio (masas 113 y 115) que queda entre los dos rangos de masas a estudiar (88-105 y 137-145) y no forma parte de la composición del SIMFUEL. También se añadió uranio en las concentraciones previstas con objeto de conocer y corregir si los hubiera, los efectos de matriz producidos por la presencia de uranio.

Para preparar las soluciones de calibrado se partió de soluciones patrón de cada uno de los elementos a analizar. Se prepararon cinco soluciones en el

rango de concentraciones esperadas para cada elemento en cada una de las réplicas de la muestras preparadas a diferentes diluciones. Todas las soluciones de calibrado se prepararon por dilución en HNO₃ Suprapur al 1% a partir de patrones comerciales monoelementales de 1 mg/l.

En la comparación de las medidas experimentales y nominales se observaron diferencias apreciables en la concentración de los metales rutenio, rodio y paladio. Esta diferencia puede venir de una inadecuada preparación de muestras. De hecho, durante el proceso de digestión ácida a la que fue sometido el SIMFUEL, se observó la aparición de una fase insoluble. De cualquier modo, debido a la baja solubilidad de estos metales, no es de esperar que aparezcan en los ensayos de lixiviación en soluciones acuosas, por lo que no se realizó una caracterización más exhaustiva.

IV.1.2.2 Medidas de densidad

Mediante un picnómetro se determinó la densidad tanto de las pastillas de los óxidos de uranio natural como de SIMFUEL, para tener una medida comparativa de la compactación de las pastillas de SIMFUEL suministradas por AECL. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV-2.

Los resultados obtenidos para las pastillas de UO₂ (procedente de ENUSA), coinciden con los suministrados en el informe de recepción (ENUSA Ref-92-184) que proporciona un valor de la densidad final

(después de sinterizado) del $96,2 \pm 0,2\%$ (densidad teórica de UO₂ es de 10,95). El peso específico obtenido para las pastillas de SIMFUEL es ligeramente superior, pero no se espera de esta diferencia ninguna variación en lo que se refiere a su comportamiento frente al ataque de soluciones acuosas.

IV.1.3 Combustible gastado

En este trabajo se han utilizado combustibles para LWR tipo UO₂ y tipo óxidos mixtos (MOX); ambos para reactores de agua ligera.

Los combustibles tipo UO₂ los suministraron SIEMENS_KWU y Belgonuclear; el combustible MOX, mezcla de óxidos de UO₂ y de PuO₂ procedió de KWU.

En la Tabla IV-3 aparecen algunas de las características de los combustibles irradiados usados en los ensayos de lixiviación.

Las características generales (y también algunas particulares) de los combustibles tipo UO₂ se han descrito en los apartados 2.3 y 2.4 por lo que en este apartado de descripción de sólidos se hará más hincapié en el combustible MOX.

IV.1.3.1 Combustible tipo MOX

Tanto desde el punto de vista del reproceso del combustible como de la eliminación de plutonio de origen militar, la fabricación de combustible MOX es una de las opciones posibles dentro de la indus-

Tabla IV-2
Peso específico de pastillas.

Pastilla	Peso específico
UO ₂	10,55 ± 0,3
SIMFUEL	10,62 ± 0,4

Tabla IV-3
Características de los combustibles usados en los ensayos de lixiviación.

Combustible gastado	UO ₂	UO ₂	MOX
²³⁵ U (%)	3,8	8	0,72
²³⁹ Pu + ²⁴¹ Pu	—	—	3,2
O/M	2	2	2
Quemado medio (MWd/kg U)	53	35	40

tria nuclear y de gran importancia desde el punto de vista de la gestión de residuos radiactivos. El estudio del comportamiento de estos combustibles mixtos, de cara al almacenamiento definitivo, es importante tanto para los países que opten por el reproceso como para los que elijan el almacenamiento directo del combustible; ya que la información que se obtiene sobre sus propiedades físico-químicas, es de directa aplicación al estudio de combustibles convencionales tipo UO_2 .

El poder calorífico de los combustibles gastados avanzados tipo UO_2 de quemado elevado y combustible MOX difieren substancialmente del combustible gastado comercial convencional (~ 30 Mwd/kg U). Estos dos tipos de combustibles, tienen una emisión neutrónica y una generación de calor mucho más alta que el combustible UO_2 convencional (véase Tabla IV-4) [1996SAS/MAT]. Esta propiedad, podría condicionar el diseño de su almacén, bien sea intermedio o definitivo.

Un factor muy importante desde el punto de vista de la estabilidad del combustible frente a la lixiviación es la liberación de gases de fisión. La liberación de gases de fisión es un indicativo de la temperatura de operación del reactor, por lo que el conocimiento de la cantidad liberada proporciona información del crecimiento de grano y de la precipitación y migración de los productos de fisión; condicionando así la microestructura y la composición del combustible [1994GRA/THO]. En la Tabla IV-5 aparece el porcentaje de gas liberado del combustible MOX utilizado en este trabajo. Los procedimientos para la medida de la liberación de gases de fisión fueron: punzonado de la vaina y microsonda electrónica, EMPA [1991WAL/COQ]; se observa que los resultados que proporcionan estas

dos técnicas es muy dispar, si bien es un dato relevante para comparar con otros combustibles.

Con el fin de poder comparar y entender las propiedades frente a la lixiviación de los combustibles nucleares es necesario conocer las características del combustible, sus parámetros de diseño y su historial de irradiación.

En la Tabla IV-6 se muestran las características generales de las pastillas de los combustibles usadas en los ensayos de lixiviación, así como las condiciones de diseño de las barras.

Las condiciones de irradiación del combustible quedan reflejadas en la Tabla IV-7

El combustible MOX se fabricó mezclando UO_2 y PuO_2 en una proporción de 70/30, con polvo de UO_2 natural (según el proceso AUPuC). El combustible formado de esta manera, contenía un 3,2 % en peso de plutonio fisible (véase Tabla IV-6) distribuido en una matriz de UO_2 . Los aglomerados de UO_2 y PuO_2 formados de este modo presentan un tamaño inferior a $100 \mu\text{m}$ y ocupan el 15 % del volumen del combustible.

La microestructura de los aglomerados de MOX cambia sustancialmente con la irradiación. En éstos, la porosidad de la pastilla aumenta hacia la zona más exterior. La porosidad de los aglomerados de MOX en la zona más exterior (mayor quemado) son los responsables del 30 al 50 % de la porosidad y sufren por tanto un proceso de hinchamiento [1991WAL/COQ].

El nivel de porosidad de la matriz de UO_2 depende del grado de quemado y de las condiciones térmicas. En la Figura IV-3 se representan los valores de distribución radial de porosidad de los aglomera-

Tabla IV-4
Datos relativos de emisión neutrónica y generación de calor [1996SAS/MAT].

	UO_2 (~ 30 Mwd/kg U)	UO_2 quemado alto	MOX
Emisión neutrónica	1,0	1,5	18,4
Generación de calor	1,0	1,3	2,4

Tabla IV-5
Porcentaje de gases de fisión liberados [1991WAL/COQ].

MOX	EMPA	Punzonado
% gas liberado	20	9

Tabla IV-6
Características de diseño del combustible MOX usado en los ensayos de lixiviación.

Tipo de combustible	MOX
densidad (% valor teórico)	94-95
Enriquecimiento (%U-235)	0,72
Pu fisible *	3,2
Razón O/M (inicial)	2,00
Aglomerados de MOX (% vol.)	15
Diámetro de la pastilla (mm)	9,08
Presión del gas de relleno He (MPa)	2,25
Material de vaina	Zircaloy-4

* $^{239}\text{Pu} + ^{241}\text{Pu}$

Tabla IV-7
Historial de irradiación.

Combustible	Ciclos de irradiación (kWm ⁻¹)				Quemado (MWd/kg U)
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	
MOX	14,7	30,8	28,7	—	38,8

dos de U/Pu en la matriz de UO_2 . El porcentaje de porosidad medido en el centro de la pastilla varía entre un 5 y un 7%, lo que indica que la densidad de la pastilla ha variado poco para este quemado. Sin embargo, en la región más exterior de la pastilla (500 μm de la superficie), la porosidad aumenta casi un 10% [1991WAL/COQ].

El combustible MOX usado en los ensayos de lixiviación se caracterizó previamente mediante microsonda electrónica [1991WAL/COQ]. El objetivo del uso de esta técnica para la caracterización del combustible es conocer cómo se distribuyen los aglomerados de plutonio en el combustible MOX durante la irradiación. Por otro lado, se pretendió identificar los mecanismos por los cuales los gases de fisión se liberan hacia el huelgo combustible- vaina. Inicialmente se midió la concentración de plutonio, xenón, cesio y neodimio. El motivo de medir neodimio es para conocer la diferencia de quemado entre la matriz de UO_2 y en los aglomerados de MOX.

El grado de quemado local del MOX y de la matriz de UO_2 se determinó a partir de la concentración de Neodimio (producto de fisión). Una buena apro-

ximación es suponer que un quemado de 10 MWd/kg U produce un 0,11% en peso de neodimio, cuando el isótopo fisible es ^{235}U (matriz de UO_2), y 0,09% cuando es ^{239}Pu (aglomerados de MOX). Para ^{235}U , la producción de neodimio se confirmó mediante determinaciones de quemado sobre combustibles convencionales tipo reactor de agua ligera. Se considera que la concentración de neodimio aumenta linealmente con el quemado. Sin embargo, la concentración de ^{241}Pu en el MOX cambia considerablemente con la irradiación: un 10 % de Pu fisible al principio y casi un 50% al final de vida. Teniendo en cuenta esto, se considera que el quemado estará sobrestimado en un 5% [1991WAL/COQ]. En la Figura IV-6 se muestra la distribución radial de neodimio y el correspondiente grado de quemado.

IV.1.3.2 Caracterización microestructural del combustible gastado

Los combustibles usados en los ensayos de lixiviación fueron caracterizadas mediante microscópica óptica y electrónica (SEM).

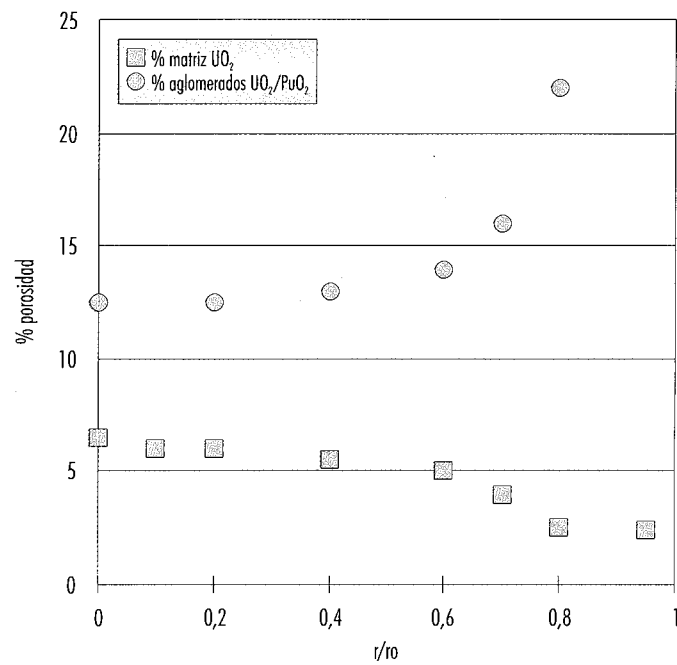


Figura IV-3. Distribución radial de la porosidad en la matriz de UO_2 y de la de los aglomerados de UO_2 y PuO_2 en el combustible MOX utilizado en los ensayos de lixiviación [1991WAL/COQ.

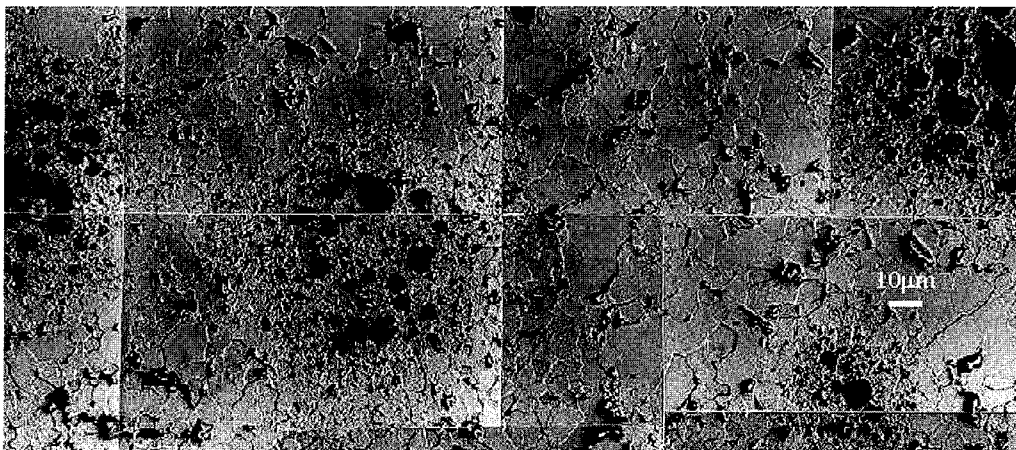


Figura IV-4. Ceramografía de la sección radial de una pastilla de combustible MOX quemado.

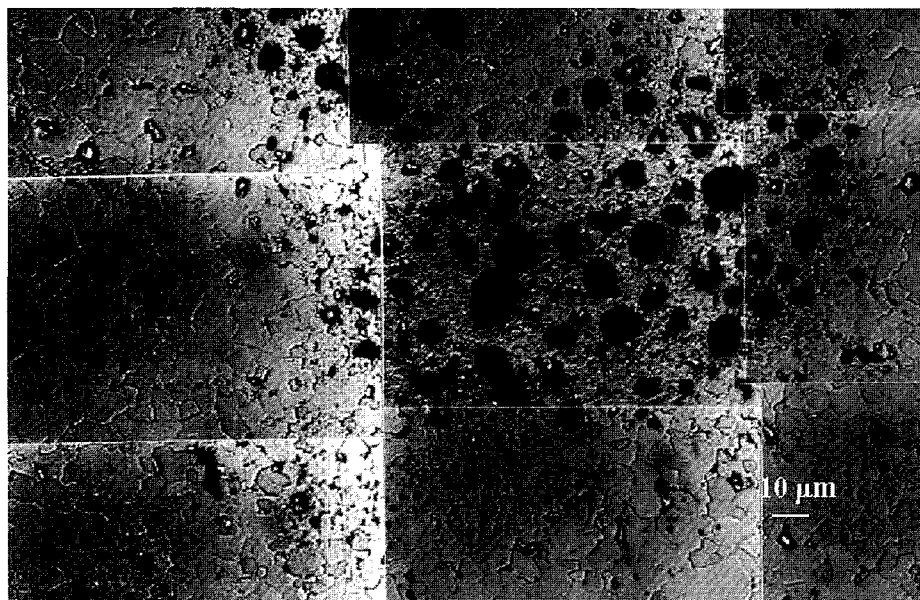


Figura IV-5. Detalle de la zona de aglomerados U/Pu en un combustible MOX quemado.

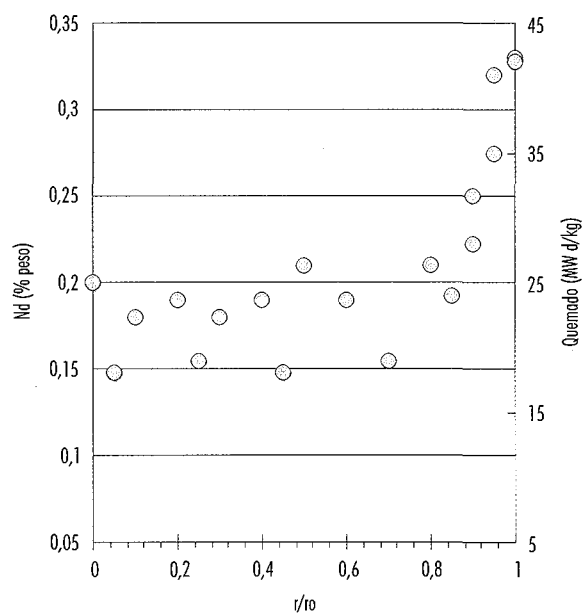


Figura IV-6. Distribución radial de neodimio en la matriz de UO_2 de un combustible MOX irradiado hasta 38,8 MWd/kg U [1991WAL/COQ].

La Figura IV-7 muestra un fragmento de combustible irradiado, en el cual se puede observar la superficie original de la pastilla de combustible. Un detalle de esta superficie plana de la pastilla de combustible se presenta en la Figura IV-8. La Figura IV-9 corresponde a la zona de fractura de un fragmento de combustible en la que se puede observar la elevada rugosidad del material.

La Figura IV-10 corresponde a una probeta de combustible en la que se observa la fractura del material típica de un material cerámico. Es importante evitar este tipo de probetas en los ensayos de lixiviación, ya que el posible desmoronamiento de éstas y la formación de finos conduciría a una elevada velocidad de disolución, según se discutió en el apartado dedicado al estudio del papel de la superficie específica en la lixiviación.

La Figura IV-11 y Figura IV-12 muestran los granos típicos equiaxiales del combustible UO_2 . El tamaño de grano es aproximadamente de $10\ \mu\text{m}$. La aparición de grietas transgranulares aparece en combustibles de quemados no muy elevados, ya que en combustibles de quemados altos, debido a la acumulación de productos de fisión en los límites de grano, se favorece la rotura intergranular. De cual-

quier forma, no está definido un quemado umbral a partir de cual se modifique el comportamiento mecánico del combustible. Además, como se ha mencionado repetidas veces en este trabajo, el quemado de la pastilla no es homogéneo, sino que aumenta radialmente; por esto en pastillas con quemados medios convencionales se pueden observar grietas a través del grano y a lo largo del límite grano.

La Figura IV-13 muestra un detalle de la superficie de una pastilla de combustible. Se observa como un proceso de recrystalización, es decir los granos iniciales se subdividen en pequeños granos de tamaño inferior a $1\ \mu\text{m}$. Esta estructura corresponde al efecto RIM, ya tratado en el apartado dedicado a la modificación de la estructura del combustible debido a la irradiación.

IV.2 Inventario de los combustibles estudiados

Como se ha comentado repetidas veces, el combustible irradiado es un material muy complicado debido a su gran complejidad fisicoquímica. Ade-

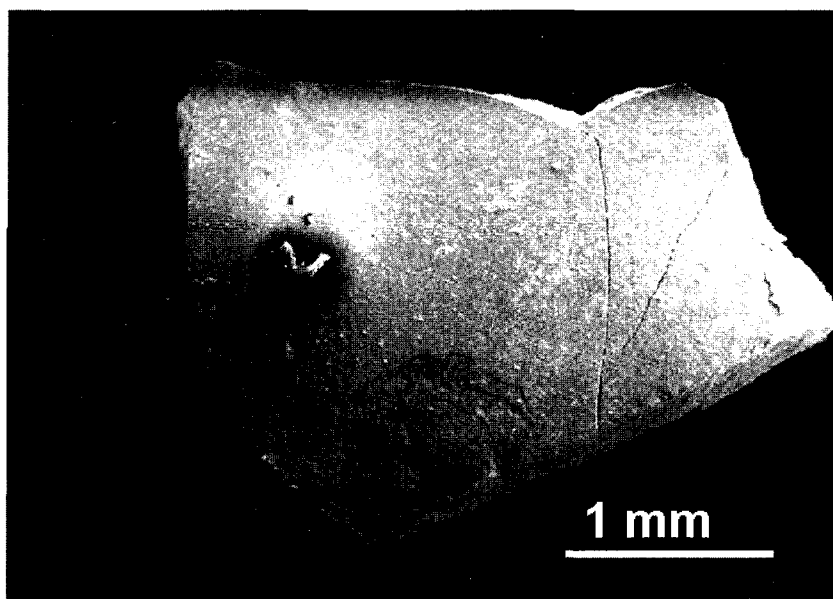


Figura IV-7. Fragmento de combustible gastado usado en ensayos de lixiviación.

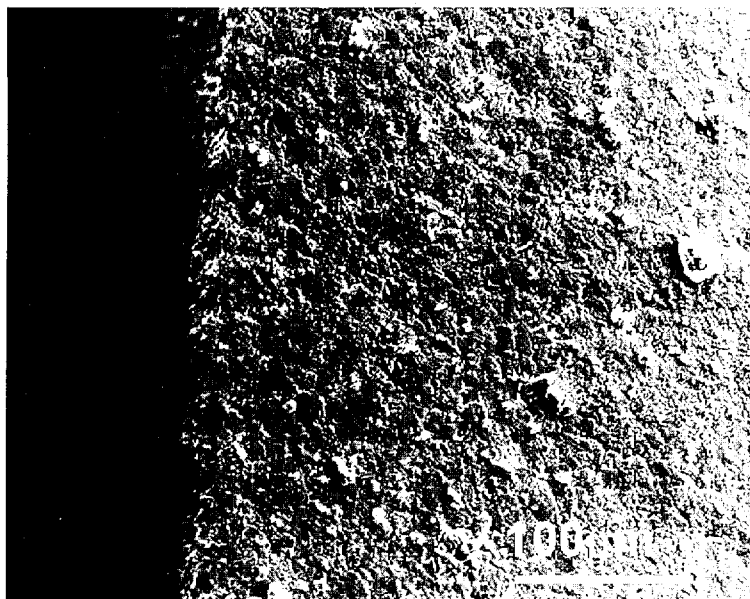


Figura IV-8. Detalle de superficie de pastilla de combustible gastado UO_2 .

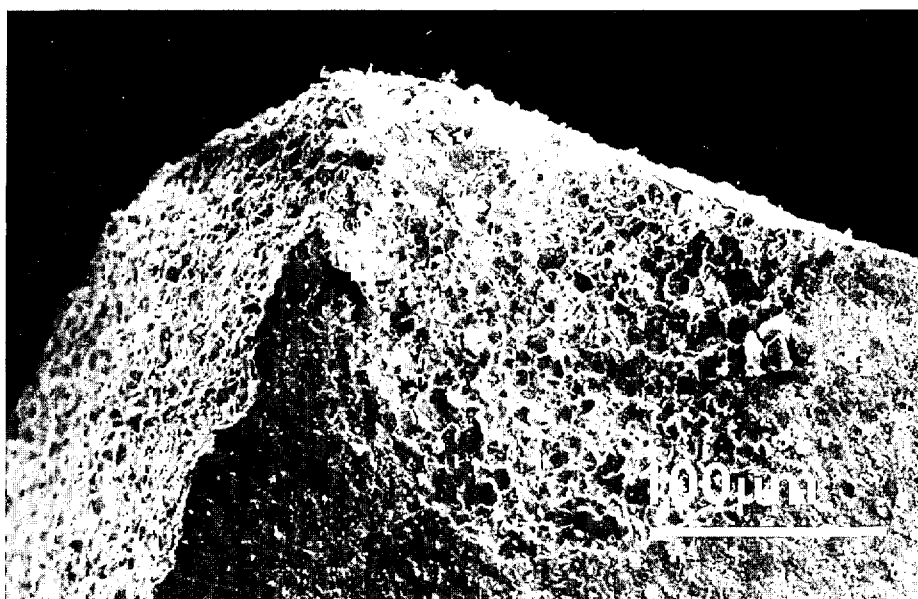


Figura IV-9. Superficie fracturada de una pastilla de combustible UO_2 .

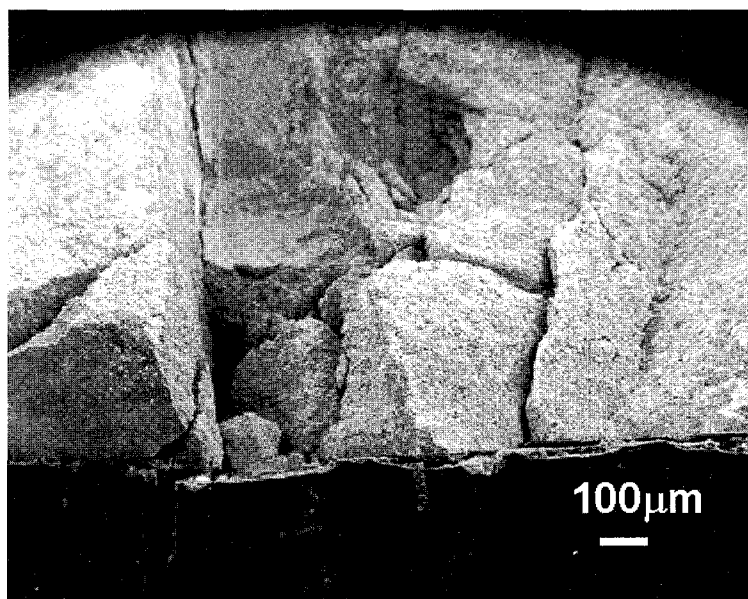


Figura IV-10. Pastilla de combustible fracturada.

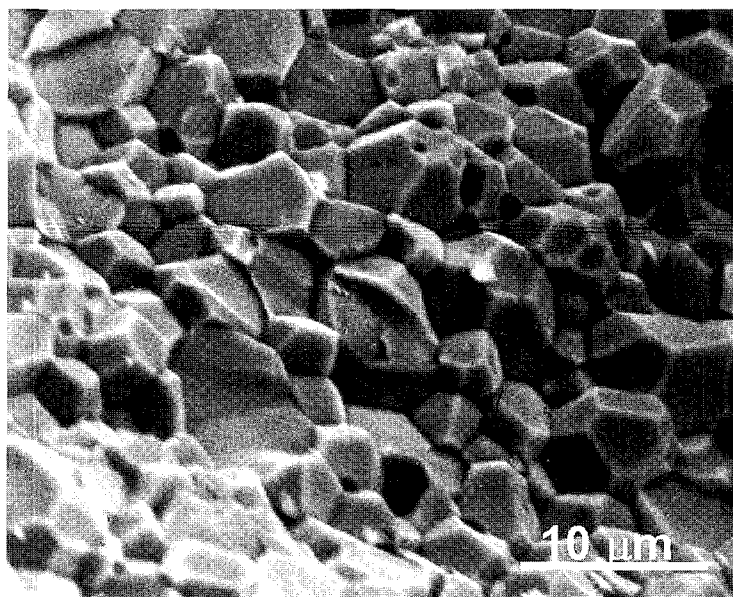


Figura IV-11. Detalle de granos típicos de un combustible tipo UO_2 .

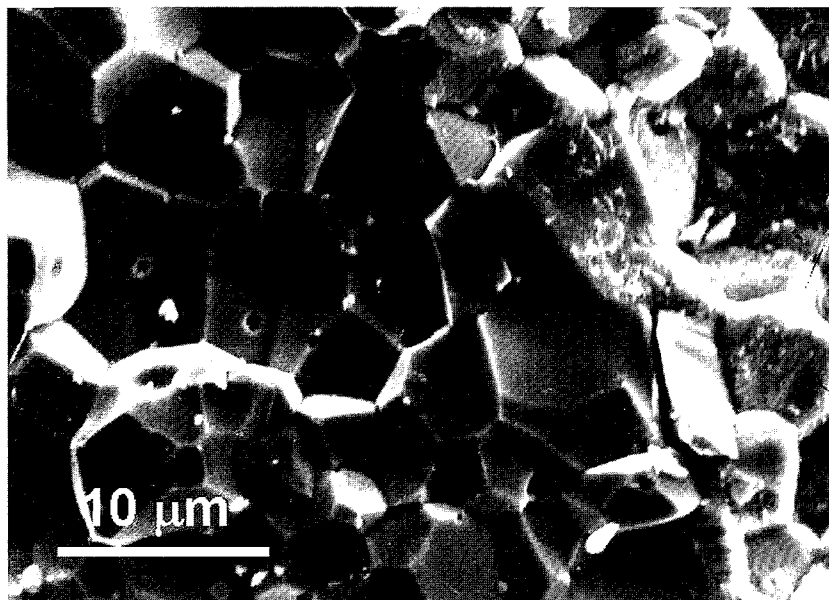


Figura IV-12. Granos equiaxiales de un combustible tipo UO_2 .

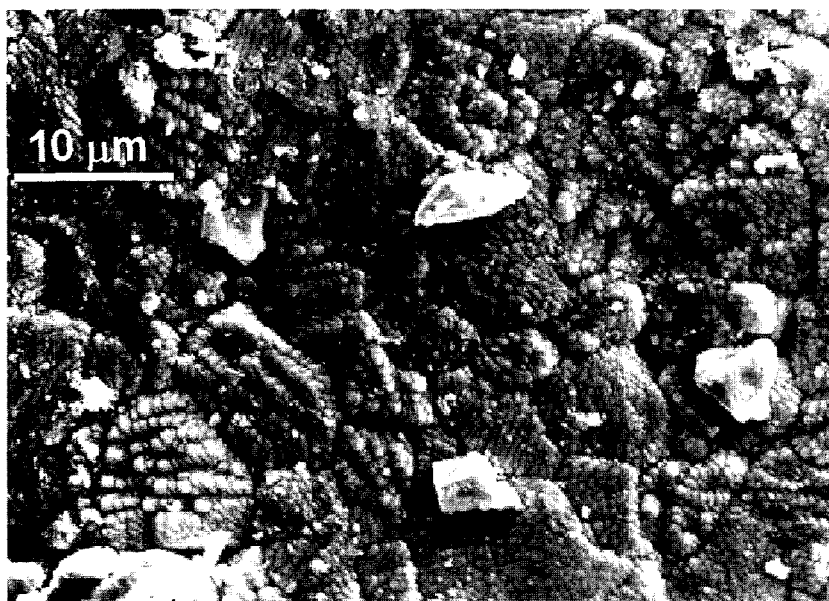


Figura IV-13. Estructura RIM. (UO_2 53,4 MWd/t).

más, posee una cualidad que le hace francamente singular con respecto al resto de los materiales conocidos: tiene una composición química dinámica, es decir, cambia con el tiempo; siendo este cambio muy pronunciado durante unos cientos de años (periodo de vida de sus emisores γ).

El inventario de los combustibles irradiados, para el tiempo de enfriamiento en que se realizó la ex-

perimentación, fue calculado mediante el código ORIGEN versión 2.1.

La Tabla IV-8 muestra los resultados obtenidos para el caso dos combustibles UO_2 tipo LWR de enriquecimiento inicial 4,1 con un quemado medio de 53,4 MWd/kg U y otro con un enriquecimiento en ^{235}U de 8,5% y un quemado medio de 42,3 MWd/kg U.

Tabla IV-8
Inventario combustible irradiado UO_2 (53,4 MWd/kg U; ^{235}U inicial=4,1%).

Masa	Elemento	$\mu\text{g/gcombustible}$	Masa	Elemento	$\mu\text{g/gcombustible}$
80	Se	20,22	126	Sn	39,84
				Te	1,28
82	Se	48,35	127	I	84,27
	Kr	1,89			
83	Kr	44,32	128	Te	152
				Xe	11,28
84	Kr	171,4	129	I	308,3
85	Kr	17,22	130	Te	586,2
	Rb	159,2		Xe	0,81
86	Kr	260,9	131	Xe	483,8
87	Rb	345,7	132	Xe	2027
88	Sr	472,6	133	Cs	1401
89	Y	630,3	134	Xe	2412
				Cs	14,88
				Ba	606,2
90	Sr	577,6	135	Cs	433
	Zr	193,9			
91	Zr	830,2	136	Xe	3957
				Ba	54,6
92	Zr	929,8	137	Cs	1540
				Ba	482,3
93	Zr	1027	138	Ba	2036
94	Zr	1160	139	La	1875
95	Mo	1095	140	Ce	1966
96	Zr	1227	141	Pr	1720
	Mo	109,9			
97	Mo	1236	142	Ce	1736
				Nd	57,71
98	Mo	1313	143	Nd	911,6
99	Tc	1262	144	Nd	2320

Tabla IV-8

Inventario combustible irradiado UO₂ (53,4 MWd/kg U; ²³⁵U inicial = 4,1%). Continuación.

Masa	Elemento	μg/gcombustible	Masa	Elemento	μg/gcombustible
100	Mo Ru	1507 155,8	145	Nd	952,3
101	Ru	1240	146	Nd	1132
102	Ru	1336	147	Pm Sm	7,77 152,2
103	Rh	562	148	Nd Sm	569,1 279,7
104	Ru Pd	1017 676,1	149	Sm	6,949
105	Pd	537,2	150	Nd Sm	293,5 580,6
106	Pd	981,4	151	Sm	53,47
107	Pd	465,2	152	Sm	129,4
108	Pd	295	153	Eu	210
109	Ag	117,8	154	Sm Eu Gd	64,91 40,55 57,19
110	Pd Cd	99,96 152,7	155	Eu Gd	2,66 8,17
111	Cd	50,98	156	Gd	333
112	Cd	22,79	158	Gd	34,46
113	Cd	0,24	234	U	33,73
114	Cd	25	235	U	2113
115	In	1,29	236	U	4659
116	Cd Sn	8,87 5,42	237	Np	745,5
117	Sn	7,814	238	U Pu	927400 380,6
118	Sn	6,588	239	Pu	4696
119	Sn	6,759	240	Pu	2605
120	Sn	6,63	241	Pu Am	799,6 515,6
121	Sb	6,21	242	Pu	902
122	Sn	9,319	243	Am	395,5
123	Sb	7,527	244	Cm	165,1
124	Sn Te	16,01 0,33	245	Cm	193,5
125	Sb Te	1,19 19,84	246	Cm	5,14

El inventario del combustible MOX se calculó a partir de su historial tanto de fabricación como de irradiación. Los datos de diseño del combustible MOX se muestran en la Tabla IV-9.

El plutonio que se introdujo en el combustible MOX procedía del reproceso de un combustible tipo UO_2 de 31,5 MWd/kg U. Su relación isotópica se muestra en la Tabla IV-10.

Si el porcentaje en peso de Pu fisible ($^{239}\text{Pu} + ^{241}\text{Pu}$) representa únicamente el 67,8% del plutonio total generado, hay que tener en cuenta el resto del plutonio, 32,8 % de $^{238}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu} + ^{242}\text{Pu}$, para el cálculo del inventario inicial del combustible MOX antes de su quemado.

Según esto, el inventario inicial, sería el que aparece en la Tabla IV-11.

Tabla IV-9
Datos diseño del combustible MOX.

Día de descarga	30/8/95
^{235}U (%)	0,72
$^{239}\text{Pu} + ^{241}\text{Pu}$ (% peso)	3,2
Aglomerados MOX (vol %)	15
Quemado (MWd/kg U)	38,8

Tabla IV-10
Relación isotópica del Pu generado en el quemado de un combustible LWR (31,5 MWd/kg U).

Masa	% isótopo
238	1,47
239	60,74
240	26,85
241	7,04
242	3,90

Tabla IV-11
Composición inicial del combustible MOX.

	$\mu\text{g/gcombustible}$
Pu TOT	4,7E+0
238	7,0E-2
239	2,9E+0
240	1,3E+0
241	3,3E-1
242	1,8E-1
U TOT	1,0E+6
235	7,2E+3
238	9,9E+5

A partir de la composición inicial calculada, y sabiendo el historial de irradiación de este combustible, se calculó mediante el código KORIGEN el inventario del combustible después de su tiempo de operación en el reactor y del tiempo de enfriamiento desde su descarga del reactor [1996NIC]. En la Tabla IV-12 se muestran los resultados obtenidos.

En la Tabla IV-13 se muestra el inventario calculado del combustible tipo UO_2 procedente de Belgonuclear con un quemado medio de 43,2 MWd/kg U y un enriquecimiento inicial del 8,5%.

IV.3 Procedimientos experimentales de lixiviación

La metodología empleada en los experimentos de lixiviación del combustible irradiado y de los análogos químicos UO_2 y SIMFUEL $\text{UO}_2(\text{s})$, tuvo como objetivo principal cuantificar la estabilidad química de los sólidos objeto de estudio, así como identificar los parámetros controlantes del proceso.

Se han realizado ensayos de lixiviación en diferentes condiciones físico químicas: aguas subterráneas diferentes, control de pH, condiciones redox diversas, diferentes razones sólido –volumen de lixivante, etc. La información obtenida de estos experimentos fueron tanto de carácter termodinámico (determinación de solubilidades de diferentes elementos que forman parte del combustible irradiado) como cinético (determinación de velocidades de liberación).

Tradicionalmente los estudios de lixiviación siguen dos tipos diferentes de experimentación: experimentos estáticos y experimentos dinámicos. La información que se obtiene por ambas metodologías es complementaria. La principal virtud de los primeros es la determinación de solubilidades y la de los segundos la de velocidades de disolución.

En este trabajo se ha optado por seguir los métodos estáticos, en los que el sólido se pone en contacto con una disolución en un reactor en determinadas condiciones y se controla la concentración del elemento de interés en función del tiempo. De este tipo de ensayos se obtiene la solubilidad de los elementos en un tiempo relativamente corto, ya que se facilita la llegada a saturación debido a que no hay renovación de lixivante. Además, permite calcular velocidades de disolución, de gran interés desde el punto de vista de los análisis de riesgo de un almacén geológico profundo, ya que el flujo de lixivante presumiblemente será tan bajo que el sistema po-

dría considerarse en primera aproximación como un sistema cerrado. Otra ventaja adicional de los estáticos es la sencillez del dispositivo experimental, factor muy importante cuando se habla de combustible irradiado y celdas calientes.

El principal inconveniente de los ensayos estáticos es que en los primeros instantes del proceso de liberación, tanto con combustible irradiado como con sus análogos químicos, se liberan las fases más solubles (finos, zonas oxidadas, etc.), cuya disolución no corresponde realmente al sólido en estudio. Es decir, que las elevadas concentraciones que inicialmente se obtendrían, podrían por un lado sobrestimar la concentración del elemento objeto de estudio (elevada velocidad de disolución inicial) y, por otro, subestimar la velocidad de liberación a tiempos largos, ya que ésta viene controlada por la concentración del elemento en solución.

Para evitar esto, se realizaron tanto lavados previos del sólido como renovaciones de un volumen conocido de lixivante, que en ocasiones, como se describirá en este capítulo, fue total.

IV.3.1 Ensayos de lixiviación con combustible irradiado UO_2 y MOX con razones O/M diferentes

Los ensayos de lixiviación de combustible irradiado requieren unas condiciones de experimentación complejas debido al elevado campo de radiación de las probetas. En la Figura IV-14 se muestra una fotografía de la celda caliente utilizada en los ensayos con combustible gastado.

Los ensayos de lixiviación se realizaron en agua desionizada (DIW) a unos 25°C y en atmósfera de aire (condiciones de la celda caliente).

El motivo de usar DIW se justifica por el hecho de que introducir un agua subterránea sintética en este tipo de ensayos, podría dar lugar a formación de complejos o de fases sólidas secundarias que enmascararían el objetivo principal de este trabajo, que es, como se describe posteriormente con detalle, evaluar la influencia de la oxidación en las características frente a la lixiviación del combustible irradiado.

La masa de las probetas de combustible fue de aproximadamente 0,5 g.

Las probetas se sumergieron en 20 ml de DIW en reactores de vidrio de 50 ml de volumen (Figura IV-15).

Tabla IV-12
Inventario combustible MOX (31,5 MWd/kg U).

Masa	Elemento	$\mu\text{g/gcombustible}$	Masa	Elemento	$\mu\text{g/gcombustible}$
80	Se		126	Sn	4
				Te	1
82	Se	28	127	I	85
	Kr	1			
83	Kr	35	128	Te	126
				Xe	6
84	Kr	78	129	I	243
85	Kr	7	130	Te	435
	Rb			Xe	8
86	Kr	122	131	Xe	
87	Rb	161	132	Xe	
88	Sr	215	133	Cs	1327
89	Y	282	134	Xe	1716
				Cs	1
				Ba	182
90	Sr	234	135	Cs	619
	Zr				
91	Zr	403	136	Xe	2589
				Ba	40
92	Zr	483	137	Cs	1103
				Ba	46
93	Zr	587	138	Ba	1423
94	Zr	676	139	La	1320
95	Mo	717	140	Ce	1327
96	Zr	786	141	Pr	1197
	Mo	29			
97	Mo	846	142	Ce	0
				Nd	
98	Mo	918	143	Nd	905
99	Tc	890	144	Nd	1140
100	Mo	1102	145	Nd	689
	Ru	118			
101	Ru	963	146	Nd	709
102	Ru	1062	147	Pm	4
				Sm	273

Tabla IV-12
Inventario combustible MOX (31,5 MWd/kg U). (Continuación)

Masa	Elemento	$\mu\text{g/gcombustible}$	Masa	Elemento	$\mu\text{g/gcombustible}$
103	Rh	0	148	Nd	425
				Sm	145
104	Ru	1015	149	Sm	7
	Pd	287			
105	Pd	848	150	Nd	249
				Sm	370
106	Pd	820	151	Sm	28
107	Pd	567	152	Sm	171
108	Pd	372	153	Eu	142
109	Ag	206	154	Sm	
				Eu	231
				Gd	
110	Pd	128	155	Eu	4
	Cd			Gd	21
111	Cd	61	156	Gd	103
112	Cd	27	158	Gd	40
113	Cd	0	234	U	66
114	Cd	27	235	U	3075
115	In		236	U	776
116	Cd	8	237	Np	192
	Sn				
117	Sn	7	238	U	921400
				Pu	614
118	Sn	6	239	Pu	12210
119	Sn	6	240	Pu	11490
120	Sn	6	241	Pu	3617
				Am	2940
121	Sb	0	242	Pu	3147
122	Sn	9	243	Am	1040
123	Sb	0	244	Cm	252
124	Sn	1	245	Cm	5
	Te				
125	Sb	0	246	Cm	3
	Te	2			

Tabla IV-13
Inventario combustible UO_2 irradiado (43,2 MWd/kg U, ^{235}U inicial = 8,5%).

Masa	Elemento	$\mu\text{g/gcombustible}$	Masa	Elemento	$\mu\text{g/gcombustible}$
82	Se	49	128	Te	115
83	Kr	69	129	I	195
84	Kr	167	130	Te	407
85	Rb	165	131	Xe	598
86	Kr	306	132	Xe	1272
87	Rb	395	133	Cs	1568
88	Sr	568	134	Xe	1960
				Cs	21
89	Y	748	135	Cs	573
90	Sr	780	136	Xe	2827
90	Zr	126	137	Cs	1396
				Ba	215
91	Zr	943	138	Ba	1759
92	Zr	991	139	La	1674
93	Zr	1083	140	Ce	1680
94	Zr	1082	141	Pr	1543
95	Mo	1100	142	Ce	1564
96	Zr	1125	143	Nd	1275
97	Mo	1076	144	Ce	6,77
				Nd	1722
98	Mo	1088	145	Nd	985
99	Tc	1067	146	Nd	893
100	Mo Ru	121282	147	Nd Sm	71 292
101	Ru	985	148	Nd Sm	482 188
102	Ru	899	150	Nd Sm	201 375
103	Rh	546	152	Sm	158
104	Ru Pd	485167	153	Eu	113
105	Pd	298	235	U	35150
106	Ru Pd	3207	236	U	8162
107	Pd	116	238	U	903100
108	Pd	74	239	Pu	4776
127	I	50	240	Pu	1526

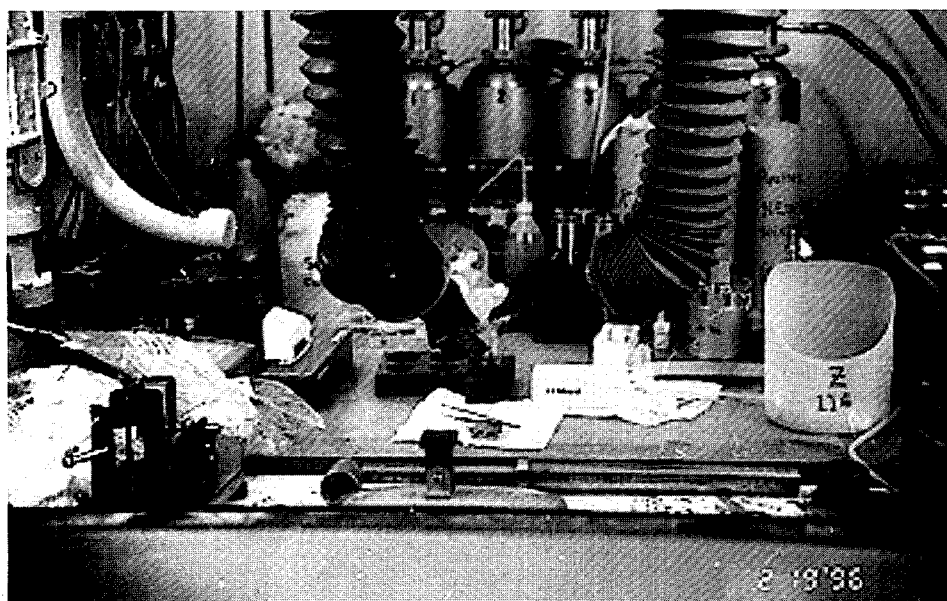


Figura IV-14. Celda caliente donde se realizaron los ensayos de lixiviación de combustible irradiado. ITU, Karlsruhe, Alemania.

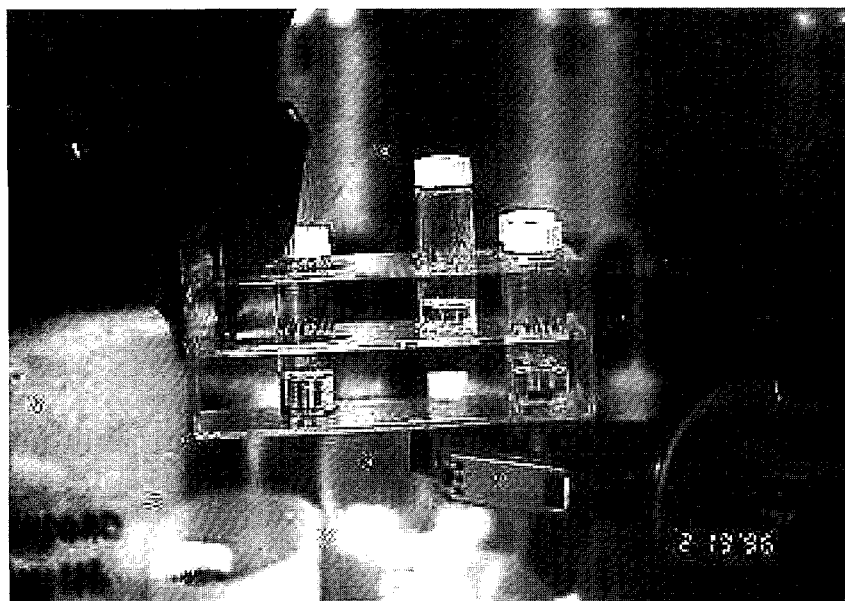


Figura IV-15. Ensayo de lixiviación de un combustible irradiado dentro de una celda caliente.

Los reactores permanecieron cerrados durante el ensayo, para evitar tanto la evaporación del lixiviante como posibles contaminaciones.

Después de cada periodo de puesta en contacto del sólido con el lixiviante, el combustible se transvasó a un reactor nuevo con solución fresca y el lixiviante se extrajo mediante pipetas de un solo uso a viales para su posterior análisis (Figura IV-17). El análisis químico de los lixiviados se realizó con un ICP-MS, modelo ELAN 5000 de la firma PERKIN ELMERSCIEX.

Los reactores usados en los ensayos de lixiviación se lavaron con HNO_3 1N, con el fin de identificar y cuantificar los elementos que pudieran haber quedado precipitados o bien adheridos a la superficie del reactor (Figura IV-18)

Un balance de masas correcto, exigiría también, la cuantificación de los elementos que pudieran haber quedado adheridos a la superficie del combustible. Debido a la imposibilidad experimental de tenerlos en cuenta, (un lavado del sólido implicaría la liberación de nuevos radionucleidos de la matriz), esta fracción no es considerada, si bien su efecto global se presume que no es destacable.

IV.3.2 Ensayos comparativos de lixiviación con combustible irradiado UO_2 y SIMFUEL en medio granítico

El objetivo de estos ensayos fue, por un lado, obtener datos de solubilidad de elementos de interés en condiciones graníticas y, por otro, comparar los resultados con un análogo químico para las mismas condiciones experimentales.

Estos ensayos se realizaron con fragmentos irregulares de combustible gastado de 43 MWd/kg U de quemado y con discos de SIMFUEL (aproximadamente 1 mm de espesor) de un quemado simulado de 30 MWd/kg U. El peso de las probetas utilizadas de combustible fue de aproximadamente 0,5 g y el de las probetas de SIMFUEL aproximadamente 1 g.

El agua granítica (SGW) se preparó a partir de la puesta en contacto de polvo de granito con DIW en caliente, reposo posterior de la solución resultante durante aproximadamente un mes y un filtrado final [1996RON]. La composición del SGW aparece en la Tabla IV-14.

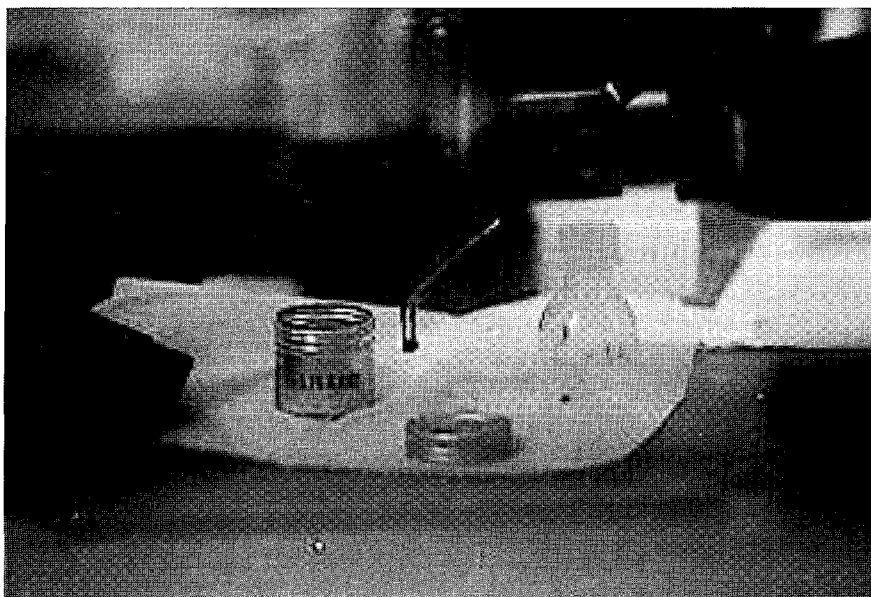


Figura IV-16. Fragmento de un combustible de aproximadamente 0,5 g en el momento de ser transvasado a un reactor con lixiviante fresco.

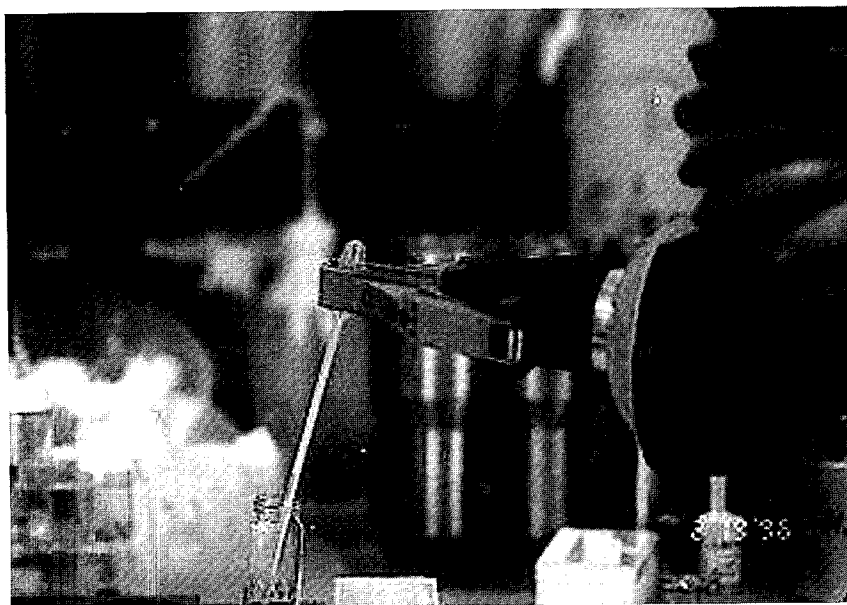


Figura IV-17. Detalle del momento de extracción del lixivante para su posterior análisis.



Figura IV-18. Lavado de un reactor usado en los ensayos de lixiviación con HNO_3 1N para su posterior análisis.

Tabla IV-14
Composición SGW [1996RON].

Especie	Concentración (ppm)
Na^+	2
K^+	1,4
Mg^{+2}	1,2
Ca^{+2}	12,6
F^-	3,3
Cl^-	2,5
SO_4^{-2}	6,9
NH_4^+	0,2
NO_3^-	0,8
HCO_3^-	40

Tabla IV-15
Composición de los cilindros de granito [1996RON].

Elemento	%	Elemento	%
B	4,36E-02	V	2,90E-04
C	8,99E-01	Mn	1,37E-02
N	1,07E-02	Fe	6,65E-01
O	2,91E+01	Co	1,10E-03
F	5,90E-02	Ni	7,18E-03
Na	1,87E+00	Zn	2,27E-02
Mg	7,77E-02	Rb	9,39E-03
Al	1,22E+01	Sr	3,15E-03
Si	5,34E+01	Y	4,49E-03
P	3,10E-03	Zr	3,89E-02
S	9,66E-03	Mo	1,63E-03
Cl	1,97E-01	Ba	3,23E-03
K	8,55E-01	Pb	3,65E-03
Ca	1,97E-01	Bi	2,15E-03
Ti	2,87E-02	Th	3,26E-04
V	2,90E-04	U	1,49E-03

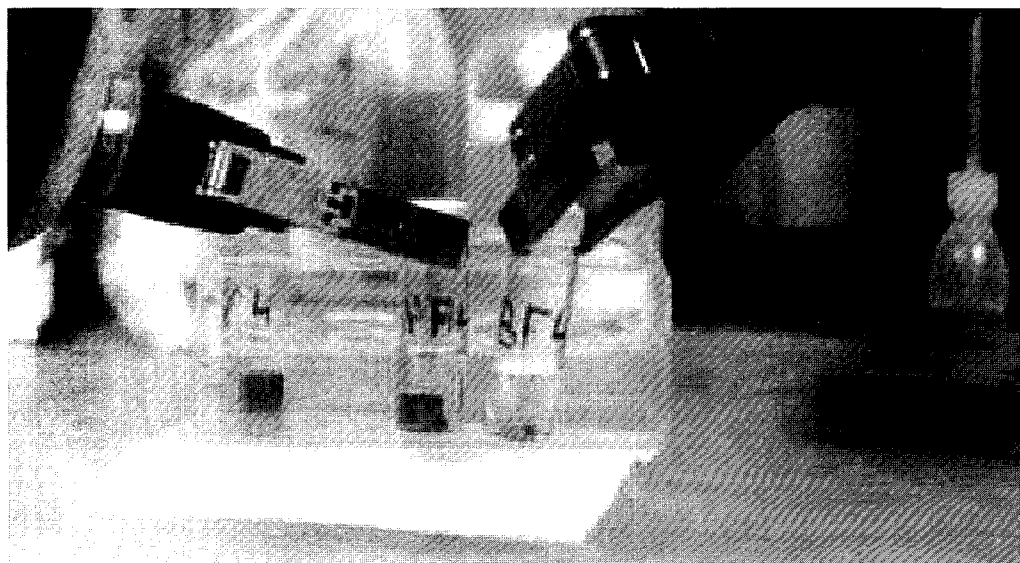


Figura IV-19. Ensayos de lixiviación de combustible gastado en medio granítico.

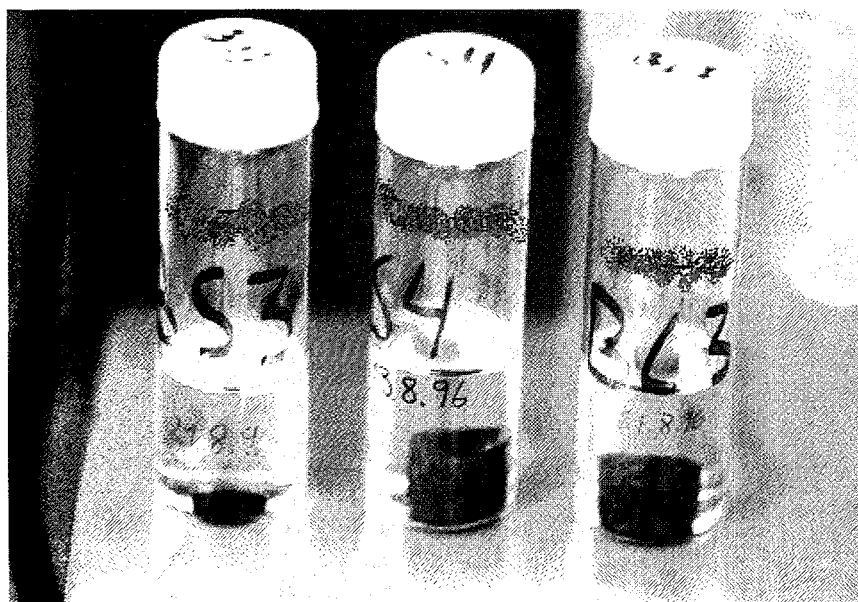


Figura IV-20 Detalle de ensayos de lixiviación de SIMFUEL (30 MWd/kg U) en presencia de cilindros de granito. (De izquierda a derecha: SIMFUEL sólo, SIMFUEL+cilindro y cilindro, respectivamente).

Con el fin de simular no sólo la composición del agua granítica sino también evaluar el efecto de la roca almacén, se realizaron los ensayos en presencia de cilindros de granito. Los cilindros de granito tenían un diámetro de aproximadamente 1,5 cm y una masa de aproximadamente 7 g.

La metodología experimental de lixiviación seguida fue análoga a la detallada en los ensayos en DIW.

IV.4 Preparación de muestras

La preparación de probetas de óxidos de uranio y de combustible gastado es una de las tareas más importantes que se realizaron como etapa previa a los estudios de lixiviación y que más dificultad presentan debido a las características intrínsecas del combustible.

La reproducibilidad de probetas de combustible gastado, rigurosamente hablando, es imposible ya que incluso en una misma barra de combustible, la composición química de cada uno de sus pastillas es distinta, debido a que estas han estado sometidas a condiciones diferentes de irradiación, flujo térmico, etc. Incluso en una misma pastilla, la composición química varía, observándose un gradiente de concentración de la periferia al centro de la pastilla [1996GAR]. Este es uno de los grandes problemas de este tipo de estudios, por lo que se exige

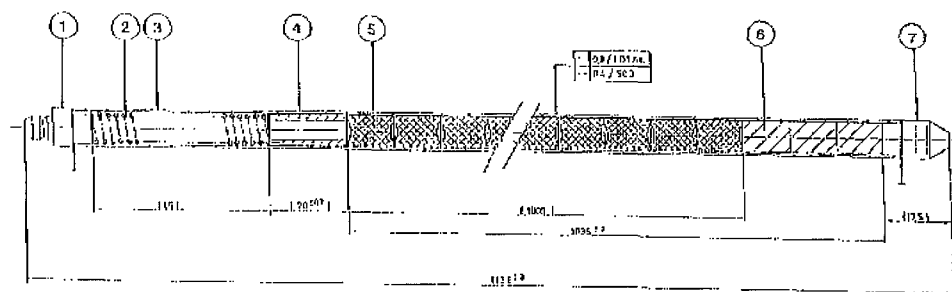
una caracterización individualizada de cada una de las probetas.

Los ensayos de lixiviación realizados con combustible gastado se realizaron con fragmentos de combustible de aproximadamente 500 mg. Para la preparación de estas probetas previamente se realizaron gammagrafías de las barras combustibles elegidas con el fin de seleccionar la zona de estudio así como conocer la zona donde se debe realizar el corte de la barra.

En la Figura IV-22 se muestra una gammagrafía de una barra de combustible UO_2 de 53,4 MWd/kg U de la cual se obtuvieron varias probetas para evaluar su estabilidad química frente al agua. Esta gammagrafía, muestra una panza típica en el centro de la barra, que corresponde a quemados más elevados.

Se observan también la zona de separación entre pastillas (los mínimos de la gráfica); esta información es muy útil para las operaciones de corte, ya que permite conocer la posición exacta de cada una de las pastillas que componen la barra de forma individual.

Por otro lado, también permite conocer el grado de solapamiento entre pastillas y estimar cual es el estado del huelgo que existía inicialmente entre las pastillas (*dishing*, en la literatura anglosajona).



1-tapón superior. 2-resortes. 3-vaina. 4-tubo espaciador.
5 y 6- pastillas de combustible. 7-tapón inferior

Figura IV-21. Esquema de una barra de combustible [1996TOS].

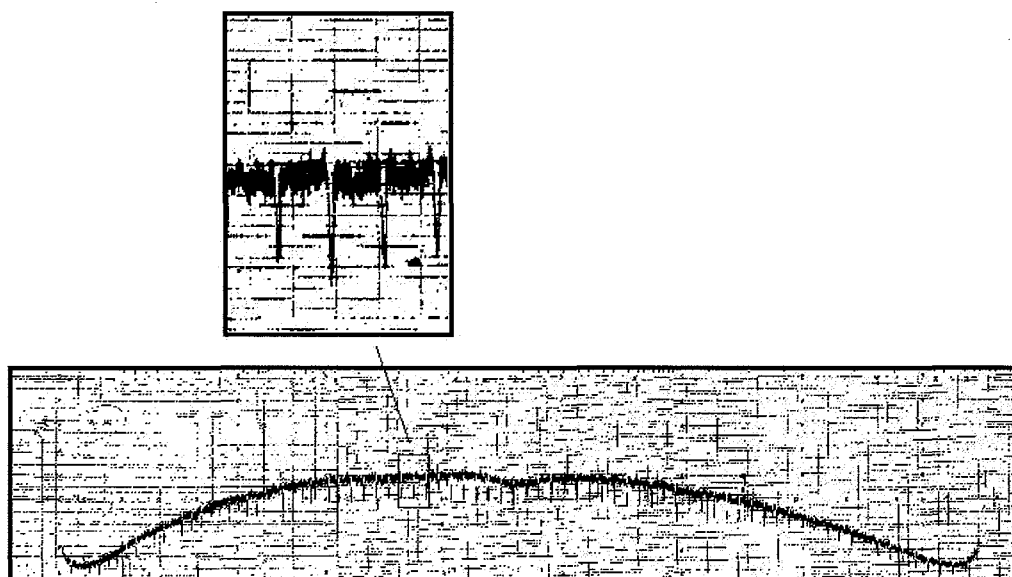


Figura IV-22. Gammagrafía de una barra de combustible de UO_2 de 53,4 MWd/kg U.

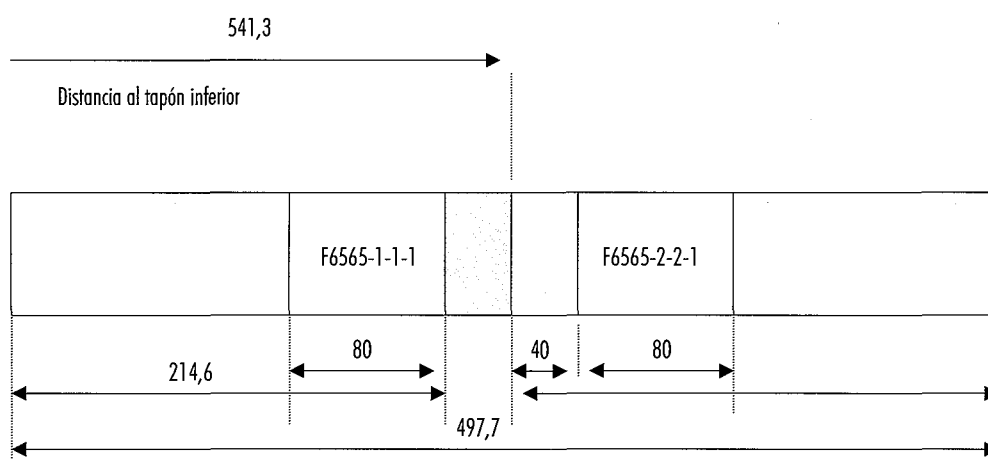


Figura IV-23. Plano de corte de una barra de combustible [1996TOS].

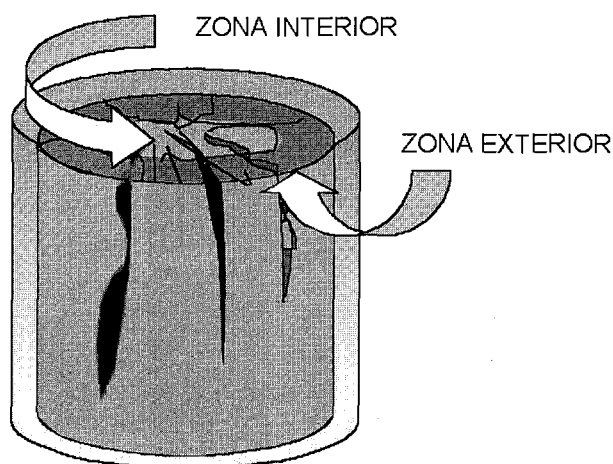


Figura IV-24 Esquema de una pastilla de combustible en la que se diferencian las zonas de las cuales se obtuvieron fragmentos para los ensayos de lixiviación.

Como ya se ha mencionado, para la realización de los ensayos de lixiviación se decidió usar fragmentos de combustible, ya que el combustible elegido, estaba adherido a la vaina y no permitía una apertura de ésta para recuperar las pastillas individuales.

En la Figura IV-23 se muestra una de los planos de corte que se siguieron en el proceso de preparación de probetas. Seleccionada la zona de interés, se toma como referencia los extremos de la barra, para, a partir de los datos de la gammagrafía, cortar segmentos de la barra.

Se realizaron cortes transversales de la barra de combustible de aproximadamente 0,7 cm de espe-

sor con el fin de obtener pequeños segmentos (combustible y vaina) con las que iniciar el proceso de desvainado el combustible. Este proceso consiste en golpear cuidadosamente la pastilla en el centro de esta con un punzón.

Esta operación provoca la rotura de la pastilla en la parte central, quedando adherida a la vaina la zona más exterior del combustible a modo de corona (Figura IV-24). Esta separación es posible debido a que la zona central del combustible es frágil mientras que la zona exterior posee una plasticidad mayor. El proceso finaliza con la separación de la corona de combustible de la vaina.

V. Resultados y discusión

V. Resultados y discusión

V.1 Comparación del comportamiento frente a la lixiviación de combustibles nucleares gastados UO_2 y MOX con sus análogos químicos SIMFUEL y UO_2 en DIW

Como ya se mencionó en los objetivos de esta memoria, una de las cuestiones que se plantean los diferentes grupos de investigación dedicados al estudio del combustible gastado, es la fiabilidad de la información que se obtiene del estudio de sus análogos químicos (UO_2 y SIMFUEL) con respecto a sus propiedades frente a la lixiviación.

Con el fin de contribuir a esclarecer esta incertidumbre, se planteó la necesidad de realizar ensayos en las condiciones experimentales más próximas posibles, con análogos químicos del combustible gastado como son el UO_2 natural y el SIMFUEL en paralelo con combustibles gastados tipo UO_2 y MOX.

El combustible gastado tipo UO_2 elegido tenía un quemado de 54 MWd/kg U y el MOX de 30 MWd/kg U. Ambos combustibles fueron suministrados por SIEMENS-KWU. Los combustibles simulados (SIMFUEL) utilizados corresponden con un quemado de 30 y 50 y fueron adquiridos a AECL; por último, el dióxido de uranio usado eran pastillas con una relación isotópica natural (no enriquecidas en ^{235}U) procedentes de ENUSA.

Para el estudio de la cinética de lixiviación del combustible gastado es de gran importancia determinar las propiedades quimicofísicas del medio donde se realiza el proceso, (composición del lixivante, pH, Eh, temperatura, etc.) así como una detallada caracterización del combustible, incluyendo sus propiedades macroscópicas. Dentro de las propiedades macroscópicas destacan las relacionadas con la accesibilidad del lixivante al sólido, es decir, grado de defectos del combustible, porosidad, superficie específica del combustible, etc.

Previamente a la presentación de los resultados se resaltan brevemente las analogías y diferencias de los sólidos estudiados.

Una de las características intrínsecas del combustible gastado es su elevada radiactividad que le hace ser singular con respecto al resto de los materiales. El campo de radiación que genera ocasiona, entre otros procesos, la radiolisis del agua. Como se expuso en el apartado dedicado a los Factores que

afectan a la disolución, los procesos radiolíticos son los responsables de la formación, entre otras, de especies tales como O_2 y H_2O_2 , las cuales pueden oxidar la superficie del combustible con el consiguiente deterioro de su elevada estabilidad química.

Uno de los análogos químicos usados en este trabajo es el SIMFUEL, que es un óxido de uranio natural dopado con isótopos estables con el fin de emular a algunos de los elementos minoritarios que se forman en el combustible gastado, si bien no representa los cambios microestructurales que se producen en el combustible durante su periodo en operación como son la formación de grietas, o la elevada porosidad.

En el caso del combustible MOX su microestructura se caracteriza por la presencia de aglomerados ricos en plutonio distribuidos en una matriz de UO_2 (Figura V-2), esto determina una distribución de quemado en la pastilla muy irregular en comparación con un combustible UO_2 convencional, con zonas de quemado muy elevadas en las islas o aglomerados ricos en plutonio y una matriz de UO_2 prácticamente sin irradiar. Todas estas propiedades o características influirán en sus propiedades frente a la lixiviación.

Los ensayos de lixiviación se realizaron, en todos los casos, en atmósfera de aire a temperatura ambiente y en DIW. Las probetas de combustible gastado, tanto de UO_2 como de MOX, eran fragmentos (aproximadamente 500 mg) con formas irregulares ya que proceden de la trituración de pastillas de combustible. En la Figura V-1 se muestra una fotografía de un fragmento de combustible en la cual se observa la irregularidad típica de un material cerámico procedente de un proceso de rotura.

Las probetas de UO_2 natural y las de SIMFUEL, de un quemado simulado de 50 MWd/kg U, tenían también formas irregulares y masa similar. Por el contrario las probetas de SIMFUEL con quemado simulado de 30 MWd/kg U usadas tenían forma cilíndrica ya que procedían de cortes transversales de pastillas de SIMFUEL.

V.1.1 Liberación de uranio

Previamente a la presentación de los resultados obtenidos se define un concepto que se utiliza repetidas veces durante esta discusión: la fracción de inventario liberada (FI). La FI es el cociente entre la masa de un elemento que abandona el combustible con respecto a la cantidad total inicial (inventario inicial).

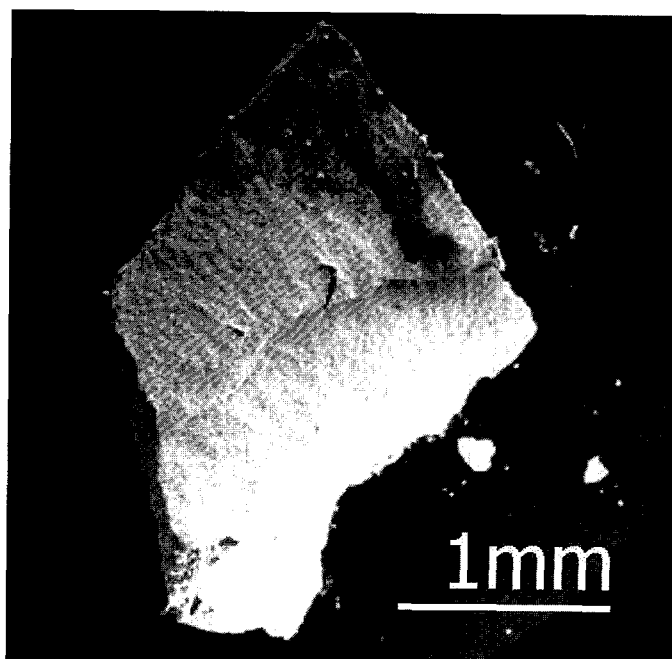


Figura V-1 Fragmento de combustible gastado UO_2 usado en ensayos de lixiviación.

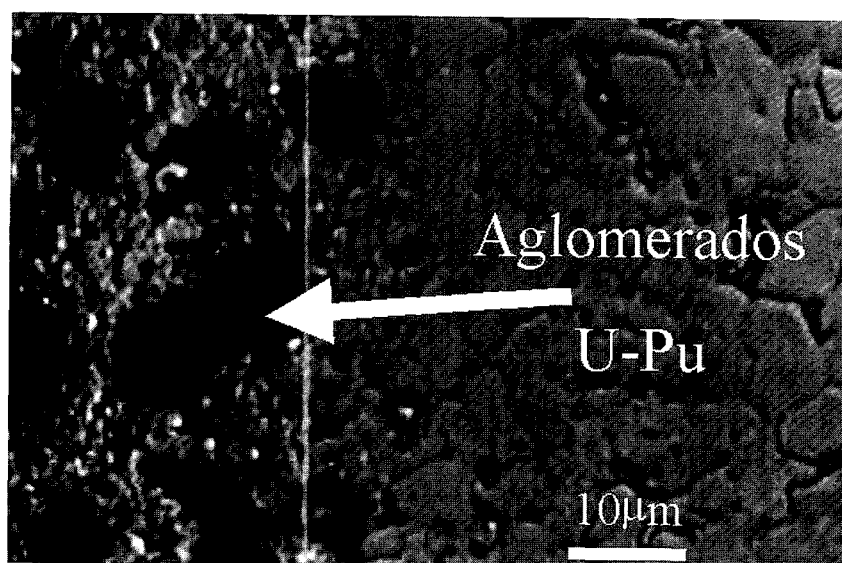


Figura V-2. Combustible MOX. Detalle de aglomerados de U-Pu en una matriz de UO_2 .

La fracción de uranio liberada con relación al inventario inicial de las probetas de los combustibles nucleares utilizados y de los análogos químicos, UO_2 y SIMFUEL, se muestran en la Figura V-3. La mayor fracción de uranio liberada es la procedente de los ensayos realizados con combustible nuclear. Si bien, los valores que presenta el combustible MOX, son muy próximos a los de los análogos químicos del SIMFUEL y UO_2 , natural.

El diferente comportamiento frente a la lixiviación entre los combustibles nucleares y sus análogos químicos, ha de atribuirse tanto a la microestructura de los materiales como a efectos de la radiólisis [1991CHR, 1992SUN/SO, 1995ERI/EKL, 1995SUN/SO].

La superficie disponible de cada uno de los sólidos para entrar en contacto con el lixivante es un parámetro fundamental para evaluar las diferentes cinéticas de lixiviación. En el caso de los combustibles, su historia de irradiación será determinante ya que ésta, condicionará tanto los cambios químicos como microestructurales de la matriz del combustible (generación de defectos tales como aumento de porosidad, grietas etc.).

Sin embargo, según se observa en la Figura V-3, la fracción de uranio liberada con relación al inventa-

rio inicial del combustible en el caso del combustible MOX es muy próxima al de los análogos químicos estudiados.

Esta concordancia del MOX y los análogos químicos del combustible tipo UO_2 , puede explicarse a partir de consideraciones microestructurales. En el combustible MOX, las reacciones nucleares están concentradas en los aglomerados de uranio-plutonio (véase apartado dedicado a la *Descripción de materiales usados en los ensayos de lixiviación*), quedando el resto de la matriz de UO_2 con un quemado muy inferior.

En la Figura V-2 se muestra un detalle de la microestructura de estos aglomerados en la matriz de UO_2 ; se observa como estas zonas presentan claramente más irregularidades que la matriz donde están alojados. Estas zonas de alto quemado son propensas a la acumulación de defectos, tanto debido al cambio en la composición química como a que son zonas de elevada radiactividad.

Según se describió en el apartado de descripción de sólidos, estos aglomerados de U/Pu representan únicamente el 15% en volumen de los combustible MOX, por lo que, a la vista de los resultados de lixiviación de uranio obtenidos, el comportamiento del

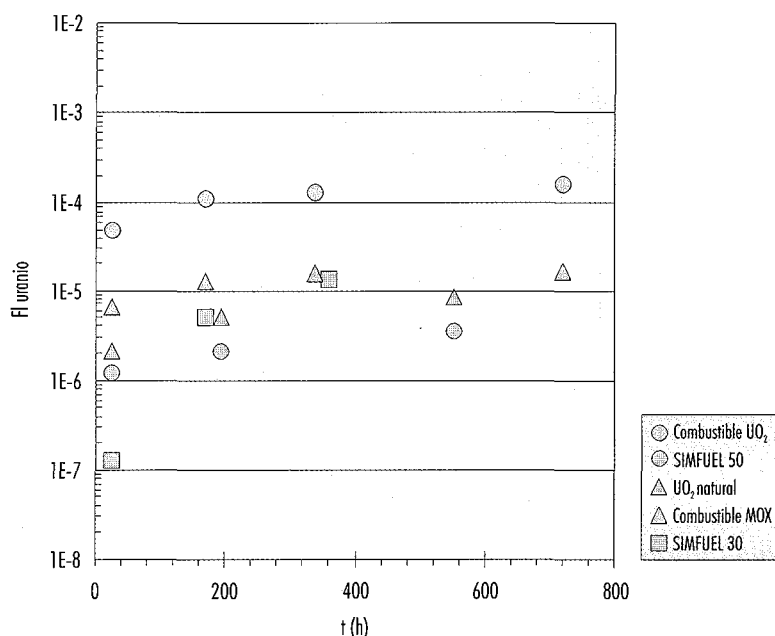


Figura V-3. Fracción de inventario de uranio liberada en función del tiempo.

uranio de este combustible MOX es más próximo al de los materiales no irradiados, UO_2 y SIMFUEL que al del combustible gastado UO_2 usado en estas experiencias.

Estos resultados indican que la microestructura del combustible juega un papel muy importante a la hora de predecir la estabilidad química del combustible.

Otro de los parámetros fundamentales para evaluar la velocidad de disolución del combustible es su superficie específica. En el caso de las probetas de combustible gastado, no fue posible realizar medidas directas de este parámetro debido a que no se disponía del equipo adecuado para tal fin, dado la complejidad que encierra la realización de esta medidas en una celda caliente. Únicamente se realizaron medidas de superficie específica con las probetas, polvos, de los análogos químicos del combustible gastado utilizados, UO_2 natural y SIMFUEL. Estas medidas se realizaron mediante el método BET.

Se utilizaron polvos de SIMFUEL y de UO_2 natural de idéntica distribución de tamaño de partícula (100 - 315 μm). La razón de superficie específica entre estos dos sólidos estudiados (SIMFUEL/ UO_2) fue de 0,72; lo que indica que la microestructura de estos dos análogos del combustible es diferente, por lo que su comportamiento frente a la disolución deberá ser distinto, ya que el UO_2 natural presenta más superficie para ser lixiviada.

La información que existe en la bibliografía en lo que se refiere a caracterización superficial de óxidos de uranio es escasa. Forsyth [1995FOR] realizó una recopilación de diversas medidas experimentales de superficie específica de combustibles nucleares gastados así como de alguno de sus análogos químicos (véase apartado 2.4.4 *Modificación de la superficie debido a la irradiación*). Una de las conclusiones más importantes que obtuvo de esta revisión fue que el combustible gastado presenta una superficie específica mayor que la del combus-

tible sin irradiar siendo esta diferencia de aproximadamente 6 veces.

A partir de esta relación entre superficies de combustible gastado y UO_2 no irradiado obtenida por Forsyth [1995FOR] y la relación obtenida en este trabajo de investigación entre las superficies específicas de SIMFUEL y UO_2 es inmediato establecer una relación entre combustible gastado y SIMFUEL.

Esta relación no es válida para normalizar velocidades de liberación de radionucleidos entre diferentes sólidos si no se dispone de una herramienta capaz particularizar estas características superficiales de los diferentes materiales a las probetas en cuestión usadas en los ensayos de lixiviación.

En estos ensayos de lixiviación, como ya se apuntó anteriormente, no se midió la superficie específica de los combustibles pero sí se tiene información de la masa de las diferentes probetas, por lo que es posible obtener la superficie geométrica (véase el apartado V.5).

En la Tabla V-1 se muestra en la primera fila los resultados de superficies específicas normalizadas a UO_2 natural. En la segunda fila se han calculado las superficies geométricas de las diferentes probetas usadas en los ensayos de lixiviación a partir de la masa de éstas y asumiendo que son partículas esféricas; en todos los casos se ha tomado una densidad idéntica para todas las probetas. Multiplicando el factor de normalización entre sólidos por la superficie geométrica de cada uno de ellos (A y B respectivamente en la Tabla V-1) se obtiene una superficie específica teórica de cada una de las probetas.

Dado que no se disponía de ningún factor de conversión entre la superficie específica de un combustible MOX y UO_2 no irradiado, como el propuesto a partir de datos experimentales por Forsyth [1995FOR], se asume que la superficie del MOX esta formada por dos fases, una irradiada con las mismas características que las de un combustible UO_2 convencional y

Tabla V-1
Superficie geométricas y superficies normalizadas de los materiales ensayados.

		SIMFUEL 30	SIMFUEL 50	UO_2	CG MOX	CG UO_2
S_g normalizado a $S_g \text{UO}_2$ natural	A	0,72	0,72	1,00	1,75	6,00
Superficie geométrica ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	B	1,30	1,50	1,50	1,30	3,10
S_g probetas ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	AxB	0,94	1,08	1,50	2,28	18,60

la otra se considera sin irradiar. Según esto, el 15 % de la superficie del MOX (porcentaje de diseño de aglomerados de U/Pu) posee unas propiedades microestructurales análogas a las de un combustible gastado con un enriquecimiento homogéneo y el resto corresponde con UO_2 natural.

En la Figura V-4 se muestran los resultados de masa de uranio liberada normalizada a su superficie según la aproximación de la Tabla V-1. Se observa como las diferencias entre los combustibles irradiados y sus análogos químicos, puestas de manifiesto en la Figura V-2, se amortiguan hasta presentar un comportamiento análogo.

La primera conclusión que se obtiene de esta aproximación es que efectivamente, los análogos químicos usados UO_2 natural y SIMFUEL representan fielmente al combustible gastado, ya que la cantidad de uranio liberada normalizada a la superficie proporciona valores perfectamente comparables.

Por otro lado, se plantea la cuestión de cuál es el papel de la radiación en la lixiviación del combustible gastado ya que, a partir de las experiencias realizadas en este trabajo su contribución no es apreciable dado que basta con una normalización con

respecto a la superficies para obtener resultados de lixiviación de uranio análogos.

En la bibliografía existen evidencias de la importancia de la radiación en la disolución, tanto del combustible gastado como de sus análogos químicos, [1991CHR, 1992SUN/SHO, 1995ERI/EKL, 1995SUN/SHO, 2000SER/QUI] indicando que juega un papel importante en la disminución de su estabilidad química.

En este trabajo de investigación los experimentos de lixiviación tanto con combustible gastado como con los análogos químicos usados UO_2 natural, y SIMFUEL se han realizado en atmósfera oxidante (atmósfera de aire) a temperatura ambiente, por lo que la concentración de oxígeno en el lixiviante es la correspondiente a la solubilidad del oxígeno ($1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/kg). Esta concentración, es superior a la concentración de especies oxidantes que presumiblemente se formarían debido a la radiolisis del agua [1997CHR, 1999QUI/SER]. Es por ésto, que en condiciones oxidantes el papel que juega la radiolisis puede considerarse despreciable ya que según se ha demostrado en la Figura V-4, no se aprecian diferencias en lo que respecta a la liberación de uranio.

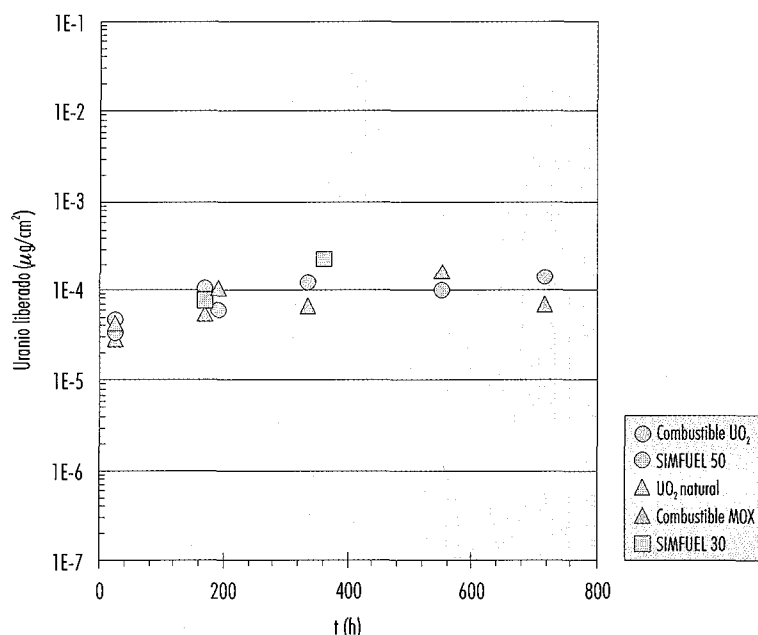


Figura V-4. Uranio liberado por unidad de superficie en función del tiempo para combustibles gastados UO_2 y MOX y análogos químicos de este UO_2 natural y SIMFUEL.

V.1.2 Liberación de productos de fisión

Para este estudio de comparación entre resultados de liberación de combustibles gastados y sus análogos químicos se han escogido dos elementos: estroncio y molibdeno. El primero de ellos, es un elemento teóricamente bien distribuido, tanto en la matriz del combustible gastado UO_2 , como en el SIMFUEL (véase apartado 2.4.5). Por otro lado, el molibdeno es un elemento que aparece en el combustible gastado en formas químicas diferentes (óxidos precipitados o en estado metálico) además este elemento tiene una elevada sensibilidad redox (Mo II, III, IV, V y VI), por lo que su disolución vendrá condicionada por las condiciones químicas en las que se lleve a cabo el experimento.

La Figura V-5 y Figura V-6 muestran la evolución de la fracción liberada de estroncio y molibdeno. Al igual que se puso de manifiesto en el estudio de la matriz de uranio, el combustible gastado UO_2 presenta una estabilidad química inferior al del resto de los materiales ensayados.

En el caso del estroncio, elemento teóricamente homogéneamente distribuido en la matriz del combustible gastado UO_2 , la fracción liberada procedente

de los combustibles irradiados, tanto del UO_2 como del MOX, es superior que la de las probetas de SIMFUEL (Figura V-5). Esto es, el estroncio sigue un comportamiento análogo al observado para el uranio. En el caso del combustible MOX, el estroncio (al igual que el resto de los radioisótopos generados) está localizado en las zonas donde se producen fisiones, en los aglomerados de U/Pu. Dada la baja concentración de estos aglomerados con relación a la matriz de UO_2 del MOX (15% en volumen) la elevada fracción de estroncio liberada indica que en esos aglomerados de U/Pu la degradación del material (generación de defectos) es muy alta.

En el caso del molibdeno, el comportamiento del combustible MOX se asemeja más al del SIMFUEL que al del combustible UO_2 . Los valores de liberación del combustible UO_2 son aproximadamente un orden de magnitud mayores que los del MOX y SIMFUEL.

La comparación de la liberación de productos de fisión procedentes del combustible MOX y del UO_2 así como del SIMFUEL, es muy compleja debido a la muy diferente microestructura que éstos presentan, así como por una distinta localización de radionucleidos. De cualquier forma, los datos obte-

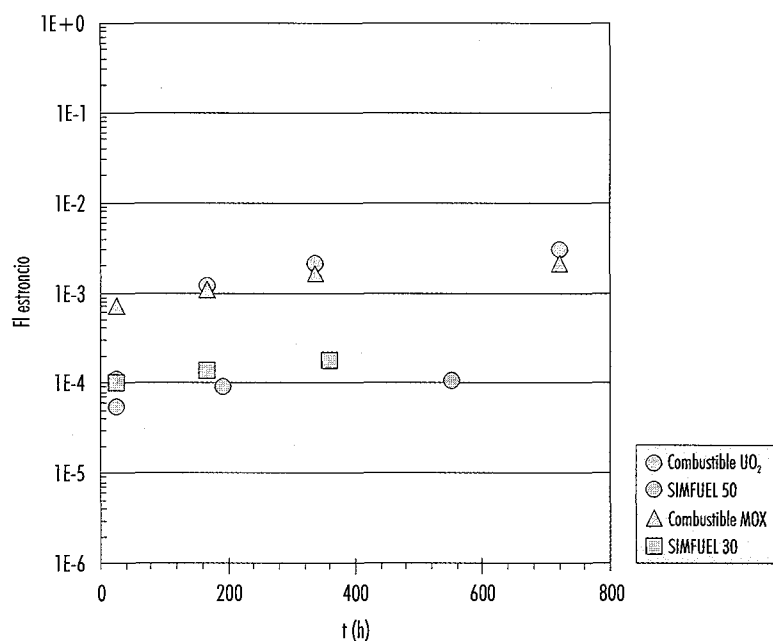


Figura V-5. Fracción de estroncio liberado en función del tiempo.

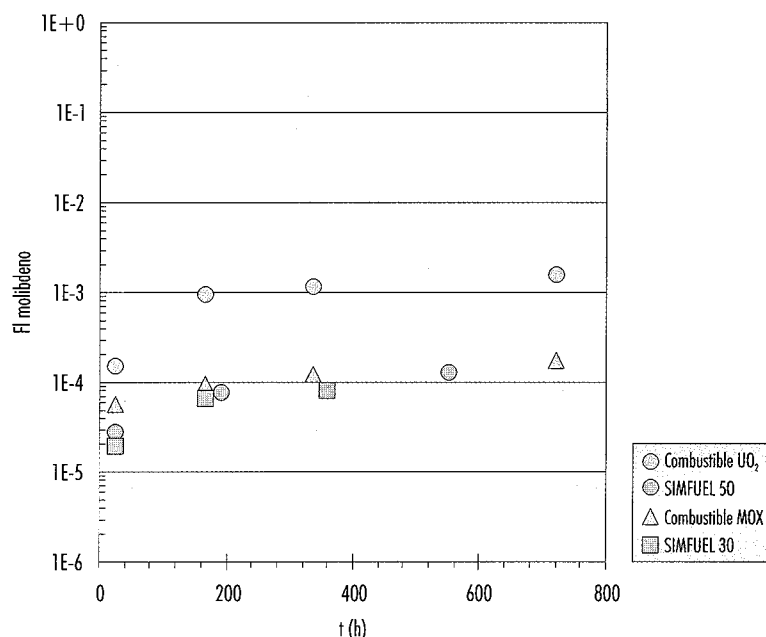


Figura V-6. Fracción de molibdeno liberado en función del tiempo.

nidos de fracción liberada, con respecto al inventario inicial, tanto de estroncio como de molibdeno, muestran que el uso del SIMFUEL proporciona valores perfectamente comparables a los del combustible gastado, y que esta semejanza se hace mucho más palpable cuando se normaliza la cantidad de cada elemento liberada por unidad de superficie.

V.1.3 Conclusiones parciales

1. En iguales condiciones químicas, el combustible nuclear irradiado presenta una estabilidad química inferior al UO₂ natural y al SIMFUEL, en lo que se refiere a la fracción de uranio liberada.
2. La superficie disponible de cada uno de los sólidos para entrar en contacto con el lixivianante es un parámetro fundamental para evaluar las diferentes cinéticas de lixiviación.
3. Los valores de cantidad de uranio liberada procedentes del combustible MOX, aunque superiores, son muy próximos a los de los análogos químicos del SIMFUEL y UO₂, natu-

ral, debido a que en el combustible MOX las reacciones nucleares están concentradas en los aglomerados de uranio - plutonio, quedando el resto de la matriz de UO₂ prácticamente sin quemar.

4. La masa de uranio liberada normalizada a la superficie de las probetas conduce a que las diferencias entre los combustibles irradiados y sus análogos químicos queden diluidas.
5. En condiciones oxidantes (atmósfera de aire) el papel que juega la radiólisis puede considerarse despreciable ya que, según se ha demostrado, no se aprecian diferencias en lo que respecta a la liberación de uranio procedente de combustible nuclear gastado y sus análogos químicos.
6. Los datos obtenidos de fracción liberada con respecto al inventario inicial tanto de estroncio como de molibdeno muestran que el uso del SIMFUEL proporciona valores perfectamente comparables a los del combustible gastado, y que esta semejanza se hace mucho más acusada cuando se tienen en cuenta factores geométricos.

V.2 Comparación del comportamiento frente a la lixiviación entre combustible gastado tipo UO_2 y SIMFUEL en medio granítico

El objetivo de este estudio es evaluar el comportamiento frente a la lixiviación del combustible nuclear gastado en un medio granítico, así como estudiar la representatividad del SIMFUEL como análogo químico del combustible en ese medio.

El medio geológico donde presumiblemente quede emplazado definitivamente el combustible gastado se simuló mediante el uso de un agua granítica sintética y mediante la adición al sistema de cilindros de roca almacén granítica (véase apartado IV.3.2).

Los resultados que a continuación se detallan corresponden a los ensayos de lixiviación en medio granítico de un combustible irradiado de 43 MWd/kg U con un enriquecimiento inicial del 8% suministrado por Belgonuclear y un SIMFUEL (AECL) con un quemado simulado de 30 MWd/kg U.

V.2.1 Liberación de uranio

La concentración de uranio obtenida en los diferentes ensayos frente al tiempo se representa en la Figura V-7. En los primeros instantes del ensayo, la concentración de uranio alcanza valores de aproximadamente de 10^{-6} M en el caso del combustible irradiado, y de 10^{-7} M en los ensayos con SIMFUEL. La concentración de uranio en solución permanece en torno a estos valores en el tiempo de ensayo estudiado, si bien la velocidad de disolución, en el caso del SIMFUEL, presenta valores ligeramente superiores; presumiblemente debido a una menor velocidad de disolución instantánea que le hace estar más alejado de las concentraciones de equilibrio. Los valores de concentración de uranio en el caso del combustible gastado son comparables a los mostrados por otros autores en condiciones oxidantes [1992FOR/WER].

Si se comparan las concentraciones obtenidas de combustible irradiado con las de SIMFUEL, se observa que éstas son ostensiblemente superiores; siendo esta diferencia para el tiempo de experimentación de aproximadamente un orden de magnitud. La explica-

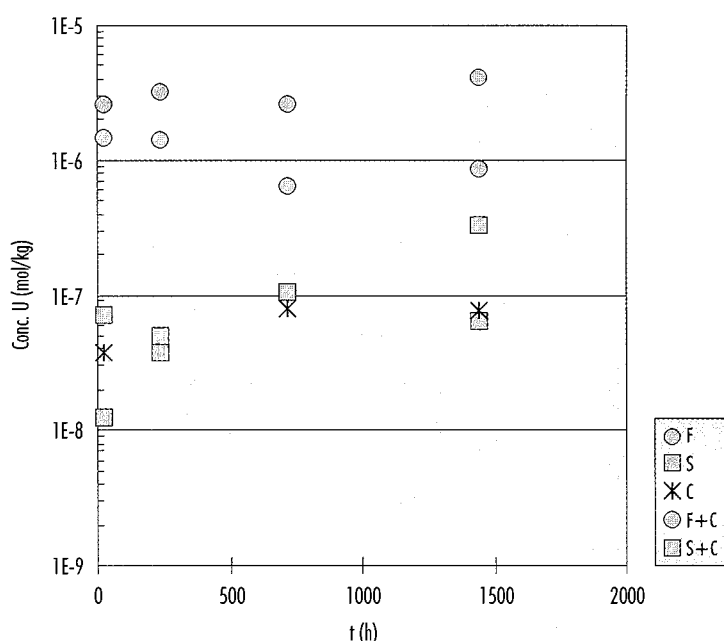


Figura V-7 Concentración de uranio frente al tiempo en medio granítico simulado. (F: combustible, F+C combustible+ Cilindro granítico; S: SIMFUEL, S+C SIMFUEL + Cilindro granítico). Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.

ción de este hecho, como quedó de manifiesto en el apartado anterior (V.1), hay que buscarla, para estas condiciones oxidantes, en el efecto de la superficie; entendiendo superficie, tanto desde una perspectiva puramente geométrica como por, como apuntan otros autores, una mayor cantidad de zonas de lixiviación preferencial o puntos activos [1997BRU/CER].

Por otro lado, a pesar de que el combustible presenta inicialmente velocidades de lixiviación más elevadas que el SIMFUEL, lo que hace que la concentración en el medio sea mayor, ambos alcanzan (aparentemente) un estado de equilibrio lo que sugiere un control de la solubilidad debido a la formación de una fase secundaria de combustible u otro mecanismo tal como adsorción (en el apartado V.6.2, se abordará con detalle este punto).

Es de destacar que no se aprecian diferencias significativas en la concentración de uranio debido a la presencia de los cilindros de granito que simulan la roca almacén, por lo que el control por adsorción en la roca, en estas condiciones experimentales, es despreciable. Por otro lado, la concentración de uranio procedente del cilindro de granito es comparable a la obtenida de los discos de SIMFUEL,

por lo que queda de manifiesto la baja solubilidad tanto de las pastillas de SIMFUEL como del combustible irradiado ya que la concentración de uranio en disolución es comparable a la de los acuíferos graníticos naturales (por supuesto con relaciones isotópicas diferentes).

Inicialmente se esperaba que la concentración de uranio en solución fuera inferior en los ensayos realizados en presencia de los cilindros de granito, ya que éstos serían zonas en las cuales se favorecerían tanto fenómenos de adsorción como de nucleación de fases secundarias. Glatz [1995GLA/TOS], en ensayos realizados con reactores Soxhlet con combustible irradiado, observó que la presencia de granito ejercía un efecto reductor en la cantidad de uranio liberada, argumentando que era debido a la presencia del ion ferroso que provocaba la disminución del potencial redox del medio y, consiguientemente, disminuía el proceso de oxidación-disolución de la matriz del combustible.

De acuerdo con los datos presentados en la Figura V-8, no se puede afirmar que la presencia de granito provoque un efecto beneficioso en la integridad del combustible o del SIMFUEL.

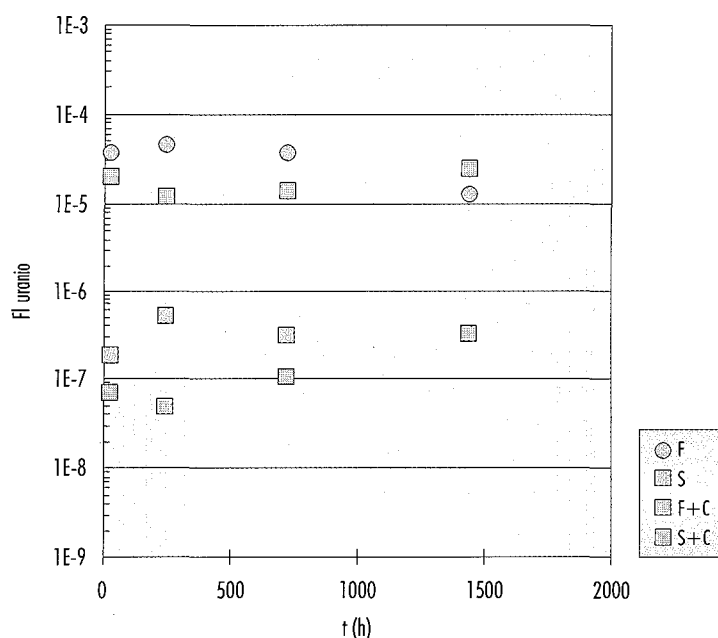


Figura V-8. Fracción de uranio liberada frente al tiempo (F: combustible, F+C combustible + Cilindro granito; S: SIMFUEL, S+C SIMFUEL + Cilindro granito. Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.

Si se comparan los valores de fracción de uranio liberada, FI (razón entre la masa de uranio liberada frente a la cantidad disponible), se observa que la fracción que corresponde al combustible gastado oscila entre 10^{-5} - 10^{-4} y para el SIMFUEL entre 10^{-7} - 10^{-6} . Es decir, que la cantidad de uranio liberada es muy superior comparativamente (un orden de magnitud superior) de la que se podría deducirse a priori a partir de los datos de concentración (véase Figura V-8).

V.2.2 Liberación de plutonio

Al igual que en el caso del uranio, Figura V-8, la velocidad inicial de disolución de plutonio es elevada al inicio del ensayo, para alcanzar concentraciones en solución en torno a 10^{-8} mol/kg. Sin embargo, se observó que en este medio granítico, la concentración de plutonio en solución disminuye lentamente hasta alcanzar valores próximos a 10^{-9} mol/kg; este efecto de caída de concentración no se apreció en DIW, en la que la concentración de plutonio se mantiene prácticamente constante con un valor medio de $1,3 \cdot 10^{-8}$ mol/kg [1992FOR/WER].

Este efecto podría estar condicionado por la formación de una fase secundaria de menor solubilidad en medio granítico que en DIW, si bien, de acuerdo con la discusión del apartado V.6.2.2 esta diferencia puede venir dada simplemente por el grado de cristalinidad de la fase formada.

La proporción de plutonio liberada con respecto a la de uranio, en términos de FI, es de 10^{-2} (fracción normalizada, FIN) (Figura V-10); sin embargo, en ensayos de lixiviación realizados en DIW esta FIN para el plutonio es de 10^{-1} [1992FOR/WER, 1998SER/GLA]. Este hecho podría explicarse a partir de la complejación que sufre el uranio en medio carbonatado, que hace que aumente la concentración de uranio, incluso varios ordenes de magnitud [1997PAB/CAS], lo que provoca que los valores de FIN disminuyan ya que el denominador se ve incrementado.

Los actínidos, en los combustibles irradiados tipo UO_2 , están en solución sólida con el uranio y, por tanto, su liberación estará fuertemente condicionada por la disolución de la matriz. Sin embargo, en la Figura V-10 se observa que la liberación de plutonio tiene un comportamiento que se podría consi-

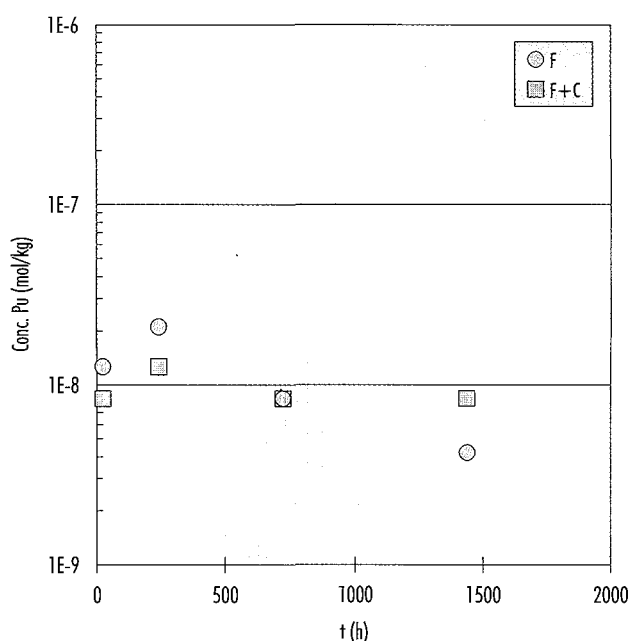


Figura V-9. Concentración de plutonio frente al tiempo en medio granítico simulado. (F: combustible, F+C combustible + Cilindro granito). Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.

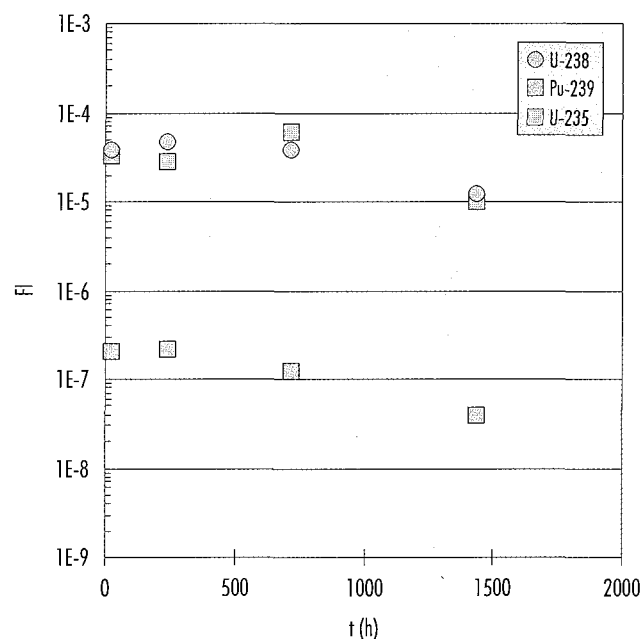


Figura V-10. Fracción de uranio (238 y 235) y plutonio (239) liberada frente al tiempo. Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.

derar independiente de ésta. Esto, junto con la observación de que la concentración de plutonio se mantiene prácticamente constante con el tiempo, podría considerarse como otra indicación de que la concentración de plutonio viene controlada por su solubilidad [1986FOR/WER]. De hecho, existe una gran uniformidad entre los datos de concentración de plutonio obtenidos en diversos laboratorios con combustibles diferentes y en distintas condiciones experimentales. En la Tabla V-2 se muestran datos de concentración de plutonio reco-

pilados por Forsyth [1992FOR/WER], en los que se observa como los valores de concentración en aguas graníticas difieren muy poco, si se tiene en cuenta las diferentes condiciones experimentales de los que se han obtenido.

Grambow [1989GRA] analizó diferentes trabajos sobre el estudio de las diferentes fases controlantes candidatas a controlar el comportamiento del plutonio en condiciones de repositorio, proporcionando datos de solubilidad de diferentes fases. La solu-

Tabla V-2
Concentración de plutonio obtenida en diversos laboratorios usando como lixiviante aguas subterráneas [1992FOR/WER].

Origen de los datos	$\log[Pu]$ mol/kg
YMP (EEUU)	-8,4
	-9,1
CEA (Francia)	-7,5
SKB (Suecia)	-8,5
	-9,1
	-8,9

bilidad calculada para la fase $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fue de $1 \cdot 10^{-10}$ mol/kg, aproximadamente dos ordenes de magnitud mayor que la obtenida experimentalmente en este trabajo (Figura V-9). Si se considera que la concentración de plutonio viene controlada por la fase PuO_2 , las concentraciones en solución serían todavía menores de un factor 1000 inferior a las experimentales.

Bruton y Shaw [1988BRU/SHA] calcularon mediante el código EQ3/6 las fases que podrían controlar la solubilidad de plutonio dentro de caminos de reacción aplicables al combustible irradiado. La fase $\text{PuO}_2(\text{c})$ fue la fase más estable y por lo tanto podría ser la fase controlante de la solubilidad de plutonio. Sin embargo, esta fase $\text{PuO}_2(\text{c})$, además de ser muy estable, presenta otra propiedad que la descarta como candidata a ser fase controlante: una velocidad de formación extremadamente baja.

Mediante el código EQ3NR107 se calculó también la solubilidad de la fase $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ para un potencial redox controlado por el par correspondiente a $\text{U}_3\text{O}_7 / \text{U}_3\text{O}_8$ y a $\text{U}_3\text{O}_7 / \text{schoepita}$. No se observaron diferencias en la solubilidad de $\text{Pu}(\text{IV})$, ya que para esos límites, la solubilidad de las especies de $\text{Pu}(\text{IV})$ es dominante en ambos casos [1989GRA]. La solubilidad de este hidróxido de plutonio amorfo a diferente pH, es comparable con datos de concentración de plutonio a diferentes pH, existiendo las mayores discrepancias a valores de $\text{pH} > 8$. Esta discusión se retoma en el apartado V.6.2.2.

V.2.3 Liberación de productos de fisión

La determinación de ciertos productos de fisión, tales como tecnecio, yodo y cesio, es de interés especial para los estudios de análisis de comportamiento del combustible gastado, debido a aspectos tan importantes como son su toxicidad radioquímica y sus propiedades migratorias. En los estudios de comportamiento se tienen en cuenta todo tipo de escenarios por lo que productos de fisión con periodos de semi-desintegración relativamente cortos en relación con el tiempo de vida estimado de la cápsula (de 500 a 1000 años) son también de gran importancia.

En apartados anteriores se puso de manifiesto que la solubilidad de los actínidos, incluyendo la del uranio, parece limitada por la formación de fases secundarias, por lo que medidas de su concentración en solución no proporcionan información del estado del proceso de lixiviación, es decir, del grado de deterioro del combustible gastado. Esto plantea la "necesidad" de utilizar como monitores del proceso de diso-

lución, o de corrosión del combustible gastado, productos de fisión que cumplan fundamentalmente tres condiciones: que su porcentaje en el combustible sea elevado, que estén homogéneamente distribuidos en la matriz, y que su solubilidad sea lo suficientemente elevada para que no se alcance rápidamente la concentración de saturación.

En principio, los mayores candidatos a cumplir el papel de monitor serían las tierras raras, ya que tienen un elevado rendimiento de fisión y forman soluciones sólidas con la matriz del combustible gastado. Sin embargo, adolecen de la misma limitación que los actínidos, su baja solubilidad.

Otro candidato a representar este papel es el estroncio ya que su solubilidad es elevada [1989GRA]. Además, este elemento está homogéneamente distribuido en la matriz [1985KLE] pero presenta el inconveniente de que su liberación podría estar favorecida ya que aparece en un porcentaje elevado en los límites de grano [1967JEF, 1992FOR/WER].

V.2.3.1 Cesio y Yodo

El cesio y el yodo son elementos que destacan por sus propiedades migratorias hacia el límite de grano, la superficie del combustible e incluso hasta la propia vaina, durante la vida del combustible en el reactor. Esto hace que sean muy vulnerables a ser liberados de la forma del residuo en los primeros instantes de la puesta en contacto del combustible gastado con el lixiviante.

El cesio está presente en el combustible como CsI y/o formando uranatos de cesio [1997JOH/TAI]. En la Figura V-11 y Figura V-12 se representan los resultados de fracción de cesio y de yodo liberada con el tiempo.

Se observa, como era de prever, una disolución instantánea elevada en comparación con la observada para la matriz de uranio (dos ordenes de magnitud mayor). Después de esta liberación instantánea, la concentración en disolución disminuye desde $1,5 \cdot 10^{-6}$ hasta $3 \cdot 10^{-7}$ mol/kg, tanto para cesio como para yodo. No se observan diferencias entre los ensayos realizados con o sin el cilindro de granito (F, F+C).

Los estudios de seguridad del comportamiento del combustible gastado en un AGP requieren del conocimiento de la fracción de cada uno de los elementos que se libera instantáneamente (FLI) de la matriz del combustible. Según se observa en la Figura V-11 y en Figura V-12 este porcentaje está en torno al 1% en ambos casos. Este valor está en con-

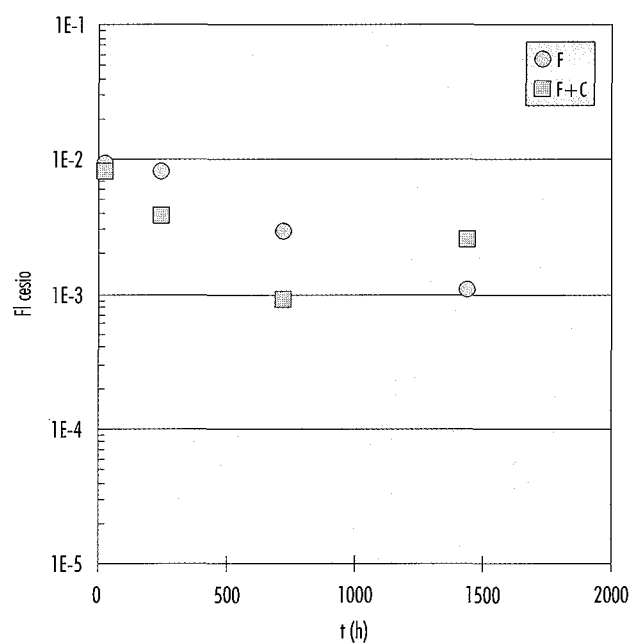


Figura V-11. Fracción de cesio liberada frente al tiempo. Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.

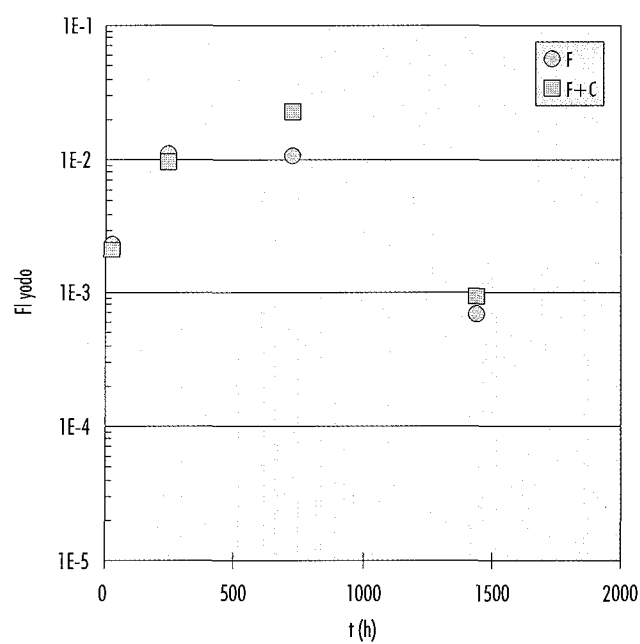


Figura V-12. Fracción de yodo liberada frente al tiempo. Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.

cordancia con otros resultados experimentales [1988JOH/SJO, 1996STR] si bien, todos ellos están muy por debajo de los valores que habitualmente se toman en los ejercicios de análisis de comportamiento que están en trono al 10 % [1996SPA].

V.2.3.2 Estroncio

En la Figura V-13 se representan las fracciones de estroncio liberada obtenidas tanto de SIMFUEL como de combustible gastado. Inicialmente los FI calculados para el SIMFUEL son superiores a los del combustible; sin embargo, a partir de 1000 h de ensayo los valores son perfectamente comparables en torno a 10^{-4} .

La disminución de la FI de estroncio es debido al procedimiento de lixiviación utilizado, en el que cada tiempo de contacto elegido se procedía a la renovación total del lixivante.

En otras experiencias realizadas con SIMFUEL, tanto en atmósfera oxidante como en atmósfera anóxica (nitrógeno) [1998SER/QUI], se observó que la concentración de estroncio no se modifica por el potencial redox del medio, y que ésta permanece lejos de la concentración de saturación [1999QUI/SER-I].

En general, la velocidad de disolución de los radio-nucleidos solubles del combustible disminuye con el tiempo. Esta disminución en algunos casos puede ser atribuida a que las soluciones quedan saturadas en uranio a tiempos muy cortos.

De cualquier modo, representaciones gráficas de velocidad de disolución del estroncio frente a velocidad de disolución de uranio no muestran una dependencia clara [1989GRA].

En ensayos de lixiviación de combustible CANDU [1985STR/JOH] a tiempos muy largos (8 años), en los que se reemplazaba el lixivante, se observó que la velocidad de disolución de uranio venía claramente controlada por su concentración en solución. La semejanza de comportamiento del estroncio podría significar que su liberación podría venir controlada por la propia integridad de la matriz de uranio.

Con respecto a la FLI de estroncio obtenida, Figura V-5, fue inferior al 0,1% tanto para los ensayos realizados con combustible gastado como con SIMFUEL; este valor está muy por debajo de la mejor estimación propuesta por Johnson [1997JOH/TAI] que era del 0,25%.

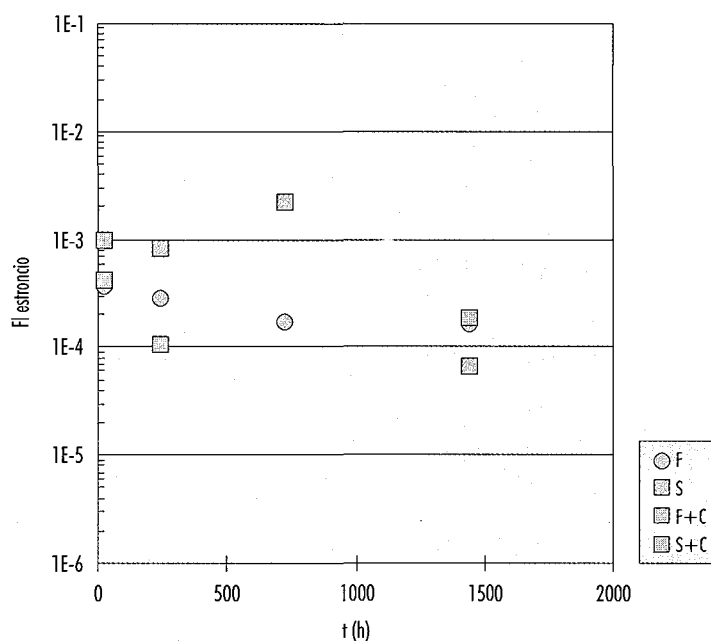


Figura V-13. Fracción de estroncio liberada frente al tiempo en medio granítico simulado. (F: combustible, F+C combustible + Cilindro granito; S: SIMFUEL, S+C SIMFUEL + Cilindro granito). Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.

V.2.3.3 Tecnecio

El tecnecio se puede encontrar entre los límites de grano de zonas de formación de gases de fisión en el combustible [1992FOR/WER]. Según la clasificación de productos de fisión de Kleycamp [1985KLE], el tecnecio se encuentra, principalmente, formando inclusiones metálicas en la matriz del combustible junto con molibdeno, rutenio, paladio y rodio en una relación que corresponde a sus respectivos rendimientos de fisión. La disolución de estas inclusiones metálicas es muy difícil y, probablemente, viene controlada por su grado de corrosión, es decir, del porcentaje de éstas que ha pasado a un estado de oxidación superior.

En la Figura V-14 se representan los valores de FI de tecnecio frente al tiempo. No se observan diferencias entre la fracción liberada con o sin presencia de granito, lo que indica que este elemento, para el tiempo de ensayo, no experimenta un decrecimiento de su concentración debido a fenómenos de precipitación o bien de adsorción en la superficie del granito.

En cuanto a la FLI el valor calculado es del 0,03% muy inferior al propuesto por Johnson [1997JOH/TAI]

y también muy inferior al dado por la mayoría de las agencias europeas [1996SPA], que son, lógicamente, muy conservadoras debido a la escasez de datos experimentales.

V.2.4 Conclusiones parciales

1. En medio granítico simulado (agua granítica y presencia de roca granítica para equilibrar la composición del agua) y en condiciones oxidantes, la fracción de uranio liberada procedente del combustible gastado es aproximadamente un orden magnitud mayor que la fracción procedente de los ensayos con SIMFUEL.
2. La velocidad de disolución de uranio tanto para el combustible gastado como para el SIMFUEL se hace muy pequeña a las pocas horas del ensayo (<24 h), alcanzando un nivel de equilibrio lo que sugiere un control de la solubilidad debido a la formación de una fase secundaria de combustible.
3. No se han observado diferencias significativas en lo que se refiere a la concentración de uranio en disolución en los ensayos realizados en

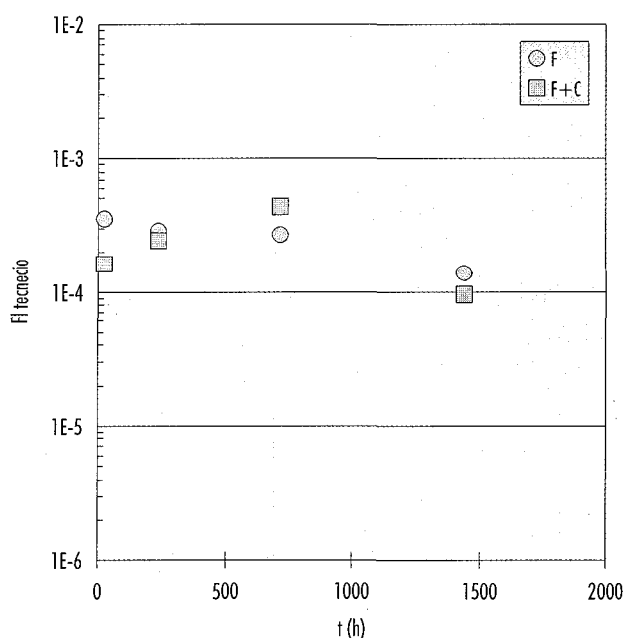


Figura V-14. Fracción de de tecnecio liberada frente al tiempo en medio granítico simulado. (F: combustible, F + C combustible + Cilindro granito). Combustible irradiado UO_2 (43 MWd/kg U) con ^{235}U inicial del 8%.

condiciones graníticas, con y sin presencia de granito sólido, lo que indica que, para los tiempos y concentraciones experimentales de este estudio, los fenómenos de adsorción y/o precipitación aparentemente no son significativos.

4. En las condiciones graníticas estudiadas la liberación de plutonio es independiente de la de uranio y su solubilidad podría venir controlada por un hidróxido de Pu(IV).
5. La fracción liberada de los diferentes productos de fisión en medio granítico en condiciones oxidantes es muy superior a la de su matriz de uranio, tanto en los estudios realizados con combustible gastado como con SIMFUEL.
6. Los porcentajes de liberación instantáneos calculados de diferentes productos de fisión están, en general, muy por debajo a los valores que en la actualidad se toman como referencia en las evaluaciones de comportamiento del combustible gastado en condiciones de almacenamiento.
7. Los valores de fracción liberada de los elementos en los que es posible estudiar su comportamiento en el SIMFUEL, destacando el estroncio, son análogos a los obtenidos en el combustible gastado.
8. La fracción liberada disminuye progresivamente para todos los elementos estudiados en cada etapa de lixiviación (renovación total del lixiviante), es decir, la mayor liberación de elementos procedentes del combustible gastado (y también del SIMFUEL) se produce al inicio del ensayo. Cada etapa de lixiviación, o de lavado del sólido, conduce a una pasivación del material en lo que se refiere a su estabilidad química. Este hecho ha sido observado por numerosos autores y presumiblemente su explicación se encuentra en la eliminación progresiva de los finos y/o zonas de lixiviación preferencial, entre las que destacan superficies oxidadas

V.3 Influencia de la oxidación a temperatura baja (250°C) en la lixiviación de combustibles tipo UO_2

Este estudio tiene como objetivo principal evaluar la influencia de la oxidación en la lixiviación de com-

bustibles nucleares gastados tipo UO_2 . Su interés radica por un lado en el estudio de las modificaciones fisicoquímicas que sufre un combustible gastado sometido a un tratamiento de oxidación, y por otro, en evaluar la influencia de esta oxidación con respecto a su estabilidad química frente al ataque de un agua subterránea.

Un ejemplo sencillo en el que se podría dar este escenario de oxidación a baja temperatura del combustible gastado sería en el caso de fallo de vaina durante su almacenamiento intermedio previo al repositorio definitivo.

Si se atiende a las propiedades físicas de los óxidos de uranio (véase apartado 2.2) la oxidación desde UO_2 hasta U_3O_8 está asociada con un cambio de volumen del 36%; este brusco incremento podría provocar la rotura de la vaina y el consiguiente contacto directo con el medio ambiente [1992EIN/THO]. Además, la superficie específica del polvo de U_3O_8 es mucho más alta que la de UO_2 , por lo que para el proceso de lixiviación, una ulterior oxidación del combustible ocasionaría un aumento de la velocidad de liberación de radionucleidos.

El UO_2 no irradiado a temperatura baja, por debajo de 250°C, se transforma en un óxido con una composición cercana a U_3O_7 , estable, seguido por la formación de U_3O_8 [1977BOA/VAN, 1989CAM/GIL, 1991THO/EIN]. Sin embargo, el combustible irradiado se oxida a temperatura baja (< 250°C) en U_4O_9 , siendo esta fase estable. El mecanismo por el cual se produce esta oxidación no se conoce, pero se demostró experimentalmente que la oxidación se produce inicialmente en los límites de grano y crece hacia el interior de éste. [1992EIN/THO, 1993EIN/THO, 1998COB].

El combustible elegido para el estudio de la influencia de la oxidación a baja temperatura, fue un combustible tipo reactor de agua ligera (LWR) con un quemado de 53,4 MWd/kg U y un enriquecimiento inicial del 4%. Este combustible fue suministrado por Siemens-KWU.

Los datos de porosidad de este combustible se extrapolaron a partir de medidas realizadas sobre combustibles del mismo tipo LWR de 40 y 67 MWd/kg U [1996SPI/VEN] siendo superior al 10 % en zona más externa de la pastilla e inferior al 5% en el centro (Véase Capítulo III).

Con el combustible a lixiviar (UO_2 LWR 53,4 MWd/kg U), se realizaron diferentes series de tratamiento térmicos a 250°C a tiempos diferentes. Como se

observa en la Figura V-15, la variación en peso del combustible con el tiempo presenta una rápida oxidación inicial, seguida de una meseta a una razón O/M de aproximadamente 2,4. Según Einzinger [1992EIN/THO], la fase identificada para este tratamiento térmico es U_4O_9 , a pesar de que su O/M teórica es muy inferior (la razón O/M que corresponde a U_4O_9 es 2,25). La explicación de este hecho se encuentra en que el oxígeno adicional, que presenta esta fase U_4O_{9+x} , se encuentra acomodado dentro de la red de U_4O_9 [1992EIN/THO].

En la Figura V-15 también se muestran las diferentes fracciones de combustible usadas en los ensayos

de lixiviación (A, B y C), para comparar el efecto de la razón O/M sobre el proceso de lixiviación.

De la Figura V-16 a la Figura V-18 se muestran microfotografías de superficies de los combustibles oxidados de las probetas A, B y C (Véase Tabla V-3), que se han empleado en los ensayos de lixiviación. Se observa que el frente de la oxidación se inicia en los límites de grano y avanza hacia el interior de éstos; oxidación de UO_2 a U_4O_{9+x} . Es de destacar que dado que el avance de la oxidación va de la periferia al centro del grano (Figura V-16 y Figura V-17), los granos de UO_2 de mayor tamaño permanecen prácticamente sin oxidar (de color blanco) con una corona gris, que corresponde con la fase U_4O_{9+x} .

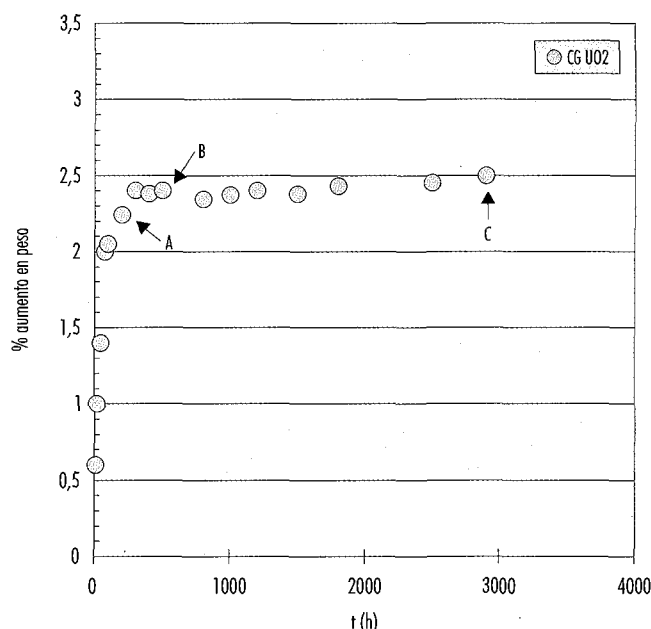


Figura V-15 Oxidación de fragmentos de combustible gastado UO_2 (53MWd/kg U) [1995TUA]. A, B y C indican el % aumento en peso sufrido por las probetas usadas en los ensayos de lixiviación.

Tabla V-3

Aumento de peso y razón oxígeno/uranio calculada de las probetas usadas en ensayos de lixiviación. Combustible gastado UO_2 (53MWd/kg U).

Probeta	Aumento en peso (%)	O/U
A	2,0080	2,348
B	2,2405	2,389
C	2,5270	2,440

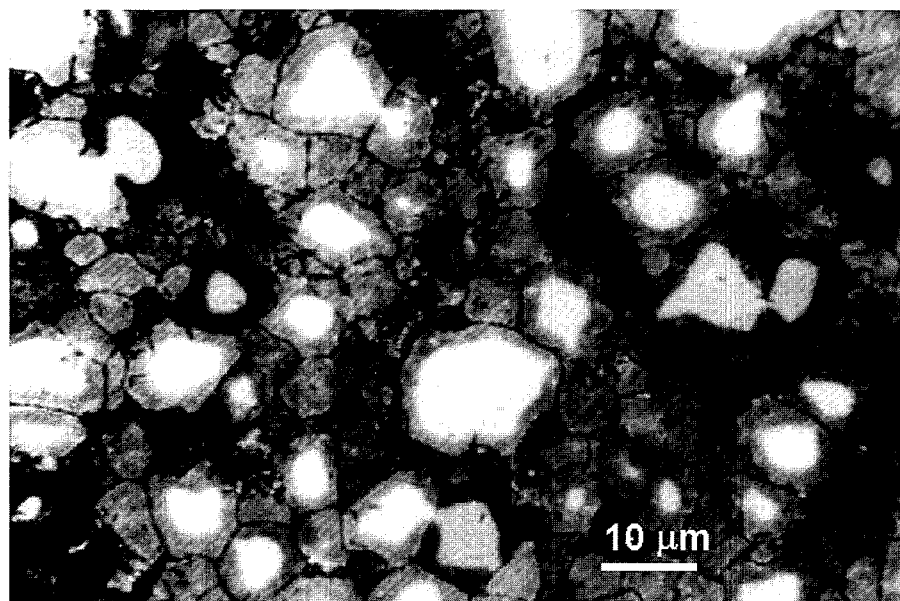


Figura V-16. Superficie de combustible gastado en la que se observa que el frente de oxidación se inicia en el límite de grano. (Probeta A, véase Tabla V-3).

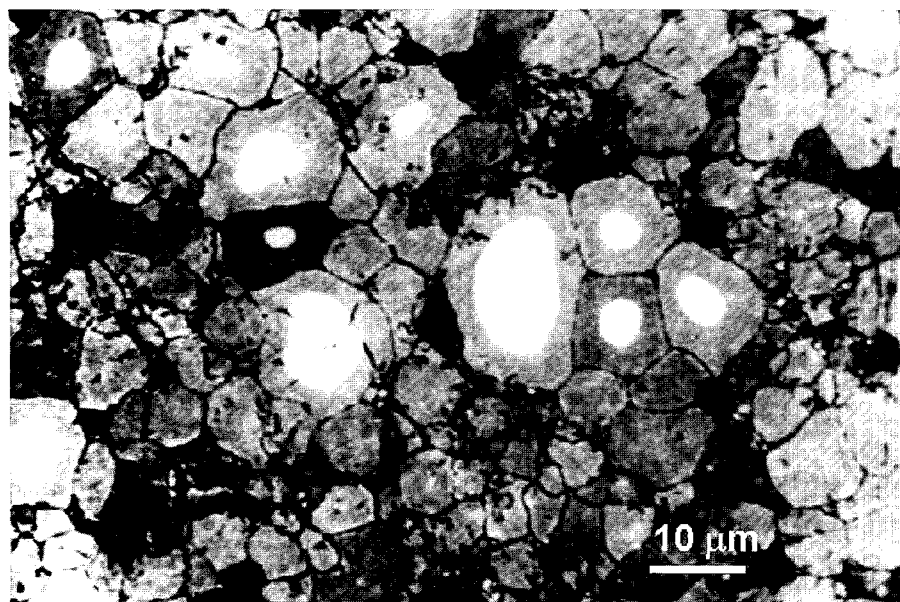


Figura V-17. Oxidación parcial de la superficie de combustible UO_2 a través del límite de grano. (Probeta B, véase Tabla V-3).

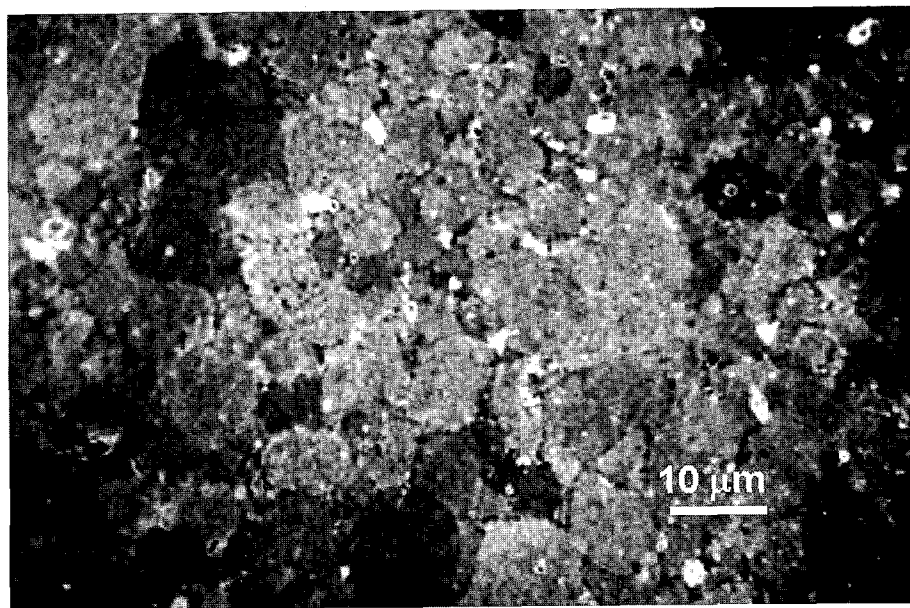


Figura V-18 Superficie oxidada de combustible gastado (U_4O_{9+x}). (Probeta C, véase Tabla V-3).

En la Tabla V-3 se muestra el aumento de peso, y la correspondiente razón oxígeno/uranio (O/M). Esta O/M se calculó suponiendo que la razón O/M inicial (previa a la oxidación) era UO_2 , y que la ganancia en peso sufrida durante el tratamiento térmico se debió exclusivamente a la incorporación del oxígeno a la red tipo fluorita del UO_2 .

V.3.1 Liberación de uranio

La Figura V-19 muestra las concentraciones de uranio medidas, normalizadas respecto a la superficie geométrica del combustible. La superficie geométrica se calculó asumiendo que todas las probetas tenían la misma densidad y suponiendo partículas esféricas.

Las cuatro razones O/M ensayadas presentan diferente velocidad de disolución, así como diferente concentración de uranio, en el tiempo de ensayo. Existe una gran diferencia entre la probeta A correspondiente a $UO_{2,35}$ y las probetas B y C, $UO_{2,39}$ y $UO_{2,44}$, respectivamente (véase Tabla V-3). Este hecho, está relacionado con el estado de oxidación superficial del combustible. Según los ensayos de oxidación descritos previamente, la cinética de oxidación de UO_2 sigue una ley parabólica; siendo la

variable controlante del fenómeno la difusión de oxígeno a través de la capa de U_4O_9 . La probeta denominada A, corresponde al inicio de la curva de oxidación, cinética de oxidación muy elevada, mientras que las probetas B y C corresponden al inicio de la meseta, es decir al inicio de la zona de estabilidad del U_4O_{9+x} .

Los resultados obtenidos pueden explicarse aceptando la existencia de una composición umbral [199SUN/SHO], por encima de la cual la disolución del óxido de uranio estaría favorecida. Según esto, la probeta A (O/M= 2,35) se puede considerar cercana a esta composición umbral, mientras que la B y C son probetas con una superficie de elevada solubilidad (O/M= 2,39 y 2,44 respectivamente).

V.3.2 Liberación de plutonio

Los actínidos se encuentran en disolución sólida con el UO_2 , por lo que su disolución se espera que sea congruente con la matriz.

Según se observa en la Figura V-20, la tendencia de las curvas de disolución difiere a las obtenidas para el uranio (Figura V-19). Esto indica, en principio, diferente mecanismo de disolución, ya que no

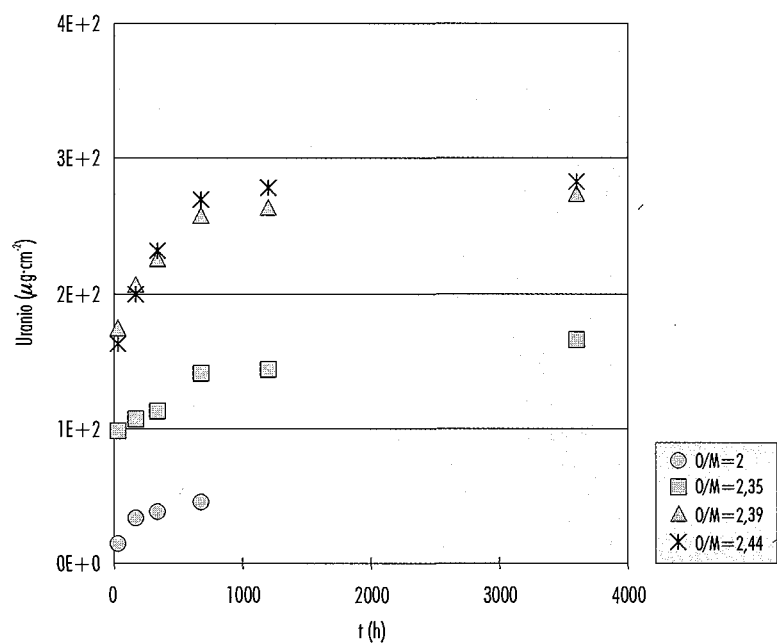


Figura V-19. Liberación de ^{238}U vs. tiempo para distintas relaciones O/M (véase Tabla V-3).

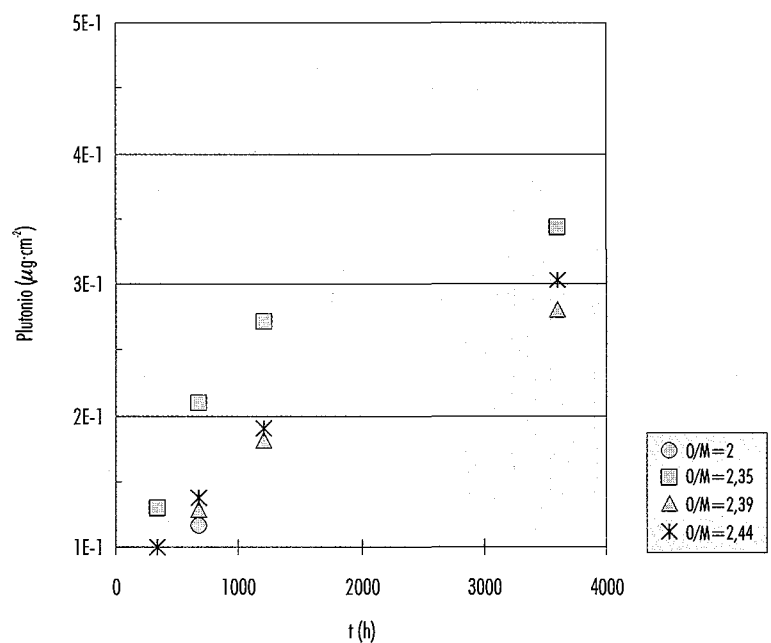


Figura V-20. Liberación de ^{239}Pu vs. tiempo distintas relaciones O/M (véase Tabla V-3).

existe variación en la velocidad de disolución en función del estado de oxidación del combustible ni se aprecia la forma típica de disolución instantánea (velocidades de disolución muy elevadas al inicio, seguido de periodos de velocidades bajas).

Los valores de concentración obtenidos, varían entre 10^{-8} y 10^{-9} M. Estas concentraciones están dentro del mismo orden que las dadas por otros autores [1992FOR/WER]. Aceptando, que las concentraciones obtenidas están cercanas a las de equilibrio, para periodos de ensayos mayores la forma de la curva evolucionará según un modelo lineal progresivo [1995ALM].

Es de destacar también que los datos de lixiviación mostrados no sólo indican cierta independencia del plutonio con respecto a la matriz sino también que el tratamiento térmico al cual fue sometido al combustible (Figura V-15) aparentemente no provocan su posible oxidación de PuO_2 a óxidos tipo PuO_{2+x} [2000HAS/ALL].

V.3.3 Liberación de productos de fisión

El objetivo de estos ensayos es estudiar los parámetros que gobiernan los procesos de disolución y

transporte en un repositorio definitivo, en especial para los radionucleidos de vida larga solubles en agua. El estudio de lixiviación de los productos de fisión tiene gran interés, no sólo debido a su potencial radiotoxicidad, sino porque también algunos de ellos pueden servir como monitores de la degradación de la matriz del combustible gastado.

V.3.3.1 Molibdeno

Las diferentes concentraciones de molibdeno en disolución en las probetas lixiviadas, indican que este elemento es sensible al ataque de oxidación al que fue sometido el combustible (Figura V-21). Al igual que el uranio (Figura V-19), la velocidad de disolución crece con la razón O/M.

El molibdeno se encuentra en el combustible como precipitado metálico o como óxido precipitado [1985KLE]. El molibdeno metal puede reducir el agua en todo el margen de pH. Sin embargo, la pequeña diferencia de potencial redox entre el sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y los sistemas en que participa, así como el fenómeno de pasivación, hace que el metal sea relativamente estable [1983BUR/LUC].

La concentración de molibdeno metal en el combustible disminuye continuamente por oxidación du-

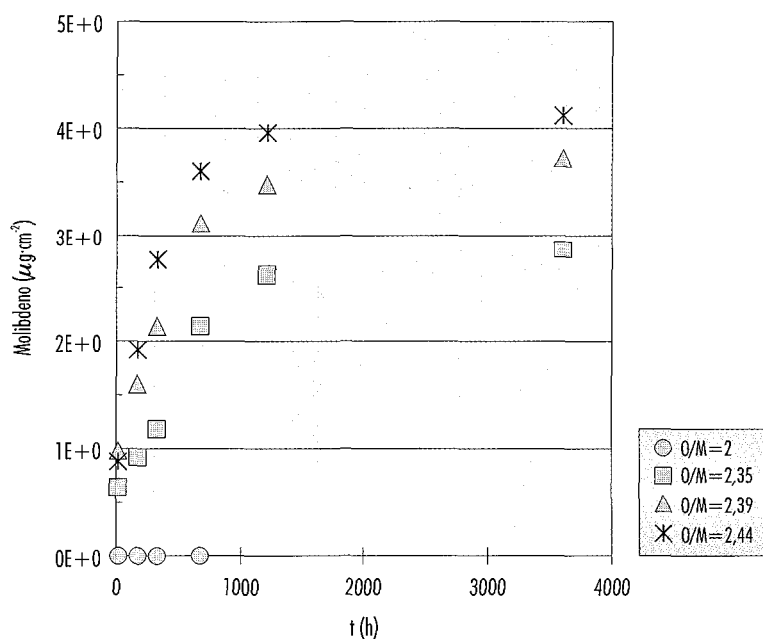


Figura V-21. Concentración de ^{99}Mo vs. tiempo para distintas relaciones O/M (véase Tabla V-3).

rante la irradiación, ya que el potencial de oxígeno aumenta con el quemado [1985KLE]. Dado que el combustible tiene un quemado elevado (53,1MWd/kg U), y que éste ha estado sometido posteriormente a un proceso de oxidación previo al ensayo de lixiviación, puede ser aceptable suponer que todo el molibdeno al cual puede acceder el agua, esté en forma de óxido precipitado, y que la diferencia observada en los ensayos de lixiviación (Figura V-22) se deba únicamente a diferencias en la degradación de la matriz.

V.3.3.2 Bario

El bario se encuentra en el combustible formando óxidos precipitados, y sólo en muy pequeña proporción como óxidos disueltos en la matriz del combustible [1985KLE].

La Figura V-22 muestra los resultados obtenidos de concentración de bario en disolución. La forma de la curva no presenta tendencia a la saturación, si bien si se observa una clara diferencia de velocidad de disolución con la O/M a pesar de ser un elemento con un solo estado de oxidación.

Analizando los resultados obtenidos se aprecia una baja velocidad de disolución al inicio del ensayo,

produciéndose un incremento muy pronunciado en la velocidad de disolución al cabo de dos semanas. A partir de este tiempo, la velocidad disminuye. Al igual que se observó en el molibdeno este elemento muestra una clara influencia de la oxidación del material ya que cuanto mayor es la razón O/M de la probeta mayor es la cantidad de bario liberada.

V.3.3.3 Cesio

La química de los metales alcalinos y alcalinotérreos en combustibles nucleares es de gran interés, porque reaccionan con la vaina y con otros productos de fisión. Además, el cesio podría ser considerado un buen monitor de corrosión de la matriz del combustible gastado ya que migra hacia los límites de grano y hacia la superficie del combustible en operación; por lo que su concentración será muy sensible a la cantidad de defectos del combustible.

En la Figura V-23 se presentan las cantidades liberadas de cesio, en masa por unidad de superficie. Se observa, al igual que en la Figura V-19, que la fracción de inventario liberada está influenciada por la razón O/M. Es de destacar que la cantidad de cesio liberada para los diferentes ensayos de lixiviación realizados mantiene una relación lineal con la razón O/M (Figura V-24).

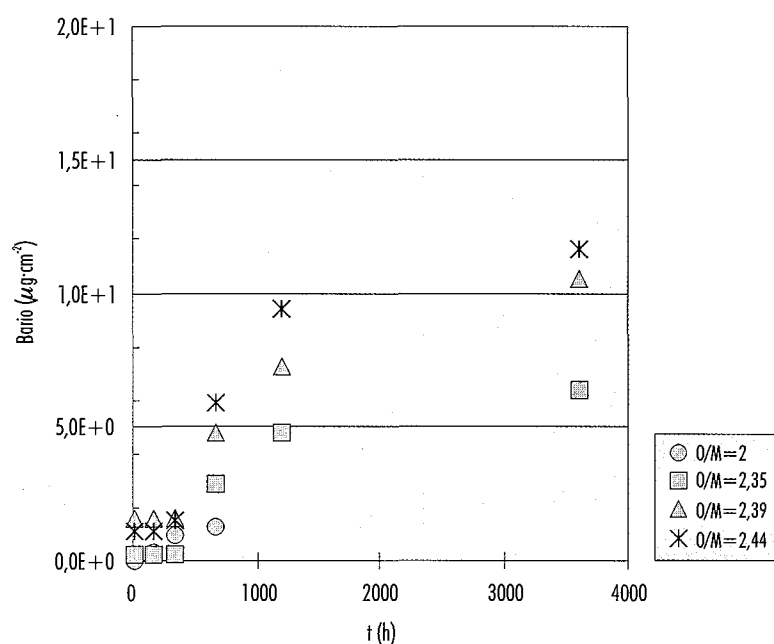


Figura V-22. Liberación de ^{138}Ba vs. tiempo para distintas relaciones O/M (véase Tabla V-3).

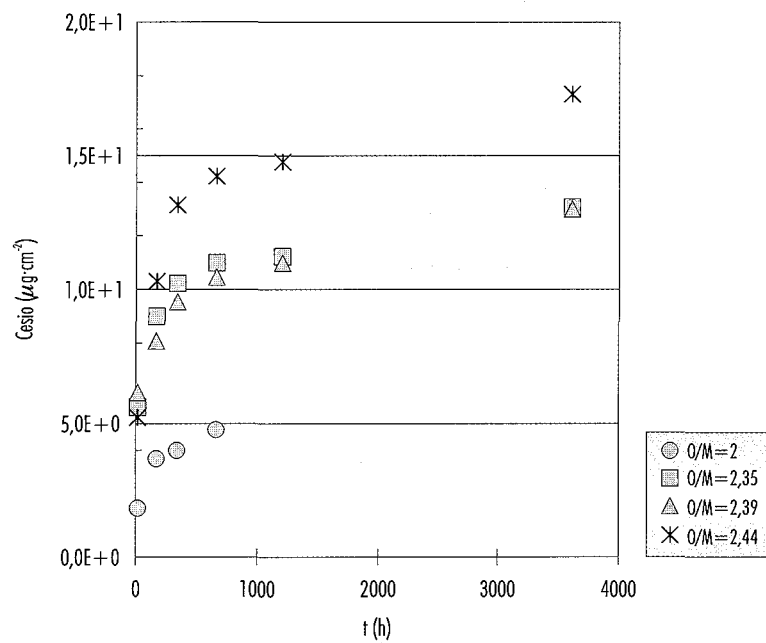


Figura V-23. Concentración de ^{137}Cs vs. tiempo para distintas relaciones O/M (véase Tabla V-3).

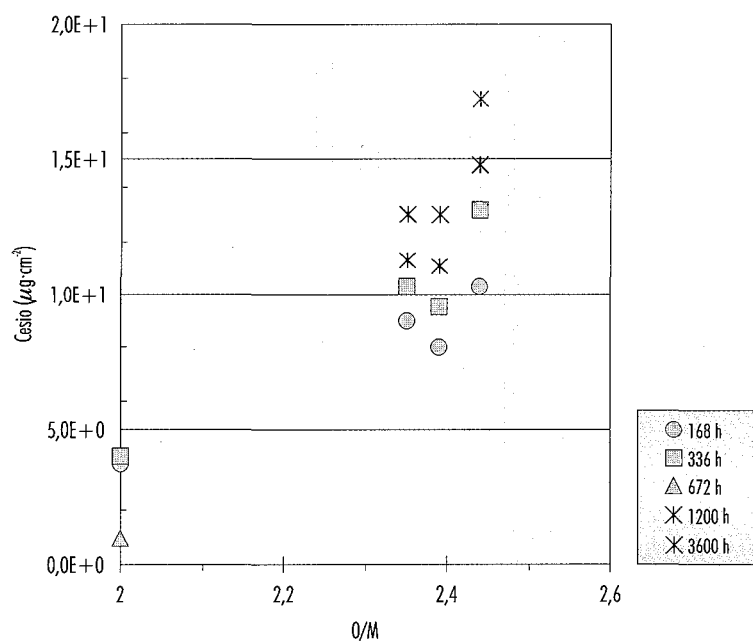


Figura V-24. ^{137}Cs liberado por unidad de superficie en función de la razón O/M . (véase Tabla V-3).

V.3.3.4 Estroncio

El estroncio se encuentra en el combustible en forma de óxidos disueltos en la matriz, al igual que el circonio, el niobio y las tierras raras. Puede encontrarse una pequeña proporción formando parte de óxidos tipo perovskita [1985KLE]. La Figura V-25 muestra los resultados de lixiviación obtenidos. Se observa como la liberación de estroncio prácticamente no se ve influenciada por el estado superficial de la superficie del combustible estudiado, si bien los valores más altos de estroncio en disolución se encontraron en las probetas de mayor O/M, ya que su disolución se ve controlada por la degradación de la matriz.

V.3.3.5 Tecnecio

La Figura V-26 muestra los resultados de lixiviación del ^{99}Tc . Se observa, que las cantidades de tecnecio liberadas en el caso de los ensayos realizados con probetas de O/M= 2, son muy bajas, cercanas al límite de cuantificación. Sin embargo, para las probetas parcialmente oxidadas se obtienen los valores más altos de liberación. Esto deja de manifiesto la elevada sensibilidad redox de este elemento.

Por otro lado se debe tener en consideración que el tecnecio aparece en el combustible irradiado como precipitados metálicos [1985KLE]. Estos precipitados metálicos son muy difíciles de disolver, incluso en medio ácido y en caliente [1996GLA].

V.3.4 Liberación de radionucleidos con respecto su matriz de UO_2

Los resultados presentados de disolución de actínidos y de productos de fusión, pueden ser evaluados considerando el grado de degradación del combustible, es decir, estudiando su comportamiento con respecto a la estabilidad de la matriz de UO_2 . Con este fin, se estudió la proporción de elemento liberado con respecto al inventario del combustible, FI, y su relación con la fracción liberada de uranio.

Este tratamiento de datos proporciona información de la influencia que tiene la integridad del combustible en la disolución de los diferentes elementos, teniendo en consideración el efecto de la oxidación sobre la lixiviación.

En esta discusión, se utiliza el término liberación o lixiviación congruente en el mismo sentido en el que

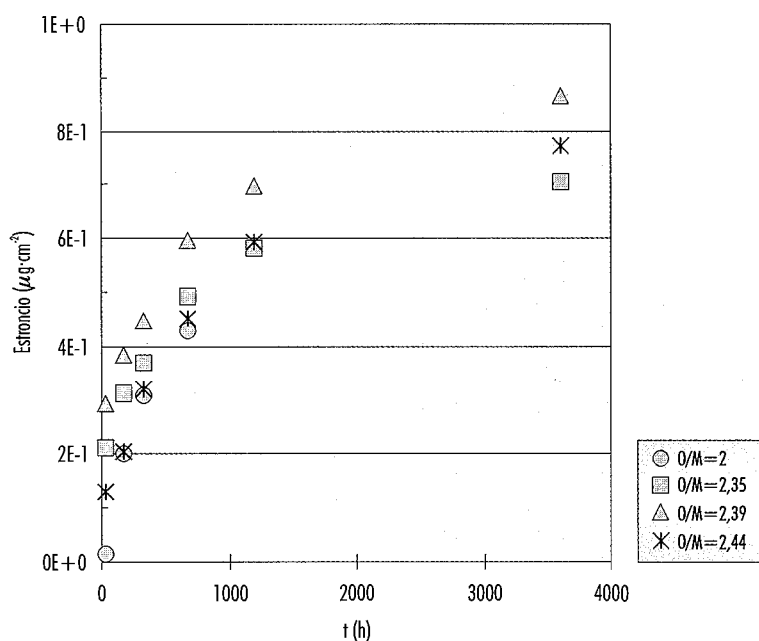


Figura V-25. Concentración de ^{90}Sr vs. tiempo para las relaciones O/M, A, B y C (véase Tablo V-3).

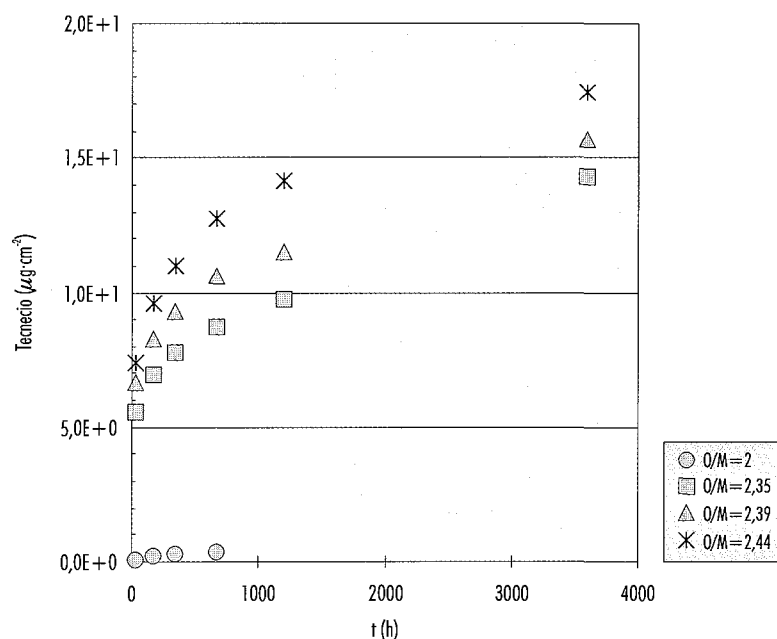


Figura V-26. Liberación de ^{99}Tc vs. tiempo para las relaciones O/M, A, B y C (véase Tabla V-3).

se define en una fusión (por supuesto no nuclear) [1988WAL], es decir, una liberación congruente es aquella en la que la composición química de la fase sólida y líquida permanece invariable.

Según esto, como primera aproximación, se pueden distinguir tres tipos de modelos de comportamientos frente a la disolución.

V.3.4.1 TIPO-1. Elementos con elevada sensibilidad a la oxidación del combustible

En este caso, la FI es muy sensible a la oxidación previa del combustible. Es decir, la FI liberada es claramente superior en las probetas de mayor estado de oxidación. En este tipo se encontrarían elementos con elevada sensibilidad redox, como es el caso del tecnecio (Figura V-27).

Si se observa la fracción de inventario normalizada con respecto a la fracción de uranio liberado, se deduce que el tecnecio es más sensible a la oxidación que la matriz del combustible. En esta Figura V-27 se observa que, para una razón O/M de 2, la fracción de inventario liberada normalizada a uranio es de 7 y, para O/M=2,44, la FI normalizada llega a ser 45 veces superior. Esto es, la liberación

de tecnecio se hace más incongruente para relaciones O/M altas.

V.3.4.2 TIPO-2. Elementos de moderada sensibilidad a la oxidación del combustible

En este tipo se enmarcarían los elementos que presentan sensibilidad redox con respecto a su comportamiento frente a la disolución, pero de menor importancia que la que experimenta la matriz. Es decir, la FI del elemento objeto de estudio aumenta con la O/M; sin embargo, la FI liberada normalizada a uranio presentaría valores similares, o incluso superiores, a O/M más bajos. En este caso, la liberación es más congruente que en los elementos Tipo I, ya que el control de su disolución vendrá gobernada, de manera importante, por la propia integridad de la matriz. Un buen ejemplo de este comportamiento es el molibdeno Figura V-28.

V.3.4.3 TIPO-3. Elementos que aparentemente no presentan una modificación en su comportamiento debido a la oxidación previa del material

En este grupo, los elementos presentarán valores de FI similares para diferentes O/M, por lo que, apa-

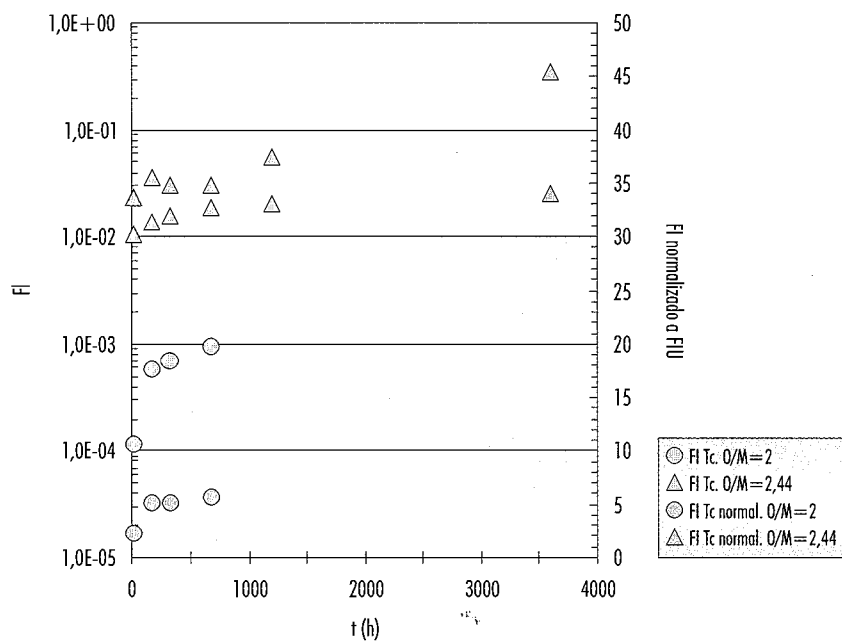


Figura V-27. Fracción de tecnecio liberada FI (eje izquierdo) y fracción de tecnecio normalizada a uranio (eje derecho) para las O/M= 2 y 2,44.

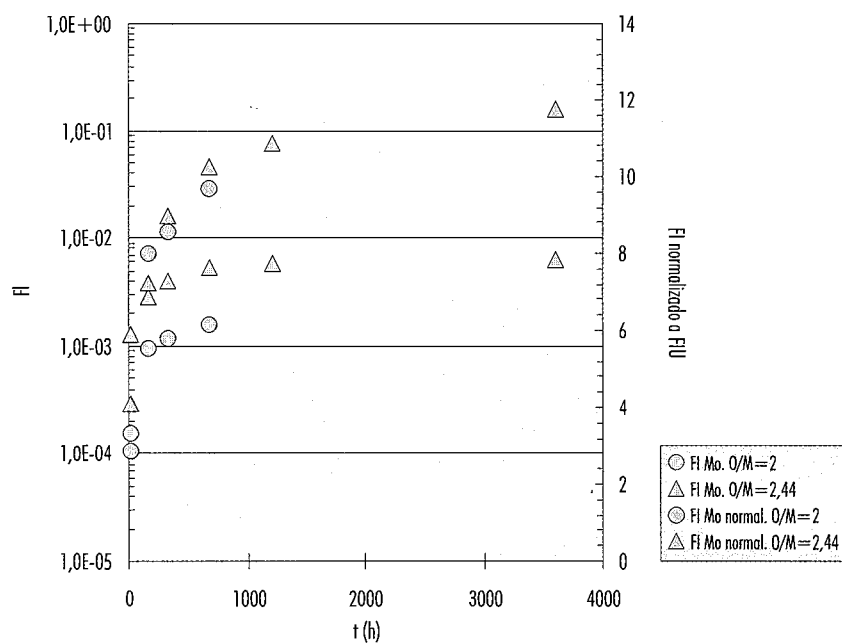


Figura V-28. Fracción de molibdeno liberada FI (eje izquierdo) y fracción de molibdeno normalizada a uranio (eje derecho) para las O/M= 2 y 2,44.

rentemente, presentan un comportamiento frente a la lixiviación no influenciado por la razón O/M. Como ejemplos de este comportamiento observado experimentalmente cabe citar el plutonio (Figura V-29).

V.3.5 Conclusiones parciales

1. La oxidación a baja temperatura (250°C) de combustible gastado tipo UO_2 conduce a diferentes velocidades de liberación de uranio por unidad de superficie geométrica, siendo éstas más elevadas cuanto mayor es la razón O/M.
2. La liberación de plutonio no sufre modificaciones debido al tratamiento térmico a baja temperatura realizado. Este hecho indica, por una lado, que la esperada disolución en paralelo del plutonio con la matriz de uranio no se produce, y por otro, que el plutonio no es sensible al tratamiento térmico realizado, es decir, el Pu(IV) , en estas condiciones no evoluciona a estados de oxidación superiores que pudieran aumentar su solubilidad.
3. La liberación de los productos de fisión se favorece por la oxidación del combustible. Este fenómeno se explica bien debido a que la degradación de la matriz de uranio induce a su liberación, bien porque el producto de fisión en particular es sensible a la oxidación y aumenta su solubilidad. Entre los productos de fisión más sensibles al tratamiento de oxidación cabe destacar al tecnecio.
4. A partir de la fracción de inventario liberada y de la fracción de inventario liberada normalizada a uranio, se obtiene información de cómo se modifica el comportamiento frente a la disolución de los distintos elementos con la oxidación del combustible. Se observaron distintos comportamientos: Elementos que modifican su velocidad de disolución con la oxidación del combustible; elementos que se ven influenciados con la oxidación, pero en menor grado que el uranio; y por último, elementos que aparentemente no modifican su comportamiento con la oxidación matriz del combustible.

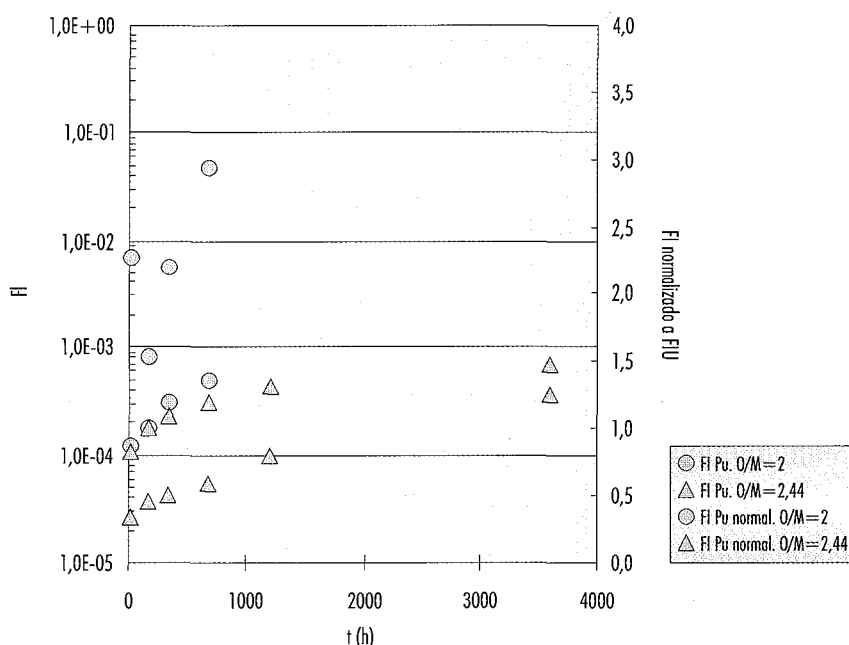


Figura V-29. Fracción de plutonio liberada FI (eje izquierdo) y fracción de plutonio liberada normalizada a uranio (eje derecho) para las O/M= 2 y 2,44. TIPO-3.

V.4 Influencia de la oxidación a baja temperatura (250 °C) en la lixiviación de combustible irradiado MOX

Tanto desde el punto de vista del reproceso del combustible, como de la eliminación de plutonio de origen militar, la fabricación de combustible MOX es una de las opciones posibles dentro de la industria nuclear para una adecuada gestión de sus residuos.

El estudio del comportamiento de estos combustibles mixtos, de cara a ser almacenados definitivamente, es necesario tanto para los países que opten por el reproceso como para los que elijan los almacenes definitivos del combustible; ya que la información que se obtiene sobre sus propiedades físico-químicas es de directa aplicación al estudio de los combustibles convencionales tipo UO_2 .

En los almacenes temporales el combustible irradiado está sujeto al posible fallo de las vainas, con la consiguiente puesta en contacto del combustible con el aire. En este caso, se producirá la oxidación del combustible, por lo que es necesario conocer

cuál sería su efecto sobre las propiedades de lixiviación del combustible MOX.

Dependiendo de las condiciones del almacén, la matriz del combustible irradiado puede oxidarse a fases intermedias del tipo UO_{2+x} o incluso a U_3O_8 . Como se comentó en el apartado anterior las propiedades de oxidación del combustible irradiado son significativamente diferentes que las del combustible fresco. El combustible irradiado UO_2 se oxida a temperatura baja (140 - 275°C) hasta U_4O_{9+x} , siendo esta última la fase estable [1992EIN/THO, 1993EIN/THO, 1996PAP, 1998COB].

Con el combustible MOX a lixiviar se realizaron diferentes series de tratamientos térmicos con el fin de reproducir la oxidación que provocaría una vaina defectuosa expuesta al aire. El combustible se trató a 250 °C a tiempos diferentes. En la Figura V-30 se presenta la variación en peso y la correspondiente razón O/M calculada de las probetas de combustible MOX usadas en los ensayos de lixiviación. En esta Figura V-30 se muestra, también, el comportamiento de un combustible tipo UO_2 (véase también la Figura V-15), se observa, que variación en peso del combustible MOX con el tiempo, presenta una

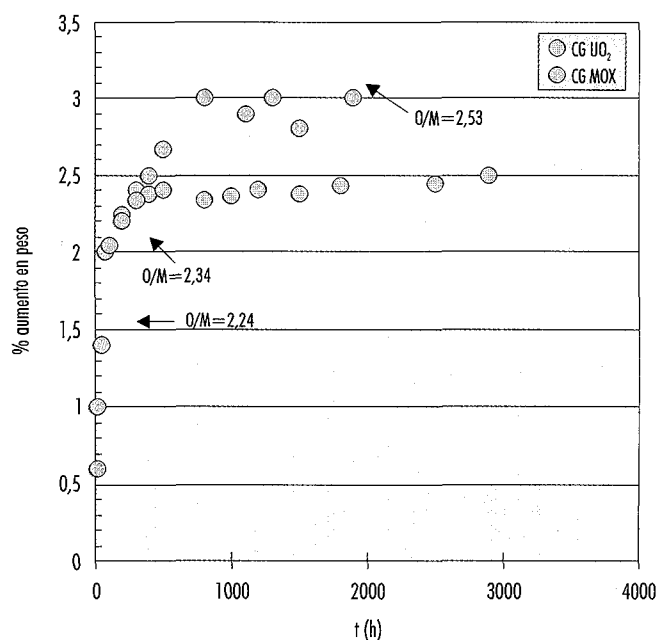


Figura V-30. Oxidación de fragmentos de combustible gastado MOX (38,6 MWd/kg U) y UO_2 (53MWd/kg U) [1995TUA]. Las razones O/M corresponden con las probetas MOX usadas en los ensayos de lixiviación.

rápida oxidación inicial hasta valores de aumento en peso de aproximadamente el 2%, seguida de un segundo tramo de oxidación más lenta hasta el 3% de aumento en peso, que corresponde con una razón O/M de aproximadamente 2,5. El combustible MOX no experimenta la estabilización de la fase U_4O_{9+x} identificada en el caso del combustible UO_2 por lo que a priori su estabilidad química en agua será inferior que la del combustible.

El motivo de la estabilización de la fase U_4O_{9+x} en los combustibles irradiados tipo UO_2 en lugar de oxidarse hasta U_3O_8 se pensaba que radicaba, fundamentalmente, en la diferente composición química que presentan con respecto al combustible sin irradiar. Sin embargo, el combustible MOX, con una composición química similar, alcanza estados de oxidaciones mayores por lo que su comportamiento frente a la oxidación está más cercano al del UO_2 natural.

Esta característica de mayor proximidad del combustible MOX al UO_2 natural que al UO_2 irradiado también se puso de manifiesto en el apartado V.1 con respecto a sus propiedades frente a la lixiviación y la explicación radica en que el combustible MOX utilizado en este trabajo es muy heterogéneo en lo que se refiere a su actividad nuclear, es decir, el quemado de este combustible se concentra en los aglomerados de uranio y plutonio y la proporción en la que estas zonas están en la pastilla de combustible no supera el 15 % en volumen (véase apartado 3.4). Esto hace que la matriz del combustible MOX irradiado mantenga propiedades físico-químicas cercanas al UO_2 natural.

Como es bien sabido, existe una clara diferencia de solubilidad entre los óxidos de U(IV) y de U(VI), por lo que este punto podría ser realmente importante, para su comportamiento frente a la lixiviación del combustible MOX.

El combustible MOX empleado en estos ensayos de lixiviación es un combustible de la firma SIEMENS-KWU irradiado en reactores comercial tipo LWR hasta un quemado de 38,8 MWd/kg U. La masa de los fragmentos de combustible utilizados fue de unos 500 mg. El método de lixiviación utilizado fue el procedimiento estático, con renovación total del lixiviante transcurrido el tiempo de contacto con el sólido elegido (véase apartado IV.3.1).

V.4.1 Liberación de uranio

En la Figura V-31 se presentan los resultados obtenidos de la liberación de uranio para el combusti-

ble MOX utilizado con razones O/M diferentes. Al igual que se observó en el combustible UO_2 irradiado (apartado V.2) el estado de oxidación del combustible juega un papel importante en la cinética de lixiviación.

La elevada FI liberada de uranio en las probetas con O/M de 2,34 y 2,53 en comparación con las probetas no oxidadas, hay que buscarla en el porcentaje de superficie oxidada que presumiblemente tendrá una composición cercana a U_3O_8 . Por otro lado, la proximidad de los resultados de las probetas de O/M de 2,34 y 2,53 podría explicarse sencillamente por presentar una razón O/M superficial similar, a pesar de tener una razón O/M global diferente.

Al igual que se observó en UO_2 irradiado, así como en sus análogos químicos (apartado V.1 y V.2), la cantidad de uranio liberada disminuye cada vez que se realiza la renovación del lixiviante. Esta disminución de la velocidad de disolución no viene condicionada por motivos meramente químicos, es decir, por proximidad a la concentración de saturación sino por la acción de lavado de cada una de las renovaciones del lixiviante que se realizan, eliminan o disminuyen el número de zonas o partículas de lixiviación preferencial.

Es de destacar, también, que la pasivación del combustible con respecto a la elevada velocidad de disolución inicial conduce a que las velocidades de lixiviación se vayan igualando con el tiempo.

Si se comparan los resultados obtenidos en estos ensayos con los realizados en las mismas condiciones experimentales con UO_2 de quemado elevado (apartado V.3), se observan importantes diferencias.

Para combustibles irradiados UO_2 , el grado de oxidación entre las probetas oxidadas a 270 °C y las no oxidadas no difiere tanto como para el combustible MOX. Este hecho, comprobado mediante termogravimetría, condiciona las propiedades frente a la lixiviación de estos combustibles.

La fracción de uranio liberada del combustible MOX con una razón O/M de 2, después de un mes de ensayo, es de aproximadamente $2 \cdot 10^{-5}$. Si se compara este valor con el obtenido en las mismas condiciones con un combustible tipo UO_2 (Figura V-3), se observa, que es de un orden de magnitud inferior a la de los ensayos realizados en las mismas condiciones experimentales con combustible UO_2 de 53,1 MWd/kg U; sin embargo, entra en el abanico de fracción de uranio liberada proporcio-

nada por otros autores en condiciones oxidantes (véase Tabla V-4).

La primera consecuencia inmediata de estos resultados experimentales es que la estabilidad de la matriz de los combustibles MOX irradiados, sin modificaciones debido a oxidaciones posteriores, es comparable a la de un combustible gastado tipo UO_2 . Estos resultados están en concordancia con los ensayos de lixiviación de combustible UO_2 y MOX realizados por Glatz [1995GLA/TOS] en reactores Soxhlet, si bien, la fracción liberada obtenida en este trabajo es sensiblemente menor, debi-

do presumiblemente a la diferencia de las condiciones experimentales.

Volviendo a la Figura V-31, se observa que las probetas se oxidaron presentan una fracción liberada muy alta ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$), tanto si se compara con las probetas de MOX no oxidadas, como con los resultados obtenidos en las mismas condiciones con UO_2 (apartado V.3). La explicación de estas altas velocidades de lixiviación reside en la elevada razón O/M del combustible MOX, que como se expuso anteriormente, el estado de oxidación de su superficie es de esperar que sea cercano a U_3O_8 .

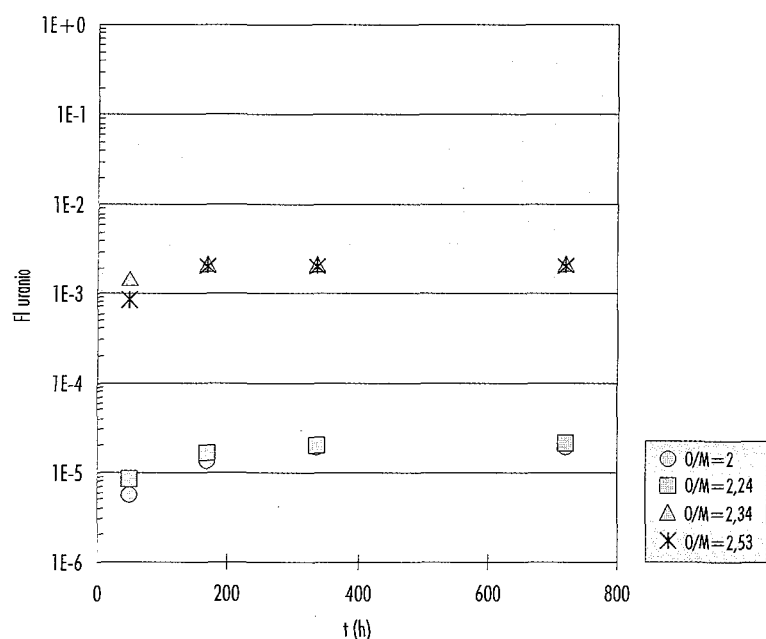


Figura V-31. Fracción de ^{238}U liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas). Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.

Tabla V-4

Fracción liberada del inventario inicial de uranio en la probeta en condiciones oxidantes.

Combustible	Quemado (MWd/kg U)	FI	Referencia
UO_2	40,1	$9 \cdot 10^{-5}$	[1992FOR/WER]
UO_2	—	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$	[1982JOH/SHO]
UO_2	45,8	$6 \cdot 10^{-5}$	[1988WER/FO]
UO_2	53,1	$2 \cdot 10^{-4}$	apartado V.1

V.4.2 Liberación de plutonio

En la Figura V-32 y Figura V-33 aparece representada la fracción de plutonio liberada con respecto al tiempo y la FI normalizada con respecto a la fracción de uranio, respectivamente. En la Figura V-33 se observa que las probetas que no fueron oxidadas ($O/M=2$) presentan una fracción de plutonio liberado mayor que la correspondiente de uranio, siendo la FI al inicio del ensayo mayor que dos, mientras que, para las muestras más oxidadas ($O/M = 2,34$ y $2,53$) la fracción de plutonio normalizada liberada es sensiblemente inferior a uno.

La explicación de este hecho reside en la peculiar microestructura que presenta el combustible MOX. Como se describió anteriormente en el apartado de Descripción de materiales (3.4), el plutonio se encuentra mayoritariamente en los aglomerados de uranio-plutonio. Durante el proceso de irradiación sufrido por el combustible, la porosidad en los aglomerados de MOX aumenta mucho más que en la matriz que los contiene, siendo los responsables del 30 al 50 % de la porosidad total del combustible (Figura IV-3) [1991WAL/COQ]. Según esto,

parece lógico pensar que el acceso del lixiviante a estos pequeños corpúsculos será mucho más fácil que al total de la matriz. Por otro lado, de acuerdo con la información obtenida de la lixiviación de un combustible tipo UO_2 convencional, la fracción liberada de uranio en cada corpúsculo de MOX individual es, presumiblemente, muy superior a la del plutonio, pero su contribución es despreciable con respecto al total de la matriz.

Si se evalúa el comportamiento de las probetas de mayor O/M se observa que la relación con el uranio en este caso es inferior a la unidad. Este efecto es debido, como queda reflejado en la Figura V-31, a que la liberación de uranio en estas muestras es muy elevado, por lo que el cociente entre el plutonio y el uranio liberado es muy bajo.

V.4.3 Liberación de productos de fisión

El comportamiento de los productos de fisión estudiados no difiere en gran medida de los encontrados para combustibles tipo UO_2 (apartado V.3.3). La mayoría de los productos de fisión estudiados presentan fracciones de liberación superiores a la

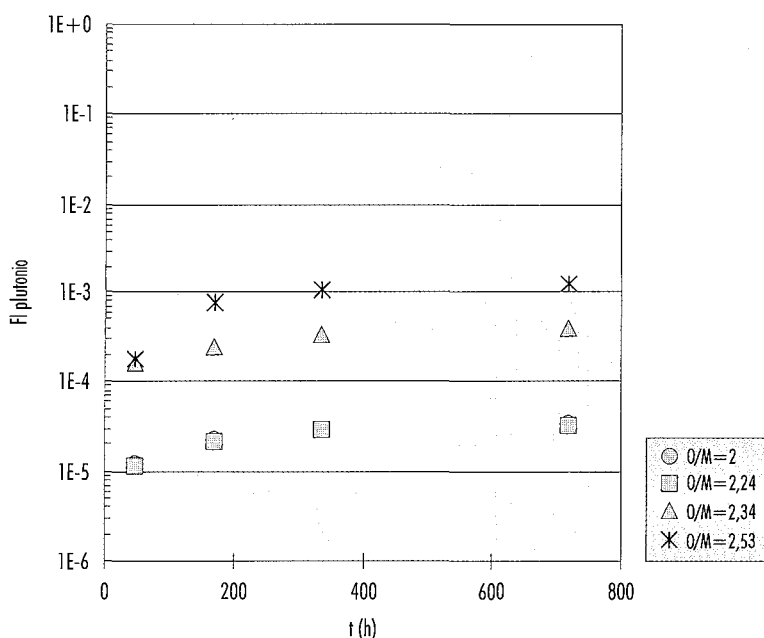


Figura V-32. Fracción de ^{239}Pu liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas). Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.

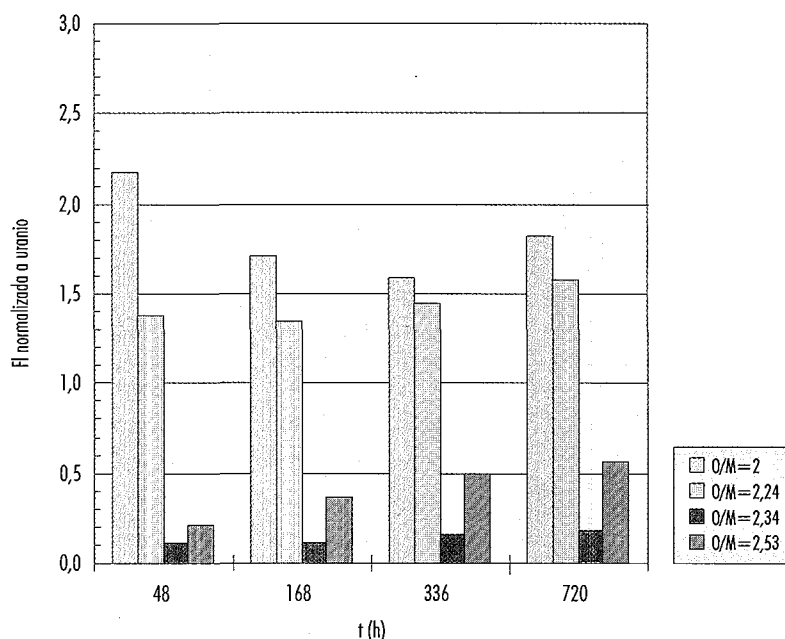


Figura V-33. Fracción de ^{239}Pu liberada normalizada a la fracción de uranio- ^{238}U liberada. Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.

matriz. Es de destacar la solubilidad alta que presenta el tecnecio y la modificación que sufre en sus propiedades frente a la lixiviación, en función del estado de oxidación de la matriz, como ya se discutió en el apartado V.3.3.5.

De la Figura V-34 a la Figura V-39 se muestran los resultados obtenidos para ^{137}Cs , ^{99}Tc , ^{88}Sr , ^{138}Ba , ^{98}Mo y ^{139}La . En todas ellas se aprecia la influencia de la oxidación del combustible sobre su liberación individual, si bien, es difícil discernir en que medida influyó el tratamiento de oxidación en sus propiedades individuales; o si la diferencia encontrada es sólo fruto de la degradación sufrida por la matriz de uranio.

V.4.3.1 Cesio

La Figura V-34 muestra los resultados obtenidos para ^{137}Cs . Al igual que en la matriz de uranio, se observa una rápida disolución instantánea para alcanzar una situación de disminución progresiva de la velocidad de disolución.

La serie de O/M=2,34 presenta un comportamiento distinto al que cabe esperar; es decir, al igual que se observó para el uranio, la fracción liberada está influenciada por el estado de oxidación de la

probeta, por lo que su valor debería estar en relación con su O/M. Esta baja velocidad de liberación de cesio, medidas en estas probetas (O/M=2,34), podría estar ocasionada por la preparación de las muestras. Sin embargo, este efecto no se observó en ningún otro de los elementos estudiados.

La FLI obtenida para el cesio está en torno al 1% para las probetas más oxidadas e inferior para el resto; valores en concordancia con los presentados por otros autores con combustible UO_2 [1988JOH/SHO, 1996STR]. Éste valor es muy elevado si se tiene en cuenta que estos radionucleidos están muy localizados (en los aglomerados) en comparación con un combustible tipo UO_2 , en el que estos están más repartidos a lo largo de la matriz. En los ejercicios de análisis de comportamiento del combustible gastado la FLI de cesio se considera que es del 10 % [1996SPA].

V.4.3.2 Tecnecio

En la Figura V-35 se muestran los resultados de FI de tecnecio en el combustible MOX. Al igual que se puso de manifiesto en el estudio de la influencia de la oxidación en la lixiviación de combustible UO_2 , el tecnecio es un elemento muy sensible a la oxida-

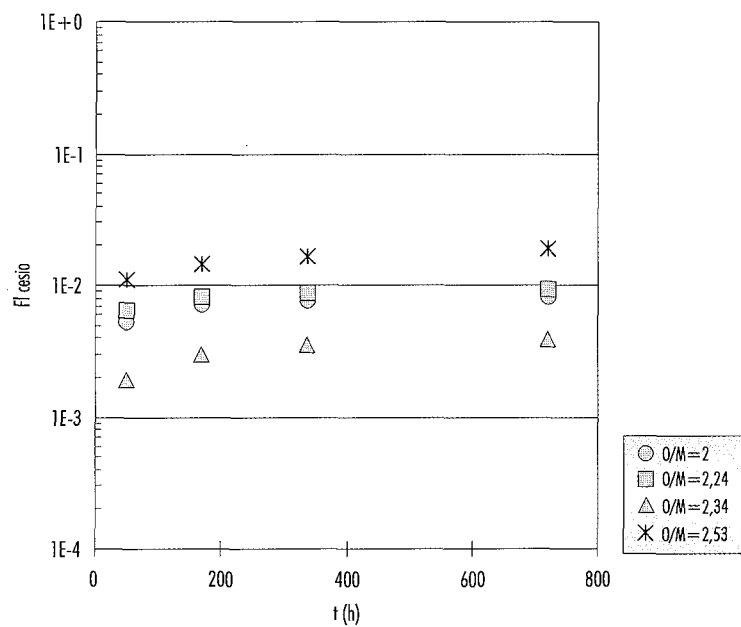


Figura V-34. Fracción de ^{137}Cs liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas).
Combustible irradiado MOX 38,6 MWd/kg.

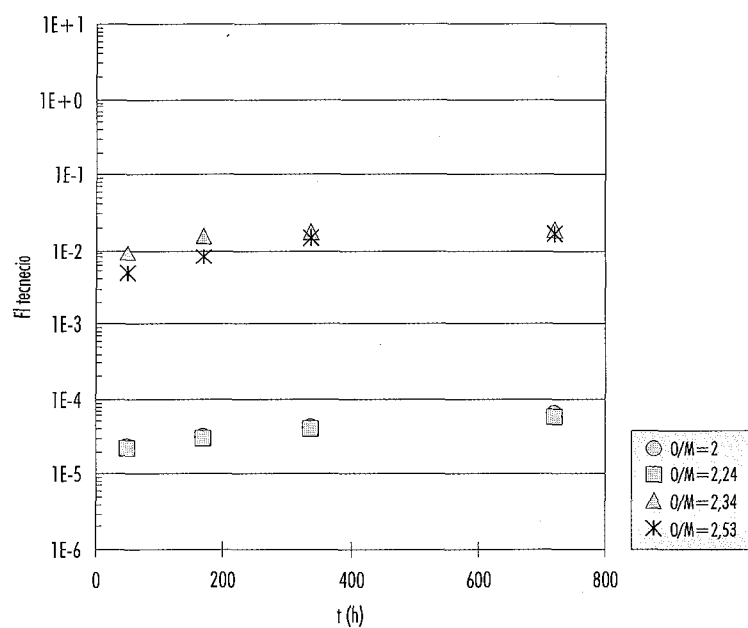


Figura V-35. Fracción de ^{99}Tc liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas).
Combustible irradiado MOX 38,6 MWd/kg.

ción del combustible, observándose diferencias de dos ordenes de magnitud entre las probetas más oxidadas ($O/M = 2,34$ y $2,53$) con respecto a las de las razones $O/M = 2$ y $2,24$.

Con respecto a la FLI los valores obtenidos para las probetas sin oxidar son de $2 \cdot 10^{-3} \%$ y para las más oxidadas cercana al 1% .

V.4.3.3 Estroncio y Bario

Las propiedades analíticas del estroncio y del bario son similares. Su potencial redox Me^{2+}/Me es muy negativo, por lo que no se encuentran libres en la naturaleza. Sus cationes Me^{2+} son muy poco ácidos. A pesar de estas analogías químicas, el estroncio y el bario se encuentran en el combustible de forma muy distinta, por lo que sus propiedades frente a la lixiviación han de ser diferentes.

El estroncio es muy soluble en UO_2 mientras que el bario no lo es. El estroncio forma parte de óxidos homogéneamente distribuidos en la matriz de combustible irradiado y el bario esta en forma de óxidos precipitados [1995KLE].

La cantidad de estroncio liberada, Figura V-36, para las probetas sin oxidar es del mismo orden que la encontrada para combustibles tipo UO_2 [1996TUA, 1986FOR/WER]. Sin embargo, la fracción liberada para las muestras oxidadas hasta una O/M de $2,34$ y $2,53$, es un orden de magnitud mayor. Este efecto viene condicionado por la degradación de la matriz del combustible que, como se muestra en la Figura V-31, el combustible MOX es muy sensible a la oxidación a baja temperatura ($270^\circ C$).

La cantidad de bario liberada también se ve influenciada por el tratamiento de oxidación previo del combustible MOX; si bien, las diferencias no son tan notables como en el caso de estroncio (véase Figura V-36). La cantidad total de bario liberada es del mismo orden que la encontrada para combustibles tipo UO_2 (apartado V.3.3.2).

V.4.3.4 Molibdeno

La Figura V-38 representa la fracción liberada de molibdeno. Al igual que se observó para combustibles UO_2 , la cantidad de molibdeno liberada está influenciada por el tratamiento de oxidación de la matriz. La diferencia existente entre las probetas

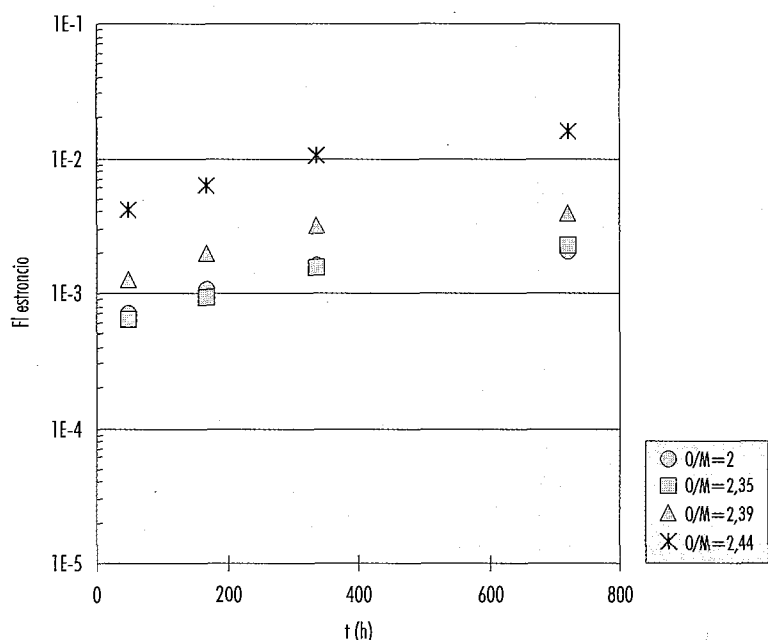


Figura V-36. Fracción de ^{90}Sr liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas). Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.

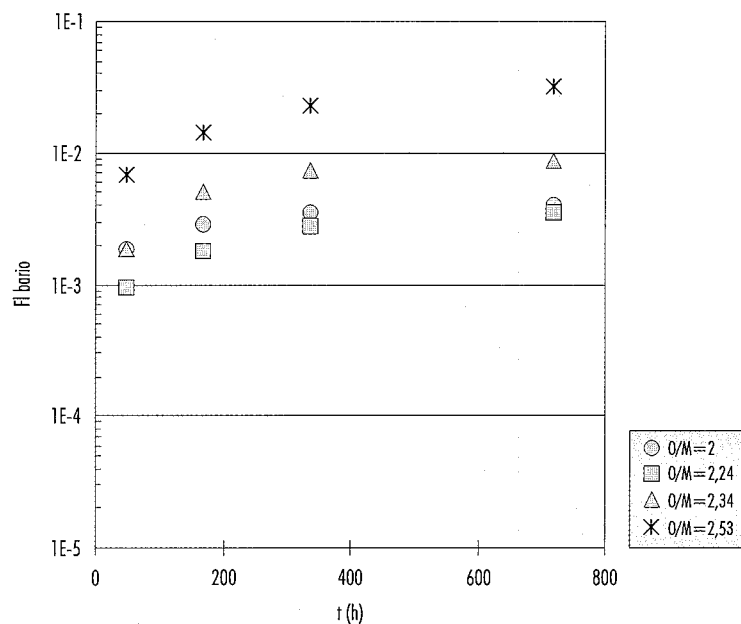


Figura V-37. Fracción de ^{138}Ba liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas).
Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.

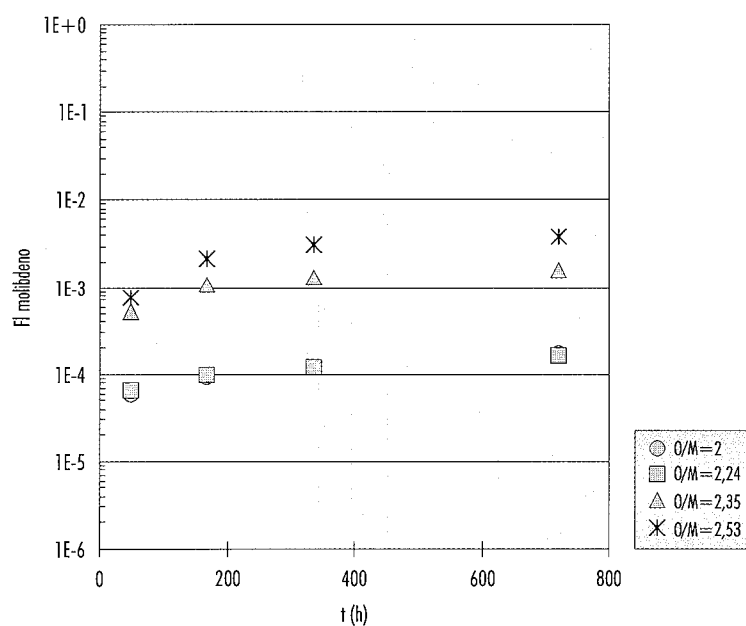


Figura V-38. Fracción de ^{98}Mo liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas).
Combustible irradiado MOX 38,6MWd/kg.

oxidadas y no oxidadas puede deberse a que la degradación física del combustible facilita el acceso al lixivante; y/o a la mayor proporción de molibdeno soluble expuesta al ataque del lixivante, ya que la cantidad molibdeno como precipitados metálicos disminuye con la oxidación [1985KLE].

V.4.3.5 Lantano

La Figura V-39 representa la fracción liberada de lantano para las cuatro series de O/M ensayadas. Es de destacar su baja solubilidad en agua, por lo que se encontró mayoritariamente en la solución de lavado. De hecho, los iones trivalentes de los lantánidos son poco ácidos, y precipitan en forma de hidróxidos a valores de pH comprendidos entre 6,5 y 8,5. Esto explica su baja concentración en la solución lixivante, y su elevada concentración en la solución ácida de lavado.

La liberación de lantano reproduce correctamente el comportamiento de la matriz de uranio frente a la lixiviación. Las probetas de MOX oxidadas presentan una velocidad de liberación de lantano un orden de magnitud mayor que las no oxidadas.

V.4.4 Conclusiones parciales

1. La exposición a baja temperatura (270 °C) de combustible MOX al aire durante tiempos relativamente cortos (<1000 h), conduce a velocidades de liberación de uranio un orden de magnitud superior a los observados en un combustible UO_2 de quemado elevado, en las mismas condiciones experimentales. La explicación de este hecho reside en la cinética de oxidación diferente que presentan estos dos combustibles. Según las medidas termogravimétricas realizadas, la cantidad de fases de U(VI) presente en el combustible MOX es muy superior a la del combustible tipo UO_2 (para un mismo tratamiento de oxidación). Por tanto, la velocidad más alta de disolución medida viene condicionada por: a) Las propiedades químicas inherentes a los óxidos de U(IV) y U(VI). b) El cambio importante de densidad sufrido por el material, con el consiguiente deterioro físico del combustible (aumento de la superficie expuesta al lixivante).
2. La liberación de sus radionucleidos procedentes de combustibles MOX irradiados (sin mo-

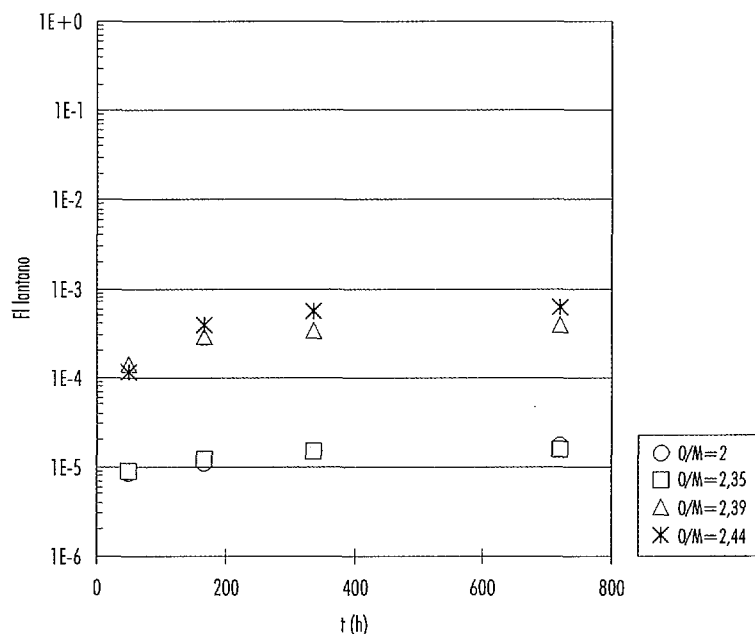


Figura V-39. Fracción de ^{139}La liberada con respecto al inventario del combustible (cantidades acumuladas).

dificaciones debido a oxidaciones posteriores) es comparable a la de un combustible convencional tipo UO_2 .

3. La fracción de plutonio liberada (referida al inventario de radionucleidos del combustible) es mucho mayor en el combustible MOX ensayado que para un combustible gastado tipo UO_2 . La razón de ésto se encuentra en la alta concentración de plutonio en los aglomerados de MOX, y en la diferente microestructura que presentan estos corpúsculos con respecto a la matriz. La porosidad medida en los aglomerados de MOX es muy superior a la de la matriz de UO_2 que los contiene, por lo que, tanto la oxidación parcial a estados de oxidación superior como la lixiviación se ven favorecidas.
4. El comportamiento de los productos de fisión del combustible MOX no difiere de los encontrados para combustibles tipo UO_2 . La mayoría de los productos de fisión estudiados presentan fracciones de liberación superiores a la matriz.
5. Los valores de fracción de inventario liberada encontrados para los productos de fisión del combustible MOX son comparables a los obtenidos para el combustible UO_2 .

V.5 Normalización de resultados de lixiviación en función de la superficie de sólido expuesta. Superficie específica

Para el estudio del comportamiento de los óxidos de uranio en disoluciones acuosas es fundamental cuantificar la superficie de sólido que estará en contacto con el lixivante con el fin de normalizar las velocidades de disolución que se obtienen en ensayos de lixiviación realizados en distintas condiciones.

La determinación de la superficie específica de los óxidos de uranio naturales a lixiviar se realizó por cromatografía de gases mediante el método BET [1937BRU/EMM].

Los datos de superficie obtenidos mediante el método de BET de los diferentes polvos o fragmentos de óxidos de uranio presentan el inconveniente de que proporcionan una medida global de la superficie, es decir, no permite conocer detalladamente la superficie que correspondería a cada una de las poblaciones que componen la probeta a lixiviar. Además, las medidas de superficie BET de sólidos que presentan

superficies bajas (como es el caso de las pastillas de combustible) es compleja ya que la cantidad de gas adsorbido es pequeña y se necesitan detectores muy sensibles capaces de detectar pequeñas modificaciones en la presión parcial N_2/He o Kr/He .

En el caso hipotético de que el polvo de óxido de uranio a lixiviar presentara tamaños muy diferentes, la normalización de la velocidad de disolución en función de la superficie BET podría conducir a conclusiones erróneas ya que la población de partículas más pequeñas se disuelve más rápidamente que los fragmentos más grandes por lo que una velocidad dada estaría sobrestimada.

Después de estas consideraciones, se trata de evaluar, a partir de medidas experimentales de superficie de polvo de óxidos de uranio, cuál es la aportación de cada una de las familias de tamaño de partícula diferente a la superficie total. Para esto, es necesario conocer el histograma de población de los óxidos objeto de estudio (estas medidas se realizaron mediante difracción láser).

La superficie específica (S_e) de un sólido se define como la superficie externa por unidad de masa y tiene dimensiones de $[\text{L}]^2 \cdot [\text{M}]^{-1}$.

Si se consideran partículas esféricas, y conociendo la densidad de las mismas se obtiene que la S_e es inversamente proporcional al radio de la partícula:

$$S_e = \frac{S}{m} = \frac{4\pi r^2}{\rho \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{\rho r}$$

donde, S y V son la superficie y el volumen de una esfera respectivamente, r , el radio y ρ la densidad.

V.5.1 Caracterización de SIMFUEL previa a la lixiviación

A continuación se discutirán los resultados de lixiviación de SIMFUEL con un quemado simulado de 50 MWd/kg U (véase apartado 3.4) en DIW en atmósfera oxidante.

Antes de iniciar el ensayo de lixiviación, el polvo de SIMFUEL se tamizó y lavó para eliminar las fracciones de finos. A continuación se determinó la distribución de tamaño de partícula en medio acuoso mediante un equipo de difracción láser y también se midió su superficie específica mediante cromatografía de gases (BET).

En la Figura V-40 se representa la distribución de tamaños de partículas de un polvo de SIMFUEL.

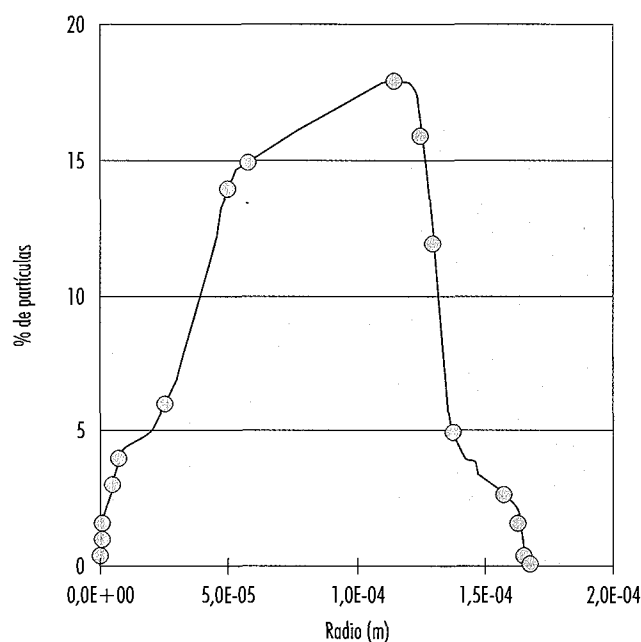


Figura V-40. Distribución de tamaño de partícula de polvo de SIMFUEL usado en ensayos de lixiviación.

A partir del histograma de población se calculó la S_e geométrica de cada uno de los grupos de partículas que componen el polvo objeto de estudio.

En la Tabla V-5 se muestra detalladamente el % de población correspondiente a cada tamaño de partícula, la S_e geométrica que corresponde a cada partícula individual y la superficie total que corresponde a cada familia de partículas. La S_e específica total del polvo sería:

$$S_e = \frac{1}{m} \sum S_{\text{familia}}$$

siendo m la masa total de la probeta.

En la Figura V-41 se representa la contribución a la superficie total del polvo de cada una de las familias frente al radio medio de cada una de ellas. Se observa que las familias con un porcentaje muy pequeño en la masa total a lixiviar, con un radio pequeño en comparación con el resto del polvo, representan un porcentaje muy elevado de la superficie específica total (véase Tabla V-5).

En la Figura V-42 se representan los valores de concentración de uranio y de velocidad de disolución obtenidas. Se observan valores de velocidad de disolución muy elevados al inicio del ensayo

para alcanzar una concentración prácticamente constante a las pocas horas del ensayo.

En la Figura V-43 se representan los valores de velocidad normalizados a diferentes familias de tamaño de partícula: velocidad de disolución, que correspondería a la S total del polvo y la que correspondería si se toma la superficie que corresponde a las familias de radio más pequeño y radio más grande ($S_{r \text{ min}}$ y $S_{r \text{ max}}$, respectivamente). Se observa que la velocidad de disolución de los finos es muy elevada en comparación con la obtenida considerando la superficie global de la probeta.

En la Figura V-42 se observan dos etapas de disolución: una instantánea, que alcanza concentraciones próximas a $1 \cdot 10^{-6}$ M y una segunda etapa con velocidades de disolución mucho más lentas. Según esto, bastaría que se disolvieran las fracciones de tamaño de partícula más pequeños, que representarían un porcentaje inferior al $2 \cdot 10^{-3}$ % para alcanzar una concentración de $1 \cdot 10^{-6}$ M, por lo que una pequeña proporción de finos puede enmascarar la velocidad de disolución del sólido objeto de estudio, alcanzando concentraciones de equilibrio a tiempos muy cortos y sobrestimando la velocidad real del sólido.

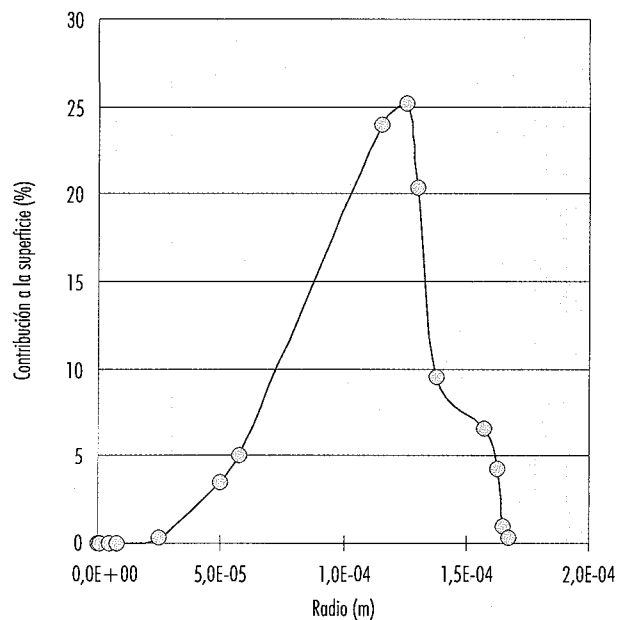


Figura V-41. Contribución a la Superficie total (%) frente al radio de la partícula.

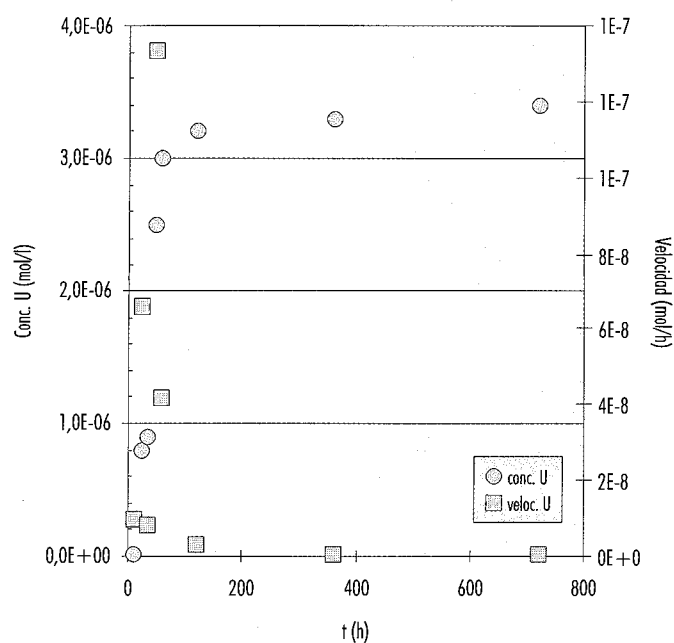


Figura V-42. Concentración de uranio en solución (eje y izdo.) y velocidad de disolución (eje y dch.) frente al tiempo. Ensayo de lixiviación de SIMFUEL en condiciones oxidantes.

Tabla V-5

Datos correspondientes a cada una de las familias de tamaño de partícula del polvo de SIMFUEL utilizado en los ensayos de lixiviación.

%	r (m)	m _{familias} (g)	S _e geométrica partíc. individual (m ² /g)	S tot de cada grupo de familias (m ²)
0,4	2,5E-07	1,70E-09	1,20E+03	2,04E-06
1,0	5,0E-07	3,40E-08	6,00E+02	2,04E-05
1,6	1,0E-06	4,36E-07	3,00E+02	1,31E-04
3,0	5,0E-06	1,02E-04	6,00E+01	6,13E-03
4,0	7,5E-06	4,59E-04	4,00E+01	1,84E-02
6,0	2,5E-05	2,55E-02	1,20E+01	3,06E-01
13,9	5,0E-05	4,76E-01	6,00E+00	2,86E+00
14,9	5,8E-05	7,76E-01	5,22E+00	4,05E+00
17,9	1,2E-04	7,45E+00	2,61E+00	1,94E+01
15,9	1,3E-04	8,51E+00	2,40E+00	2,04E+01
11,9	1,3E-04	7,18E+00	2,31E+00	1,66E+01
5,0	1,4E-04	3,54E+00	2,18E+00	7,72E+00
2,6	1,6E-04	2,82E+00	1,90E+00	5,38E+00
1,6	1,6E-04	1,87E+00	1,85E+00	3,45E+00
0,4	1,7E-04	4,33E-01	1,82E+00	7,87E-01
0,1	1,7E-04	1,36E-01	1,79E+00	2,43E-01
100,0		3,32E+01		8,13E+01

V.5.2 Medida de superficie específica de sólidos oxidados

Con el fin de evaluar de una manera semicuantitativa los cambios que experimenta la superficie del sólido durante una oxidación a baja temperatura y así poder proporcionar datos de velocidad de disolución por unidad de superficie se realizaron medidas de superficie específica y de tamaño de partícula de un mismo polvo de óxido de uranio tamizado previamente (50-100 μm) con el fin de conocer en detalle las dimensiones del polvo de óxido de uranio. Seguidamente se oxidó el polvo de UO_2 en atmósfera oxidante a 250 °C a diferentes tiempos durante (UO_{2+x}) y se determinó nuevamente la superficie específica del polvo.

Los resultados obtenidos no presentaron diferencias cuantificables en cuanto a su superficie, por lo que por supuesto se desechó la idea de tratar de normalizar, mediante la introducción de un factor de corrección los resultados de velocidad de disolución de los apartados precedentes.

V.5.3 Conclusiones parciales

1. A partir de medidas experimentales de superficie de polvo de óxidos de uranio, y del histograma de población es posible estimar la velocidad de lixiviación de cada una de las fracciones de distribución de tamaño de partícula.

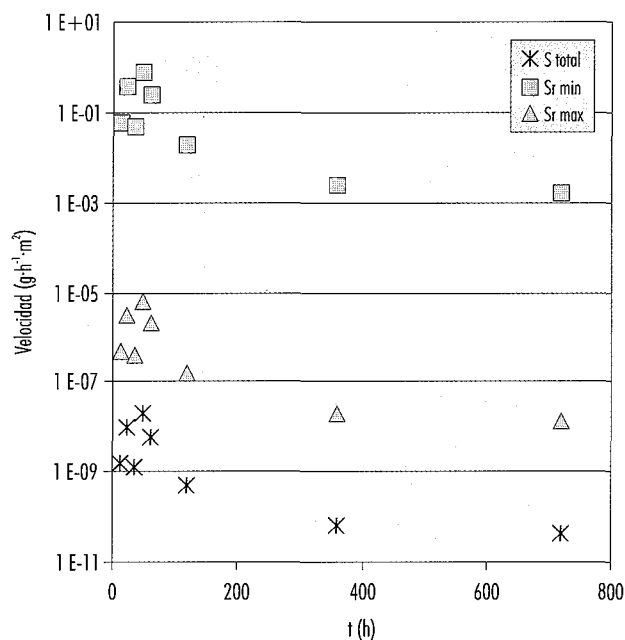


Figura V-43. Velocidad de disolución de uranio normalizada a la superficie calculada a partir de la superficie total del sólido (S_{total}), la superficie correspondiente a r mínimo ($S_{r\ min}$) y la superficie correspondiente a r máximo ($S_{r\ max}$).

- Una pequeña proporción de finos puede enmascarar la velocidad de disolución del sólido, sobrestimando la velocidad real de liberación; de hecho, el efecto de pasivación que se observa, tanto en los combustibles gastado como en sus análogos, puede explicarse en gran medida por la disolución instantánea de la familias de muy elevada superficie, y pequeño porcentaje másico, en relación al total de la probeta.

V.6 Evaluación termodinámica

En este apartado se presentan los estudios realizados para analizar el comportamiento frente a la lixiviación del combustible gastado con el objeto de poder predecir la concentración máxima en solución de los diferentes radionucleidos e identificar las fases que teóricamente podrían controlar su solubilidad en el repositorio.

Todos los cálculos se han realizado tomando como referencia las condiciones químicas de contorno experimentales descritas en el Capítulo III, en lo que se refiera a pH, Eh, T, P y composición química del

lixiviante. Los resultados de concentración de los diferentes elementos en disolución corresponden con los ensayos de lixiviación realizados con combustible gastado tipo MOX y UO_2 en agua desionizada (DIW) y en agua granítica sintética (SGW). En algunos casos, también se hace referencia a ensayos realizados con análogos químicos del combustible gastado.

La base de datos utilizada en este estudio fue la 2000QUI [2000QUI], que es una recopilación selectiva de publicaciones científicas y bases de datos existentes en la bibliografía. Esta base de datos fue diseñada para aplicaciones especiales de estudios relacionados con el análisis de comportamiento del combustible gastado en un repositorio y está basado en las bases PHREEQE [1997CHA/MAC], CHEMVAL 2 [1996FAL/REA], TDB-NEA [1992GRE/FUG, 1995SIL/BID, 1997GRE/PUI, 1999SAN/OST], SKB [1995SPA/BRU] y zz-HATCHES [1999NEA].

V.6.1 Diagramas de predominio

A la hora de modelar el comportamiento de los diferentes radionucleidos en solución es necesario conocer tanto la velocidad de liberación de éstos al

Tabla V-6

Composición química pe y pH del agua granítica sintética utilizada (SGW) [1996RON].

Especies	Concentración (mg/l)	Especies	Concentración (mg/l)
Na ⁺	2,0	Cl ⁻	2,5
K ⁺	1,4	SO ₄ ⁻²	6,9
Mg ⁺²	1,2	NH ₄ ⁺	0,2
Ca ⁺²	12,6	NO ₃ ⁻	0,8
F ⁻	3,3	HCO ₃ ⁻	40
pe	4	pH	8

medio como la especie química que presumiblemente estará favorecida termodinámica y cinéticamente. En este apartado se evalúan cuáles podrían ser las especies mayoritarias de cada uno de los radionucleidos objeto de estudio.

Para la realización de los diagramas de predominio se utilizó el código MEDUSA v. 3.0 (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) [1998PUI]. Los diagramas de predominio se construyeron según las condiciones químicas de contorno experimentales de pH, Eh, temperatura, presión ambiental, y de composición química del agua. Como base de partida todos los cálculos están basados en los valores de concentraciones experimentales obtenidos en esta memoria.

V.6.1.1 Uranio

El estudio de la disolución de uranio es el que más información proporciona a los estudios de evaluación de la integridad del combustible gastado frente al ataque del lixiviante ya que, como se ha comentado en apartados anteriores, la matriz de uranio es la principal barrera contra la liberación de los radionucleidos.

En este apartado se presenta un estudio de las especies de uranio predominantes en disolución en las condiciones químicas en las que se realizaron los ensayos de lixiviación, así como las posibles fases sólidas que pudieran controlar su solubilidad.

La concentración de uranio tomada como referencia para el cálculo del diagrama de predominio fue $1 \cdot 10^{-5}$ M; éste es un valor medio de concentración de uranio obtenido tanto en ensayos de lixiviación con combustible gastado como con sus análogos químicos en condiciones oxidantes.

Para la realización de los diagramas de predominio se han empleado únicamente las reacciones incluidas en la TDB-NEA [1992GRE/FUG, 1995SIL/BID, 1997GRE/PUI, 1999SAN/OST].

En la Figura V-44 se muestran los resultados de la evaluación de las especies predominantes en DIW sin considerar la presencia de carbonatos. La Figura V-45 muestra en mayor detalle la zona de interés experimental: pH comprendido entre 5,5 – 6,5 y un Eh entre 300 – 500 mV; se observa que la especie de uranio predominante en las condiciones de ensayo sería la correspondiente a la zona de estabilidad de β -UO₂(OH)₂(aq), también formulada en la base de datos de la NEA como: UO₃·2H₂O(c) ó schoepita. El diagrama de predominio indica que ésta sería la fase controlante de la concentración en solución del uranio; si bien, es necesario tener en cuenta que los valores de solubilidad pueden variar en varios órdenes de magnitud en función del grado de cristalinidad de la fase secundaria formada. Por otro lado, en la Figura V-45, también, se observa que a medida que aumenta el pH de la solución, la especie mayoritaria cambia, UO₂(OH)₂(aq), lo que supone un aumento de la solubilidad de uranio estas condiciones.

La siguiente aproximación para el estudio teórico del experimento es considerar la interacción del aire con el agua desionizada, es decir, tener en consideración la presencia de carbonatos en el sistema como consecuencia de una presión parcial de CO₂(g) de $3,16 \cdot 10^{-4}$ atm. Para la realización del diagrama de predominio se consideró una concentración total de carbonatos constante para todo el intervalo de pH de $8,1 \cdot 10^{-4}$ M, que es la correspondiente con un agua equilibrada con un gas a la presión parcial de carbonatos antes indicada, que coincide a su vez con la concentración de carbonatos del SGW.

$$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$

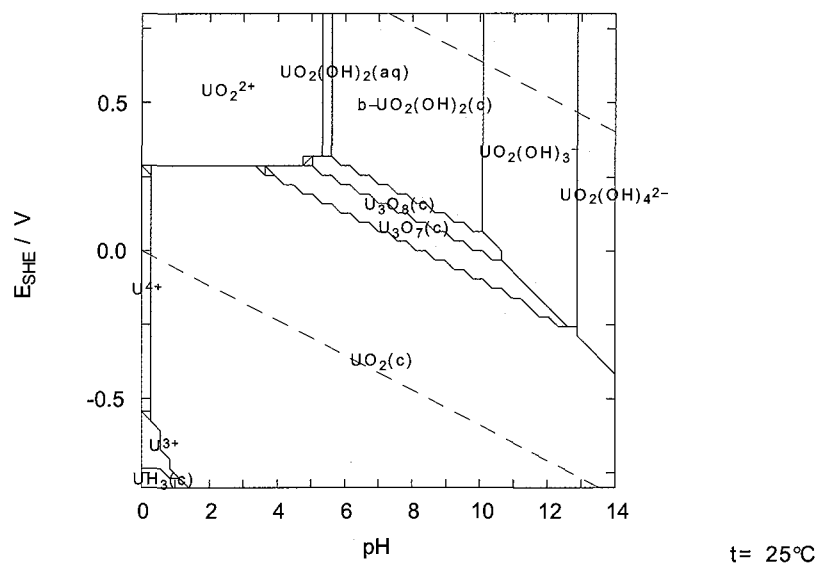


Figura V-44. Diagrama de predominio en DIW ($[U] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

$$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$

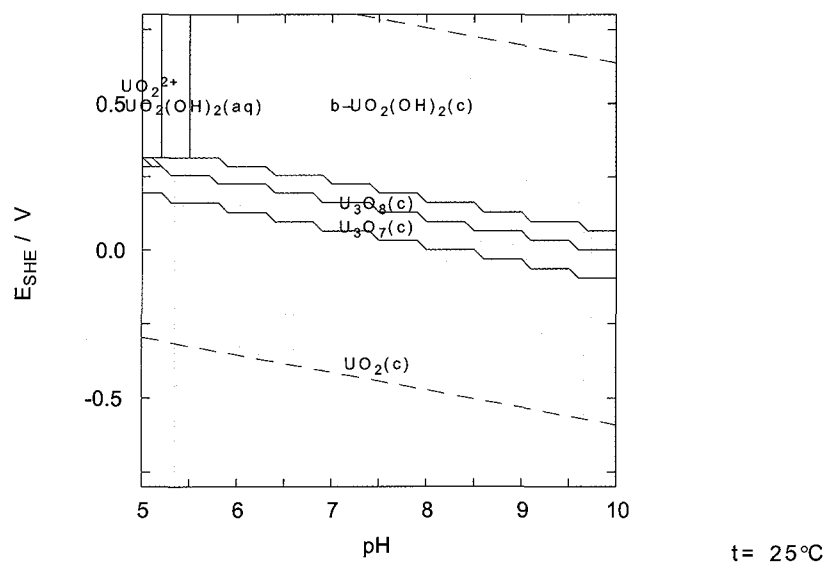


Figura V-45. Detalle del diagrama del predominio anterior mostrando la zona de interés experimental.

La Figura V-46 muestra los resultados obtenidos para el caso de los ensayos realizados en DIW teniendo en cuenta la presencia de carbonatos en el sistema. La metodología empleada es la misma que la Figura V-44. Según se observa en esta Figura V-46, las fases de uranio predominantes son diferentes a las observadas en la Figura V-44; ya que aparecen nuevas fases de uranio carbonatadas.

Un detalle de la Figura V-46 para el intervalo de pH y de Eh de interés se muestra en la Figura V-47; se observa que en este caso las especie predominante sería $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$. Esto indica que, para la concentración de uranio consideradas no se produce la formación de una fase secundaria que pudiera controlar su solubilidad. Según esto, el sistema debería evolucionar hacia valores de concentración de uranio superiores a los obtenidos ($1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

El estudio de los diagramas de predominio en el caso de los ensayos realizados en SGW es más complejo, y el nivel de incertidumbre es mayor debido a las limitaciones del código de cálculo empleado.

Con el fin de simplificar el sistema se ha considerado únicamente la influencia de los aniones presentes en el medio en la solubilidad de uranio. La Fi-

gura V-48 recoge los resultados obtenidos al considerar la presencia F^- , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} . Cuando se compara la Figura V-48 con la Figura V-46 se observa una clara diferencia de las especies predominantes en medio ácido, como consecuencia de la complejación de iones fluoruro con uranio.

En la Figura V-49 se muestra un detalle del diagrama de la Figura V-48 de la zona que corresponde a las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los ensayos de lixiviación. La comparación de los diagramas de predominio en DIW (Figura V-47) en presencia de carbonatos, y de SGW (Figura V-49) para las condiciones de experimentación, en principio, no muestra diferencias significativas. Al igual que ocurría en DIW, cuando se considera la presencia de carbonatos se observa que, para una concentración total de uranio de $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ no se aprecia un control de la solubilidad por formación de fases secundarias (Figura V-49). Además, la especie mayoritaria en estas condiciones es también $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$.

En la Figura V-50 se ha calculado el diagrama de predominio en SGW, al igual que en el caso anterior pero considerando el efecto de la fuerza iónica. Si se compara esta gráfica con la Figura V-48, apa-

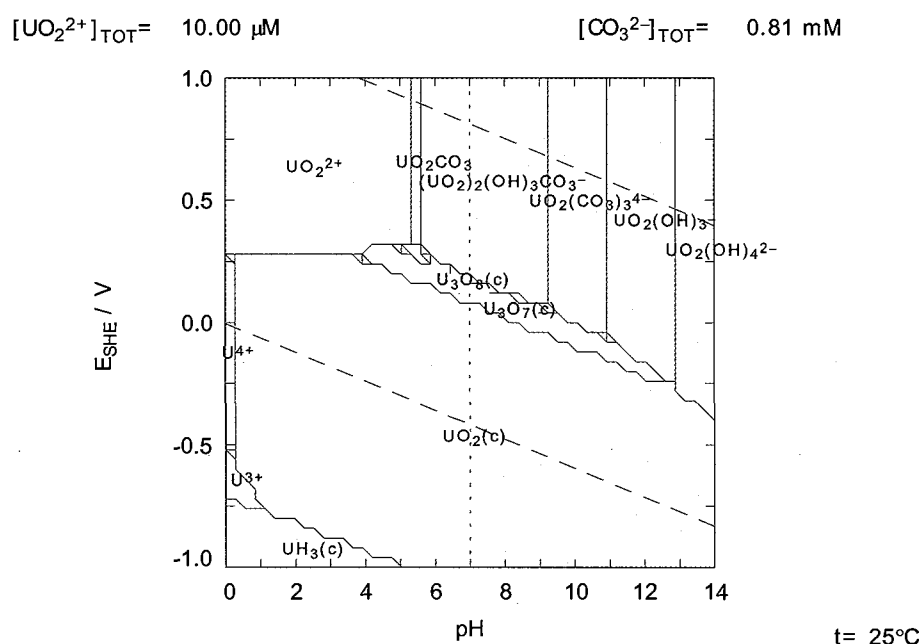


Figura V-46. Diagrama de predominancia de especies de uranio en DIW para $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

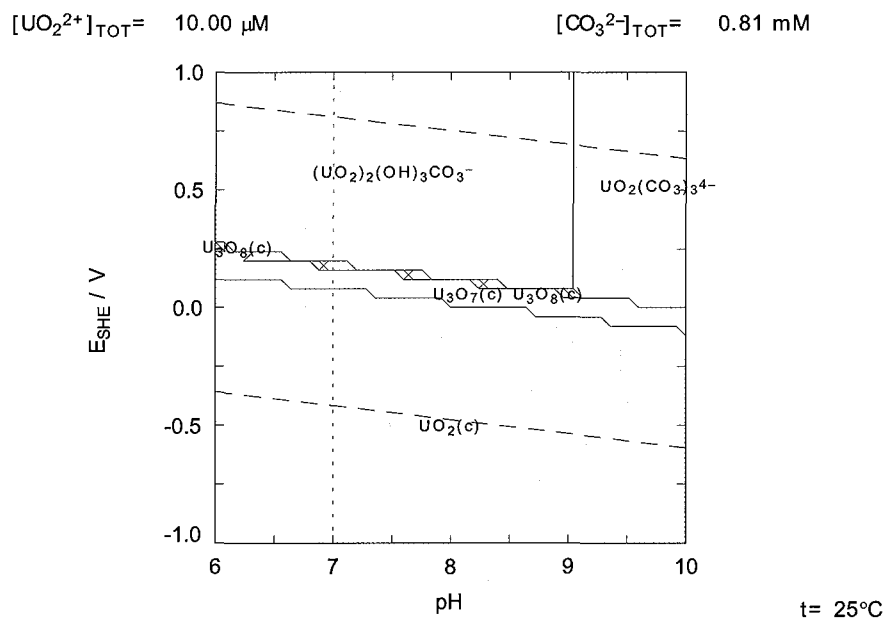


Figura V-47. Detalle de la zona de interés de pH y Eh experimental.

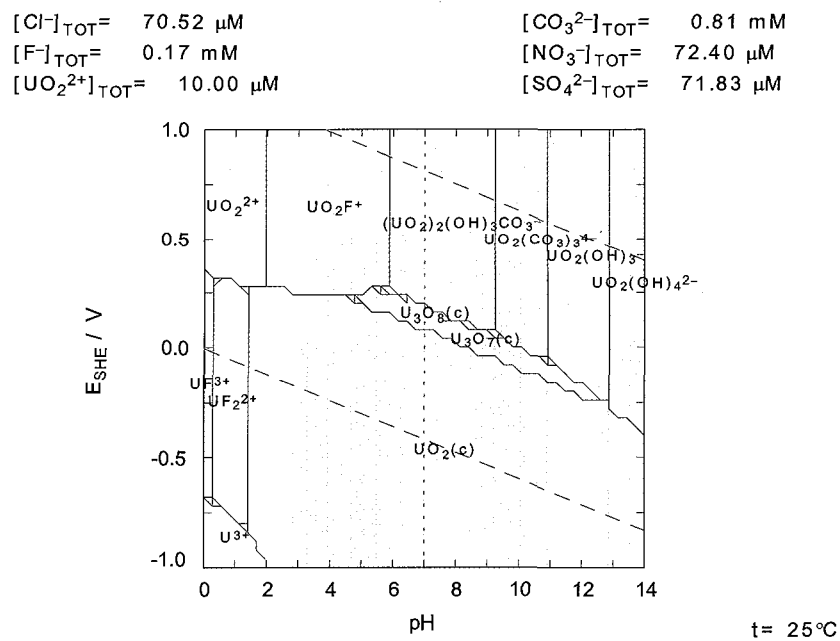


Figura V-48. Diagrama de predominio en SWG.

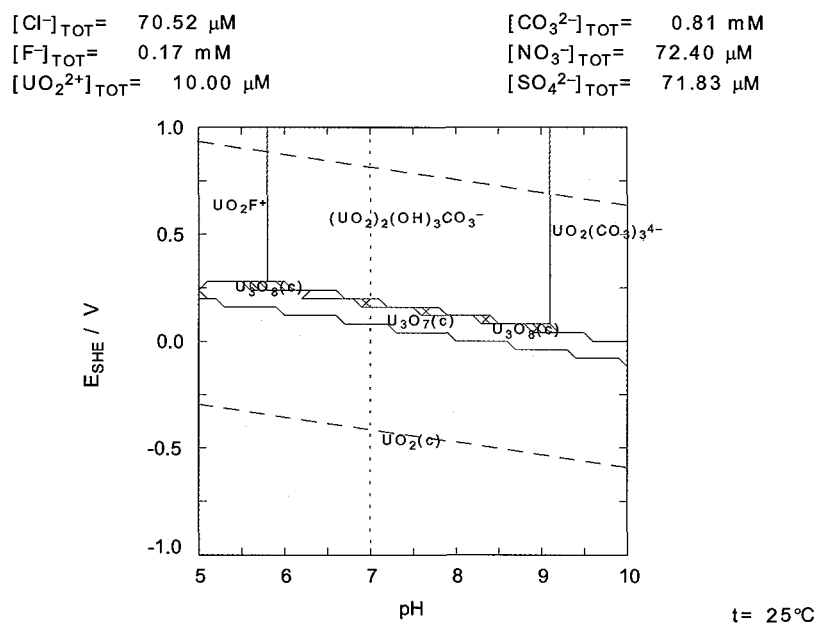


Figura V-49. Detalle de la zona de interés de pH y Eh experimental.

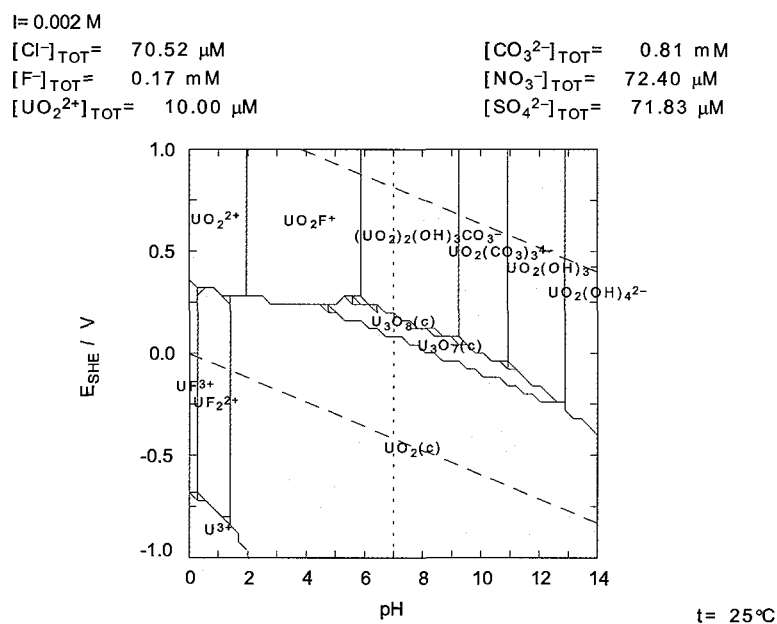


Figura V-50. Diagrama de predominio en SGW considerando la influencia de la fuerza iónica.

rentemente, no se observa gran diferencia en las especies predominantes obtenidas, pero sí en los campos de estabilidad de dichas especies.

Para realizar una aproximación más real al caso experimental, se ha eliminado en el diagrama de predominio (Figura V-51) la formación de U_3O_8 y de U_3O_7 . Como consecuencia de esta modificación se observa un aumento del campo de estabilidad del $UO_2(c)$ y de otras especies limítrofes.

Para las condiciones de ensayo y al igual que ocurría con anterioridad, cuando se considera una concentración de uranio total de $1 \cdot 10^{-5}$ M no se observa la existencia de un control de la solubilidad por formación de una fase sólida, siendo la especie predominante el anión $(UO_2)_2(OH)_3CO_3^-$.

En el apartado V.6.2 se estudia más profundamente el posible control de la solubilidad de uranio por formación de fases secundarias.

V.6.1.2 Plutonio

El plutonio es un elemento muy complejo desde el punto de vista de la evaluación de su comportamiento en un sistema geoquímico. Puede encon-

trarse con diferentes estados de oxidación III, IV, V y VI [1983CHO] y además, presenta reacciones de dismutación entre sus estados de oxidación. En sistemas acuosos naturales simulados, el plutonio se ha observado en todos sus estados de oxidación (excepto como Pu(III), en equilibrio con fases sólidas de Pu(IV) [1989CHO, 1997CHO/BON, 1994NEU/HOF]. Sin embargo, el Pu(VI) no es estable en ambientes acuosos con un potencial redox entre -100 y 500 mV [1999RUN/REI].

La base de datos termodinámica utilizada para los cálculos de los diagramas de predominio de plutonio es la propuesta por Puigdomenech et al. [1991PUI/BRU]. La especie acuosa de plutonio dominante en DIW en el intervalo de Eh considerado en los cálculos es Pu^{+3} a pH ácidos y $PuO_2(OH)_3^-$ a pH básicos (Figura V-52). Para el caso de las condiciones de contorno de los experimentos realizados en este trabajo de investigación la fase sólida predominante sería: $Pu(OH)_4(c)$.

Cuando se considera el aire en equilibrio con la solución (Figura V-53) se observa, al igual que en el caso anterior, Figura V-52, que la especie dominante es el $Pu(OH)_4$.

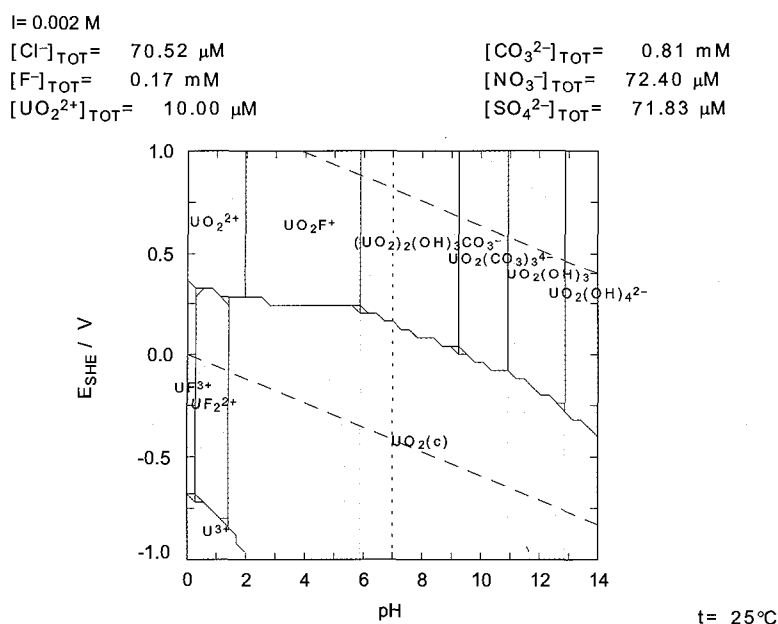


Figura V-51. Diagrama de predominio en SGW considerando la influencia de la fuerza iónica y despreciando la formación de U_3O_8 y U_3O_7 en solución.

$[\text{Pu}^{4+}]_{\text{TOT}} = 0.10 \mu\text{M}$

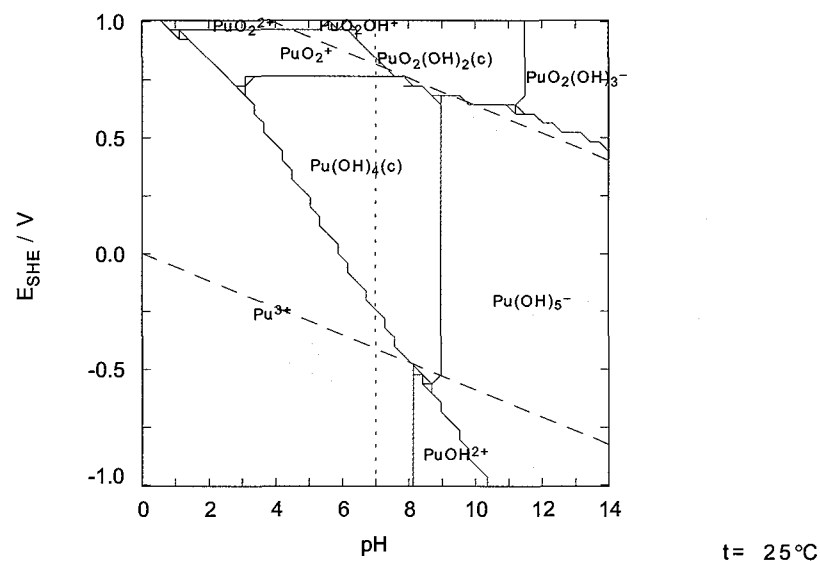


Figura V-52. Diagrama de predominio del plutonio en DIW.

$[\text{Pu}^{4+}]_{\text{TOT}} = 0.10 \mu\text{M}$

$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 12.96 \mu\text{M}$

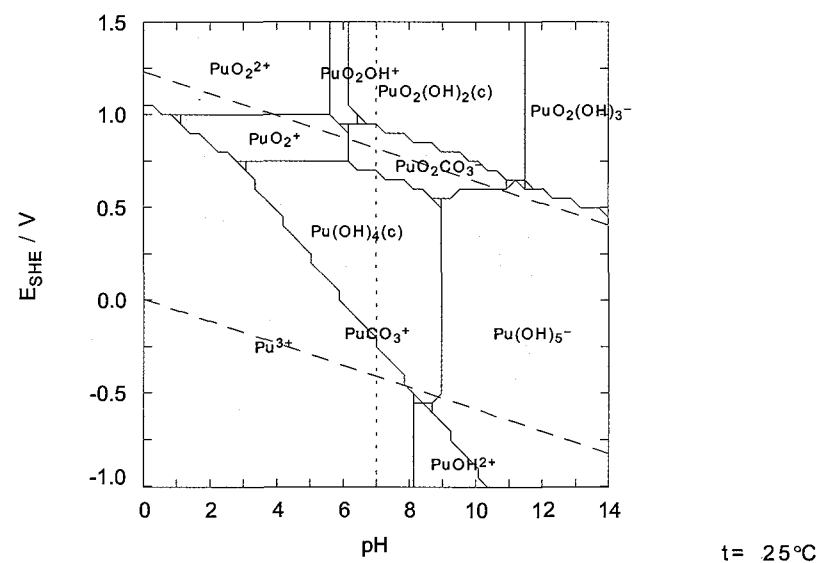


Figura V- 53. Diagrama de predominancia del plutonio para el caso de agua desionizada (DIW) en equilibrio con el aire.

De los resultados obtenidos en esta evaluación se deduce que los valores de concentración en solución de plutonio obtenidos en los ensayos experimentales están controlados por la formación de la fase sólida $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{c})$ (Figura V-53). De cualquier forma, existen grandes diferencias entre los valores de solubilidad, en función del grado de cristalinidad de la fase sólida secundaria que se forme.

V.6.1.3 Americio

Para el caso del americio, la base de datos 2000QUI selecciona los de la base TDB-NEA. En la Figura V-54 se muestra el diagrama de predominio del americio en DIW. Los resultados obtenidos indican que, el americio tiene diferentes estados de oxidación para intervalo de Eh y pH de estudio, y que el campo de estabilidad de las especies únicamente depende del pH. Para el caso que el pH sea inferior a 6 la especie mayoritaria es Am^{3+} ; para valores de pH comprendidos entre 6,5 y 7 la mayoritaria es AmO_2^{2+} y cuando el pH es mayor de 7 la solubilidad estará controlada por la formación de la fase sólida $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$.

Cuando se considera que el sistema está en equilibrio con el aire (Figura V-55), es decir, que se tie-

ne en cuenta la presencia de ligandos carbonato, se observa la presencia de una nueva zona en el diagrama dentro del área de experimentación, donde la solubilidad del americio está controlada por la formación de una fase sólida secundaria $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{s})$.

V.6.1.4 Neptunio

En el caso del Np la base de datos utilizada, 2000QUI, toma la información de la CHEMVAL 2.0. En las condiciones de contorno experimentales (Eh, pH y concentración total de Np) se observa que la especie acuosa mayoritaria es NpO^{2+} . Esto indicaría que si los valores de concentración en solución obtenidos en los ensayos de lixiviación están dentro de este intervalo, no existiría control de la concentración de neptunio, es decir, todo lo que se liberara de la matriz del combustible se encontraría en disolución.

El caso de los ensayos realizados en SGW (pH=8) el diagrama de predominio (Figura V-56) muestra la formación de un fases sólida $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{s})$ a pH mayores que 9, que podría ser la responsable de la solubilidad de neptunio en estas condiciones.

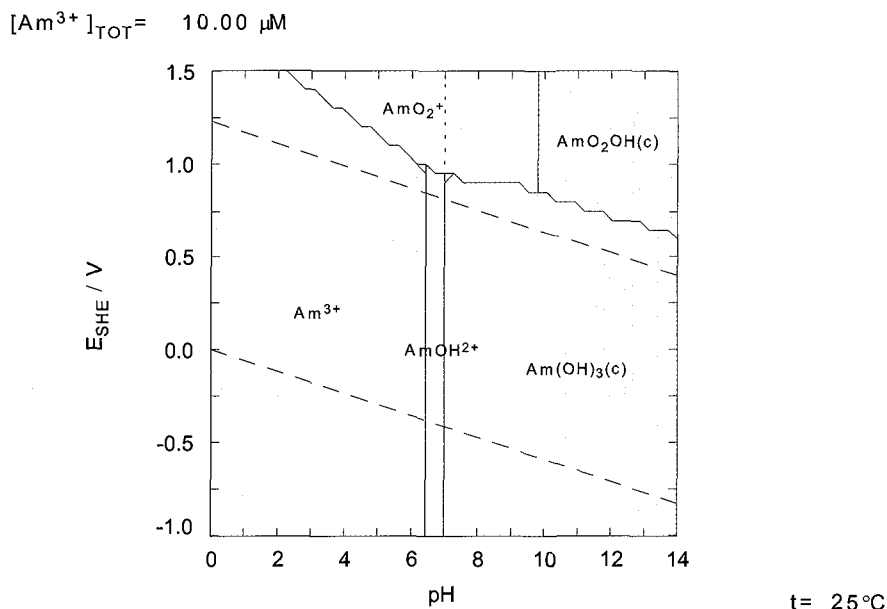


Figura V-54. Diagrama de predominancia del americio en agua desionizada.

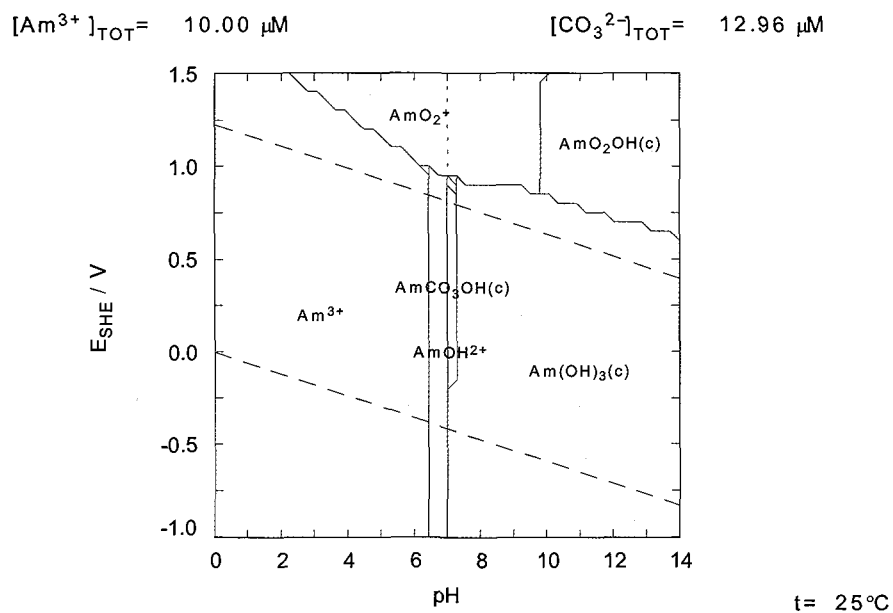


Figura V-55. Diagrama de predominancia del americio en agua desionizada y equilibrada con el aire.

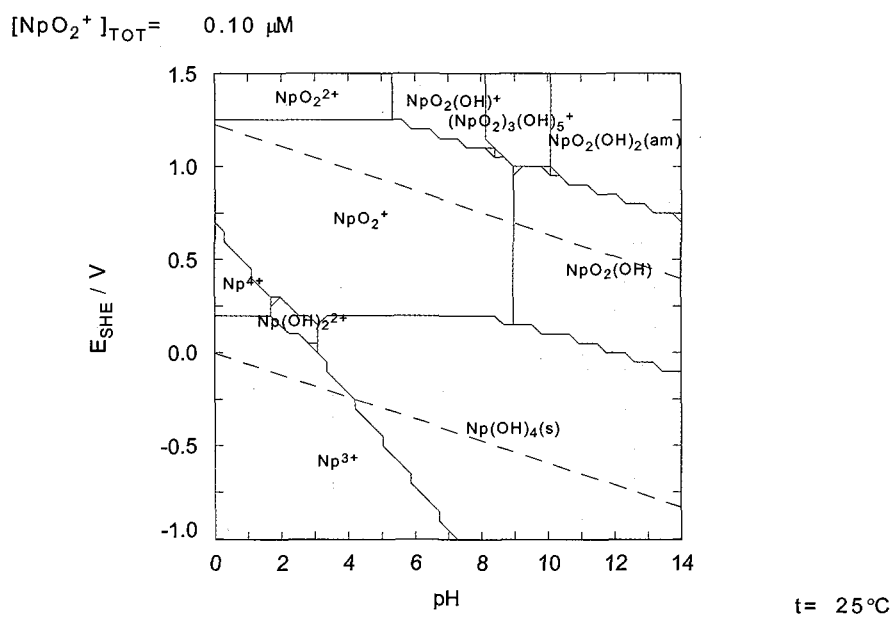


Figura V-56. Diagrama de predominancia del neptunio en agua desionizada.

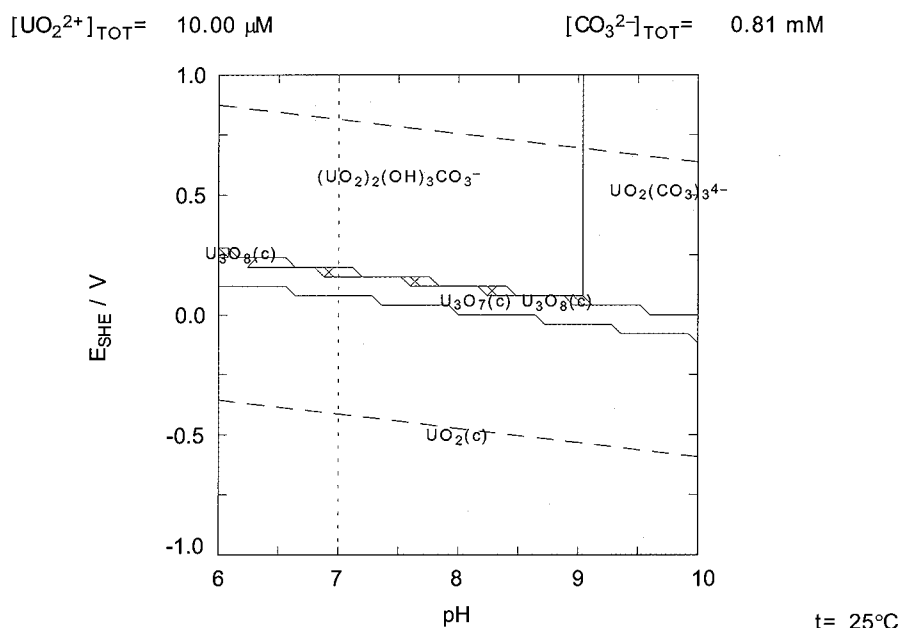


Figura V-57. Diagrama de predominancia del neptunio (presencia de carbonatos).

V.6.1.5 Tecnecio

La base de datos utilizado para los cálculos es la TDB-NEA [1999SAN/OST]. La especie acuosa predominante es el TcO_4^- , tanto en ausencia como en presencia de carbonatos (Figura V-58 y Figura V-59 respectivamente).

Si bien los valores de concentración total de tecnecio en solución obtenidos en los ensayos de lixiviación están en torno a 10^{-7} M , con el objeto de mostrar la posible zona de estabilidad de una fase sólida se han realizado los cálculos a concentraciones superiores ($1 \cdot 10^{-6}$ y $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

Para las condiciones de pH y potencial redox experimentales los resultados mostrados en las Figura V-58 y Figura V-59 indican que no existe control alguno de solubilidad por formación de fases puras por lo que todo el tecnecio liberado permanecería en disolución como Tc(VII) .

Es de destacar, que para ambientes más reductores, o pH más ácidos de los experimentales se produce la precipitación de la fase pura $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (TDB-NEA).

En el caso de que se considere la presencia de carbonatos (Figura V-60) los resultados obtenidos en esta evaluación no muestran diferenciación alguna.

V.6.1.6 Estroncio

Cómo se observa en la Figura V-61, para el caso de agua desionizada y valores de concentración de estroncio de $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en las condiciones de ensayo de pH y Eh, la solubilidad de este elemento no está controlada por la formación de fase sólida alguna.

En el caso que se considere que el sistema está en equilibrio con la atmósfera y para los niveles de concentración de carbonatos empleados en esta evaluación no se observa la formación de $\text{SrCO}_3(\text{s})$.

En el caso del agua SGW y como consecuencia de la existencia de Ca en solución podría producirse la formación de una fase mixta de coprecipitación con calcita $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3(\text{s})$ [1999QUI/SER-I]. Este fenómeno se estudia más adelante en el apartado V.6.2.

V.6.1.7 Molibdeno

Para el caso del molibdeno, la especie mayoritaria es MoO_4^{2-} , tanto en presencia como en ausencia de carbonatos, Figura V-64 y Fig. V-63 respectivamente. La fase sólida adyacente que podría formarse a pHs ácidos y/o a potenciales más reductores es el $\text{MoO}_2(\text{c})$.

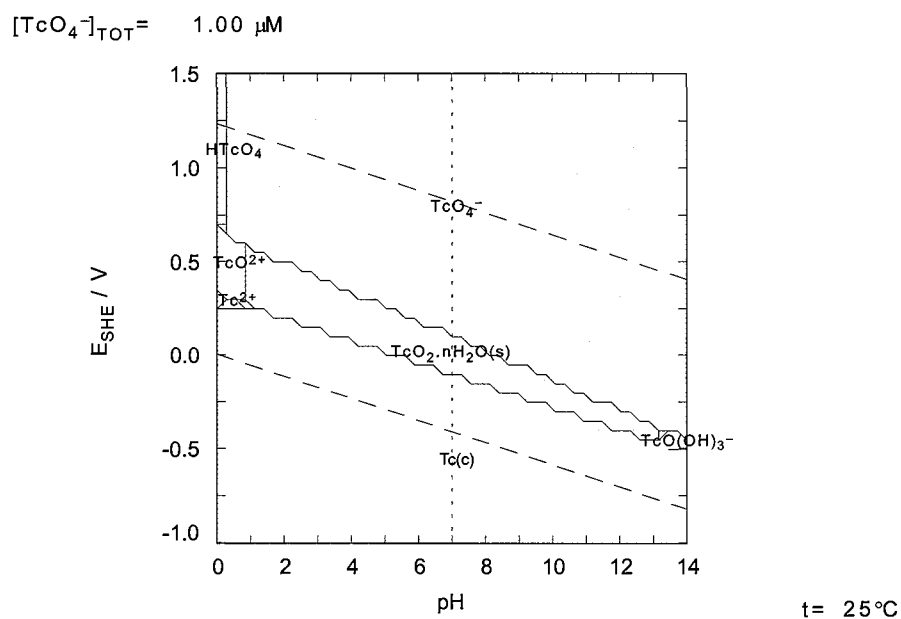


Figura V-58. Diagrama de predominancia del tecnecio en DIW para una concentración total de tecnecio de 10^{-6} M.

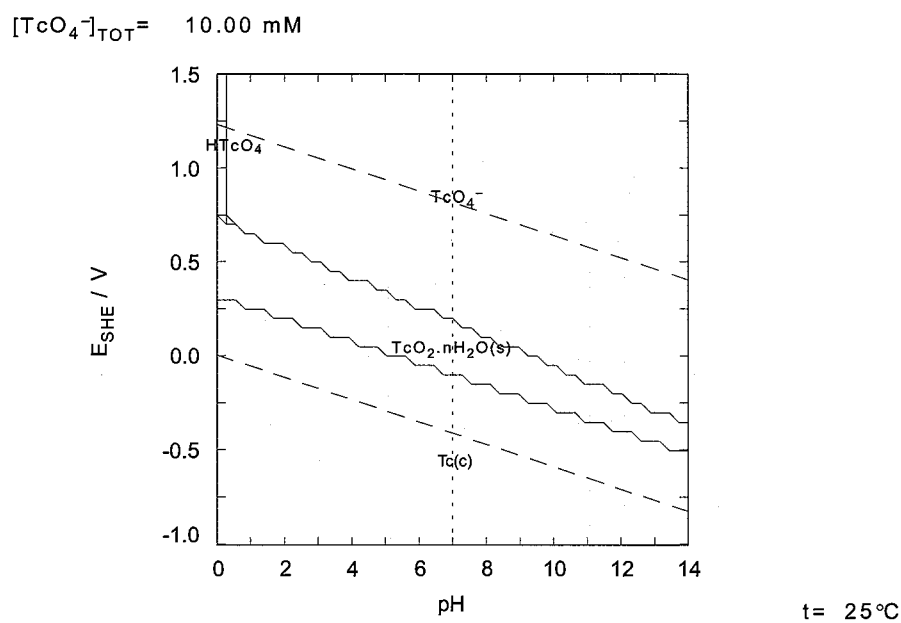


Figura V-59. Diagrama de predominancia del tecnecio en DIW. Para una concentración total de tecnecio de $1 \cdot 10^{-2}$ M.

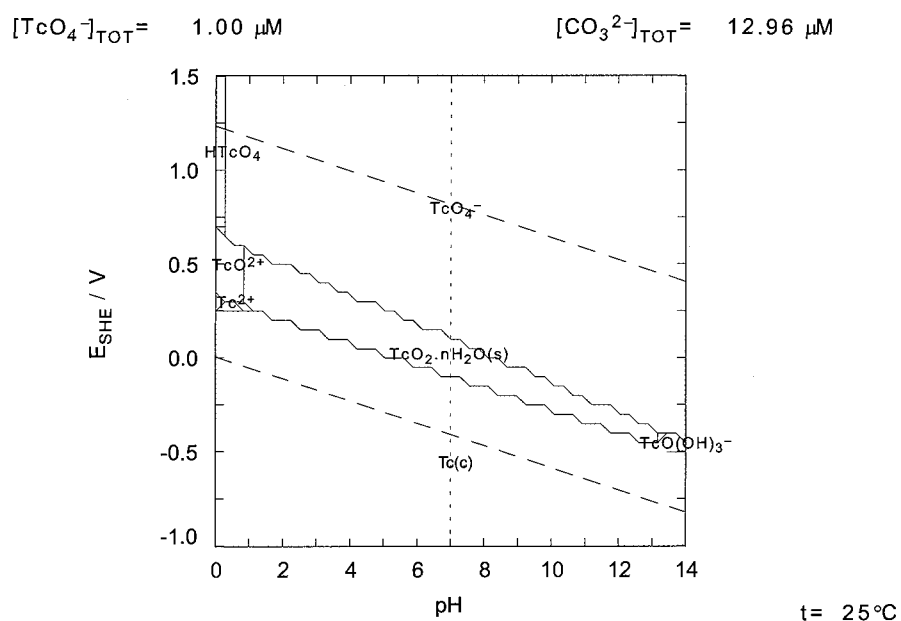


Figura V-60. Diagrama de predominancia del tecnecio en DIW. Para una concentración total de tecnecio de $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y una concentración de carbonatos de $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

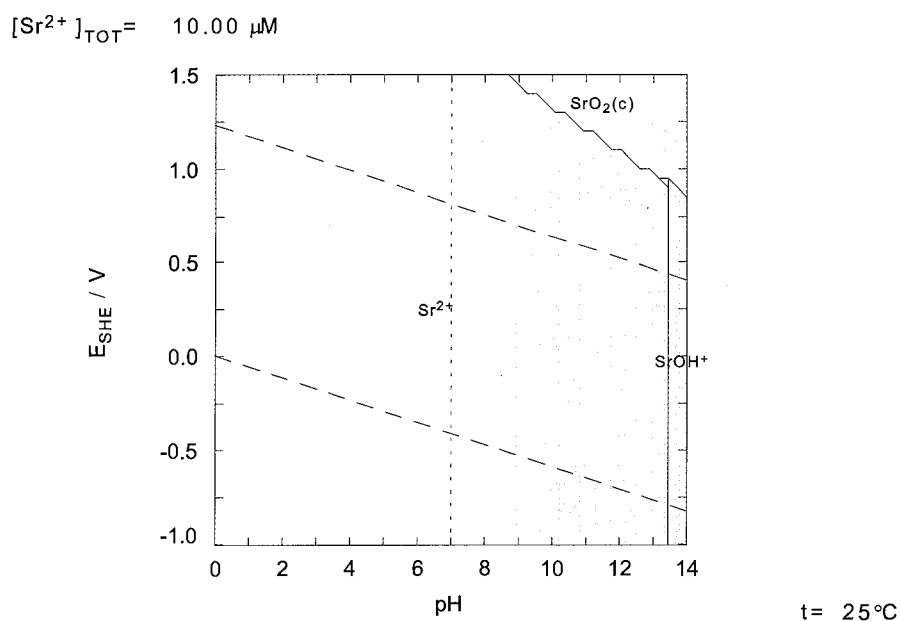


Figura V-61. Diagrama de predominancia del estrancio ($1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) en DIW.

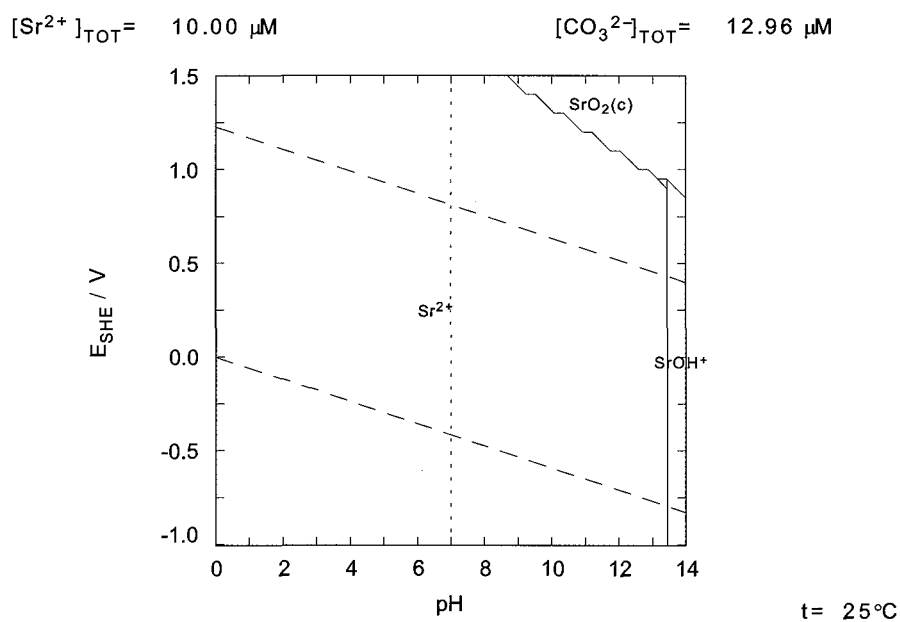


Figura V-62. Diagrama predominancia del estroncio en DIW en el que se considera la presencia de carbonatos ($1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

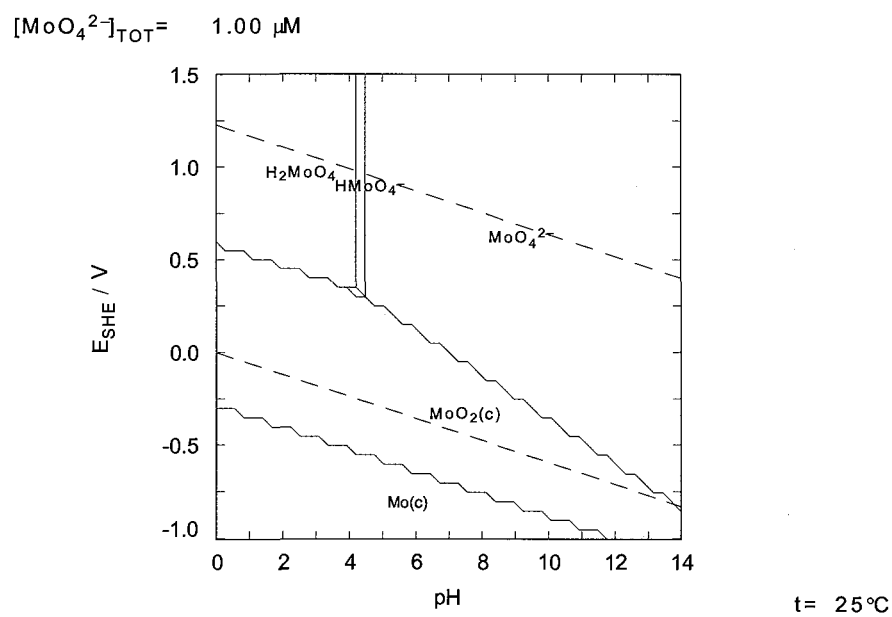


Figura V-63. Diagrama de predominancia del molibdeno en agua desionizada.

V.6.2.1 Uranio

Con el fin de evaluar las posibles fases controlantes de la concentración de uranio en disolución procedente del combustible gastado, se tomó, en primera aproximación, únicamente el equilibrio $\text{U} - \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Como segunda aproximación al estudio y modelación de los resultados obtenidos en los ensayos de lixiviación con combustible gastado, se consideró la influencia de los carbonatos en disolución debido al CO_2 atmosférico, ya que como se mostró en el apartado anterior de diagramas de predominio su influencia es de gran importancia para algunos radionucleidos.

Figura V-64. Diagrama de predominancia del molibdeno en agua desionizada y equilibrada en aire.

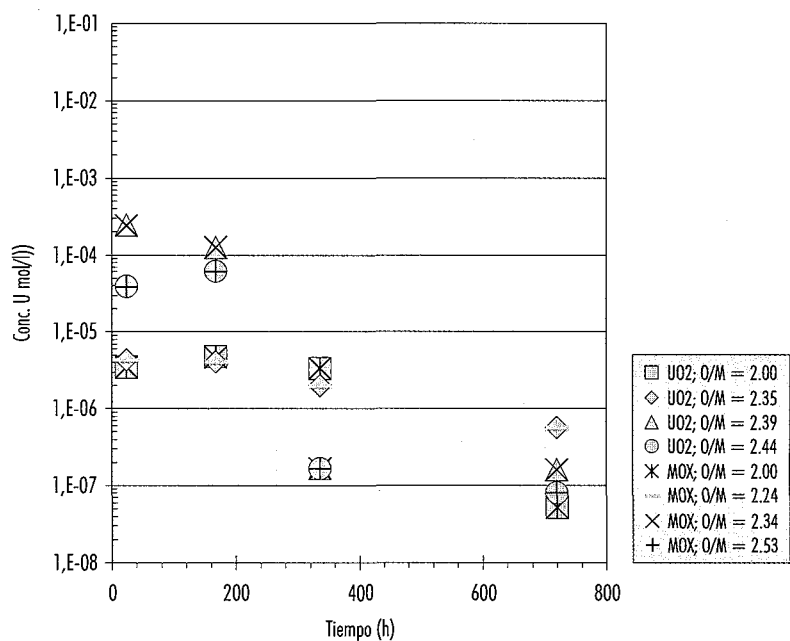


Figura V-65. Concentración de uranio obtenida en los ensayos realizados en DIW con combustible gastado UO_2 y MOX a diferentes estados de oxidación.

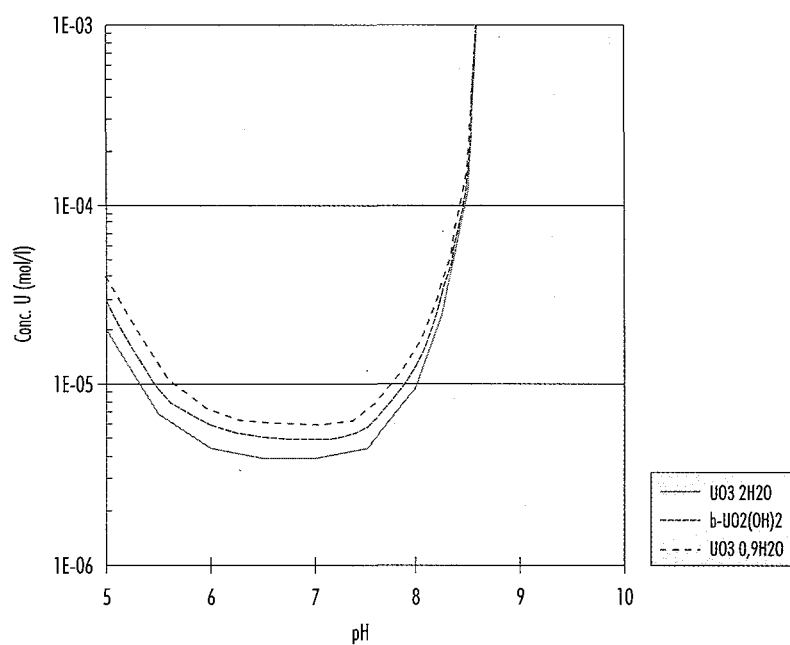


Figura V-66. Evolución de la solubilidad del uranio en función del pH, para un $pe = 8,47$.

Tabla V-7

Descripción de los casos iniciales evaluados y las fases sólidas secundarias candidatas a controlar la solubilidad en DIW.

pe	Eh _{SHE} (V)	pH	conc. U (μm)	Fases sólidas
6,78	0,40	5,0	10	α-UO ₃ ·2H ₂ O β-UO ₂ (OH) ₂ UO ₃ ·0,9H ₂ O
		5,5	10	α-UO ₃ ·2H ₂ O β-UO ₂ (OH) ₂ UO ₃ ·0,9H ₂ O
		6,0	10	α-UO ₃ ·2H ₂ O β-UO ₂ (OH) ₂ UO ₃ ·0,9H ₂ O
8,47	0,50	5,0	10	α-UO ₃ ·2H ₂ O β-UO ₂ (OH) ₂ UO ₃ ·0,9H ₂ O
		5,5	10	α-UO ₃ ·2H ₂ O β-UO ₂ (OH) ₂ UO ₃ ·0,9H ₂ O
		6,0	10	α-UO ₃ ·2H ₂ O β-UO ₂ (OH) ₂ UO ₃ ·0,9H ₂ O

Tabla V-8

Solubilidad del uranio en DIW en condiciones oxidantes (pe = 8).

pH	α-UO ₃ ·2H ₂ O	β-UO ₂ (OH) ₂	UO ₃ ·0,9H ₂ O
4,0	1,14E-03	1,81E-03	2,34E-03
4,5	1,16E-04	1,81E-04	2,34E-04
5,0	1,86E-05	2,94E-05	3,85E-05
5,3	9,67E-06	1,51E-05	1,98E-05
5,5	6,17E-06	9,43E-06	1,21E-05
5,8	4,68E-06	6,92E-06	8,69E-06
6,0	3,99E-06	5,73E-06	7,04E-06
6,3	3,65E-06	5,13E-06	6,21E-06
6,5	3,48E-06	4,82E-06	5,77E-06
6,8	3,39E-06	4,67E-06	5,55E-06
7,0	3,36E-06	4,60E-06	5,45E-06

En la Figura V-67 se han representado conjuntamente la solubilidad de las fases candidatas a controlar la concentración de uranio en DIW y los resultados de lixiviación obtenidos con combustible UO_2 y MOX (véanse apartados V.2 y V.3).

Como era de esperar, dado que el ensayo se realizó en condiciones oxidantes en DIW, se ha considerado la fase schoepita como la más idónea, ya que la mayoría de las concentraciones obtenidas están por debajo de su solubilidad. Sin embargo, también se han medido concentraciones superiores, que corresponden, mayoritariamente, con los ensayos realizados con combustible gastado tipo UO_2 .

En función de la cinética de reacción, del grado de cristalinidad y del tamaño de grano de la fase secundaria formada, la solubilidad de esta fase puede variar en varios órdenes de magnitud [1994SAN/GRA, 1994TOR/CAS].

La Figura V-68 muestra los resultados obtenidos en SGW para combustible gastado UO_2 y para SIMFUEL, siguiendo el mismo procedimiento experimental de lixiviación estática con renovación de lixiviante (véase apartado IV.3).

En estos ensayos realizados en SGW las posibilidades de posibles fases a ser candidatas a controlar la solubilidad aumentan debido a la mayor complejidad del agua. Siguiendo el mismo procedimiento que para los evaluaciones de los ensayos realizados en DIW, primero se calculó la concentración de uranio en equilibrio para las diferentes fases sólidas candidatas a controlar la solubilidad a diferentes pH (Tabla V-9). Entre ellas cabe destacar a los silicatos (haiweeita; sklodowskita, soddyita), los poliuranatos de sodio y a los hidróxidos de uranio (schoepita), etc.

En la Figura V-69 se muestran las curvas de solubilidad de las diferentes fases de uranio en función del pH, así como las concentraciones experimentales obtenidas con combustible gastado UO_2 y con SIMFUEL (véase apartado V.2).

A partir de los cálculos realizados, la fase termodinámicamente candidata a controlar la solubilidad del uranio en los ensayos de lixiviación con combustible, tanto en presencia como en ausencia de granito, es la soddyita $((\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ y para el SIMFUEL la fase que más se ajusta a las concentraciones experimentales es la haiweeite $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.

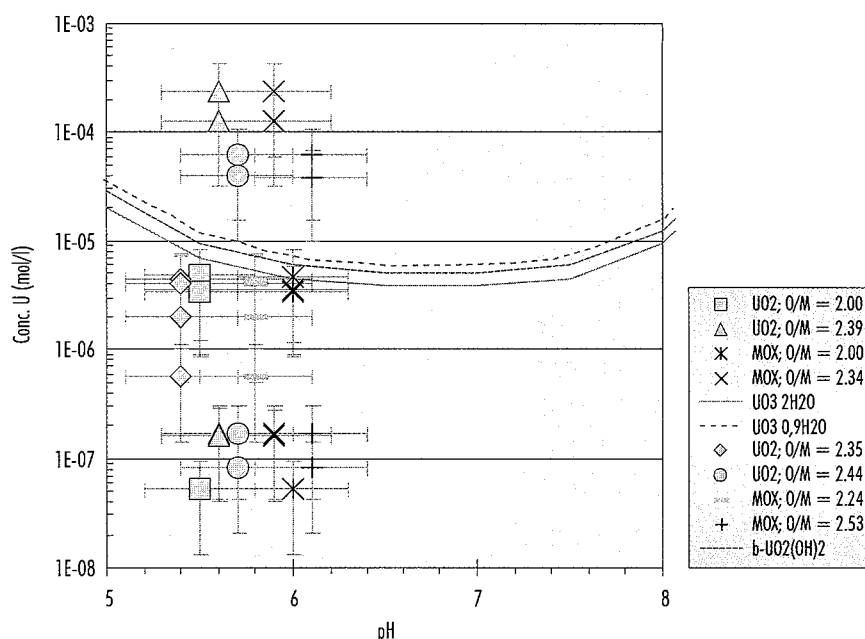


Figura V-67. Concentración de uranio experimental (procedente de ensayos con combustibles UO_2 y MOX) y solubilidad teórica de fases de uranio en DIW.

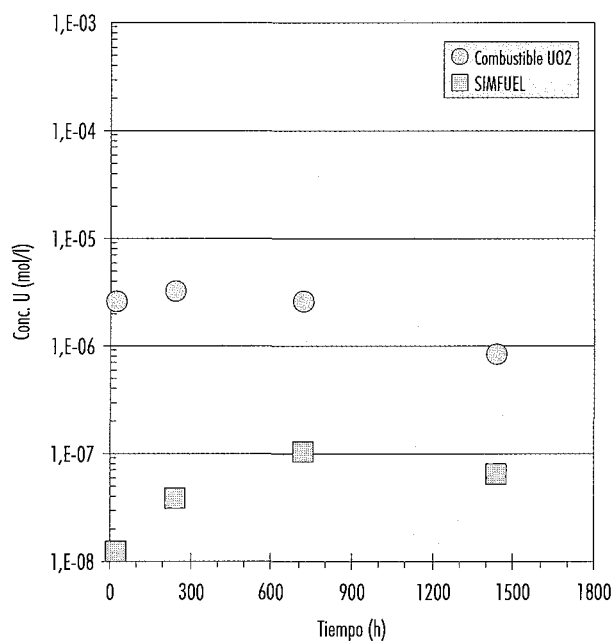


Figura V-68. Concentración de uranio en SWG y condiciones oxidantes.

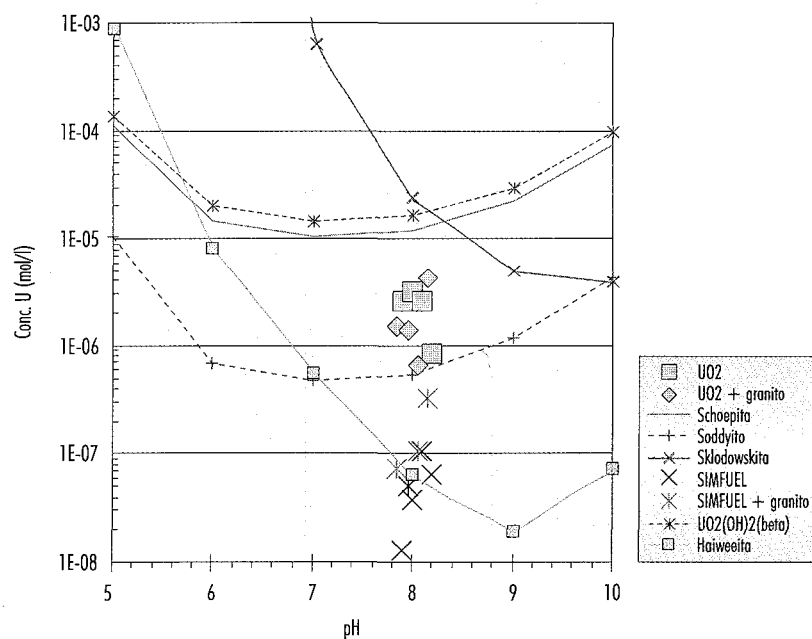
Figura V-69. Concentración de uranio procedente de ensayos con combustible UO₂ y con SIMFUEL en comparación con solubilidades teóricas de diferentes fases sólidas.

Tabla V-9
Solubilidad del uranio en agua granítica (SWG) para un $p_e = 8$.

Fase secundaria	pH					
	5	6	7	8	9	10
Becquerelita	2,5E-11	7,1E-13	2,3E-13	1,2E-13	1,1E-13	1,9E-13
Compreignacita	2,1E-10	6,0E-12	1,9E-12	1,0E-12	9,7E-13	1,6E-12
Haiweeita	9,0E-04	8,0E-06	5,5E-07	6,5E-08	2,0E-08	7,2E-08
Na ₂ U ₂ O ₇	2,2E-21	1,3E-23	9,2E-25	1,0E-25	2,2E-26	7,6E-27
Na ₂ U ₆ O ₁₉ ·12H ₂ O	1,2E-10	3,3E-12	1,0E-12	5,5E-13	5,3E-13	8,6E-13
Schoepita	1,1E-04	1,5E-05	1,1E-05	1,2E-05	2,2E-05	7,2E-05
Skłodowskita	3,7E+01	1,1E+01	6,3E-04	2,4E-05	5,0E-06	3,8E-06
Soddyita	1,0E-05	6,9E-07	4,7E-07	5,4E-07	1,2E-06	4,2E-06
UO ₂ (OH) ₂ (beta)	1,4E-04	2,1E-05	1,5E-05	1,7E-05	3,0E-05	9,7E-05

Al igual que se observó en agua desionizada, la schoepita presenta valores de concentración superiores a los obtenidos experimentalmente, por lo que en estas condiciones, sería conservador elegir esta fase de referencia para los estudios de análisis de riesgo del AGP. La diferencia encontrada entre la concentración de uranio procedente del combustible y del SIMFUEL puede explicarse, como ya se argumentó en el apartado V.1, debida a una diferente cinética de lixiviación de la matriz; éste proceso está controlado por la mayor superficie del combustible gastado frente a la del SIMFUEL.

V.6.2.2 Plutonio

Para el caso del plutonio inicialmente se seleccionaron como fases candidatas a controlar su solubilidad los hidróxidos de Pu(IV). Las fases seleccionadas fueron: Pu(OH)₄(s), Pu(OH)₄(am) y Pu(OH)₄(col), [1998CAP/VIT, 1998BRU/CER, 1991PUI/BRU].

En la Tabla V-10 se muestran los valores de concentración de plutonio calculados en función del pH para diversas fases de plutonio candidatas a controlar la solubilidad en los ensayos realizados en DIW. En estos cálculos se ha considerado la existencia de carbonatos en solución como consecuencia de la interacción con la atmósfera de la celda caliente.

En la gráfica Figura V-70, concentración de plutonio en función del pH, se ha representado en forma de líneas la solubilidad de los hidróxidos de plutonio se-

leccionados (Tabla V-10), así como los resultados obtenidos experimentalmente tanto con combustible UO₂ como con combustible MOX con diferentes estados de oxidación superficial (puntos). Como ya se apuntó en el apartado V.3.2 los valores de plutonio en solución no guardan, aparentemente, relación con el estado de oxidación inicial de la matriz.

Los resultados mostrados en la Figura V-70 se ajustan perfectamente al modelo de control de la solubilidad por formación de una fase secundaria; los valores experimentales obtenidos se ajustan perfectamente a la fase Pu(OH)₄(col) propuesta por Bruno [1997BRU/CER-I] para modelar el comportamiento en solución del plutonio en experimentos con combustible gastado en medio granítico.

Al igual que para el caso de DIW, se ha realizado la modelación de los resultados obtenidos en SGW. Las fases controlantes seleccionadas han sido las mismas que en el caso anterior. Para realizar un estudio comparativo se ha incluido un nuevo valor del producto de solubilidad para el caso del Pu(OH)₄(am) [1998CAP/VIT]. Los valores de solubilidad para cada uno de los hidróxidos de Pu(IV) en función del pH se encuentran recopilados en la Tabla V-11.

Con la misma metodología de estudio que en el caso anterior se han representado los valores termodinámicos conjuntamente con los valores de concentración de plutonio obtenidos experimentalmente (puntos) y las solubilidades de las diferentes fases como líneas.

Tabla V-10
Solubilidad de plutonio en agua desionizada para un $pe = 8$.

pH	$Pu(OH)_4$	$Pu(OH)_4$ (am)	$Pu(OH)_4$ (col)
5,0	7,3E-08	1,8E-08	5,8E-07
5,6	2,2E-08	5,6E-09	1,8E-07
6,0	1,1E-08	2,8E-09	8,8E-08
6,5	7,8E-09	2,0E-09	6,2E-08
7,0	2,5E-08	6,2E-09	1,9E-07
7,5	3,4E-07	8,6E-08	2,7E-06
8,0	8,0E-06	2,0E-06	6,4E-05
8,5	2,4E-04	5,9E-05	2,0E-03
9,0	8,3E-02	2,7E-03	2,0E-01
9,5	4,1E-01	2,2E-01	1,7E+00

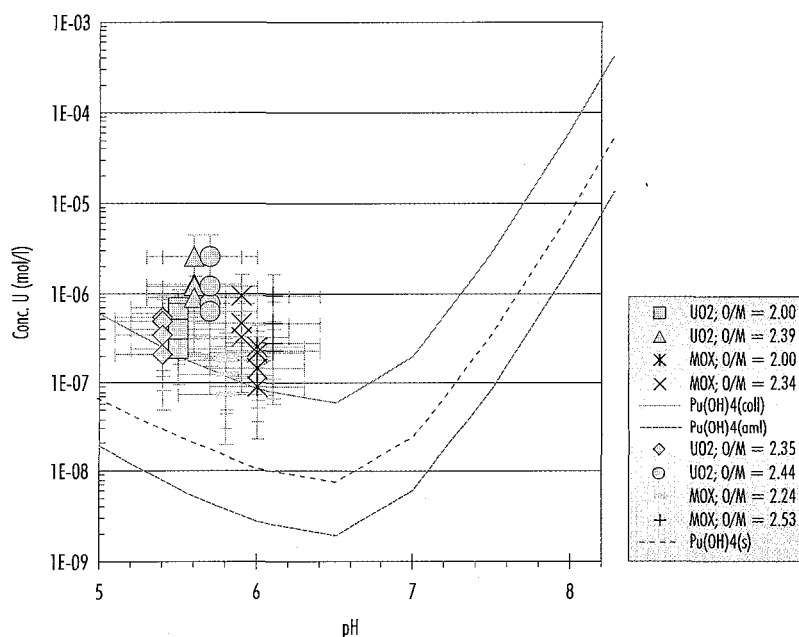


Figura V-70. Concentración de plutonio experimental (procedente de combustibles UO_2 y MOX a O/M diferentes) y teórica en DIW.

Al igual que ocurría para el caso del DIW, la concentración de plutonio en solución obtenida en la SGW (Figura V-71) es independiente tanto de los tiempos de lixiviación como de la presencia o ausen-

cia de granito. Lo cual ratifica la idea de considerar el control del plutonio en solución por la formación de una fase sólida secundaria de $Pu(IV)$. Los cálculos termodinámicos realizados que mejor se ajustan a la

Tabla V-11
Solubilidad de plutonio en SGW (*[1998CAP/VIT]).

pH	$\text{Pu(OH)}_4(\text{am})$	$\text{Pu(OH)}_4(\text{s})$	$\text{Pu(OH)}_4(\text{coll})$	$\text{Pu(OH)}_4(\text{am})^*$
5	3,9E-07	1,5E-06	1,1E-05	1,6E-09
6	2,7E-06	9,6E-06	4,5E-05	1,1E-08
7	4,2E-06	1,4E-05	5,7E-05	1,9E-08
8	1,0E-06	4,0E-06	2,5E-05	4,3E-09
9	2,3E-05	8,4E-05	3,5E-04	1,0E-07
10	4,7E-04	5,9E-04	6,5E-04	6,7E-06

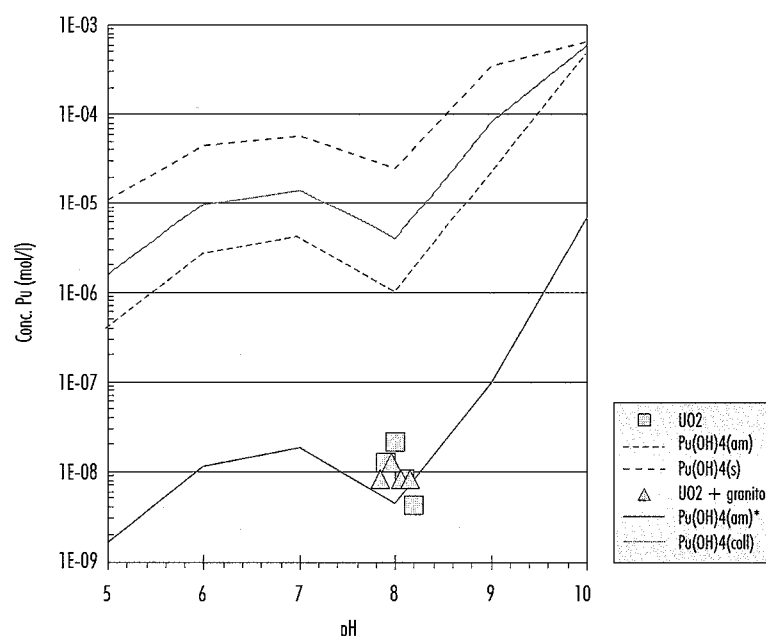


Figura V-71. Concentración de plutonio experimental (combustible UO_2) y teórica en SGW.

experimentación son los correspondientes a la fase sólida $\text{Pu(OH)}_4(\text{am})$ [1998CAP/VIT].

empleada para la modelación termodinámica es la propuesta por la NEA [1995SIL/BID]

V.6.2.3 Americio

El americio tiene dos estados de valencia (III y V) si bien en las condiciones del repositorio únicamente se encuentra con el estado de oxidación III. Al igual que ocurría en el caso del uranio la base de datos

En la Tabla V-12 se muestran los valores de concentración de americio en función del pH para las diversas fases sólidas en DIW. Como se puede deducir, a partir de las fases sólidas consideradas, en esta evaluación se consideró la presencia de carbonatos en solución.

Tabla V-12
Solubilidad del americio en DIW para un $p_e = 8$.

pH	5	6	7	8	9	10
$\text{AmCO}_3\text{OH(c)}$	4,1E-01	5,8E-04	2,0E-06	7,8E-08	4,7E-08	6,9E-05
$\text{Am(OH)}_3(\text{am})$	1,1E+00	3,7E-01	8,7E-04	2,8E-05	1,7E-05	3,3E-02
$\text{Am(OH)}_3(\text{c})$	5,5E-01	9,2E-03	1,2E-05	4,5E-07	2,7E-07	4,1E-04

En la Figura V-72 se representan como líneas con diferentes estilos, los valores de solubilidad del americio para cada una de las fases sólidas consideradas en las condiciones de ensayo y como puntos los valores de concentración en solución obtenidos con UO_2 y MOX con diferentes estados de oxidación.

Al igual que ocurría para el caso del plutonio y del uranio el americio muestra un valor de concentración en solución independiente del tipo de matriz lixiviada y del estado de oxidación, es decir, la concentración en solución obtenida es la misma independientemente del tiempo de lixiviación. Esto indica la existencia de un proceso de control de la

concentración de Am en solución por formación de una fase sólida. Pero según se observa en la Figura V-72 la solubilidad de las fases sólidas seleccionadas en este estudio, $\text{AmCO}_3\text{OH(c)}$, $\text{Am(OH)}_3(\text{am})$, $\text{Am(OH)}_3(\text{c})$ es muy superior que la concentración de americio obtenida experimentalmente. Los valores de concentración en solución son más de tres ordenes de magnitud inferiores a los de su solubilidad.

Este hecho podría indicar la formación de otra fase sólida distinta a las consideradas o bien la formación de una solución sólida mixta, conjuntamente con otros elementos de propiedades químicas similares, como pueden ser lantánidos y/o actínidos tri-

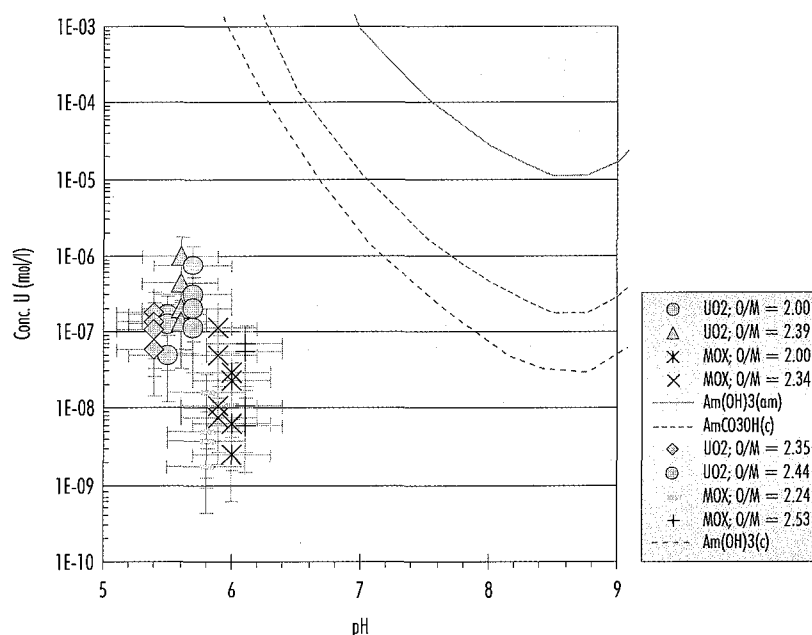


Figura V-72. Concentración de americio experimental (procedente de combustibles UO_2 y MOX a O/M diferentes) y solubilidades teóricas calculadas para diferentes fases sólidas en DIW.

valentes [1996QUI/GRA]. Esta última posibilidad parece la más acertada ya que la formación de soluciones sólidas o cristales mixtos a partir de compuestos, cuya actividad es inferior a la que estuviese en cristales puros, conduce a solubilidades más bajas [1983BUR/LUC].

V.6.2.4 Neptunio

El comportamiento de este elemento es de gran importancia para la evaluación de la seguridad de un repositorio ya que presenta una solubilidad y movilidad elevadas en medios naturales.

Para la realización de la modelación termodinámica se han empleado las constantes de complejación y

solubilidad propuestas en CHEMVAL. En este caso, como condición de partida, se supone un control termodinámico de la solubilidad de neptunio por formación de fases sólidas de Np(IV) ó Np(V).

En la Tabla V-13 se muestran los valores calculados de solubilidad del neptunio frente al pH en función de que la fase sólida considerada sea $\text{NpO}_2\text{OH(s)}$ y $\text{Np(OH)}_4\text{(s)}$ en DIW y condiciones oxidantes, teniendo en cuenta la presencia de carbonatos.

En la Figura V-73 se representan, conjuntamente, los datos de concentración de neptunio en solución procedente de los ensayos realizados con combustibles tipo UO_2 y MOX a diferentes razones O/M (puntos) y los valores de solubilidad obtenidos en la Tabla V-12.

Tabla V-13
Solubilidad calculada de $\text{NpO}_2\text{OH(s)}$ y $\text{Np(OH)}_4\text{(s)}$ en DIW a 25 °C.

pH	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5
$\text{NpO}_2\text{OH(s)}$	2,5E-1	7,2E-2	2,1E-2	6,6E-3	2,2E-3	1,1E-3	1,3E-3	1,6E-1
$\text{Np(OH)}_4\text{(s)}$	6,7E-3	6,7E-3	6,8E-3	6,9E-3	7,5E-3	1,2E-2	1,6E-1	1,0E+0

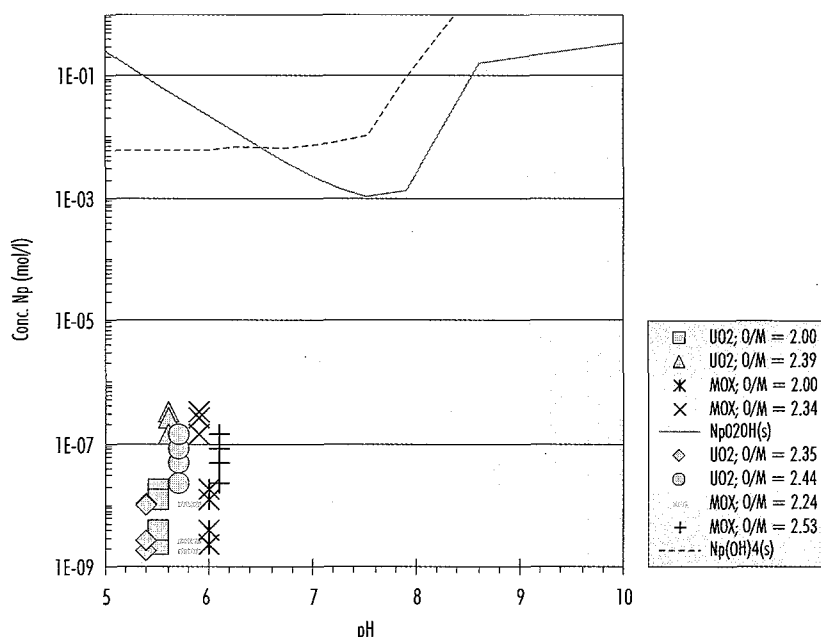


Figura V-73. Concentración de neptunio experimental (procedente de combustibles UO_2 y MOX a O/M diferentes) y solubilidad calculada para diferentes fases sólidas en DIW.

Al igual que se observó en el caso del americio los valores de las concentraciones experimentales de neptunio son muy inferiores (seis órdenes de magnitud por debajo) a las solubilidades teóricas de las fases predominantes propuestas en las condiciones de ensayo. Además, el comportamiento también es independiente tanto del estado de oxidación de la matriz como del tipo de matriz considerada.

La explicación de esta discrepancia, entre la solubilidades de las fases puras de neptunio y las concentraciones experimentales obtenidas, podría también explicarse por la formación de cristales mixtos.

En ensayos de coprecipitación de neptunio [1996QUI/GRA] se observó, también, que las concentraciones de neptunio en solución a diferentes pH estaban lejos de los valores de solubilidad teóricos de sus hidróxidos, proponiéndose la formación de una solución sólida con uranio. Recientemente, en ensayos de lixiviación por goteo (muy agresivos) [1999FIN/WOL] se observó la formación de un hidróxido mixto de uranio y neptunio $((\text{NpO}_2)(\text{UO}_2)(\text{OH})_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$.

V.6.2.5 Estroncio

Según los resultados obtenidos en la construcción de los diagramas de predominio, Figura V-62, la concentración del estroncio, teóricamente en las condiciones químicas del ensayo, aumenta con el tiempo.

En el caso que se produjera un control de la solución de estroncio en solución ésta sería consecuencia de la formación de una fase sólida. La fase pura sólida candidata a controlar la solubilidad del estroncio sería la estroncianita, $\text{SrCO}_3(\text{s})$.

Los cálculos de la solubilidad suponiendo que el lixivante (DIW) está en equilibrio con la atmósfera y que la concentración de estroncio está controlada por dicha fase, estroncianita, se muestra en la Tabla V-14.

Al igual que para los elementos anteriores, en la Figura V-74 se muestran los datos de concentración de estroncio en solución procedente de los ensayos realizados con combustibles tipo UO_2 y MOX a diferentes relaciones O/M (puntos) junto con la curva de solubilidad de la estroncianita. La comparación de estos datos parece indicar que al igual que en

casos anteriores, que no existe control de la solubilidad por formación de la fase pura propuesta, dado que sería necesaria la existencia de una gran concentración de estroncio en solución (seis órdenes de magnitud superior a la obtenida) para que se produjera la formación de la misma.

Para el caso de los ensayos realizados en SGW, se han realizado los mismos cálculos termodinámicos para establecer los valores de solubilidad del estroncio en el caso de existir un control de la concentración en solución por estroncianita (Figura V-75). Además, en esta figura se han representado los valores obtenidos de concentración de calcio junto con el estroncio. Como se observa, existe una gran diferencia entre los valores experimentales y los calculados para la formación de la fase pura. Los valores concentración obtenidos se han representado conjuntamente con los correspondientes a la formación de una solución sólida de calcita $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CO}_3(\text{ss})$ [2000QUI/SER], Figura V-75. Al igual que para el caso de la fase pura, la concentración de estroncio obtenida experimentalmente es sensiblemente inferior a la solubilidad de esta solución sólida. Esto indica que, en este trabajo experimental, realizado en condiciones oxidantes y en contacto con el aire, no se observa el control de la concentración de estroncio en solución como consecuencia de la formación de una fase sólida.

V.6.2.6 Itrio

En la Figura V-76 se muestra los resultados de concentración de itrio procedente de ensayos de lixiviación de combustible gastado y SIMFUEL en SGW (puntos) y la solubilidad de dicho elemento en el caso de que se considere el control por formación tanto del hidróxido de Y, amorfo o cristalino o de la fase sólida carbonatada $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Al igual que para el caso del Am, se observa que la concentración de este elemento es más de dos órdenes de magnitud inferior al valor de solubilidad correspondiente al de la fase sólida carbonatada $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Esto sugiere, bien, que no existe control por formación de una fase sólida, bien, que la fase sólida elegida en esta aproximación, fase pura, no es la adecuada.

Tabla V-14
Solubilidad calculada de estroncianita en DIW a 25°C.

pH	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5
SrCO_3	9,4E-2	2,6E-2	8,1E-3	3,1E-3	1,4E-3	7,1E-4	3,8E-4	2,1E-4

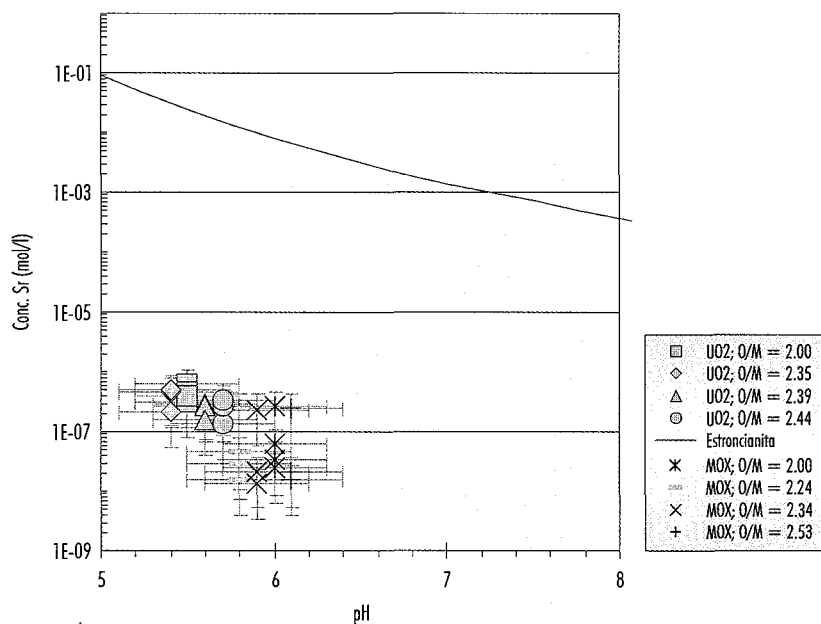


Figura V-74. Concentración de estroncio experimental (procedente de combustibles UO₂ y MOX a O/M diferentes) y solubilidad calculada para estroncianita en DIW.

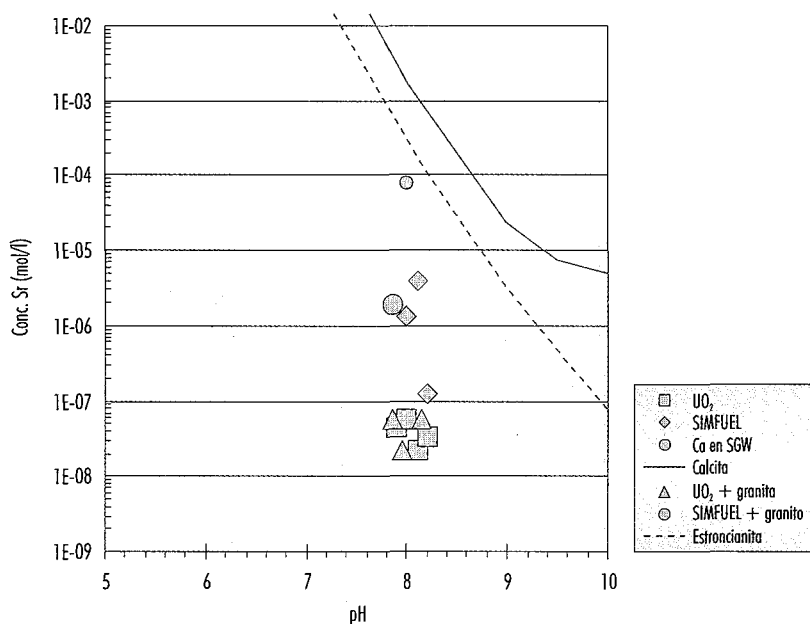


Figura V-75. Concentración de estroncio y de calcio (procedente de combustible UO₂ y SIMFUEL) y solubilidad calculada para estroncianita y calcita.

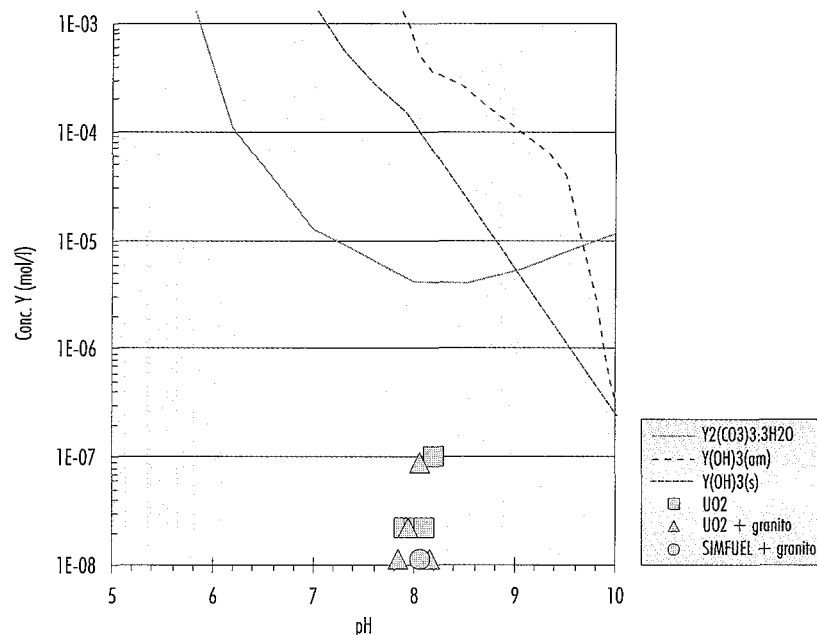


Figura V-76. Concentración de itrio (procedente de combustible UO_2 y SIMFUEL) y solubilidad calculada.

V.6.2.7 Lantano, cerio y neodimio

Al igual que en elementos anteriores las fases carbonatadas son las fases puras que mejor se ajustan a las concentraciones obtenidas experimentales. En la Figura V-77 se muestran las curvas de solubilidad de los carbonatos (fases puras) de lantano, cerio y neodimio junto con los valores de concentración medidos experimentalmente en los ensayos con combustible gastado en SWG.

En este caso las solubilidades teóricas de las fases carbonatadas se ajustan bien a las concentraciones experimentales, a pesar de que éstas son ligeramente inferiores.

Dada la analogía en las propiedades físicas y químicas de los lantánidos, en general trivalentes, y de los actínidos trivalentes se podría esperar la formación de una solución sólida mixta carbonatada de fórmula empírica $(AC(III), LA(III))_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$. La confirmación de esta hipótesis requiere de más experimentación, con el fin de caracterizar las fases sólidas formadas y obtener valores de solubilidad de dichos cristales mixtos en diferentes condiciones químicas.

Una reflexión general de este tipo de evaluaciones es que se debe realizar un gran esfuerzo de carac-

terización de las fases sólidas que se forman durante los ensayos de lixiviación, con el fin, de implementar las bases de datos existentes. De este modo se podrán realizar aproximaciones más realistas que permitan modelar el comportamiento del combustible gastado en condiciones de repositorio.

V.6.3 Conclusiones parciales

Para el estudio del comportamiento de los diferentes radionucleidos en disolución así como para estudiar la estabilidad química del combustible gastado, la construcción de los diagramas de predominio de los diferentes elementos de interés en las condiciones químicas de contorno experimentales de pH, Eh, temperatura, presión ambiental, y de composición química del agua proporciona una información inicial muy valiosa para entender los diferentes procesos que tienen lugar.

De los diagramas de predominio estudiados cabe destacar por ejemplo, que en las condiciones experimentales en las que se han llevado a cabo los ensayos ($pe=8,47$ y pH 5,5-6 en agua desionizada (DIW) y de aproximadamente 8 en los ensayos en agua granítica sintética (SWG), y con la base de

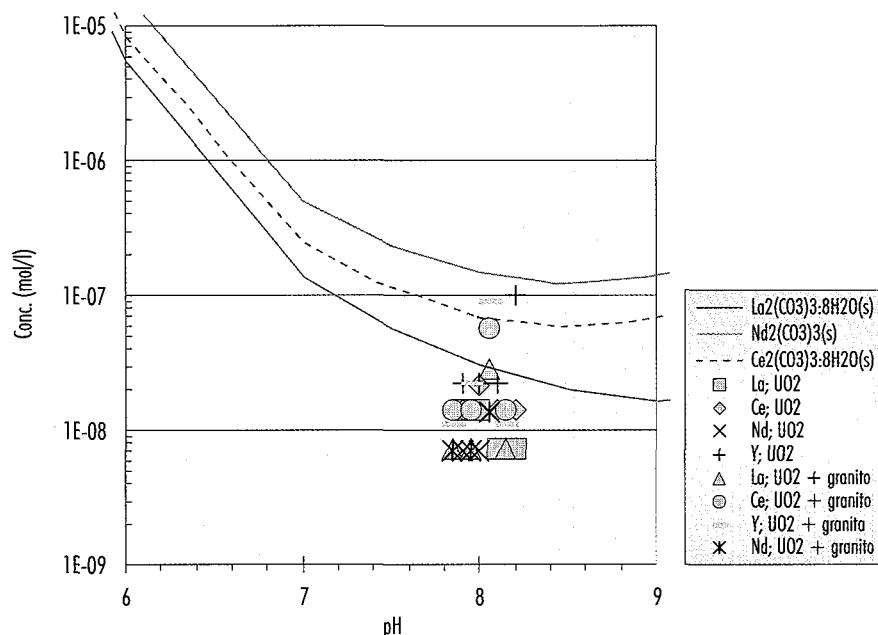


Figura V-77. Concentración de lantano, cerio, neodimio e itrio procedente de combustible gastado UO_2 y solubilidad calculada de fases puras carbonatadas.

datos utilizada [2000QUI] la fase predominante de plutonio es un hidróxido de plutonio, o que por ejemplo en el caso del americio la especie predominante es fuertemente dependiente del pH, ($\text{pH} < 6,5$, Am^{3+} ; $6,5 < \text{pH} < 7$ $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{c})$; $7 < \text{pH} < 7,5$, AmOH_2^+ ; y para $\text{pH} > 7,5$ $\text{AmOH}_3(\text{c})$).

Del estudio conjunto de los resultados de concentración en solución obtenidos en los ensayos de lixiviación y de los valores de solubilidad teóricos calculados para cada uno de los elementos en cuestión mediante el código geoquímico Phreeq Interactive v 2.2, cabe destacar:

1. Las concentraciones de actínidos generalmente alcanzan un nivel de equilibrio. El control de este nivel de equilibrio se debe a la formación de una fase secundaria u otro mecanismo tal como adsorción y son aparentemente independientes de la matriz de partida (combustible UO_2 o MOX).
2. En el caso del uranio las concentraciones medidas en disolución en DIW se explican asumiendo la formación de schoepita. En el caso de los ensayos realizados en SGW la schoepita presenta valores de solubilidad muy superiores

a los encontrados experimentalmente, por lo que, desde una perspectiva conservadora de análisis de comportamiento, se podría considerar como fase controlante; la haiweita para explicar los datos experimentales obtenidos con SIMFUEL y la soddyta para los obtenidos con combustible gastado.

3. Los resultados de concentración en disolución tanto de americio como de neptunio son muy inferiores a los datos de solubilidad que proporcionan sus fases puras (hidróxidos o carbonatos), esto indica la posibilidad de que formen parte de cristales mixtos con una menor solubilidad. En el caso del americio, dadas su carácter trivalente es posible que forme solución sólida con los lantánidos, y en el caso del neptunio, como fue caracterizada experimentalmente [1999FIN/WOL], su solubilidad podría venir controlada por la formación de un hidróxido mixto de uranio y neptunio.
4. Los resultados de concentración de estroncio en solución están muy por debajo de la solubilidad tanto de la estroncianita (CO_3Sr), como de la calcita (CO_3Ca); esto conduce,

como en los elementos anteriores, que forme una solución sólida o más probablemente que su solubilidad no esté controlada por la formación de una fase secundaria.

5. Las concentraciones de los lantánidos obtenidas en los ensayos de lixiviación son inferiores a la solubilidad que proporciona la formación

de sus respectivas fases puras carbonatadas. Dada la analogía en las propiedades físicas y químicas de los lantánidos, en general trivalentes, y de los actínidos trivalentes se podría esperar la formación de una solución sólida mixta carbonatada de fórmula empírica $(AC(III), LA(III))_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$.

VI. Conclusiones

VI. Conclusiones

1. En iguales condiciones químicas, el combustible nuclear gastado tipo UO_2 procedente de reactor de agua ligera presenta una estabilidad química inferior al UO_2 natural y al SIMFUEL, en lo que se refiere a la fracción liberada relativa al inventario del combustible.
2. La estabilidad química de la matriz del combustible gastado tipo MOX para reactor de agua ligera, es muy próxima a los de los análogos químicos SIMFUEL y UO_2 natural; esto se debe a que en el combustible MOX las reacciones nucleares están concentradas en los aglomerados de uranio - plutonio, quedando su matriz de UO_2 con un quemado bajo.
3. En condiciones atmosféricas (oxidantes), el papel que juega la radiolisis puede considerarse despreciable ya que no se aprecian diferencias en lo que respecta a la liberación de uranio normalizada a la superficie entre los combustibles nucleares gastados y sus análogos químicos UO_2 natural y SIMFUEL.
4. Los datos obtenidos de fracción liberada con respecto al inventario inicial de los productos de fisión muestran que el SIMFUEL proporciona valores perfectamente comparables a los del combustible gastado, y que esta semejanza se hace mucho más acusada cuando se tienen en cuenta factores geométricos.
5. En las condiciones graníticas estudiadas la velocidad de liberación de plutonio es independiente de la del uranio. La concentración de plutonio medida indica que su solubilidad podría venir controlada por la formación de un hidróxido de Pu(IV) .
6. La fracción liberada de los diferentes productos de fisión en medio granítico en condiciones oxidantes es muy superior a la de su matriz de uranio, tanto en los estudios realizados con combustible gastado como con SIMFUEL.
7. Los porcentajes de liberación instantáneos calculados de diferentes productos de fisión están, en general, muy por debajo a los valores que en la actualidad se toman como referencia en las evaluaciones de comportamiento del combustible gastado en condiciones de repositorio.
8. Para todos los elementos estudiados la fracción liberada, en los ensayos de lixiviación, disminuye progresivamente en cada etapa del proceso. Ésto se debe a que cada etapa de lixiviación, o de lavado del sólido, conduce a una pasivación del material en lo que se refiere a su estabilidad química. La explicación se encuentra en la eliminación progresiva de los finos y/o zonas de lixiviación preferencial, entre las que destacan superficies oxidadas.
9. La oxidación a temperatura baja ($250\text{ }^\circ\text{C}$) de combustible gastado tipo UO_2 o de tipo MOX conduce a diferentes velocidades de liberación de uranio por unidad de superficie geométrica. Siendo más elevadas cuanto mayor es la razón oxígeno metal (O/M).
10. La liberación de plutonio no se vio influenciada por el tratamiento de oxidación a baja temperatura sufrido por las probetas de combustible. Este hecho indica, por una lado, que la esperada disolución en paralelo del plutonio con la matriz de uranio no se produce, y por otro, que el plutonio no es sensible al tratamiento térmico realizado, es decir el Pu(IV) , en estas condiciones, no evoluciona a estados de oxidación superiores que aumentarían su solubilidad.
11. La liberación de los productos de fisión se favorece por la oxidación del combustible. Este fenómeno se explica bien debido a que la degradación de la matriz de uranio induce a su liberación, bien porque el producto de fisión en particular es sensible a la oxidación y aumenta su solubilidad. Entre los productos de fisión más sensibles a una oxidación previa del combustible gastado cabe destacar al tecnecio.
12. Las concentraciones de actínidos generalmente alcanzan un nivel de equilibrio. El control de este nivel de equilibrio se debe a la formación de una fase secundaria de combustible u otro mecanismo tal como adsorción.
13. Los resultados de concentración en disolución tanto de actínidos como de lantánidos son muy inferiores a los datos de solubilidad que proporcionan sus fases puras (hidróxidos o carbonatos), ésto indica la posibilidad de que formen parte de cristales mixtos con una solubilidad menor. Dada la analogía en las propiedades fisicoquímicas de los lantánidos y de los actínidos trivalentes se podría esperar la formación de una solución sólida mixta carbonatada de fórmula empírica $(\text{AC(III)}, \text{LA(III)})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.



VII. Tareas futuras



VII. Tareas futuras

En la actualidad los estudios relacionados con la caracterización y lixiviación del combustible nuclear irradiado van encaminados fundamentalmente a la modelación mediante códigos de cálculo del comportamiento del combustible nuclear gastado en un almacén geológico profundo.

La dificultad de este reto estriba fundamentalmente en que los mecanismos que rigen los procesos de disolución del combustible gastado están todavía sujetos a discusión, lo que conlleva a que los análisis de comportamiento que internacionalmente se están realizando opten por aproximaciones muy conservadoras.

Para contribuir a subsanar esta deficiencia es necesario dos tipos de experimentación con alcances distintos; por un lado, ensayos específicos para ayudar a validar y a entender los diferentes mecanismos involucrados en los procesos de liberación de radionucleidos y por otro, experiencias con fines más pragmáticas diseñadas para evaluar el comportamiento del combustible gastado en condiciones de repositorio.

Dentro de este último objetivo, los estudios que se proponen van encaminados a conocer con profundidad las características del combustible gastado que se consideran críticas desde el punto de vista de su estabilidad química.

Una tarea pendiente es cuantificar la superficie específica del combustible nuclear irradiado y conocer cual será la evolución de ésta durante los tiempos de interés para los análisis de comportamiento. La definición de este parámetro facilitará la normalización de resultados de liberación de radionucleidos, permitiendo la comparación entre diferentes experiencias.

Oro aspecto importante al que se deben dedicar esfuerzos, es la caracterización de los compuestos químicos que existen o se forman en la superficie del combustible gastado durante el proceso de lixiviación. Estos compuestos de corrosión podrían regir los mecanismos de liberación de los diferentes radionucleidos.

Una propiedad intrínseca del combustible nuclear gastado es su elevada radiactividad. Esta característica provoca que el propio sólido se modifique química y físicamente; además, el campo de radiación ionizante que genera conlleva a la modificación de las condiciones redox en el entorno del combustible. En esta memoria se ha concluido que, en atmósfera oxidante la radiación, aparentemente, no es un parámetro crítico en la disolución de la matriz del combustible gastado, pero podría ser de relevada importancia en un entorno geológico reductor. En este sentido se debe cuantificar el efecto de la irradiación en la velocidad de disolución del combustible nuclear irradiado en atmósferas anóxicas.

En cuanto al sistema fisicoquímico en el que estará alojado el combustible gastado, se debería tratar de conocer el papel que jugarán los diferentes materiales que constituyen el almacén subterráneo, entre los que destacan los diferentes materiales féreos (contenedor y materiales estructurales), las arcillas utilizadas en el sellado de galerías, etc.; así como la composición del agua en el repositorio.

Una vez identificada la composición del agua en la inmediaciones del combustible y las condiciones de contorno del sistema (pH, Eh, T, P, etc.), se deben realizar experiencias encaminadas a proporcionar datos de solubilidad de los diferentes radionucleidos de interés así como identificar fases sólidas que pudieran formarse.

VIII. Referencias bibliográficas

VIII. Referencias bibliográficas

- [1937BRU/EMM] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 52 (1937) 497.
- [1951KAT/RAB] J.J. Katz, E. Rabinowitch, "The Chemistry of Uranium," Natinal Nuclear Energy Series, Div. VIII, Vol.5, McGraw Hill Book Co., New York. (1951).
- [1953PET/HAL] E. Peters, J. Halpen, "Studies in the Carbonate Leaching of Uranium Ores, II.-Kinetics of the dissolution of pitchblende", Canadian Mining Metall. Bull. 46. (1953) 649-644.
- [1953WAR/CHI] J.C. Warner, J. Chipman "Metallurgy of uranium and its compounds", Natl Nucl. En.Ser., Div.IV 12^o, TIS, Oak Ridge. (1953).
- [1956HAL/SMI] J. Halpern, J.G. Smith, "Kinetics of the oxidation of U(IV) by molecular oxygen in aqueous perchloric acid solution", Can. J. Chem. 34 (1956) 1419-1427.
- [1957ARO/ROO] S. Aronson, R.B. Roof, J. Belle "Kinetic study of the oxidation of uranium dioxide", J. Chem. Phys., (1957) 27 137-144.
- [1958ARO/OXI] S. Aronson, "Oxidation of UO_2 in water containing oxygen," Bettis Technical Review, WAPD-BT-10, (1958) 93.
- [1958BLA/WEI] P.E. Blackburn, J. Weissbart, E.A. Gulbransen, "Oxidation of Uranium dioxide" J. Phys. Chem., 62, (1958) 902-908.
- [1958COR/URA] E.H.P. Cordfunke "The Chemistry of Uranium". Elsevier Publishing Company (1958).
- [1958PEA/WAD] R.L. Pearson, M.E. Wadsworth. "A kinetic study of the dissolution of UO_2 in carbonate solutions", Trans. Metallurgical Soc. AIME, 212, (1958) 294-300.
- [1961HOE/SIE] H.R. Hoekstra y S. Siegel, "The uranium oxygen system: U_3O_8 , UO_3 ", J. Inorg. Nucl. Chem. 18, (1961) 154.
- [1961ROB/WAL] L.E. Roberts, A.J. Walter, J. Nucl. Chem., 22 (1961) 213
- [1963ANT/KIY] A.M. Anthony, R. Kiyoura, T. Sata, J. Nuc. Mat. 10, 8-14. (1963).
- [1963TAY/SHA] F. Taylor, W. Sharrat, L.E.M. de Chazal, D.H. Logsdail, J. Appl. Chem. 13 (1963) 32.
- [1965IAE/THE] Technical Report Series 39, "Thermodynamic and Transport Properties of Uranium dioxide and Related Phases", IAEA, Viena, STI/DOC/10/39 (1965).
- [1967ANS/BAI] F. Ansilin, W.E. Baily, Trans. ANS 10 (1967) 103.
- [1967HAB/THU] F. Habashi, G.A. Thurston, "Kinetics and mechanism of the dissolution of uranium dioxide, Energ. Nuc., 14. (1967) 238-244.
- [1967JEF] B.M. Jeffery, J. Nuc. Mat. 22 (1967) 33.
- [1968SHA/ROB] M. Shabbir, R.G. Robins, J.Apppl. Chem. 18 (1968) 129.
- [1970BYA] A.V. Byalzhetskii. Radiation Corrosion, IPST Cat. No.5656 (1970).
- [1970HOE/SIE] H.R. Hoekstra, S. Siegel, E.X. Gallagher, J. Nucl. Chem., 32, (1970) 3237-3248.
- [1970HOL/KLE] H. Holleck, K. Kleykamp H.KfK-1181 (1970).
- [1973VIT/WAL] O.A. Vita, C.R. Walker, E. Literal, E. Anal. Chim Acta. (1973) 249-257.
- [1974POT] P.E. Potter, "Some phase equilibria and thermodynamic considerations for irradiated oxide nuclear fuel", Behaviour and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels. Proc. Panel Vienna. (1974).
- [1977WAD/OXI] T. Wadsten, "The oxidation of polycrystalline uranium dioxide in air a room temperature," J.Nuc. Mater. 64, (1977) 315
- [1978CUB/SAN] D. Cubucioffi, J. Sanecki. J. Nucl. Mat. 78 (1978) 96
- [1980CRO/ORI] A.G. Croff, ORIGEN2-A Revised un Updated Version of the Oak Ridge isotope Generation and Depletion Code, ORNL-5621, Oak Ridge National Laboratory, (1980)
- [1980MCO/ASH] H.N. McCoy, G.C. Ashman, "The preparation of urano-uranic oxide, U_3O_8 , and a standard of radio-activity", Am.J.Sci. 26, 521 (1980).
- [1980TAY/BUR] P. Taylor, E.A. Burgewss, D.G. Owen "An x ray difracction study of $\beta\text{-UO}_{2.33}$ on UO_2 pellet surfaces in air at 229 to 275°C", J.Nucl. Mat. 88, (1980) 153.
- [1981GRO] V. Gromov Radiat. Phys. Chem. 18 (1981) 135.
- [1981SUN/SHO] S. Sunder, D.W. Shosmith, M.G. Bailey, F.W. Stanchell, N.S. McIntyre, J. Electroanal. Chem. 130, (1981) 163.
- [1982CHR/BJE] H. Christensen, E. Bjergbakke, Radiolisis of groundwater from spent fuel, Rep. KBS, 82-18 (1982).
- [1982JOH/SHO] L.H. Johnson, D.W. Shoesmith, G.E. Lunansky, M.G. Bailey, P.R. Tremaine, Nuc. Tech. 56 (1982) 238.
- [1982JOH] L.H. Johnson, "The dissolution of irradiated UO_2 in groundwater", Rep. AECL-6837, Atomic Energy of Canada Ltd (1982).
- [1982SMI/SCH] D.K. Smith, B.E. Scheetz, C.A.F. Anderson y K.L. Smith, "Phase relations in the uranium-oxygen-water system and its significance on the stability of nuclear waste forms" Uranium 1, 79 (1982).
- [1982WAN/KET] R. Wang, B. Ketayama, "Dissolution mechanisms for UO_2 and spent fuel", Nuclear and chemical Waste Management 3 (1982) 83-90
- [1983BUR/LUC] F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno y J. Hernández Méndez. Química Analítica Cualitativa. Editorial Paraninfo S.A. Madrid. (1983).
- [1983CHO] G.R. Choppin. Radiochim. Acta 32, (1983) 43-53
- [1984DIA/ROI] M. Diaz Peña, A. Roig Muntaner, Química Física Vol II Editorial Alhambra (1984).

- [1984FOR/LYS] R.S. Forsyth, G. Lysell. "PIE techniques used in the Studsvik Hot Cell for analyzing different stages of fuel rod defects". Proceedings of the IAEA Specialist's Meeting on Post-Irradiation Examination and Experience. Tokyo (1984).
- [1984FOR/SVA] R.S. Forsyth, K. Svanger, L.O. Werme, Scientific Basis for Nuclear Wastes Management VII, Mat. Res. Soc. Sym. (1984). 179
- [1984JOH/STR] L.H. Johnson, S. Stroes-Gascoyne, J.D. Chen, M.E. Attas, D.M. Sellinger, H.G. Delaney. Proc. ANS. Top Meeting 1984, American Nuclear Soc. (1984).
- [1984THO/TILL] G.F. Thomas, G. Till, "The dissolution of unirradiated UO_2 fuel pellets under simulated disposal conditions, Nucl. Chem. Waste Manage., 5, (1984) 141-147.
- [1985ALO/SNE] A. Alonso Santos "La energía nuclear en sus aspectos básicos". Editorial Sociedad Nuclear Española (1984).
- [1985IAE] Technical Reports series n° 251. "Deep underground disposal of radioactive wastes: Near field effects". IAEA, Viena. (1985)
- [1985KLE] H. J. Keykamp. Nucl. Mat. 131 (1985) 221-246
- [1985REE] J. H. Rees "Theoretical of solubilities of long-lived radionuclides in disposal" J. Nucl. Mat. 130 (1985) 336-345.
- [1985STR/JOH] S. Stroes-Gascoyne, L.H. Johnson, P.A. Beeley, D.M. Sellinger, Sci. Basis Nucl. Waste Management IX, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 50, (1985) 317.
- [1986BRU] J. Bruno, Acta Chem. Scan. A, 40 (1986) 428.
- [1986FOR/WER] R.S. Forsyth, L.O. Werme, J. Bruno "The corrosion of spent UO_2 fuel in synthetic groundwater". J. Nucl. Mat. 138 (1986) 1-15
- [1986FOR] R.S. Forsyth "The Hot cell laboratory: A short description of programs facilities and techniques". Studsvik Nuclear Report. STUDSVIK/NF(P) 86/29 (1986).
- [1986KAT/SEA] J.J. Katz, G.T. Seaburg, L.R. Morss "The Chemistry of the Actinide Elements", Chapman and Hall, New York (1986).
- [1986STR/JOH] S. Stroes-Gascoyne, L.H. Johnson, P.A. Beeley, D.M. Sellinger, Sci. Basis Nucl. Waste Management IX. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 50, (1986) 317.
- [1986WAL/WIS] W.S. Walters, S.J. Wisbey. "A review of the literature relating to radiolytic oxidation" Harwell Laboratory. Jun. (1986).
- [1986WAL] P.M.B. Walker. Chambers Science and Technology Dictionary. Chambers Cambridge. ISBN1-85296-150-3. (1988).
- [1986WUE/ELL] R. Wuertz, M. Ellinger, Sci. Basis Nucl. Waste Management IX. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 50 (1986) 393.
- [1987HAY/LEC] K.F. Hayes, J.O. Lechie, J. Colloid Interf. Sci. 115 (1987) 564.
- [1987HOD] T.D. Hodgson, Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, "Record 87", France, Paris, (1987) 591.
- [1987LEM] R.J. Lemire, "Effects of high Ionic Strength Groundwaters on Calculated Equilibrium concentrations in the Uranium-Water-System, Rep. AECL-9549, Atomic Energy of Canada Ltd (1987).
- [1987SUN/SHO] S. Sunder, D.W. Shoesmith, L.H. Jonshon, G.J. Wallace, M.G. Bailey, A.P. Snaglewski. Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, eds. J.K. Bates y W.B. Seefelt. Mat. Res. Soc, Pittsburgh, PA, (1987) 103.
- [1987VAN/SMI] R.A. Van Knynenburg, C.F. Smith, H.W. Culhan, H.D. Smith, Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, Pittsburgh (1987) 185.
- [1988BRU/SHA] C. Bruton, H. Shaw, Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 112, (1988) 485-494.
- [1988JOH/SHO] Johnson L.H. y Shoesmith D.W. (1988) Spent Fuel in Radioactive Waste Forms for the Future. W. Lutze y R.C. Ewing, Eds. (North-Holland, Amsterdam) 635-698.
- [1988MAT] H.J. Matzke, J. Nuc. Mat 166 (1988) 142.
- [1988WER/FOR] L.O. Werme, R.S. Forsyth, Scientific Basis for Nuclear Waste Management Mat. Res. Soc. Symp Vol. 112 (1988) 443-452.
- [1989CHO] G.R. Choppin. Mar. Chem. 28 (1989) 19-26.
- [1989GRA] B. Grambow. SKB. Technical Report 89-13. (1989).
- [1989OLL] K. Ollila, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Mater. Re. Soc. Symp. Proc. 127 (1989) 337
- [1989SHO] D.W. Shoesmith, S. Sunder, M.G. Bailey, G.J. Wallace, Corros. Sci. 29, (1989) 1115-1128.
- [1989TAY/WOO] P. Taylor, D.D. Wood, A.M. Duclos, D.G. Owen, J. Nuc. Mater. 168, (1989) 70
- [1990CUR/GES] Curso de Gestión de Residuos Radiactivos. Editorial CIEMAT. (1990) 19.
- [1990OLL] Ollila K. "Dissolution studies of UO_2 pellets and powdered UO_2 " SKB Technical Report 90-06 (1990).
- [1991BAR/CUN] O. Barner, M.E. Cunningham, ANS Topical Meeting on LWR Fuel performance, Avignon (1991) 558.
- [1991CAS/SAN] I. Casas, A. Sandino, M. Cecci, J. Bruno, K. Ollila. SKB Technical Reports 91-34 (1991).
- [1991ENR/I+D] Segundo Plan de I+D de ENRESA (1991-1995). Ed. Enresa (1991).
- [1991FUK/OZA] T. Fukasawa, Y. Ozawa and Kawamura, Nucl. Technol. 94 (1991) 108.

- [1991GRA] W. Gray, Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.212 (1991).
- [1991IAE/EVA] Evaluation of spent fuel as a final waste form. Technical Report No. 320. IAEA, Viena, 1991.
- [1991LUC/VER] P.G. Lucuta, R.A. Verrall, H.J. Matzke, B.J. Palmer, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 221.
- [1991MAN/EBE] R. Manzel, R. Eberle, Proc. ANS Topical Meeting on LWR Fuel performance, Avignon (1991) 506.
- [1991PUI/BRU] I. Puigdomenec, J. Bruno, SKB Technical report 91-04, (1991).
- [1991SCH] D. Schrire, SIMFUEL:Physical and Chemical Microstructure, SKB Technical Note, NF(P) 91/15 (1991).
- [1991SHO/SUN] D.W. Shoesmith, S. Sunder. "Final storage of Spent Nuclear Fuel KBS-3". SKB Technical Report 91-63 (1991).
- [1991TAY/WOO] P. Taylor, D.D. Wood, D.G. Owen, G.I. Park, J.Nuc. Mater. 183, (1991) 105.
- [1991TEX/IMA] S.R. Texeira, Imakuma, J.Nuc. Mat. 178 (1991).
- [1991UNE/TOM] K. Une, Y. Tominaga, S. Kashibe, J. Nucl. Sci. Technol. 28 (1991) 409.
- [1991WAL/COQ] C.T. Walker, M. Coquerelle. "Correlation between microstructure and fission gas release in high burn up UO_2 and MOX fuel", Inteenational Topical Meeting on LWR Fuel Performance. Avignon, France, 21-24 Ap. 1991.506-518.
- [1991WAL/COQ-I] C.T. Walker, M. Coquerelle, W. Goll, R. Manzel, "Irradiation Behaviour of MOX fuel: Results of an EMPA investigation. Nucl. Eng. and Desig. 131 (1991) 1-16.
- [1992EIN/BUC] R.E.Einzinger, H.C.Buchanan, L.E. Thomas, R.Stout, J.Nucl. Mat. 190 (1992) 53-60.
- [1992EIN/THO] R.E.Einzinger, L.E. Thomas, H.C.Buchanan, R.Stout, J.Nucl. Mat. 190 (1992) 53-60.
- [1992FOR/WER] R.S. Forsyth, L.O. Werme; "Spent fuel corrosion and dissolution", J.Nuc. Mat. 190 (1992) 3-19.
- [1992GRE/FUG] I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, Chemical Thermodynamics vol I. "Chemical Thermodynamics of Uranium" (eds. H. Wanner y I. Forest). Elsevier Sci. Publishers B.V. Holanda. (1992) 715.
- [1992IAE/NUC] Reference Data Series N°2 "International Atomic Energy Agency, Nuclear Powers Reactors in the world". IAEA (1992).
- [1992MAT] H.J. Matzke, J. Nucl. Mat. 189 (1992) 80-99.
- [1992MCK] W. McKenzie "UO₂ Dissolution Rates: A Review", UCRL-ID-111663. Sept. 1992.
- [1992OLL] K. Ollila, J. Nucl. Mater. 190 (1992) 70-71.
- [1992SUN/SHO] S. Sunder, D.W. Shoesmith, H. Christensen y N.H. Miller; J.Nuc. Mat. 190 (1992) 78-86.
- [1992TAY/LEM] P. Taylor, R.J. Lemire, D.D. Wood. "The influence of misture on air of UO_2 : Calculations and observations". High Level Radiactive Waste Management. Conf.1992. Vol.2 (1992) 1442-1447.
- [1992UNE/NOG] K. Une, K. Nogita, J. Nuc. Mat. 188 (1992) 65-72.
- [1993EIN/THO] R.E.Einzinger, L.E. Thomas, H.C. Buchanan, J.Nucl. Mat. 201 (1993) 310.
- [1993GRA/THO] G.J. Gray, L.E. Thomas, R.E. Einzinger "Effects of air oxidation on the dissolution rate of LWR spent fuel" Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 294, (1993) 47-54.
- [1993KLE] H. Kleykamp, "The solibility of selected fission products in UO_2 and $(\text{UPu})\text{O}_2$ "; J.Nucl. Mat. 206 (1993) 82-86.
- [1994GAR/SER] J. García Serrano, J.A. Serrano, P.P. Díaz, J. Quiñones, J.L. R. Almazán. "Caracterización de SIMFUEL mediante ICP-MS". Informe CIEMAT ITN-TR-80/II-94 (1994).
- [1994GRA/LOI] B. Grambow, A. Loida, P. Dressler, H. Geckeis, P. Diaz Arocas, J. Gago, I. Casas, J. de Pablo, J. Giménez, M.E. Torrero, "Reaction of high burnup spent fuel and UO_2 in saline brines at room temperature" KfK Report 5377 (1994).
- [1994GRA/THO] W.J. Gray, L.E. Thomas, Scientific Basis for Nuclear Waste Management Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 333, (1994) 391-398.
- [1994MAT] H.J. Matzke "Oxygen potential measurements in high burnup LWR UO_2 fuels". Presentado en la "13 th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Clermont-FErrand (FR) (1994) 17-22.
- [1994NEU/HOF] M.P. Neu, D.C. Hoffman, K.E. Roberts, H. Nitsche, R.J. Silva Radiochim. Acta 66/67 (1994) 251-258.
- [1994SAN/GRA] M.C.A. Sandino, B. Grambow, Radiochimica Acta 66/67, (1994) 37-43.
- [1994SER] J.A. Serrano "Procedimiento para la medida de la concentración de uranio en alícuotas procedentes de residuos radiactivos de naturaleza diversa." Informe CIEMAT. ITN-TR-61. (1994).
- [1994TOR/CAS] M. E. Torrero, I. Casas, J. De Pablo, M.C.A. Sandino, B. Grambow, Radiochimica Acta 66/67, 29-35 (1994).
- [1995BRU/CASA] J. Bruno, I. Casas, E. Cera, J. de Pablo, J. Jimenez, M. Torrero. Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 353 (1995) 601-608.
- [1995DIA/QUI] P. Díaz, J. Quiñones, C. Maffiote, J.A. Serrano, J.L. Rodríguez, Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 353, pág. 641-646 (1995).
- [1995FOR] R. Forsyth, SKB Technical Report 95-23 (1995).

- [1995GLA/TOS] J. P. Glatz, E.H. Toscano, G. Pagliosa, A. Nicholl, J.Nucl. Mat. 223 (1995) 84-89.
- [1995IKE/YAS] Y. Ikeda, Y. Yasuie, K. Nishimura, S. Hasegawa, Y. Takashima. "Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid", J.Nucl. Mat. 224 (1995) 266-272.
- [1995LUN/EKL] M. Lundström, U.B. Eklund, R.S. Forsyth. Studsvik Nuclear Report.(1995).
- [1995MAT/UNE] H. Matzke, "Nuclear fuel, design and characteristics" UNESCO Training Programme. S2 Nuclear Power Plants. ITU Karlsruhe, Alemania. (1995).
- [1995SEU] Seung-gy Ro, "Third IAEA Report on BEFAST-III", Paris, Francia, Octubre 1995.
- [1995SIL/BID] R.J. Silva, G. Bidoglio, M.H. Rand, P.B. Robouch, H. Wanner, I. Puigdomenech, "Chemical Thermodynamics of Americium", Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. (1995) 375.
- [1995SKB/TEM] SKB Technical Report "Template for safety reports with descriptive example" (1995).
- [1995SPA/BRU] K. Spahiu, J. Bruno. SKB 95-35 (1995).
- [1995TUA] European Commission. Institute for Transuranium Elements. TUAR-95, (ISBN 92-827-6553-9) (1996) 128-133.
- [1996FAL/REA] Falk W.E., Read D., Thomas J.B. "Chemval 2: thermodynamic database" EUR 16897 (1996).
- [1996GAR/SER] J. García, J.A. Serrano, P.P. Díaz, J. Quiñones, J.L. Rodríguez, Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 412, 83-90 (1996).
- [1996GAR] J. García Serrano, Tesis doctoral, "Estudio de productos de fisión y actínidos en combustibles nucleares irradiados mediante la técnica LA-ICP-MS". Fac. CC Químicas. UCM. (1996).
- [1996GLA] J.P. Glatz, comunicación privada, TUI, Karlsruhe (1996).
- [1996NIC] G. Nicolau. comunicación privada. ITU, Karlsruhe (1996).
- [1996PAP] D.Papaioanou, comunicación privada, TUI, Karlsruhe (1996).
- [1996QUI/GRA] J. Quiñones, B. Grambow, A. Loida, H. Geckeis. J. Nucl. Mater. 238, 38 (1996).
- [1996RON] V.V. Rondinella. Comunicación privada. ITU, Karlsruhe (1996).
- [1996SAS/MAT] A.Sasahara, T.Matsumura, G.Nicolaou, J.P. Glatz, E. Toscano, C.T. Walker. "Post irradiation examinations and computational analysis of high burnup UO_x and MOX spent fuels for interim dry storage". 10th Pacific Basin Nuclear Conference, Kobe, Japan 20-25 Oct. 1996 (1996).
- [1996SPA] Spent fuel performance assesment proyect. EC R& D Program 1994-1998. EU Contract N° F14W-CT96-0018 (1996).
- [1996SPI/VEN] J. Spino, C.Vennix, M.Coquerelle, J. Nuc. Mat. (1996).
- [1996STR] S. Stroes-Gascoyne, J.Nuc. Mat. 238 (1996) 264-277.
- [1996TOS] E. Toscano, comunicación privada, TUI, Karlsruhe (1996).
- [1996YOU/CHA] C.Young-Hwan, J. Chan-Ho, H. Pil-Soo, J.of Radioanalytical and Nucl. Chem. Art., Vol. 204, No.1(1996) 33-43.
- [1997BRU/CER] J. Bruno, E. Cera. Comunicación privada (1997).
- [1997BRU/CER-I] J. Bruno, E. Cera, J de Pablo, L. Duro, S. Jordana, D. Savage Determination of radionuclide solubility limits to be used in SR 97. Uncertainties associated to calculated solubilities. Technical Report SKB 97-33 (1997).
- [1997CHA/MAC] S.R. Charlton, C.L. MacKlin, D.L. Parkhurst. PHREEQCI—A Graphical User Interface for the Geochemical Computer Program PHREEQC (1997).
- [1997CHO/BON] G.R. Choppin, A.H. Bond, P.M. Hromadka. J. Radioanal. Nucl. Chem. 219, 203-210 (1997).
- [1997CHR] H. Chistensen. Spent fuel 97. Avignon. Francia (1997).
- [1997ENR/EVA] Almacenamiento geológico profundo. Evaluación del comportamiento y la seguridad de un almacenamiento profundo en granito. ENRESA (1997).
- [1997GRE/PUJ] I. Grenthe, I. Puigdomenech. Modelling in Aquatic Chemistry. OCDE. Nuclear Energy Agency (1997).
- [1997JOH/TAI] L.H. Johnson, J.C. Tait. "Release of segregated nuclides from spent fuel"; SKB 97-18. (1997)
- [1997PAB/CAS] J. de Pablo, I. Casas, J. Giménez, M. Molera, M.E. Torrero, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 465, 532-342.
- [1997RON/SER] V.V. Rondinella, J.A. Serrano, J.P. Glatz, H. Matzke, Spent fuel 97. Avignon. Francia.
- [1997TOR/BAR] M.E.Torrero, E. Baraj, J. de Pablo, J. Giménez I. Casas. Int. J. Chem. Kinet. 29, 261-267.(1997).
- [1998BRU/CER] J. Bruno, E. Cera, L. Duro, J. Pon, J. de Pablo, T. Eriksen, SKB Technical report 98-22 (1998).
- [1998BYU/YAN] Byung-Ho Lee, Yang-Hyun Koo, Dong Seong Sohn. "Advances in fuel pellet technology for improved performance at high burnup". OIEA-TECDOC-1036, Agosto 1998.
- [1998COB] J. Cobos Sabate, "Simulación de combustible nuclear de grado de quemado muy alto. Fabricación caracterización y comportamiento a la oxidación". Tesis doctoral. Universidad Complutende de Madrid, 1998.

- [1998LOI/GRA] A. Loida, B. Grambow, G. Karsten, P. Dressler. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 506, 923-925 (1998).
- [1998PUI] I. Puigdomenech. *MEDUSA* v. 3. Stockholm (1998)
- [1998SER/GLA] J.A. Serrano, J.P. Glatz, E.H. Toscano, D. Papaioannou, J. Barrero, M. Coquerelle; *Journal of Alloys and Compounds* 271-273 (1998) 573-576.
- [1998SER/QUI] J.A. Serrano, J. Quiñones, P. Díaz, J. Cobos, J.L. Rodríguez. *Spent fuel Workshop*, Las Vegas, E.E.U.U., Mayo, 1998.
- [1999BRU/CER] J. Bruno, E. Cera, U. B. Eklund, T. Eriksen, M. Grive, K. Spahiu. *Spent Fuel Workshop* 99, Toronto, Canada (1999).
- [1999EWI] R.C. Ewing, *Science*, vol. 286 (1999) 415-417.
- [1999FIN/WOL] B. Finch, S. Wolf, E. Buck, P. Finn, J. Cunnane. *Spent Fuel Workshop* 99. Toronto, Canada (1999).
- [1999MIN] 5º Plan General de Residuos Radiactivos. Ministerio de Industria y Energía. (1999).
- [1999NEA] NEA. OCDE. *zz-HATCHES Thermochemical database* (1999).
- [1999PAB/CAS] J. de Pablo, I. Casas, J. Gimenez, M. Molera, M. Rovira, L. Duro, J. Bruno. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.63 (1999)
- [1999QUI/SER] J. Quiñones, J.A. Serrano, P. Díaz, J.L. Rodríguez, J.A. Esteban, A. Martínez Esparza. *Informe Ciemat DFN/RA-08/SP-99* (1999).
- [1999QUI/SER] J. Quiñones, J.A. Serrano, P. Díaz, J.L. Rodríguez, J. Cobos, J.A. Esteban, A. Martínez Esparza. *XXV Reunión de la Sociedad Nuclear Española*. Granada. (1999).
- [1999QUI/SER-I] J. Quiñones, J.A. Serrano, P. Díaz, J.L. Rodríguez, J.A. Esteban, A. Martínez Esparza. *Waste Management* 99. Tucson, EEUU.(1999).
- [1999RON/COB] W. Rondinella, J. Cobos, H. Matzke, T. Wiss. Aceptado para su publicación en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*(1999).
- [1999RUN/REI] W. Runde, S.D. Reilly, M.P. Neu. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 n° 19/20, 3443-3449 (1999).
- [1999SAN/OST] M.C.A. Sandino, E. Osthols. *Chemical Thermodynamics* Vol. III. *Chemical Thermodynamics of Technetium*. Elsevier Sci. Publishers B.V. Holanda. (1995).
- [2000DOE] <http://www.doe.com>
- [2000FOR] <http://www.fornuclear.org>
- [2000HAS/ALL] J.M. Haschke, T.H. Allen, L.A. Morales. *Science*, Vol. 287. (2000) 285-287.
- [2000QUI/SER] J. Quiñones, J.A. Serrano, P. Díaz; Enviado para su publicación al *J. Nuc. Mat.* 2000.
- [2000QUI] J. Quiñones. *Base de datos termodinámica*. DFN/RA-01/II-00 (2000).
- [2000SER/QUI] J.A. Serrano, J. Quiñones, P. Díaz, J.L. Rodríguez, J. Cobos, J.A. Esteban, A. Martínez Esparza, Aceptado para su publicación en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (2000).
- [2000SKB] <http://www.skb.com>.
- [2000WES] <http://www.westinghouse.com>.
- [2000WIPP] <http://www.wipp.carlsbad.nm.us/wipp.htm>.

PUBLICACIONES TÉCNICAS

1991

- 01 REVISIÓN SOBRE LOS MODELOS NUMÉRICOS RELACIONADOS CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 02 REVISIÓN SOBRE LOS MODELOS NUMÉRICOS RELACIONADO CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS. ANEXO 1. Guía de códigos aplicables.
- 03 PRELIMINARY SOLUBILITY STUDIES OF URANIUM DIOXIDE UNDER THE CONDITIONS EXPECTED IN A SALINE REPOSITORY.
- 04 GEOESTADÍSTICA PARA EL ANÁLISIS DE RIESGOS. Una introducción a la Geoestadística no paramétrica.
- 05 SITUACIONES SINÓPTICAS Y CAMPOS DE VIENTOS ASOCIADOS EN "EL CABRIL".
- 06 PARAMETERS, METHODOLOGIES AND PRIORITIES OF SITE SELECTION FOR RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL IN ROCK SALT FORMATIONS.

1992

- 01 STATE OF THE ART REPORT: DISPOSAL OF RADIOACTIVE WASTE IN DEEP ARGILLACEOUS FORMATIONS.
- 02 ESTUDIO DE LA INFILTRACIÓN A TRAVÉS DE LA COBERTERA DE LA FUA.
- 03 SPANISH PARTICIPATION IN THE INTERNATIONAL INTRAVAL PROJECT.
- 04 CARACTERIZACIÓN DE ESMECTITAS MAGNÉSICAS DE LA CUENCA DE MADRID COMO MATERIALES DE SELLADO. Ensayos de alteración hidrotérmica.
- 05 SOLUBILITY STUDIES OF URANIUM DIOXIDE UNDER THE CONDITIONS EXPECTED IN A SALINE REPOSITORY. Phase II
- 06 REVISIÓN DE MÉTODOS GEOFÍSICOS APLICABLES AL ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE EMPLAZAMIENTOS PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD EN GRANITOS, SALES Y ARCILLAS.
- 07 COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN ENTRE RADIONUCLEIDOS.
- 08 CONTRIBUTION BY CTN-UPM TO THE PSACOM LEVEL-5 EXERCISE.
- 09 DESARROLLO DE UN MODELO DE RESUSPENSIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS. APLICACIÓN AL ÁREA DE PALOMARES.
- 10 ESTUDIO DEL CÓDIGO FFSM PARA CAMPO LEJANO. IMPLANTACIÓN EN VAX.
- 11 LA EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD DE LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS. UTILIZACIÓN DE MÉTODOS PROBABILISTAS.
- 12 METODOLOGÍA CANADIENSE DE EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 13 DESCRIPCIÓN DE LA BASE DE DATOS WALKER.

1993

- 01 INVESTIGACIÓN DE BENTONITAS COMO MATERIALES DE SELLADO PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD. ZONA DE CABO DE GATA, ALMERÍA.
- 02 TEMPERATURA DISTRIBUTION IN A HYPOTHETICAL SPENT NUCLEAR FUEL REPOSITORY IN A SALT DOME.
- 03 ANÁLISIS DEL CONTENIDO EN AGUA EN FORMACIONES SALINAS. Su aplicación al almacenamiento de residuos radiactivos
- 04 SPANISH PARTICIPATION IN THE HAW PROJECT. Laboratory Investigations on Gamma Irradiation Effects in Rock Salt.
- 05 CARACTERIZACIÓN Y VALIDACIÓN INDUSTRIAL DE MATERIALES ARCILLOSOS COMO BARRERA DE INGENIERÍA.

- 06 CHEMISTRY OF URANIUM IN BRINES RELATED TO THE SPENT FUEL DISPOSAL IN A SALT REPOSITORY (I).
- 07 SIMULACIÓN TÉRMICA DEL ALMACENAMIENTO EN GALERÍA-TSS.
- 08 PROGRAMAS COMPLEMENTARIOS PARA EL ANÁLISIS ESTOCÁSTICO DEL TRANSPORTE DE RADIONUCLEIDOS.
- 09 PROGRAMAS PARA EL CÁLCULO DE PERMEABILIDADES DE BLOQUE.
- 10 METHODS AND RESULTS OF THE INVESTIGATION OF THE THERMOMECHANICAL BEHAVIOUR OF ROCK SALT WITH REGARD TO THE FINAL DISPOSAL OF HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTES.

1994

- 01 MODELO CONCEPTUAL DE FUNCIONAMIENTO DE LOS ECOSISTEMAS EN EL ENTORNO DE LA FÁBRICA DE URANIO DE ANDÚJAR.
- 02 CORROSION OF CANDIDATE MATERIALS FOR CANISTER APPLICATIONS IN ROCK SALT FORMATIONS.
- 03 STOCHASTIC MODELING OF GROUNDWATER TRAVEL TIMES
- 04 THE DISPOSAL OF HIGH LEVEL RADIOACTIVE WASTE IN ARGILLACEOUS HOST ROCKS. Identification of parameters, constraints and geological assessment priorities.
- 05 EL OESTE DE EUROPA Y LA PENÍNSULA IBÉRICA DESDE HACE -120.000 AÑOS HASTA EL PRESENTE. Isostasia glacial, paleogeografías y paleotemperaturas.
- 06 ECOLOGÍA EN LOS SISTEMAS ACUÁTICOS EN EL ENTORNO DE EL CABRIL.
- 07 ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD (AGP). Conceptos preliminares de referencia.
- 08 UNIDADES MÓVILES PARA CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA
- 09 EXPERIENCIAS PRELIMINARES DE MIGRACIÓN DE RADIONUCLEIDOS CON MATERIALES GRANÍTICOS. EL BERROCAL, ESPAÑA.
- 10 ESTUDIOS DE DESEQUILIBRIOS ISOTÓPICOS DE SERIES RADIACTIVAS NATURALES EN UN AMBIENTE GRANÍTICO: PLUTÓN DE EL BERROCAL (TOLEDO).
- 11 RELACION ENTRE PARÁMETROS GEOFÍSICOS E HIDROGEOLOGICOS. Una revisión de literatura.
- 12 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COBERTURA MULTICAPA DEL DIQUE DE ESTÉRILES DE LA FÁBRICA DE URANIO DE ANDÚJAR.

1995

- 01 DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD DE FORMACIONES ARCILLOSAS PROFUNDAS.
- 02 UO₂ LEACHING AND RADIONUCLIDE RELEASE MODELLING UNDER HIGH AND LOW IONIC STRENGTH SOLUTION AND OXIDATION CONDITIONS.
- 03 THERMO-HYDRO-MECHANICAL CHARACTERIZATION OF THE SPANISH REFERENCE CLAY MATERIAL FOR ENGINEERED BARRIER FOR GRANITE AND CLAY HLW REPOSITORY: LABORATORY AND SMALL MOCK UP TESTING.
- 04 DOCUMENTO DE SÍNTESIS DE LA ASISTENCIA GEOTÉCNICA AL DISEÑO AGP-ARCILLA. Concepto de referencia.
- 05 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA ACUMULADA EN LAS ROCAS SALINAS FUERTEMENTE IRRADIADAS MEDIANTE TÉCNICAS DE TERMOLUMINISCENCIA. Aplicación al análisis de repositorios de residuos radiactivos de alta actividad.
- 06 PREDICCIÓN DE FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN CAMPO PRÓXIMO Y LEJANO. Interacción en fases sólidas.

- 07 ASPECTOS RELACIONADOS CON LA PROTECCIÓN RADIOLÓGICA DURANTE EL DESMANTELAMIENTO Y CLAUSURA DE LA FÁBRICA DE ANDÚJAR.
- 08 ANALYSIS OF GAS GENERATION MECHANISMS IN UNDERGROUND RADIOACTIVE WASTE REPOSITORIES. (Pegase Project).
- 09 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DE EMISORES BETA PUROS DE LARGA VIDA.
- 10 2º PLAN DE I+D. DESARROLLOS METODOLÓGICOS, TECNOLÓGICOS, INSTRUMENTALES Y NUMÉRICOS EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 11 PROYECTO AGP. ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO. FASE 2.
- 12 IN SITU INVESTIGATION OF THE LONG-TERM SEALING SYSTEM AS COMPONENT OF DAM CONSTRUCTION (DAM PROJECT). Numerical simulator. Code-Bright.

1996

- 01 DESARROLLO DE UN PROGRAMA INFORMÁTICO PARA EL ASESORAMIENTO DE LA OPERACIÓN DE FOCOS EMISORES DE CONTAMINANTES GASEOSOS.
- 02 FINAL REPORT OF PHYSICAL TEST PROGRAM CONCERNING SPANISH CLAYS (SAPONITES AND BENTONITES).
- 03 APORTACIONES AL CONOCIMIENTO DE LA EVOLUCIÓN PALEOCLIMÁTICA Y PALEOAMBIENTAL EN LA PENÍNSULA IBÉRICA DURANTE LOS DOS ÚLTIMOS MILLONES DE AÑOS A PARTIR DEL ESTUDIO DE TRAVERTELOS Y ESPELEOTEMAS.
- 04 MÉTODOS GEOESTADÍSTICOS PARA LA INTEGRACIÓN DE INFORMACIÓN.
- 05 ESTUDIO DE LONGEVIDAD EN BENTONITAS: ESTABILIDAD HIDROTÉRMICA DE SAPONITAS.
- 06 ALTERACIÓN HIDROTÉRMICA DE LAS BENTONITAS DE ALMERÍA.
- 07 MAYDAY. UN CÓDIGO PARA REALIZAR ANÁLISIS DE INCERTIDUMBRE Y SENSIBILIDAD. Manuales.

1997

- 01 CONSIDERACIÓN DEL CAMBIO MEDIOAMBIENTAL EN LA EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD. ESCENARIOS CLIMÁTICOS A LARGO PLAZO EN LA PENÍNSULA IBÉRICA.
- 02 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE RIESGO SÍSMICO EN SEGMENTOS DE FALLA.
- 03 DETERMINACIÓN DE RADIONUCLEIDOS PRESENTES EN EL INVENTARIO DE REFERENCIA DEL CENTRO DE ALMACENAMIENTO DE EL CABRIL.
- 04 ALMACENAMIENTO DEFINITIVO DE RESIDUOS DE RADIOACTIVIDAD ALTA. Caracterización y comportamiento a largo plazo de los combustibles nucleares irradiados (I).
- 05 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS DE LA BIOSFERA EN LA EVALUACIÓN DE ALMACENAMIENTOS GEOLÓGICOS PROFUNDOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD ESPECÍFICA.
- 06 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO Y DE LA SEGURIDAD DE UN ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO EN GRANITO. Marzo 1997
- 07 SÍNTESIS TECTOESTRATIGRÁFICA DEL MACIZO HESPÉRICO. VOLUMEN I.
- 08 3ºS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGÍAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Pósters descriptivos de los proyectos de I+D y evaluación de la seguridad a largo plazo.
- 09 FEBEX. ETAPA PREOPERACIONAL. INFORME DE SÍNTESIS.

Títulos publicados

- 10 METODOLOGÍA DE GENERACIÓN DE ESCENARIOS PARA LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIATIVOS.
- 11 MANUAL DE CESARR V.2. Código para la evaluación de seguridad de un almacenamiento superficial de residuos radiactivos de baja y media actividad.

1998

- 01 FEBEX. PRE-OPERATIONAL STAGE. SUMMARY REPORT.
- 02 PERFORMANCE ASSESSMENT OF A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY IN GRANITE. March 1997.
- 03 FEBEX. DISEÑO FINAL Y MONTAJE DEL ENSAYO "IN SITU" EN GRIMSEL.
- 04 FEBEX. BENTONITA: ORIGEN, PROPIEDADES Y FABRICACIÓN DE BLOQUES.
- 05 FEBEX. BENTONITE: ORIGIN, PROPERTIES AND FABRICATION OF BLOCKS.
- 06 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGÍAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. Volumen I
- 07 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGÍAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. Volumen II
- 08 MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN DE BARRERAS CAPILARES.
- 09 FEBEX. PREOPERATIONAL THERMO-HYDRO-MECHANICAL (THM) MODELLING OF THE "IN SITU" TEST.
- 10 FEBEX. PREOPERATIONAL THERMO-HYDRO-MECHANICAL (THM) MODELLING OF THE "MOCK UP" TEST.
- 11 DISOLUCIÓN DEL $UO_2(s)$ EN CONDICIONES REDUCTORAS Y OXIDANTES.
- 12 FEBEX. FINAL DESIGN AND INSTALLATION OF THE "IN SITU" TEST AT GRIMSEL.

1999

- 01 MATERIALES ALTERNATIVOS DE LA CÁPSULA DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS DE ALTA ACTIVIDAD.
- 02 INTRAVAL PROJECT PHASE 2: STOCHASTIC ANALYSIS OF RADIONUCLIDES TRAVEL TIMES AT THE WASTE ISOLATION PILOT PLANT (WIPP), IN NEW MEXICO (U.S.A.).
- 03 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO Y DE LA SEGURIDAD DE UN ALMACENAMIENTO PROFUNDO EN ARCILLA. Febrero 1999.
- 04 ESTUDIOS DE CORROSIÓN DE MATERIALES METÁLICOS PARA CÁPSULAS DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD.
- 05 MANUAL DEL USUARIO DEL PROGRAMA VISUAL BALAN V. 1.0. CODIGO INTERACTIVO PARA LA REALIZACIÓN DE BALANCES HIDROLÓGICOS Y LA ESTIMACIÓN DE LA RECARGA.
- 06 COMPORTAMIENTO FÍSICO DE LAS CÁPSULAS DE ALMACENAMIENTO.
- 07 PARTICIPACIÓN DEL CIEMAT EN ESTUDIOS DE RADIOECOLOGÍA EN ECOSISTEMAS MARINOS EUROPEOS.
- 08 PLAN DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS 1999-2003. OCTUBRE 1999.
- 09 ESTRATIGRAFÍA BIOMOLECULAR. LA RACEMIZACIÓN/EPIMERIZACIÓN DE AMINOÁCIDOS COMO HERRAMIENTA GEOCRONOLÓGICA Y PALEOTERMOMÉTRICA.
- 10 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 1: VERIFICATION EXERCISES.
- 11 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 2: VALIDATION EXERCISES AT LABORATORY SCALE.
- 12 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 3: VALIDATION EXERCISES AT LARGE "IN SITU" SCALE.

2000

- 01 FEBEX PROJECT. FULL-SCALE ENGINEERED BARRIERS EXPERIMENT FOR A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY FOR HIGH LEVEL RADIOACTIVE WASTE IN CRYSTALLINE HOST ROCK. FINAL REPORT.
- 02 CALCULO DE LA GENERACIÓN DE PRODUCTOS RADIOLÍTICOS EN AGUA POR RADIACIÓN α . DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE ALTERACIÓN DE LA MATRIZ DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR GASTADO.
- 03 LIBERACIÓN DE RADIONUCLIDOS E ISÓTOPOS ESTABLES CONTENIDOS EN LA MATRIZ DEL COMBUSTIBLE. MODELO CONCEPTUAL Y MODELO MATEMÁTICO DEL COMPORTAMIENTO DEL RESIDUO.
- 04 DESARROLLO DE UN MODELO GEOQUÍMICO DE CAMPO PRÓXIMO.
- 05 ESTUDIOS DE DISOLUCIÓN DE ANÁLOGOS NATURALES DE COMBUSTIBLE NUCLEAR IRRADIADO Y DE FASES DE (U)VI-SILICIO REPRESENTATIVAS DE UN PROCESO DE ALTERACIÓN OXIDATIVA.
- 06 CORE2D. A CODE FOR NON-ISOTHERMAL WATER FLOW AND REACTIVE SOLUTE TRANSPORT. USERS MANUAL VERSION 2.
- 07 ANÁLOGOS ARQUEOLÓGICOS E INDUSTRIALES PARA ALMACENAMIENTOS PROFUNDOS: ESTUDIO DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS METÁLICAS.
- 08 PLAN DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS 1999-2003. REVISIÓN 2000.
- 09 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. POSTERS DIVULGATIVOS.
- 10 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. POSTERS TÉCNICOS.
- 11 PROGRAMA DE INVESTIGACIÓN PARA ESTUDIAR LOS EFECTOS DE LA RADIACIÓN GAMMA EN BENTONITAS CÁLCICAS ESPAÑOLAS.

PUBLICACIONES NO PERIÓDICAS

1992

PONENCIAS E INFORMES, 1988-1991.
SEGUNDO PLAN DE I+D, 1991-1995. TOMOS I, II Y III.
SECOND RESEARCH AND DEVELOPMENT PLAN, 1991-1995, VOLUME I.

1993

SEGUNDO PLAN DE I+D. INFORME ANUAL 1992.
PRIMERAS JORNADAS DE I+D EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. TOMOS I Y II.

1994

SEGUNDO PLAN I+D 1991-1995. INFORME ANUAL 1993.

1995

TERCER PLAN DE I+D 1995-1999.
SEGUNDAS JORNADAS DE I+D. EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. TOMOS I Y II.

1996

EL BERROCAL PROJECT. VOLUME I. GEOLOGICAL STUDIES.
EL BERROCAL PROJECT. VOLUME II. HYDROGEOCHEMISTRY.
EL BERROCAL PROJECT. VOLUME III. LABORATORY MIGRATION TESTS AND IN SITU TRACER TEST.
EL BERROCAL PROJECT. VOLUME IV. HYDROGEOLOGICAL MODELLING AND CODE DEVELOPMENT.

**Caracterización
y lixiviación
de combustibles
nucleares irradiados
y de sus análogos
químicos**

PUBLICACIÓN TÉCNICA 12/2000

Para más información, dirigirse a:

enresa

Unidad de Soportes de la Comunicación
C/ Emilio Vargas, 7
28043 MADRID

<http://www.enresa.es>

Diciembre 2000