



ES0100229

Almacenamiento
definitivo de residuos de
radiactividad alta.
Caracterización y
comportamiento
a largo plazo de los
combustibles nucleares
irradiados (II)

32 / 46

enresa

publicación técnica 03/2001

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

Almacenamiento
definitivo de residuos de
radiactividad alta.
Caracterización y
comportamiento
a largo plazo de los
combustibles nucleares
irradiados (II)

P. Díaz Arocas, J. Cobos, J. Quiñones, J.L. Rodríguez Almazán, J. Serrano
CIEMAT-DFN



enresa

ENRESA
Dirección de Investigación 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-21102-2001
Mayo 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
1. INTRODUCCIÓN	9
2. LIXIVIACIÓN DEL COMBUSTIBLE GASTADO Y SUS ANÁLOGOS QUÍMICOS	13
2.1 Caracterización de sólidos	15
2.1.1 SIMFUEL	15
2.1.1.1 Análisis químico del SIMFUEL mediante ICP-MS	17
2.1.1.2 Determinación de elementos en solución procedentes de ensayos de lixiviación	18
2.1.2 UO ₂ dopado con emisores α	19
2.2 Métodos experimentales de lixiviación	20
2.2.1 Ensayos de lixiviación con renovación del lixivante	23
2.3 Estudio de parámetros que influyen en el proceso de lixiviación	24
2.3.1 pH	24
2.3.2 Razón S/V	25
2.3.3 Razón oxígeno metal (O/M)	27
2.3.4 Potencial redox	28
2.3.5 Influencia del material del contenedor (Hierro)	35
2.3.6 pCO ₂	40
2.3.7 Radiación α	40
2.3.8 Radiación γ	42
2.4 Conclusiones de los experimentos de lixiviación	49
3. COPRECIPITACIÓN DE COMBUSTIBLE GASTADO Y SUS ANÁLOGOS QUÍMICOS	51
3.1 Procedimiento experimental	53
3.2 Coprecipitación a partir de combustible gastado	53
3.2.1 Desarrollo experimental	53
3.2.2 Resultados y discusión	53
3.2.2.1 Estroncio	53
3.2.2.2 Actínidos y tierras raras	55

3.3	Coprecipitación a partir de SIMFUEL	57
3.3.1	Procedimiento experimental	57
3.3.1.1	Preparación de la solución de SIMFUEL - cloruro.	58
3.3.2	Medio 5 m NaCl	58
3.3.2.1	Resultados y discusión.	58
3.3.3	Medio GBW	64
3.4	Coprecipitación a partir de soluciones de Uronio Plutonio	66
3.4.1	Preparación de la solución de Pu	69
3.4.2	Medio NaCl.	69
3.4.2.1	Resultados y discusión	69
3.4.3	Medio agua granitobentonítica.	70
3.5	Conclusiones de los experimentos de coprecipitación.	72
4.	DESARROLLO DE MODELOS.	75
4.1	Evolución de la tasa de dosis y de la dosis existente en diversas zonas del módulo del AGP producidas por las radiaciones α , β y γ , generados dentro del combustible gastado	77
4.1.1	Radiación α	77
4.1.1.1	Dosis alfa en el entorno acuoso del combustible	77
4.1.1.2	Identificación de los radionucleidos principales	78
4.1.2	Radiación β	79
4.1.2.1	Obtención del espectro de la radiación β en el combustible gastado	80
4.1.3	Radiación γ	81
4.1.3.1	Numeración convencional de la red de barras de un EC	85
4.1.3.2	Resultados del cálculo de la tasa de dosis gamma con el código MCNP4B.	85
4.2	Evaluación de la tasa de alteración de la matriz de combustible gastado y de la generación de productos radiolíticos.	85
4.2.1	Condiciones de contorno del modelo considerado.	86
4.2.1.1	Geometría del sistema	86
4.2.2	Resultados y conclusiones	90
4.2.2.1	Influencia de la naturaleza de la radiación	90
4.2.2.2	Influencia de la tasa de dosis α sobre la generación de productos radiolíticos	91
4.2.2.3	Influencia del espesor de la capa de lixiviante ionizada	91
4.2.2.4	Influencia de la masa de U	93
4.2.2.5	Modelación entre 10^3 y 10^6 años.	93
4.3	Estudio cinético del comportamiento frente a la lixiviación de fases de uranio en aguas graníticas simuladas	96
4.3.1	Análisis de la sensibilidad de los parámetros	99
4.3.2	Resultados y deducciones	99
4.3.2.1	Determinación de la solubilidad del U	99
4.3.2.2	Efecto de la renovación del lixiviante	101
4.4	Aplicación de códigos geoquímicos a los resultados obtenidos de lixiviación y precipitación	104
5.	BIBLIOGRAFÍA	107

Índice de figuras

Figura 2-1	Detalle de fragmentos de óxido de uranio.	16
Figura 2-2	Ceramografía de la superficie pulida del SIMFUEL.	16
Figura 2-3	Actividad alfa en función del tiempo de almacenamiento para combustibles LWR y MOX a diferentes grados de quemado.	21
Figura 2-4	Microestructura, porosidad y distribución del grano en la matriz UO_2 dopadas con un 10% de ^{238}Pu	21
Figura 2-5	Variación de la [U] vs. pH en medio $NaClO_4$ (0,01 M) en atmósfera reductora.	24
Figura 2-6	Concentración de Uranio en función del pH en medio NaCl en atmósfera oxidante [93DIA].	25
Figura 2-7	Concentraciones de uranio experimentales (UEXP) y teóricas (UTEO) en disolución en medio granítico (GW) y en agua desionizada (DIW) en condiciones anóxicas (ANOX) reductoras (RED) y oxidantes [92FOR/WER].	26
Figura 2-8	U total liberado procedente de ensayos de lixiviación en medio granítico en condiciones oxidantes [98SER/RON].	27
Figura 2-9	Uranio liberado por unidad de superficie de sólido.	28
Figura 2-10	Frocción de uranio liberada para combustibles tipo LWR (UO_2 y MOX) con relaciones O/M diferentes.	29
Figura 2-11	Fracción de Cs, Sr, Mo, Tc y Pu liberada para un CG tipo UO_2 de 53 MWd/kg U, normalizadas a uranio para razones O/M de 2 y 2,44, respectivamente [98SER/GLA].	29
Figura 2-12	Fracciones de Cs, Sr, Mo, Tc y Pu liberadas para un CG MOX de 39 MWd/kg U, normalizado a U para relaciones O/M de 2 y 2,53 respectivamente [98SER/GLA].	30
Figura 2-13	Relaciones PF/U en ensayos con SIMFUEL [96GAR/SER].	32
Figura 2-14	Fracción de uranio lixiviado en función del tiempo en el ensayo UCS-1	33
Figura 2-15	Evolución de la velocidad de disolución del U en condiciones anóxicas (AA) y reductoras (RA) obtenidas con UO_2 y SIMFUEL en medio granítico.	34
Figura 2-16	Evolución de la concentración de U para UO_2 y SIMFUEL en: a) -500 mV; b) -380 mV. [97QUI/SER].	34
Figura 2-17	Evolución de la concentración de los elementos minoritarios del SIMFUEL en agua granítica en condiciones anóxicas (AA) y reductoras (RA)	35
Figura 2-18	Esquema del procedimiento experimental empleado para el estudio de la influencia del material del contenedor.	36
Figura 2-19	Concentración de U en función del tiempo en medio GW en atmósfera oxidante (O) y en atmósfera anóxica (A).	37
Figura 2-20	Concentración de Sr en función del tiempo en medio GW en atmósfera anóxica (Sr[AAL2-] y en atmósfera oxidante Sr[OAL2-]). Concentración de Sr en medio GBW en atmósfera anóxica (Sr[ABR6-] y en atmósfera oxidante Sr[OBR6-]).	38

Figura 2-21	Concentración de Mo en función del tiempo en medio GW en atmósfera anóxica (Mo[AAL2-] y en atmósfera oxidante Mo[OAL2-]). Concentración de Mo en medio GBW en atmósfera anóxica (Mo[ABR6-] y en atmósfera oxidante Mo[OBR6-])	39
Figura 2-22	Evolución de la concentración de U en medio GBW en atmósfera N ₂ /CO ₂ (pCO ₂ =3.5). Adición de Fe a 800 h de inicio del ensayo.	40
Figura 2-23	Parámetro de red en función del tiempo y del desplazamiento por átomo (dpa) para UO ₂ dopado con un 10% de ²³⁸ Pu.	41
Figura 2-24	Fración de inventario en disolución acuosa de uranio y plutonio para pastillas dopadas y UO ₂ . a) FIAP normalizado a la superficie específica b) FIAP.	43
Figura 2-25	Fración de inventario en disolución acuosa de uranio y plutonio para pastillas pulverizadas dopadas y UO ₂	44
Figura 2-26	Piscina de la instalación de irradiación Náyade. CIEMAT.	45
Figura 2-27	Unidad de irradiación Náyade. CIEMAT.	46
Figura 2-28	Evolución calculada de la tasa de dosis γ en los reactores de lixiviación	46
Figura 2-29	Evolución calculada de dosis γ acumulada dentro de los reactores de lixiviación.	47
Figura 2-30	Concentración de U en GBW en función del pH a 190 d de ensayo. Fases sólidas calculadas para las condiciones de Náyade [99SER/QUI].	48
Figura 2-31	Concentración de U en NaCl en función del pH a 190 d de ensayo. Fases sólidas calculadas para las condiciones de Náyade [99SER/QUI].	48
Figura 3-1	Esquema del sistema empleado para la transferencia de agua al reactor	54
Figura 3-2	Comparación de la concentración de ⁹⁰ Sr vs. pH obtenidos en ensayos de lixiviación y de coprecipitación de CG en solución 5 m NaCl.	54
Figura 3-3	Comparación de la concentración de Am vs. pH en soluciones 5 m NaCl: concentración media obtenida en ensayos de lixiviación de CG, y en ensayos de coprecipitación comparados con la solubilidad del Am(OH) ₃ (s).	55
Figura 3-4	Comparación de la concentración de Np vs. pH en 5 m NaCl obtenido mediante diferentes ensayos: lixiviación y coprecipitación de CG y de solubilidad de la fase pura.	56
Figura 3-5	Concentración de Pu vs. pH en soluciones 5 m NaCl, resultados obtenidos en ensayos de lixiviación, coprecipitación y valores de solubilidad de la fase PuO ₂ (OH) ₂ con y sin considerar la complejación con cloruros.	57
Figura 3-6	Concentración de U(VI) en solución en experimentos de coprecipitación de SIMFUEL, de CG, de precipitación en el sistema U(VI)-Cl-H ₂ O y de lixiviación con CG.	60
Figura 3-7	Comparación de los registros de difracción obtenidos para el sólido precipitado en el sistema U(VI)-NaCl-H ₂ O y el precipitado a partir de soluciones de SIMFUEL, en las mismas condiciones experimentales	60
Figura 3-8	Registros de difracción de los sólidos precipitados a pH 9,3 (PSIM3) y 12 (PSIM 12)	61
Figura 3-9	Variación de la concentración de Ba y Sr con el pH.	63
Figura 3-10	Variación de la concentración de U(VI) con el pH en agua granito bentonítica.	64
Figura 3-11	Variación de la concentración de Sr en agua granito bentonítica	66
Figura 3-12	Estudio comparativo de la variación de la concentración de Sr y Ba en solución en medio granito bentonítico y condiciones oxidantes.	67
Figura 3-13	Variación de la concentración de los elementos minoritarios del SIMFUEL en agua granito bentonítica y condiciones oxidantes.	67
Figura 3-14	Diagrama de flujo de los experimentos de coprecipitación U/Pu	68
Figura 3-15	Evolución de la concentración en solución de U y Pu vs. tiempo	70

Figura 3-16	Concentración de Pu en solución en experimentos de coprecipitación U/Pu, CG y de lixiviación con CG en medio NaCl 5 m.	71
Figura 3-17	Concentración de U y Pu en solución en condiciones de pseudo-equilibrio. Experimentos de coprecipitación en medio GBW.	72
Figura 3-18	Evolución de la concentración de U y Pu en solución. Medio GBW, pH = 9	73
Figura 4-1	Actividad alfa calculada de los principales radionucleidos del CG	80
Figura 4-2	Numeración convencional de las barras del EC n° 1 del módulo del AGP para cálculo de las tasas de dosis gamma con el código MCNP4B.	86
Figura 4-3	Tasa de dosis y dosis en la superficie central del CG de la barra (2, 2) del EC n° 1 del módulo del AGP.	88
Figura 4-4	Evolución de la tasa de dosis gamma en diversos radios de la capa de bentonita	88
Figura 4-5	Geometría considerada en el modelo de radiolisis.	89
Figura 4-6	Influencia del tipo de radiación en la generación de productos radiolíticos en agua desionizado. La nomenclatura empleada significa: total = $\alpha + \beta + \gamma$; alfa = radiación α y beta = radiación β ó γ	91
Figura 4-7	Efecto de distintas tasas de dosis α en la generación de productos radiolíticos. Tasas consideradas: 2,644; 0,389 y 0,035 Gy/s.	92
Figura 4-8	Influencia del volumen de agua ionizado en la generación de productos radiolíticos.	93
Figura 4-9	Influencia de la masa de U involucrada en el proceso de generación de productos radiolíticos.	94
Figura 4-10	Estudio comparativo de los resultados de concentración en solución de U(VI) (Caso 02).	94
Figura 4-11	Evolución de las tasas de disolución de la matriz del combustible gastado para los casos 01 e, 02 d, 03 c y 04 d.	95
Figura 4-12	Evolución de la concentración de U(VI) en la capa ionizada y de la tasa de disolución en función de la tasa de dosis α del sistema. Aproximación conservadora (Casos 01 y 05) y realista (Casos 03 y 07).	96
Figura 4-13	Porcentaje de pastilla combustible alterada en un millón de años en función de que se considere las aproximaciones conservadoras (Caso 01 y 05) o las realistas (Casos 03 y 07).	97
Figura 4-14	Evolución de la velocidad de alteración de la pastilla combustible con la tasa de dosis α . Influencia de considerar el modelo realista o el conservador	97
Figura 4-15	Evolución de la cantidad de pastilla alterada para 10^6 años en función de que se considere la aproximación realista o la conservadora	98
Figura 4-16	Variación de la concentración de U frente al tiempo de lixiviación, en agua ALLARD. Las líneas punteadas indican la solubilidad determinada para cada una de las fases sólidas.	100
Figura 4-17	Modelación del proceso de lixiviación en función de la fase sólida de U controlante.	100
Figura 4-18	Variación de la concentración de U en función del tiempo en el caso de ensayos RT, en función del material y de la distribución del tamaño de partícula: a) UO_2 con una distribución entre 50 - 100 μm , b) SIMFUEL con una distribución entre 50 - 100 μm , c) UO_2 con una distribución entre 100 - 315 μm , d) SIMFUEL con una distribución entre 100 - 315 μm	101
Figura 4-19	Variación de la concentración de U en función del tiempo durante la lixiviación en agua ALLARD de un polvo de UO_2 con una distribución de tamaños de partícula de 100 - 50 μm	103
Figura 4-20	Solubilidad del Am en el caso de considerar la formación de una fase pura (AN,REE) (OH) ₃ (s).	105
Figura 4-21	Modelación del comportamiento del Sr para las condiciones de ensayo	105

Índice de tablas

Tabla I	Composición química (% peso) de las diferentes fases observadas en el SIMFUEL mediante SEM-EDS.	17
Tabla II	Superficie específica (BET) de UO_2 sin irradiar, SIMFUEL y combustible gastado.	18
Tabla III	Composición del SIMFUEL empleado.	19
Tabla IV	Actividad específica y composición del material alfa emisor de partida.	20
Tabla V	Materiales empleadas en los experimentos de lixiviación.	22
Tabla VI	Composición química de las aguas sintéticas empleadas. (GW = agua granítica; GBW = agua granitobentonítica)	22
Tabla VII	Comparación de la composición química del agua granítica ALLARD frente a la experimental.	23
Tabla VIII	Condiciones experimentales para evaluar el efecto del pH.	26
Tabla IX	Relación de ensayos de lixiviación realizados en agua granítica sintética	30
Tabla X	Velocidades de lixiviación calculadas para cada ensayo	31
Tabla XI	Relación en peso M/U en la solución SIMFUEL-cloruro	58
Tabla XII	Condiciones experimentales iniciales de los ensayos de coprecipitación en medio NaCl 5 m.	59
Tabla XIII	Concentración de uranio en solución en los experimentos efectuados en medio NaCl 5m.	59
Tabla XIV	Concentración en solución de los elementos minoritarios. Muestras filtradas con membranas de tamaño de poro de 0,22 μm	62
Tabla XV	Concentración en solución de los elementos minoritarios. Muestras filtradas con membranas de tamaño de poro nominal de 18 Å.	62
Tabla XVI	Factores de precipitación de los elementos minoritarios del SIMFUEL en experimentos de coprecipitación en medio NaCl 5 m.	63
Tabla XVII	Porcentaje de cada elemento minoritario del SIMFUEL en solución o diferentes pH después de la precipitación de fases sólidas de U(VI)..	65
Tabla XVIII	Condiciones iniciales de experimentación. Experimentos de coprecipitación U/Pu en medio NaCl 5 m.	69
Tabla XIX	Concentración de U y Pu en solución. Experimentos efectuados en NaCl 5 m.	69
Tabla XX	Relación (Pu)/[U] en solución. Experimentos efectuados en medio NaCl 5 m.	71
Tabla XXI	Condiciones iniciales de la experimentación.	71
Tabla XXII	Actividad total del ECR.	78
Tabla XXIII	Contribución de los productos de irradiación a la actividad del ECR	78
Tabla XXIV	Actividad α calculada de los principales radionucleidos.	79
Tabla XXV	Dosis y tasa de dosis en la interfase agua-superficie de la pastilla de CG	81
Tabla XXVI	Actividad total de los radionucleidos beta principales del CG	82
Tabla XXVII	Contribución relativa de las emisiones beta principales a las tasas de dosis beta en el entorno acuoso del CG.	83
Tabla XXVIII	Evolución de la tasa de dosis y de la dosis beta en el entorno acuoso del CG homogéneo.	85
Tabla XXIX	Evolución de la tasa de dosis en la superficie del CG de las barras de la diagonal principal del ECR [1 1 0] y en la bentonita del AGP.	87
Tabla XXX	Tipo de radiación y tasa de dosis en superficie.	89

Tabla XXXI	Valores G empleados en los cálculos [85CHR/BJE, 87CHR/BJE, 97CHR].	90
Tabla XXXII	Superficies específicas y n ^o de puntos de coordinación del UO ₂ empleados en la modelación.	92
Tabla XXXIII	Relación de valores de las variables utilizadas en el modelo cinético cuando se considera que la fase controlante es la Compreignacita	102
Tabla XXXIV	Relación de valores de las variables utilizadas en el modelo cinético cuando se considera que la fase controlante es la Becquerelita.	102
Tabla XXXV	Relación de valores de las variables utilizadas en el modelo cinético cuando se considera que la fase controlante es la Schoepita(syn).	102
Tabla XXXVI	Relación de valores de las variables utilizadas en el modelo cinético tomando como base los resultados obtenidos del ensayo R50 (UO ₂ , distribución de tamaño de partícula 315 – 100 μm).	104

Abstract

Abstract

In order to understand the long term spent fuel dissolution under repository conditions this report shows the study performed by considering spent fuel as a part of the multibarriers containment system. The study takes into account that the oxidative alteration/dissolution of spent fuel matrix is influenced by the intrinsic spent fuel physicochemical characteristics and the repository environmental parameters. Experimental and modelling results for granite and saline repositories are reported.

Parameters considered in this work were pH, $p\text{CO}_2$, S/V ratio, redox conditions and the influence of the container material in the redox conditions. The influence of alpha, beta and gamma radiation and the resulting radiolytic products formed remains as one of the main uncertainties to quantify the spent fuel behaviour under repository conditions. It was studied in a first approach through dose calculations, modelling of radiolytic products formation and leaching experiments in the presence of exter-

nal gamma irradiation source and leaching experiments of alpha doped UO_2 pellets.

Materials considered are LWR spent fuel (UO_2 and MOX fuel) and their chemical analogues non irradiated UO_2 , SIMFUEL and alpha doped UO_2 . Leachants were granite groundwater, synthetic granite groundwater, synthetic granite groundwater saturated in bentonite, and high concentrated saline solutions.

The matrix dissolution rate and release rate of key radionuclides (i.e. actinides and fission products) obtained through the several experimental techniques and methodologies (dissolution, co-dissolution, precipitation and co-precipitation) together with modelling studies supported in geochemical codes are proposed. Moreover, secondary phases formed that could control release and retention of key nuclides are identified. Maximum concentration values for these radionuclides are reported. The data provided by this study were used in ENRESA-2000 performance assessment.

Resumen

Resumen

Con el fin de evaluar el comportamiento del combustible gastado en un almacén geológico profundo, en este trabajo se muestra el estudio efectuado considerando los combustibles almacenados como una parte del concepto de sistema multibarreras para la retención de los radionucleidos contenidos en dichos combustibles. El estudio se ha llevado a cabo teniendo presente la influencia en la alteración/disolución de la matriz del combustible tanto de las características fisicoquímicas de los combustibles como de las características geoquímicas del medio seleccionado para su almacenamiento.

En este trabajo se muestran los resultados experimentales y la modelización efectuada para simular tanto las características de un entorno salino como granítico. Dentro de esta última litología, se han sintetizado aguas graníticas saturadas en bentonita (material de sellado) para evaluar el comportamiento del combustible gastado frente a un lixivian- te con una composición más cercana a la que pre- sumiblemente accedería al combustible.

Las características medioambientales consideradas en este trabajo han sido, principalmente, el pH, la $p\text{CO}_2$, la relación superficie del sólido expuesta al volumen de agua que accede al mismo (razón S/V) y las condiciones redox del medio, así como la modificación del potencial redox por la presencia del material del contenedor (Fe). El estudio de la influencia de la radiación sobre los procesos de alteración/disolución de la matriz del combustible, que

actualmente sigue siendo una de las principales fuentes de incertidumbre en la evaluación del comportamiento de los combustibles en un repositorio, se ha abordado, en esta primera etapa, mediante el cálculo de las dosis alfa, beta y gamma en el agua para diversos periodos de tiempo, la realización de modelos de generación de productos radio- líticos, y la experimentación con fuentes internas (materiales dopados con emisores alfa) y externas de radiación (radiación gamma).

Los materiales utilizados en este estudio han sido tanto combustibles reales (tipo UO_2 y MOX) como análogos químicos al mismo (UO_2 , SIMFUEL, pastillas de UO_2 dopadas con emisores alfa). Los medios considerados agua granítica comercial, aguas sintéticas graníticas, granitobentoníticas y soluciones salinas concentradas.

La combinación de diversos métodos y técnicas experimentales (lixiviación, codisolución, precipitación y coprecipitación) conjuntamente con estudios teóricos de modelización apoyados en códigos de cálculo geoquímicos, ha permitido la obtención de información cuantitativa de cinéticas de disolución de la matriz del combustible, cinéticas de liberación de radionucleidos de interés (actínidos y algunos productos de fisión) así como la identificación de las fases que podrían controlar la liberación y retención de dichos radionucleidos (valores máximos de concentración). Esta información ha sido aportada y utilizada en el ejercicio de evaluación del comportamiento ENRESA 2000.

1. Introducción

1. Introducción

El objetivo de este trabajo es proporcionar datos que permitan cuantificar los procesos que influyen en la disolución del combustible gastado (CG) con la consiguiente liberación de los radionucleidos contenidos en el mismo, así como determinar los mecanismos de retención de radionucleidos y, por consiguiente, las concentraciones máximas en solución que se tendrían de dichos radionucleidos en las condiciones esperadas de un almacén geológico profundo (AGP).

El mecanismo principal de degradación de la matriz del combustible, con la consiguiente liberación de radionucleidos, es la disolución oxidativa. Sin embargo, los repositorios están diseñados de forma que se prevé que prevalezcan las condiciones reductoras en el entorno cercano al CG. Estas condiciones reductoras se verán modificadas en la superficie del CG como consecuencia de la propia radiación (α , β y γ) de los mismos, debido a la generación de productos radiolíticos en el agua subterránea que accede.

La evaluación de la influencia de variables físicas y químicas como las condiciones redox del medio, la presencia de diversas $p\text{CO}_2$, la razón entre la superficie del sólido expuesta y el volumen del lixiviante (S/V), pH, composición química de las aguas y presencia del material del contenedor en el proceso de disolución de combustible han sido una de las partes fundamentales del trabajo realizado en este período y ha permitido aportar cinéticas de disolución de la matriz del combustible y cinéticas de liberación de elementos de interés. Se siguieron diversas metodologías de experimentación y se utilizaron en los trabajos tanto CG (tipo UO_2 y combustible MOX) como análogos químicos del combustible (UO_2 y SIMFUEL).

Otro aspecto fundamental considerado es la formación de fases secundarias por precipitación o coprecipitación, que se comportarán como fases hospedantes para la retención de radionucleidos en la evaluación del comportamiento del AGP. En este trabajo se estudiaron los fenómenos de coprecipita-

ción, partiendo de soluciones sobresaturadas tanto de CG como de sus análogos químicos (SIMFUEL) y de soluciones U/Pu con una relación similar a la existente en un CG con un quemado de 50 MWd/kg U; se caracterizaron, en la medida de lo posible, las fases formadas y se proporcionaron valores máximos de concentración en solución de los elementos de interés. Los resultados de solubilidad obtenidos se compararon con los obtenidos en los experimentos de lixiviación.

Los trabajos experimentales y de evaluación de datos, tanto de los procesos de disolución como de los de precipitación, se han completado mediante el desarrollo de diversos modelos cinéticos, cuyo objetivo es la interpretación de los mecanismos de disolución y mediante la generación de modelos integrados en códigos geoquímicos, para cuantificar y predecir los fenómenos de liberación y retención de radionucleidos desde la matriz del combustible.

Por último, en este período se inició el estudio de la influencia de las radiaciones α , β y γ , tanto desde un punto de vista experimental, mediante la realización de estudios de lixiviación de materiales análogos al CG en presencia de fuentes externas (γ) e internas (pastillas dopadas con emisores α) de radiación, como desde un punto de vista teórico, mediante el cálculo de las tasas de dosis α , β y γ que se esperan para tiempos relevantes de evaluación del repositorio, así como cálculos de generación de productos radiolíticos que posteriormente serán comparados con los resultados experimentales. Estos estudios, tanto experimentales como teóricos, conjuntamente con los datos que se tienen actualmente de lixiviación de los CCGG permitirá en el próximo período (2000 - 2004) discriminar el efecto de la radiación que emiten los combustibles en la estabilidad del término fuente y cuantificar la competencia entre la presencia de condiciones locales oxidantes producidas por la generación de productos radiolíticos y la presencia de condiciones reductoras, como consecuencia de la presencia del material del contenedor.

2. Lixiviación del combustible gastado y sus análogos químicos



2. Lixiviación del combustible gastado y sus análogos químicos

El conocimiento del comportamiento a plazo largo del CG es un aspecto fundamental en la gestión definitiva de los residuos de radiactividad alta, dada su incidencia tanto en aspectos relacionados con el diseño del almacén como con la evaluación de su seguridad a plazo largo.

La estabilidad del CG y su capacidad para la retención de los radionucleidos dependen de las características intrínsecas del mismo (historial de irradiación, grado de quemado, etc.), del propio diseño para el aislamiento del residuo (material del contenedor, material de relleno y sellado), de las características de la formación geológica hospedante y de las restricciones hidrogeoquímicas del medio considerado.

Los mecanismos de liberación de radionucleidos, cuando el agua del repositorio accede a los CCGG, considerados normalmente por los distintos estudios de análisis del comportamiento son:

- Liberación desde el huelgo combustible - vaina (liberación instantánea).
- Liberación desde los límites de grano (liberación no congruente).
- Liberación desde la matriz del combustible (liberación congruente).

La liberación desde el huelgo combustible-vaina y desde los límites de grano se considera, por algunos de los grupos de trabajo internacionales de análisis de comportamiento, como un proceso instantáneo.

En lo que se refiere a los procesos de liberación de radionucleidos los ejercicios de evaluación del comportamiento requieren:

- Considerar aspectos cinéticos, tales como el mecanismo de disolución oxidativa de la matriz del CG.
- Considerar la influencia de parámetros que afectan a la cinética de disolución/liberación, como son: la radiación, el pH, el Eh, la influencia de los materiales del contenedor y de los productos de corrosión de éste, la presencia de iones complejantes, la temperatura y la razón S/V.

Dado que la rotura del contenedor se espera que ocurra a los 500 ó 1000 años, según el concepto, para este período de tiempo se habrá producido un decaimiento térmico y radiactivo de los CCGG almacenados considerable. La metodología de trabajo seguida consistió en la realización de experimentos con CG (combustible UO_2 con grados de quemado y tratamientos superficiales diferentes), con

análogos del CG (UO_2 y SIMFUEL) en presencia de fuentes externas de radiación (γ) y con pastillas de UO_2 dopadas con emisores α .

Los resultados obtenidos con estos experimentos y de los efectuados con análogos del CG en presencia de productos radiolíticos simulados, permiten aislar la influencia de cada uno de los tipos de radiación implicados y determinar ésta en su conjunto, y a partir de ello proporcionar un modelo que pueda sustituir el modelo de autooxidación considerado actualmente en los ejercicios de evaluación, según el cual la tasa de alteración de la matriz del combustible es directamente proporcional a la tasa de dosis para cada tiempo considerado. Este modelo de autooxidación es excesivamente conservador, por lo que la utilización de los resultados experimentales podrían proporcionar resultados más próximos a las condiciones reales del almacén.

En este apartado se describen los estudios realizados sobre lixiviación de UO_2 natural, SIMFUEL y CG en diferentes medios geológicos de interés.

Estos estudios tienen como objetivo proporcionar datos de entrada para los estudios de análisis de riesgo del comportamiento del CG almacenado en cualquiera de las formaciones geológicas candidatas.

Las diferentes metodologías empleadas en estos estudios permiten establecer cuáles son los procesos y factores que intervienen en la disolución del CG y una ponderación de los mismos. Por ejemplo, a partir de los ensayos de lixiviación se pretende conocer los mecanismos en los que se verán involucrados los CCGG cuando el agua de la formación geológica acceda a los mismos. Fundamentalmente, la información que se obtiene de estos experimentos son las concentraciones de las especies en solución, sus velocidades de lixiviación y las fases de alteración que se pueden formar.

2.1 Caracterización de sólidos

2.1.1 SIMFUEL

El SIMFUEL es un análogo químico del CG en el que se encuentran elementos no radiactivos en concentraciones análogas a las presentes en un CG de un determinado grado de quemado. De este modo, por ejemplo, en el SIMFUEL el lantano "La" se incluye para estudiar las propiedades no sólo como producto de fisión sino como análogo del Am y Cm. Lo mismo ocurre con otros elementos añadidos como el Ce, el Ru y el Nd.

La preparación de los fragmentos y de polvo de SIMFUEL se realizó por medio de una trituradora de mandíbulas y/o molienda en molino de bolas y posterior tamizado. En función del tamaño de partícula elegido se utilizó un método u otro. El proceso de trituración permitió un control mejor de la distribución del tamaño de partícula, además de generar menor cantidad de finos.

Una vez se hubo obtenido el polvo del material a ensayar, se determinó la distribución del tamaño de partícula del sólido, dado que la superficie específica que dichas partículas presenten al agente lixivante es un parámetro que influye sobre la velocidad final de lixiviación.

Las técnicas utilizadas para la medida de la distribución del tamaño de partícula fueron: tamizado, difracción láser y microscopía óptica.

El tamizado se realizó en seco y con una agitación en las tres dimensiones a 50 r.p.m.

Una vez obtenidas las distintas fracciones granulométricas se determinó, mediante difracción láser, la distribución volumétrica de las diferentes fracciones de los materiales a lixiviar.

Para la caracterización ceramográfica de los materiales se utilizaron las técnicas de microscopía óptica

(OM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). A continuación, se muestra un breve resumen de la caracterización realizada.

La microscopía óptica se utilizó tanto para el estudio ceramográfico de los materiales de partida como para el estudio morfológico y para la determinación de distribución de tamaños de partículas (Figura 2-1).

A los materiales empleados durante la experimentación se les sometió, en primer lugar, a la observación sin ataque químico de la superficie pulida, observándose la existencia de defectos, grietas e inclusiones, si bien su morfología es muy diferente a la que presenta un CG real.

El estudio de los polvos obtenidos con la trituradora de mandíbulas permitió constatar que se trataba de un polvo de gran homogeneidad en el tamaño y con pocos finos adheridos a la superficie. En aquellas muestras que se habían lavado con anterioridad, se observaba una mayor calidad del polvo. El procedimiento de lavado se describe con posterioridad.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió la resolución y el estudio de la superficie pulida de pastillas de SIMFUEL (Figura 2-2). En la micrografía



Figura 2-1. Detalle de fragmentos de óxido de uranio.

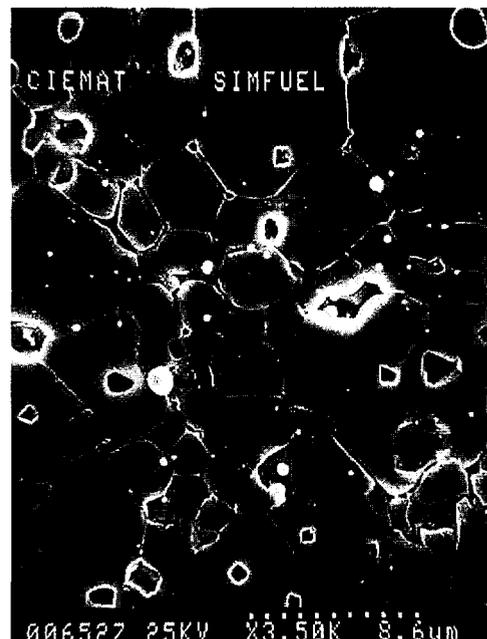


Figura 2-2. Ceramografía de la superficie pulida del SIMFUEL.

se observa que se trata de un material multifásico, en el cual se observa una matriz de granos uniformes con granos equiaxiales característicos de materiales sinterizados. Además, se constata la existencia de precipitados esféricos con coloración diferente. Los precipitados finos de color blanco, situados principalmente en el límite de grano (como en el CG) corresponden con fases de carácter metálico (Mo, Ru, Rh,...), mientras que los precipitados groseros, de coloración grisácea, corresponden a una fase oxidada tipo perovskita (Ba, Sr, Mo,...). Mediante el microanalizador EDS se pueden determinar semicuantitativamente los elementos que componen cada una de las fases observadas en el SIMFUEL y conocer su distribución en la matriz UO_2 . Se observó la presencia de precipitados metálicos Mo – Ru, típicos de los CCGG, tanto en el interior como en el límite de grano. Como se puede constatar, a partir de los análisis realizados, existe una gran concordancia entre los resultados obtenidos del análisis y la documentación del fabricante (Tabla I) [91LUC/VER].

La determinación de la superficie específica del óxido de uranio y del SIMFUEL de partida se realizó mediante cromatografía de gases, utilizando el denominado método de BET. El conocimiento de la superficie específica del material que estará en contacto con el volumen del lixivante (razón S/V) es necesario para evaluar las velocidades de lixiviación y como parámetro de comparación de diferentes materiales. En la Tabla II se recogen algunos valores de superficie específica para UO_2 , SIMFUEL y CG.

En la Tabla II se recogen los valores de superficie específica tomando como diámetro el valor medio del intervalo del tamaño de partícula. Se observa que para cada fracción de tamaños existe una gran dispersión de resultados para una misma fracción de partículas, que puede ser, incluso, de más de un orden de magnitud. Esta diferencia hace que la comparación de velocidades de disolución esté sujeta a un margen de incertidumbre muy elevado, por lo que en ocasiones es más aconsejable hablar de fracción liberada en disolución acuosa (FIAP), si es que se dispone del inventario de radionucleidos.

2.1.1.1 Análisis químico del SIMFUEL mediante ICP-MS

La composición química del SIMFUEL empleado en los estudios realizados (Tabla III) simula la de un CG con un grado de quemado de 50 MWd/kg U. Este material fue fabricado por AECL Research Laboratories.

Para el análisis del SIMFUEL se utilizaron dos métodos diferentes de disolución, uno con agua regia en autoclave y otro mediante la combinación de varios reactivos hasta la casi completa disolución de la muestra. Para este último método de disolución se emplearon HNO_3 y $HClO_4$, llevándose la disolución a sequedad y diluyendo posteriormente con ácido nítrico. Las soluciones preparadas independientemente se analizaron ambas por ICP-AES e ICP-MS.

Al tratarse de un análisis multielemental se optó por la preparación de soluciones de calibrado con un

Tabla I
Composición química (% peso) de las diferentes fases observadas en el SIMFUEL mediante SEM-EDS.

Zona de análisis	Composición química
1	52,03 % U – 37,72 % Ba – 10,26 % Zr
2	93,66 % U – 3,43 % Nd – 2,91 % Zr
3	45,07 % Ru – 42,89 % U – 9,84 % Mo – 1,0 % Al – 0,78 % Fe – 0,20 % Cu
4	55,17 % U – 23,74 % Ru – 16,28 % Mo – 3,04 % Zr – 1,77 % Fe
5	65,39 % U – 21,66 % Ru – 12,95 % Mo
6	92,58 % U – 4,52 % Ru – 2,90 % Mo
7	54,56 % Ba – 29,56 % U – 15,88 % Zr
8	100 % U
9	100 % U

Tabla II
Superficie específica (BET) de UO₂ sin irradiar, SIMFUEL y combustible gastado.

UO ₂ sin irradiar y SIMFUEL			Combustible gastado			
Fracción μm	Superficie específica cm ² /g	Ref.	Quemado MWD/kg U	Fracción μm	Superficie específica cm ² /g	Ref.
< 44 *	3700	900LL	50	7 – 20 *	2770	93GRA/THO
32 – 50 *	3600	96EST/DIA	42	> 4000 **	59	71DAV/EWA
44 – 105 *	270	93GRA/THO	42	2000 – 4000 **	121	71DAV/EWA
50 – 100 *	900	96EST/DIA	43	> 4000 **	79	71DAV/EWA
50 – 100 * (SIMFUEL)	1000	96EST/DIA	43	2000 – 4000 **	88	71DAV/EWA
100–300 *	113	94GRA/LOI	43	Todo **	72	71DAV/EWA
100–315 *	400	96EST/DIA				
100–315* (SIMFUEL)	260	96EST/DIA				
500 – 1000 **	98	95FOR				
500 – 1000 **	105	95FOR				
500 – 900 *	100	96EST/DIA				
900 – 1100 *	160	85KLE				
1000 – 2000 **	55	71DAV/EWA				
1000 – 2000 **	80	71DAV/EWA				
2000 – 4000 **	44	71DAV/EWA				
Toda la pastilla	150	900LL,88JSS				
Toda la pastilla	2	93CAS/GIM				

*Triturado y tamizado

** Fragmentos de combustible

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). 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 una matriz de elemento pesado (uranio) en la muestra.

Para preparar las soluciones de calibrado se partió de soluciones patrón de cada uno de los elementos a analizar. Se prepararon varias soluciones en el rango de concentraciones esperadas para cada ele-

mento en cada una de las réplicas de las 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 1000 mg/l (1000 ppm).

2.1.1.2 Determinación de elementos en solución procedentes de ensayos de lixiviación

Se utilizaron dos técnicas, fundamentalmente, análisis mediante fluorimetría láser, que permite la medida de la concentración de uranio en solucio-

Tabla III
Composición del SIMFUEL empleado.

Elemento	M/U SIMFUEL 50	SIMFUEL 50 % peso
U	1	
Ba	3.68E-3	0.37
Ce	8.77E-3	0.88
La	3.08E-3	0.31
Mo	5.24E-3	0.52
Sr	2.74E-3	0.27
Y	6.46E-4	0.06
Zr	5.72E-3	0.57
Rh	6.25E-3	0.63
Pd	2.93E-3	0.29
Ru	3.80E-3	0.38
Nd	1.00E-2	1.00

nes acuosas (ppb) y análisis mediante ICP-MS. El ICP-MS permite medir, además de uranio, los elementos químicos que simulan los PF existentes en el CG. De este modo se determinó la razón a uranio de cada elemento minoritario (PF simulado), así como su inventario inicial, y las concentraciones de éstos a lo largo de los experimentos, a efectos de proporcionar datos de lixiviación de cada elemento como fracción lixiviada en función del tiempo.

En los experimentos de lixiviación con pastillas dopadas con emisores alfa el análisis de los lixiviados y de las disoluciones de lavado se llevó a cabo mediante espectroscopía de masas ICP-MS, modelo ELAN 5000 de la firma PERKIN ELMERSCGEX, modificado convenientemente para la manipulación de muestras radioactivas en cajas de guantes. Con el fin de analizar los isótopos ^{238}U y ^{238}Pu se acopló una columna cromatográfica al sistema de aporte de muestra del equipo; de este modo, no se produce el solapamiento de picos a masa 238 de uranio y plutonio, ya que los tiempos de retención son diferentes.

2.1.2 UO_2 dopado con emisores α

El análogo del que se parte es un material que simula dos tasas de dosis alfa diferentes de CG. Con

los resultados obtenidos de esta investigación se pretende evaluar el comportamiento a largo plazo del combustible. Estos materiales se obtienen mediante la fabricación de pastillas de UO_2 dopado con un 0,1 % y 10% en peso de ^{238}Pu . La composición isotópica del polvo de plutonio de partida se analizó mediante ICPMS, tras su previa disolución. En la Tabla IV se muestran los valores de la actividad específica y de la composición del material utilizado como emisor α que se añadió al UO_2 .

Los materiales de partida fueron UO_2 y PuO_2 . Las pastillas se prepararon mediante el método SOL-GEL [98COB]. Este es un método de coprecipitación que permite controlar exactamente la concentración de plutonio, quedando éste homogéneamente distribuido en la matriz (UO_2). Las pastillas se prepararon con una densidad del 94 % de la densidad teórica [98COB]. Éstas se cortaron en discos de 1 mm de altura y se pulieron al menos sobre una de sus caras, para facilitar su caracterización posterior en los experimentos de lixiviación. Después de realizada esta operación los discos se recoció a 1000 °C durante 6 horas en atmósfera de Ar/H_2 , para eliminar las tensiones y defectos debidos al proceso de preparación de probetas y del daño producido por la radiación alfa.

Tabla IV
Actividad específica y composición del material alfa emisor de partida.

Nucleido	Actividad específica (Bq/g metal)	Composición en óxido (%)
^{238}Pu	$6.34 \cdot 10^{11}$	66.7
^{239}Pu	$2.30 \cdot 10^{09}$	17.9
^{240}Pu	$8.42 \cdot 10^{09}$	3.0
^{241}Pu	$3.81 \cdot 10^{12}$	0.1
^{242}Pu	$1.45 \cdot 10^{08}$	0.1
^{234}U	$2.31 \cdot 10^{08}$	12.1
^{241}Am	$1.27 \cdot 10^{11}$	0.1

En la Figura 2-3 se representa la actividad alfa en función del tiempo de almacenamiento o enfriamiento después de la descarga del reactor, de combustibles para los LWR tipo UO_2 y MOX con distintos grados de quemado, lo cual se ha obtenido aplicando el código de cálculo ORIGEN2. Las pastillas dopadas con un 10% de ^{238}Pu presentan un valor de actividad ligeramente elevado. Con ello se pretende observar los efectos de la radiólisis y del daño sufrido por la estructura provocado por la radiación α . Las actividades de los materiales empleados en este trabajo, 10% ^{238}Pu y 0,1% ^{238}Pu (marcado en líneas horizontales), se muestran en la Figura 2-3 junto a otros análogos. El UO_2 dopado tiene una actividad alfa ligeramente superior al combustible tipo MOX después de un año de enfriamiento tras la descarga, mientras el UO_2 dopado con un 0,1% en peso de ^{238}Pu corresponde a combustible tipo UO_2 de alto grado de quemado después de ~ 100 años de enfriamiento o a un combustible tipo MOX después de ~ 1000 años de enfriamiento. También se muestran en la figura las actividades de dos materiales formulados que incluyen 10 y 1 % de $^{233}\text{UO}_2$, respectivamente. Estos materiales se fabricarán y se usarán en trabajos futuros para extender el campo de radiación alfa a actividades que representen tiempos de enfriamiento mayores para el CG.

La microestructura de las pastillas se caracterizó mediante microscopía óptica. Las muestras pulidas se atacaron mediante un reactivo ácido formado por tres partes de H_2O , 3 partes de HNO_3 (65%) y tres partes de H_2O_2 . Según se observa en la Figura 2-4a, las pastillas dopadas muestran una gran ho-

mogeneidad (no habiendo diferencia de fases entre el UO_2 y el PuO_2). El tamaño de grano se encuentra entre 6 y $10 \mu\text{m}$ (Figura 2-4b).

Mediante difracción de rayos X se estudió la influencia de la radiación en el parámetro de red del UO_2 , tomando medidas después de 1, 24, 96, 288, 720 y 1080 horas, desde el instante en que terminó el proceso de recocido.

El equipo de medida empleado fue un difractómetro $\theta/2\theta$ Siemens D-5000 con la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu filtrada con níquel. Las pastillas sinterizadas se pulverizaron para obtener una mayor intensidad de picos y una mayor definición en el cálculo del parámetro de red.

Las probetas usadas fueron discos y polvos de tamaño de partículas diferentes de UO_2 dopado con ^{238}Pu . Los polvos proceden de la molienda, en mortero de ágata, de las pastillas de UO_2 dopadas para obtener dos tamaños de partícula ($< 63 \mu\text{m}$ y $< 125 \mu\text{m}$). Las muestras empleadas en los experimentos de lixiviación se muestran en la Tabla V. La tabla muestra el tipo de material, el peso, la cantidad de dopante así como la razón superficie/volumen del sólido calculada en función del área geométrica.

2.2 Métodos experimentales de lixiviación

El procedimiento experimental general utilizado consistió en experimentos estáticos, con o sin reposición de lixivante. Los sólidos se utilizaron tanto en

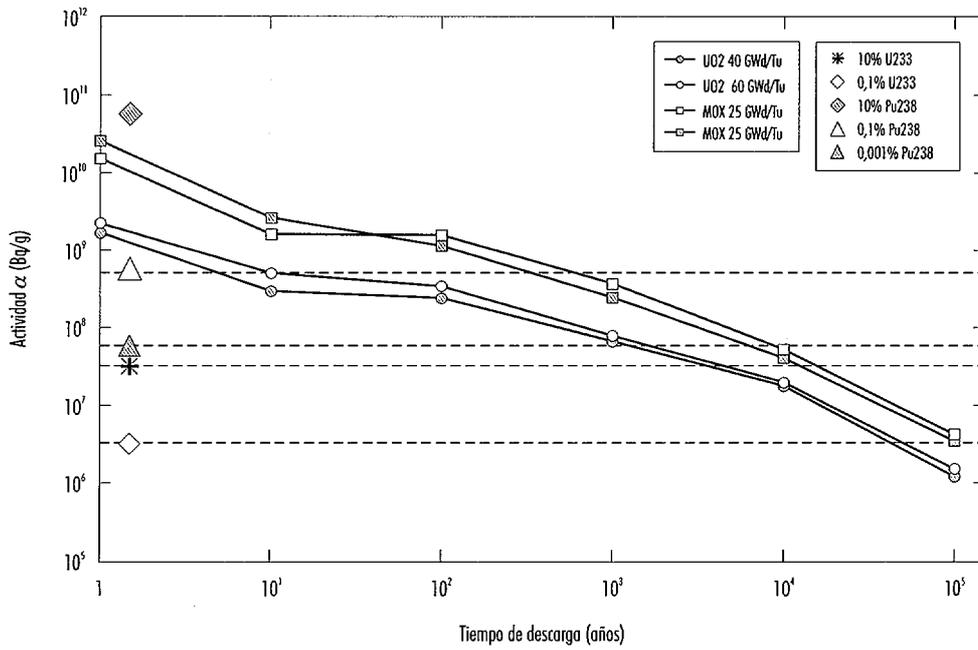


Figura 2-3. Actividad alfa en función del tiempo de almacenamiento para combustibles LWR y MOX a diferentes grados de quemado.

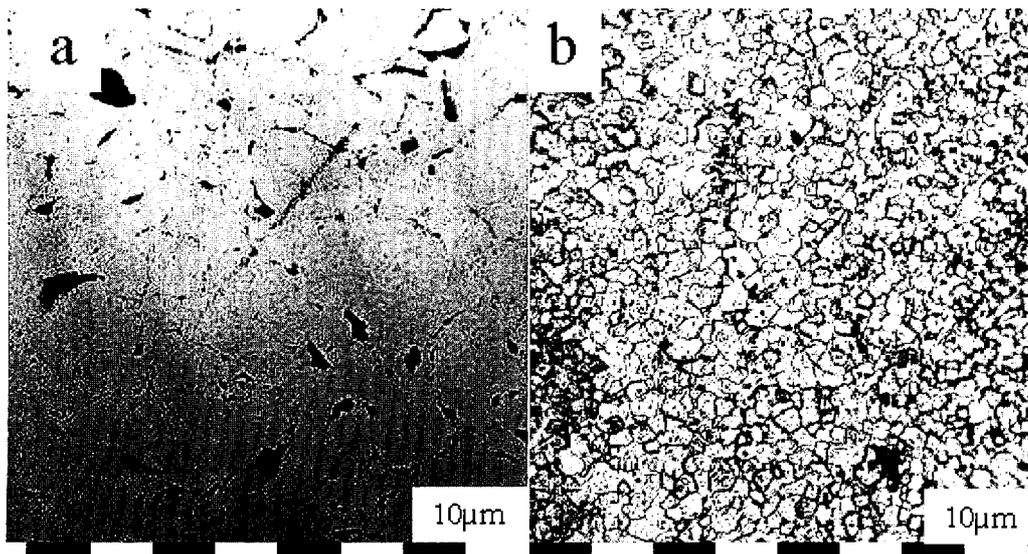


Figura 2-4. Microestructura, porosidad y distribución del grano en la matriz UO_2 dopadas con un 10% de ^{238}Pu .

Tabla V
Materiales empleados en los experimentos de lixiviación.

Material	Dopante (%)	Actividad α (Bq·g ⁻¹)	Tamaño partícula (μ m)	Peso (mg)	S/V (m ⁻¹)
UO ₂ -0f	0	1.10·10 ⁴	d < 63	77.2	68.6
UO ₂ -01f	0.1	3.76·10 ⁸	d < 63	84.4	75.0
UO ₂ -10f	10	3.76·10 ¹⁰	d < 63	90.5	80.2
UO ₂ -0c	0	1.10·10 ⁴	63 < d < 125	47.2	21.2
UO ₂ -01c	0.1	3.76·10 ⁸	63 < d < 125	86.4	38.7
UO ₂ -10c	10	3.76·10 ¹⁰	63 < d < 125	117.3	52.3

forma de pastillas como de fragmentos y polvo. Las soluciones lixiviantes utilizadas (Tabla VI) fueron: agua desionizada, NaCl (5m), aguas graníticas incluyendo, en algunos casos, el efecto de la bentonita y del material del contenedor. Se consideraron diversas razones S/V y condiciones tanto oxidantes como reductoras. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

Antes de la lixiviación de los óxidos de uranio, se procedió a la preparación del polvo de UO₂ para eliminar los finos que pudieran quedar adheridos a la superficie como consecuencia de los procesos de trituración y tamizado.

El proceso que se siguió fue el siguiente:

- 1) Separación de la fracción de muestra de interés.

Tabla VI
Composición química de las aguas sintéticas empleadas. (GW = agua granítica; GBW = agua granitobentonítica).

	5 m NaCl	GW (mg/l)	GBW (mg/l)
Elemento	Ca ⁺²		2.2
	K ⁺		3.7
	Mg ⁺²		2.7
	Na ⁺	130 g/l	79.1
	Br ⁻		15
	Cl ⁻	200 g/l	3.8
	F ⁻		1.2
Especie	HCO ₃ ⁻		122
	NO ₃ ⁻		14.7
	SiO ₂		8.3
	SO ₄ ⁻²		4.3
pH	med	7	7.5
	teo		7.3

- 2) Lavado con agua: la muestra se lavó con agua desionizada (20 ml de agua por g de muestra) durante 5 min y se separó el sólido del líquido.
- 3) Lavado con acetona: se realizaron tres lavados consecutivos con acetona en un baño de ultrasonidos. La proporción entre la fase sólida y la líquida y el tiempo de lavado son idénticos al anterior.
- 4) Secado en un desecador a vacío.

2.2.1 Ensayos de lixiviación con renovación del lixiviente

Los ensayos de lixiviación se realizaron utilizando como material base UO_2 y SIMFUEL con distribuciones granulométricas diferentes: 50 – 100 y 100 – 315 μm . La razón superficie de material a lixiviar frente a volumen de lixiviente "S/V" para toda la experimentación fue de 3.000 m^{-1} .

Para la realización de los ensayos se utilizaron como lixiviente el agua ALLARD [84ALL]. La composición de este agua intenta simular un agua subterránea granítica. El lixiviente se realizaron según procedimiento cedido por de Pablo [96PAB/CAS]. En la Tabla VII se muestra la composición teórica del agua ALLARD y la utilizada en este trabajo de investigación.

Los ensayos se realizaron en reactores de vidrio con una capacidad de 10 ml, y en un ambiente oxidante (aire libre). Durante el proceso de lixiviación el pH y el Eh del sistema se midieron, si bien no se controló ninguno de estos dos parámetros.

El pH experimental reflejado en este trabajo se midió con un electrodo de la firma Metrom y el valor se corrigió mediante la corrección de Pitzer [90GRA/MUL]. La ecuación utilizada fue la siguiente:

$$pH = pH_m + 0,1 \quad \text{Ec. 1}$$

El potencial redox del sistema se midió mediante un electrodo de calomelanos. El valor experimental reflejado en este trabajo se modificó siguiendo la convección de Pitzer.

Los valores de concentración de U reflejados en este trabajo corresponden con el valor medio obtenido al menos entre 5 medidas.

El error reflejado en cada valor medio corresponde con el cociente obtenido de la división de la desviación estándar asociada a dicho valor dividido por la raíz cuadrada del número de medidas

$$\frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$$

Cuando se expresan valores medios el error de la medida se expresa considerando el 95 % de confianza.

Tabla VII
Comparación de la composición química del agua granítica ALLARD frente a la experimental.

	Composición teórica ALLARD [1] mg/l	Composición experimental mg/l
Elemento	Cl ⁻	4 – 15
	Na ⁺	10 – 100
	K ⁺	1 – 5
	Mg ⁺⁺	1 – 10
	Ca ⁺⁺	10 – 40
Especie	SO ₄ ⁼	0,5 – 15
	HCO ₃ ⁻	90 – 275
	SiO ₂ (ac)	3 – 14
pH	7 – 9	8,46
Eh (mV)		446

Para la validación del modelo se utilizaron diferentes tipos de ensayos. A continuación se indican las particularidades de cada uno de ellos. En todos permaneció constante el lixiviante "agua ALLARD", la relación S/V y las condiciones redox oxidantes (aire).

- *Ensayos C_s*: Se realizaron una serie de ensayos en las condiciones experimentales siguientes: $\text{pH} = 8,5 \pm 0,1$; $E_h = 440 \pm 50 \text{ mV}$; temperatura = 298 K; presión = 1 atm y $S/V = 3000 \text{ m}^{-1}$. En estos ensayos se sacaba una muestra, y sólo una del sistema, a tiempos diferentes, de forma que no hubiera perturbación alguna en el sistema. Con este tipo de ensayos se intentaba determinar cuál era la concentración de equilibrio del sistema en estas condiciones a tiempos diferentes.
- *Ensayos RT*: En estos ensayos la única diferencia con los anteriores era que a tiempos diferentes se retiraba toda la solución lixiviante y el reactor se llenaba con nueva solución fresca (sin contenido en U).
- *Ensayos R50*: La diferencia entre estos ensayos y los anteriores es que en lugar de extraer del reactor toda la solución únicamente se retiraba

la mitad y posteriormente se añadía la misma cantidad de solución fresca.

2.3 Estudio de parámetros que influyen en el proceso de lixiviación

2.3.1 pH

El pH de las aguas subterráneas es una de los parámetros químicos objeto de estudio, ya que tiene una influencia elevada en la concentración en disolución y en la tasa de liberación de los diferentes radionucleidos de interés en la gestión final de los residuos de radiactividad alta. Afortunadamente, el pH de las aguas subterráneas no es muy agresivo (pHs neutros o ligeramente alcalinos) por lo que presumiblemente no será una variable controlante en el proceso de disolución.

En la Figura 2-5 se muestran la concentración de uranio en solución, en experimentos realizados con polvo de UO_2 , con una distribución de tamaño de partícula comprendida entre 100 – 315 μm y una su-

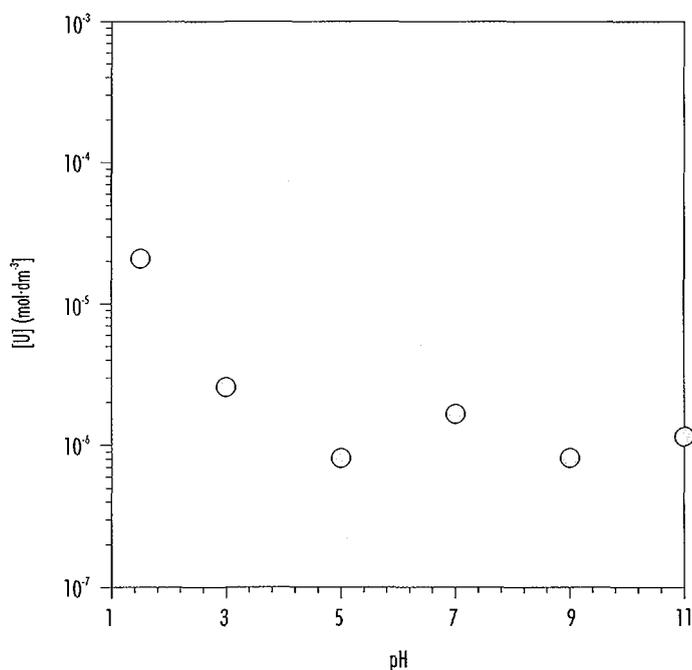


Figura 2-5. Variación de la [U] vs. pH en media NaClO_4 (0,01 M) en atmósfera reductora.

perficie específica de $0,04 \text{ m}^2/\text{g}$ en medio NaClO_4 $0,01 \text{ M}$. Este medio es una primera aproximación hacia el conocimiento de los procesos que tendrán lugar en un agua subterránea granítica (fuerza iónica baja). Además, la utilización de este lixivante facilita la interpretación teórica de los resultados obtenidos, ya que el uranio no forma complejos con el ClO_4^- . Se observa, una clara dependencia de la concentración de uranio en solución en función del pH, siendo los valores mínimos a un pH neutro o ligeramente alcalino. Se observa que: para valores de pH comprendidos entre 1,5 y 3 la curva de los resultados experimentales muestra una pendiente ≈ -1 . Esto podría indicar que la fase controlante, en este intervalo de pH, es una especie soluble monovalente [88BRU/CAS]. En el intervalo de pH comprendido entre 5 y 9 la pendiente de la curva es prácticamente cero. Esto significa que no existen cambios considerables en la concentración de U(IV) con la variación del pH, lo cual indica que en estas condiciones las especies predominantes no poseen carga.

En la Figura 2-6 se representan las concentraciones de uranio en función del pH en medio salino [93DIA]; se observa la misma tendencia de bajas concentraciones en disolución a pH neutros o ligeramente alcalinos.

En la Figura 2-7 se presentan los resultados experimentales y teóricos de concentración de U en disolución para un CG en diferentes condiciones experimentales, tanto anóxicas, reductoras como oxidantes. La tendencia es la misma; se obtienen los mínimos a pHs neutros o ligeramente alcalinos.

En la Tabla VIII se muestran las condiciones experimentales empleadas para evaluar el efecto del pH en aguas graníticas (véase Figura 2-7).

Los resultados obtenidos de concentración de uranio muestran un comportamiento con el pH análogo al del CG, si bien la concentración que se alcanza depende del medio lixivante utilizado.

Los valores de concentración y las tasas de disolución de los óxidos de uranio, incluyendo la del CG presentan valores mínimos a los pH esperados en un almacén subterráneo (entre 7 y 9), si bien la concentración obtenida varía considerablemente en función de las condiciones experimentales (atmósfera, composición del lixivante, etc.).

2.3.2 Razón Superficie/Volumen (S/V)

Para evaluar la influencia que tiene la razón superficie de óxido a lixiviar frente a volumen de lixivante

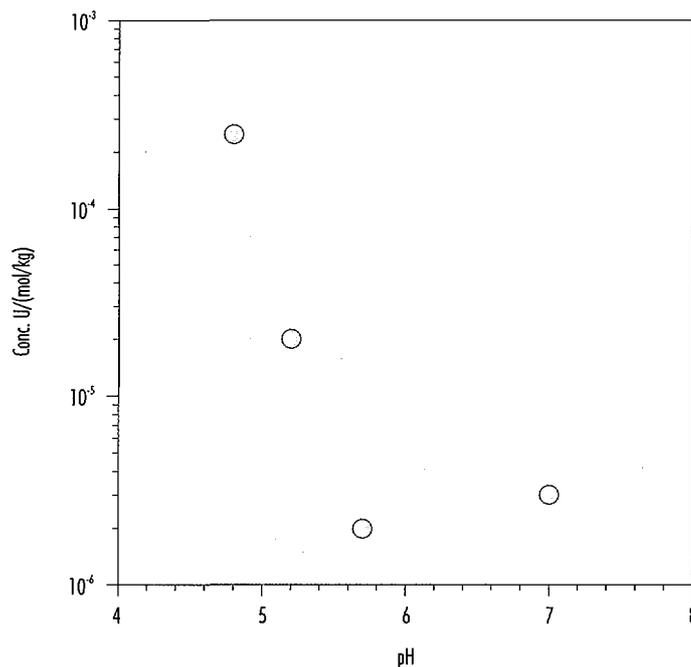


Figura 2-6. Concentración de uranio en función del pH en medio NaCl en atmósfera oxidante [93DIA].

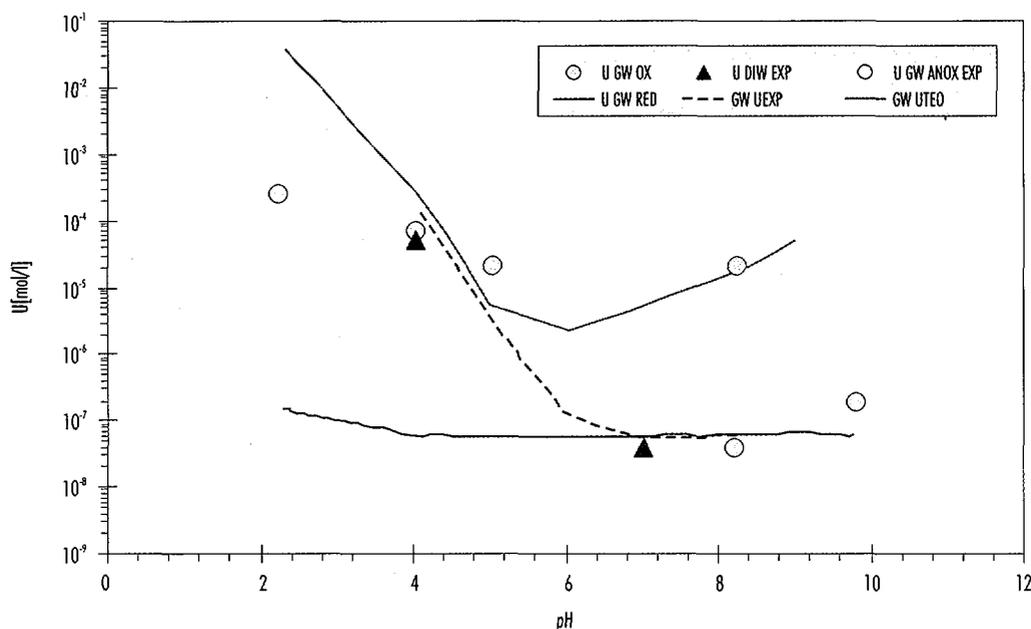


Figura 2-7. Concentraciones de uranio experimentales (UEXP) y teóricas (UTEO) en disolución en medio granítico (GW) y en agua desionizada (DIW) en condiciones anóxicas (ANOX) reductoras (RED) y oxidantes (OX) [92FOR/WER].

Tabla VIII
Condiciones experimentales para evaluar el efecto del pH.

Sólido	Tamaño de partícula (mm)	Volumen de lixiviante (ml)	S/V (m ⁻¹)	pH
UO ₂	100-315	200	200	4
				6
				9

(S/V) en la velocidad de lixiviación del sólido se realizaron una serie de experimentos diseñados de modo que la única variable modificada fuera el volumen de lixiviante. Las razones escogidas fueron: 100; 1000 y 10000 m⁻¹. Se observó que, inicialmente, las velocidades de disolución eran diferentes, siendo éstas más elevadas cuanto mayor era la razón S/V; sin embargo, a medida que aumentaba el tiempo de ensayo estas diferencias disminuían.

Ensayos realizados con CG, SIMFUEL y UO₂, en condiciones experimentales similares, mostraron que la normalización de estos resultados con respecto a la

superficie conducen a una minimización de diferencias [98SER/RON]. La fracción de uranio liberada observada en los CG tipo UO₂ de 50 MWd/kg U comparada con la obtenida para un SIMFUEL, con el mismo quemado simulado, es aproximadamente dos ordenes de magnitud superior (Figura 2-8). Estas discrepancias se deben a la influencia en la disolución de la matriz de la radiación y la superficie específica del sólido.

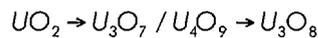
Dada la gran diferencia microestructural entre estos materiales se intentó relacionar los valores obtenidos en función de la superficie específica. De acuerdo

con la aproximación dada por Forsyth [95FOR] entre las superficies específicas de UO_2 irradiado y no irradiado, los valores de U liberado con respecto a la superficie se presentan en la Figura 2-9. Estos resultados no están en contradicción con la idea del efecto de la radiolisis en la disolución del CG, si bien dejan de manifiesto el importante efecto de la superficie específica en la tasa de liberación. Estos resultados están en concordancia con la hipótesis de considerar como factor controlante del proceso de lixiviación fenómenos físicos tales como la superficie del sólido, puntos activos, etc. [93GRA/THO].

2.3.3 Razón oxígeno metal (O/M)

El CG, en determinadas condiciones, puede sufrir un cambio en su razón O/M como consecuencia de un proceso de oxidación.

La secuencia de la reacción de oxidación de un combustible tipo UO_2 , en aire seco, puede simplificarse como:



La reacción de oxidación de la matriz por el aire se produce a través de los límites de grano según la secuencia de oxidación anterior [93THO/EIN].

Los productos de oxidación y la degradación física resultante de la oxidación del CG afectan a la velocidad de disolución de los radionucleidos y a la solubilidad de cada una de las especies.

Cuando el CG se oxida se produce una disminución de volumen, que viene provocada por la formación de los productos intermedios de oxidación, seguida de un aumento del 36 % del volumen en la formación de U_3O_8 [87SIM/WOO].

En el caso de los CCGG, la fase U_4O_9 se estabiliza debido a que los productos de fisión de la matriz retardan la cinética de formación del producto de oxidación final U_3O_8 [93THO/EIN, 97COB/PAP].

El emplazamiento de CG en atmósfera de aire, saturado de agua, daría lugar a UO_3 hidratado así como a otros productos de oxidación, mencionados anteriormente [61ARO/BEL, 58ARO]. La formación de estos hidratos provoca una ligera aceleración en la secuencia de oxidación del combustible tipo UO_2 . Este tipo de productos de reacción provocan un aumento de volumen que puede llegar al 162 % con el consiguiente riesgo de rotura de la vaina.

La oxidación del CG da lugar al cambio en el comportamiento frente a la liberación de uranio y de algunos productos de fisión.

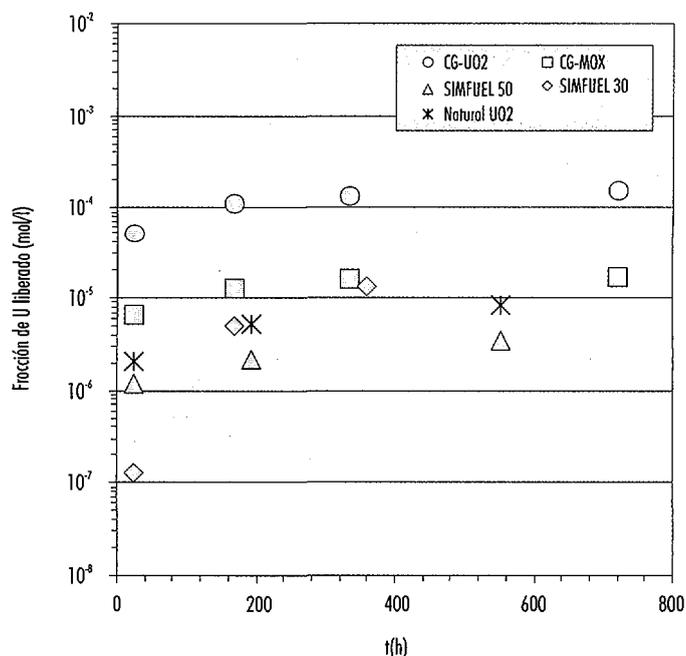


Figura 2-8. U total liberado procedente de ensayos de lixiviación en medio granítico en condiciones oxidantes [98SER/RON].

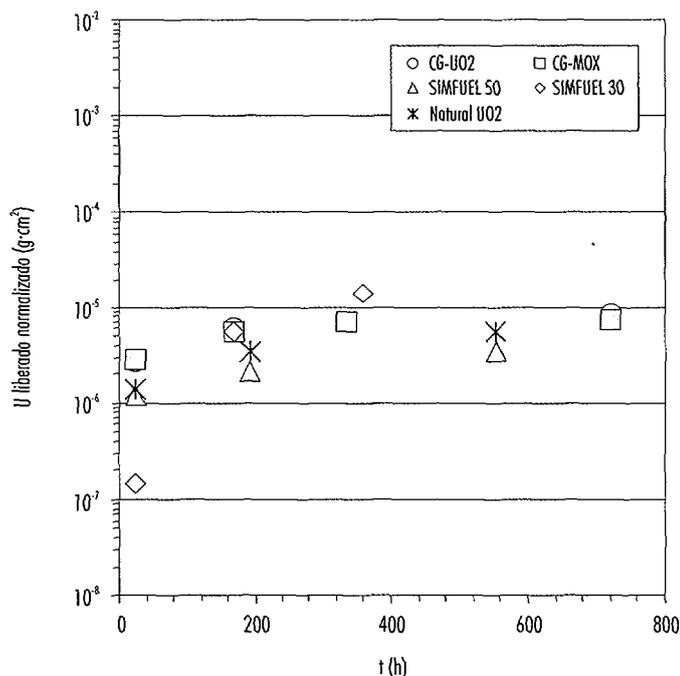


Figura 2-9. Uranio liberado por unidad de superficie de sólido.

En la Figura 2-10 se representa la fracción de uranio liberada (en peso) para combustibles gastados UO₂ y MOX de 53 y 39 MWd/kg U con diferentes razones O/M. Se observa que la velocidad de disolución inicial de U está claramente influenciada por la razón O/M, si bien las velocidades de disolución a partir de aproximadamente 10 días son similares y del orden de $2 - 3 \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

En la Figura 2-11 y la Figura 2-12 se muestran las fracciones liberadas de algunos PF significativos desde el punto de vista de la evaluación del comportamiento. Tanto en CG MOX como en UO₂ se observa un incremento significativo en la liberación de elementos como el Mo o el Tc debido a su elevada sensibilidad redox [98SER/GLA].

2.3.4 Potencial redox

La lixiviación del UO₂ en condiciones oxidantes se ve favorecida por la mayor solubilidad de los compuestos de U(VI). La mayoría de los estudios de análisis de riesgo del comportamiento del CG consideran el proceso de disolución del combustible como un proceso puramente electroquímico, en el que el aporte de oxidantes vendría fundamental-

mente de las especies (oxidantes) generadas en la radiólisis del agua, es decir, el factor controlante es el potencial redox del sistema [89SHO/SUN].

En la Tabla IX se muestran algunos de los ensayos realizados en medio granítico, indicando las diversas variables estudiadas. Todos los ensayos se realizaron en condiciones oxidantes, mediante borbotado de una mezcla N₂-O₂ (10 % O₂).

El ensayo más representativo, desde el punto de vista de simulación de unas condiciones químicas de un agua subterránea de origen granítico, es el realizado a pH 9. En estas condiciones se alcanza, con el tiempo, una concentración de uranio del orden de $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Esta concentración es del mismo orden de magnitud que la encontrada en experimentos realizados por otros autores en aguas graníticas sintéticas similares, en condiciones oxidantes y pH ligeramente inferior.

Si se compara la concentración obtenida con otros ensayos a pH 9 en medio NaClO₄ 1 M se observa que, para razones S/V similares, en este medio, la concentración de uranio es un orden de magnitud inferior; diferencia atribuida a la concentración menor de iones complejantes en soluciones de NaClO₄.

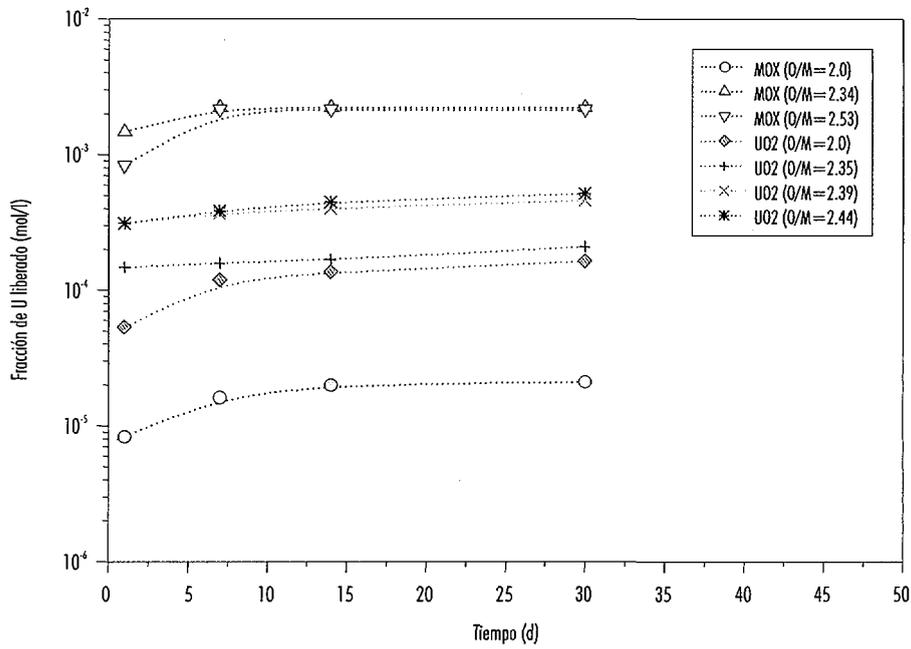


Figura 2-10. Fracción de uranio liberada para combustibles tipo LWR (UO_2 y MOX) con relaciones O/M diferentes.

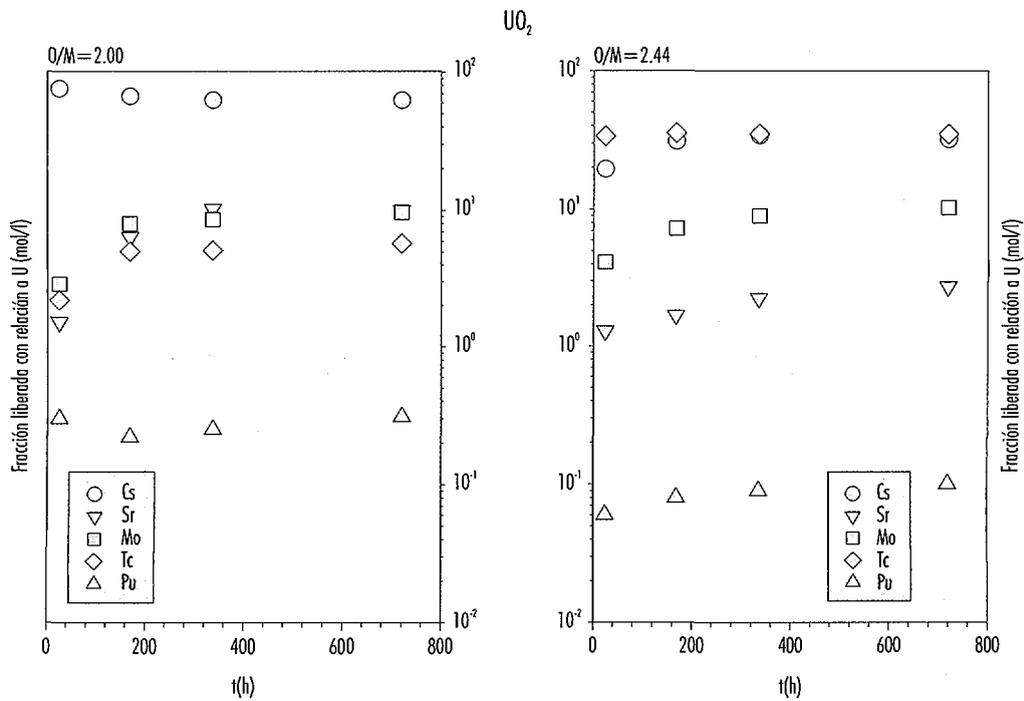


Figura 2-11. Fracción de Cs, Sr, Mo, Tc y Pu liberada para un CG tipo UO_2 de 53 MWd/kg U, normalizadas a uranio para razones O/M de 2 y 2,44 respectivamente [98SER/GLA].

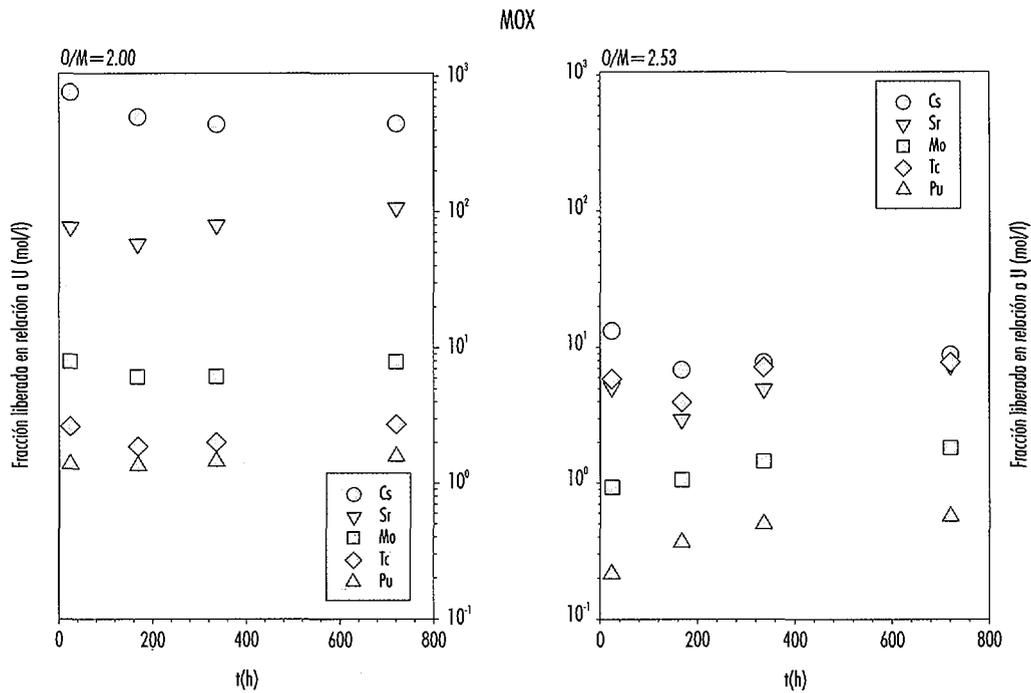


Figura 2-12. Fracciones de Cs, Sr, Mo, Tc y Pu liberadas para un CG MOX de 39 MWd/kg U, normalizada a uranio para relaciones O/M de 2 y 2,53 respectivamente [98SER/GLA].

Tabla IX
Relación de ensayos de lixiviación realizados en agua granítica sintética

Sólido	Tamaño de partícula (mm)	Volumen de lixivante (ml)	S/V (m ⁻¹)	pH
UO ₂	100 – 315	200	200	9
SIMFUEL	50 – 100	200	500	9
	100 – 315		130	

A pH 6 se encuentran los valores más bajos tanto de concentración de uranio en solución, como de las velocidades de lixiviación. Esto es consecuencia de la menor concentración de carbonatos (complejantes del U) y de H⁺ (que favorecen las reacciones de hidrólisis) a ese valor de pH.

Se han realizado ensayos idénticos a los descritos con anterioridad a pH 9 con SIMFUEL con dos distribuciones de tamaño de partícula diferentes. De este modo, se han podido comparar las velocidades de lixiviación de UO₂ natural y SIMFUEL así como la influencia del tamaño de partícula en condiciones oxidantes. En todos los casos se ob-

servó que tras una liberación rápida de uranio se alcanza un período en el que la lixiviación transcurre de un modo más lento. Además, en los ensayos llevados a cabo con SIMFUEL se observa un tercer período en el que la velocidad de disolución es constante.

La cantidad total de uranio liberado depende no sólo de la superficie específica del sólido puesto en contacto con el medio lixivante, sino, además, de la naturaleza del sólido inicial (UO₂ ó SIMFUEL), tal y como se observa a partir de la clara diferencia encontrada en el valor de la fracción de uranio liberado, en experimentos idénticos, para cada uno

de estos dos sólidos de igual distribución de tamaño de partícula.

Durante los primeros días de ensayo los óxidos superficiales y/o las partículas más finas presentes en el sólido cuya contribución a la superficie total del mismo es muy elevada, son las responsables de la disolución rápida de U (unos 10 días). Una vez que se han disuelto las capas oxidadas así como las partículas más finas, la velocidad de lixiviación disminuye, quedando ésta controlada únicamente por un proceso de oxidación disolución.

Las velocidades de lixiviación se muestran en la Tabla X. La primera velocidad de lixiviación, para todos los casos, se encuentra en concordancia con las obtenidas por Bruno et al. [95BRU/CAS] en ensayos realizados con soluciones HCO_3^- (0,01 M)/NaCl (0,1 M). En el caso de los experimentos con SIMFUEL las segundas velocidades de lixiviación son inferiores a las obtenidas con UO_2 . Esta diferencia puede deberse a la disminución de lugares activos [U(VI) "sites"], como consecuencia de la presencia, en la superficie del SIMFUEL, de los PF simulados durante el proceso de disolución. Además, como se ha mencionado anteriormente, en los experimentos realizados con SIMFUEL se alcanza un tercer período de equilibrio aparente. En esta fase la fracción de uranio liberado permanece constante, después de 150 y 300 días. Esta diferencia se debe a la mayor superficie específica del sólido, por lo que es necesario más tiempo para disolver las capas más oxidadas y alcanzar este tercer período.

De los 11 elementos que simulan los productos de fisión (PF) en el SIMFUEL sólo se han encontrado cantidades significativas de Mo, Sr y Ba. Esto no significa que el resto de los elementos no se lixivien; puede ocurrir que una vez liberados precipiten en esas condiciones experimentales, o bien que se adsorban en las paredes del matraz de reacción, o que su concentración sea inferior al límite de cuantificación del ICP-MS. En la Figura 2-13 se muestran las

razones de cada elemento minoritario, normalizadas frente al uranio en solución, en función del tiempo para los experimentos descritos en la Tabla X.

El Mo, sensible a las condiciones redox, se libera instantáneamente, observándose una disminución de su concentración con el tiempo hasta alcanzar un valor constante. Esto podría indicar la precipitación de una fase secundaria controlante de la disolución de la matriz, si bien no existe evidencia de este hecho. Para ello sería necesaria una caracterización exhaustiva del sólido, aunque habría que tener en cuenta los límites de detección de las técnicas de caracterización.

Los elementos bivalentes no sensibles a las condiciones redox, Sr y Ba, se comportan de un modo similar. Su liberación no es instantánea, como en el caso del Mo, aunque, sin embargo, y al igual que éste, alcanzan con el tiempo un valor constante en sus concentraciones.

Para estos tres elementos las razones a uranio en solución son más elevadas que las existentes en el sólido, si bien son del mismo orden de magnitud que las presentadas por otros autores [89OLL, 91CAS/SAN]. Las diferencias observadas son debidas, principalmente, a que el sólido inicial se encuentra, en estos ensayos, en forma de polvo, a diferencia de los ensayos realizados por otros autores, que utilizaron pastillas.

En los ensayos realizados con SIMFUEL se observaron diferencias significativas con respecto a los ensayos realizados con UO_2 , en cuanto a las concentraciones de uranio en solución y a las velocidades de lixiviación [96GAR/SER], si bien las primeras son del mismo orden de magnitud que las observadas por otros autores [91CAS/SAN] en experimentos con CG en condiciones experimentales similares.

En un repositorio de combustible nuclear el agua que acceda al mismo lo hará con caudales muy bajos, por tanto, la lixiviación del CG será práctica-

Tabla X
Velocidades de lixiviación calculadas para cada ensayo.

	1ª velocidad lixiviación ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	2ª velocidad de lixiviación ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)
UO_2	$5,4\cdot 10^{-3}$	$9,7\cdot 10^{-5}$
SIMFUEL	$3,1\cdot 10^{-3}$	$3,7\cdot 10^{-6}$
	$3,6\cdot 10^{-3}$	$5,6\cdot 10^{-6}$

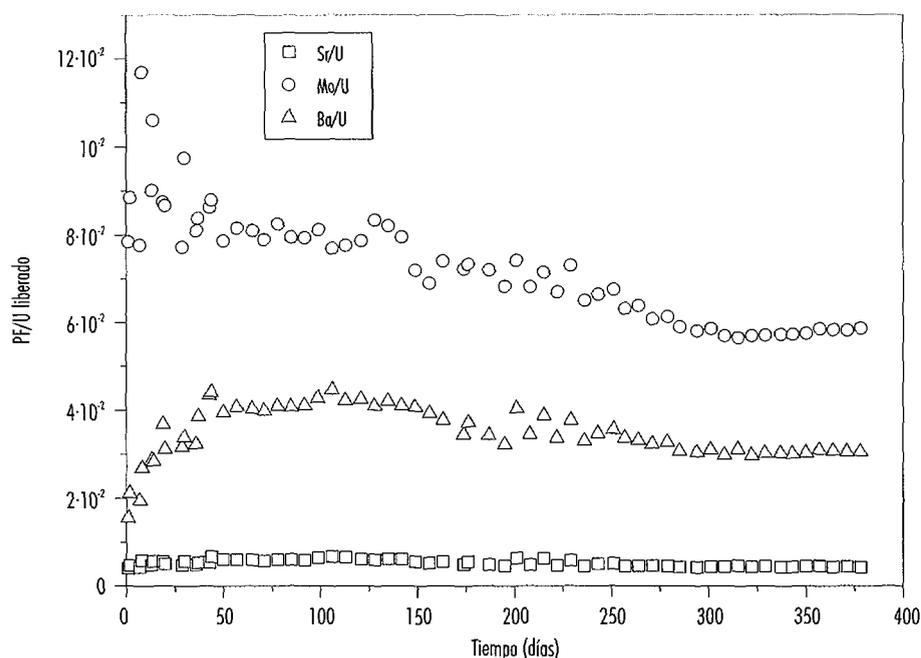


Figura 2-13. Relaciones Productos de fisión/Uranio en ensayos con SIMFUEL [96GAR/SER].

mente en condiciones estáticas y la razón S/V muy alta. Con objeto de representar ambas condiciones (lixiviación en condiciones estáticas y razón S/V alta) se ha realizado el ensayo UCS. La peculiaridad de este ensayo reside en hacer una lixiviación secuencial mediante experimentos paralelos, esto es, se prepararon 8 ensayos idénticos, tomando para diferentes tiempos de experimentación una muestra única de cada matraz. De este modo se garantizó la lixiviación en condiciones estáticas sin que ésta fuera afectada por la manipulación, que siempre se produce al retirar alícuotas de un mismo matraz de experimentación.

Los ensayos se realizaron con polvo de UO_2 con una distribución de tamaño de partícula de 100 - 315 μm . Cada matraz contenía 1 g de este material y 4 ml de agua granítica sintética con un valor de pH de 9. Los matraces de reacción se cerraron a la atmósfera, quedando un volumen de aire idéntico en cada matraz de reacción. La razón S/V fue de 3.000 m^{-1} .

De la Figura 2-14 se deduce que, tras un período de experimentación de alrededor de un año, la concentración permanece constante, siendo su valor de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. Ésta podría considerarse como la

concentración de saturación en estas condiciones (sistema cerrado).

Además de la lixiviación en condiciones estáticas, con el primer matraz de ensayo, UCS-1, se continuó la experimentación con reposición semanal del 50 % del lixiviante (sistema abierto, con alimentación discontinua). Los ensayos continuaron durante 400 días. El objeto de este segundo ensayo fue determinar la influencia de la reposición en la velocidad de lixiviación. Los resultados se muestran en la Figura 2-14.

De la Figura 2-14 se puede deducir que tras un período de aproximadamente 200 días se llega a un estado de disolución estacionaria (velocidad de lixiviación constante). Esto significa que durante el período inicial, debido a las condiciones de experimentación, la superficie oxidada varía con el tiempo (razón O/U sobre la superficie del sólido variable). Al inicio del ensayo el valor de la razón O/M es máximo, lo que implica velocidades elevadas de disolución. Estas velocidades van disminuyendo hasta alcanzar un valor O/M en la superficie en la que se llega a un equilibrio oxidación disolución, que corresponde con la velocidad estacionaria de lixiviación.

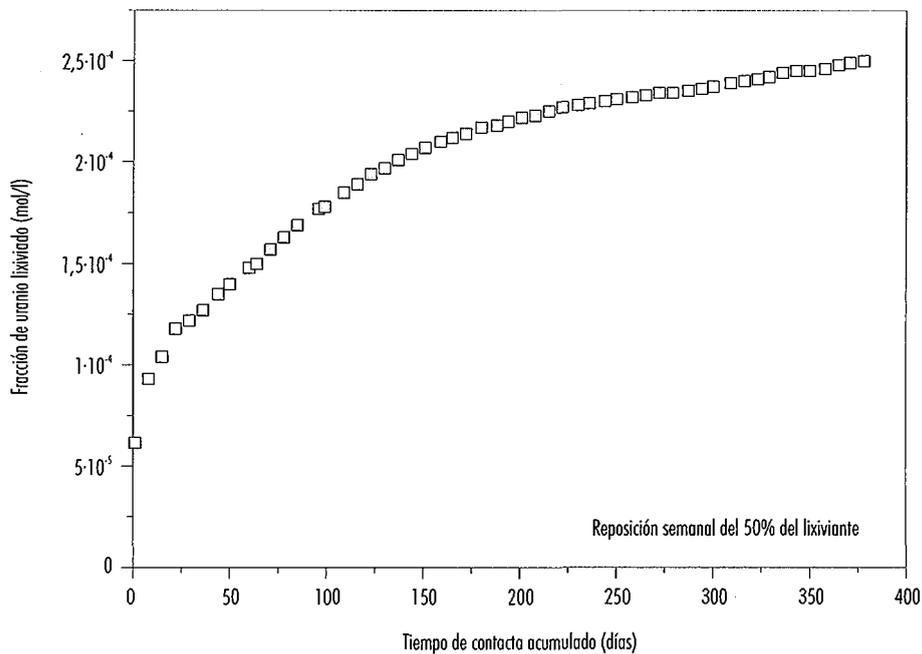


Figura 2-14. Fracción de uranio lixiviado en función del tiempo en el ensayo UCS-1.

La mayoría de los modelos de evaluación de riesgos del repositorio describen la liberación de radionucleidos de la matriz como consecuencia de la autoxidación por radiación. Sin embargo, como consecuencia de la desintegración radiactiva se produce una disminución de este efecto, consecuencia de lo cual, para tiempos de evaluación elevados, la disolución de la matriz podría estar controlada por el límite de solubilidad del U en condiciones reductoras.

Con el objeto de determinar la velocidad de disolución de la matriz en dichas condiciones se diseñaron ensayos de lixiviación de análogos del combustible gastado en condiciones anóxicas y reductoras en medio granítico. Estos se realizaron en dos etapas. Una primera de alrededor de un mes de duración después de la cual el lixivante se reemplazó; este procedimiento permite eliminar la posible contribución de la capa superficial oxidada del material.

La Figura 2-15 muestra la evolución de la velocidad de disolución de la matriz de UO_2 y SIMFUEL en medio granítico y condiciones anóxicas (AA) y reductoras (RA). Cuando se produce la renovación del lixivante se observa un decrecimiento en dicho parámetro de más de tres órdenes de magnitud.

Además, una vez se produjo la reposición del lixivante la tasa de disolución de la matriz es independiente de las condiciones redox consideradas (AA y RA). Los valores de velocidad de disolución de la matriz obtenidos se encuentran dentro del intervalo comprendido entre $1,7 \cdot 10^{-8} - 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

En la Figura 2-16 se muestra la evolución de la concentración de uranio en aguas graníticas en condiciones reductoras [97QUI/SER]. Se observa que el valor de la concentración es muy inferior al obtenido en condiciones oxidantes (aproximadamente 10^{-5} M). Asumiendo la hipótesis de que la concentración de U en solución alcanza un valor de equilibrio es posible comparar estos valores con los calculados a partir de la base de datos de la NEA [92GRE/FUE]. Dichos valores se encuentran representados como líneas en esta gráfica. Los valores de concentración de U en solución al final del ensayo coinciden con los de la solubilidad del $\text{U}_4\text{O}_9(\text{c})$ en dichas condiciones ambientales.

El análisis químico de las muestras tomadas en estos ensayos sólo reveló la existencia de algunos de los elementos minoritarios del SIMFUEL (Sr, Mo, Ba y Zr), del resto de los elementos bien su concentración se encontraba por debajo de los límites de

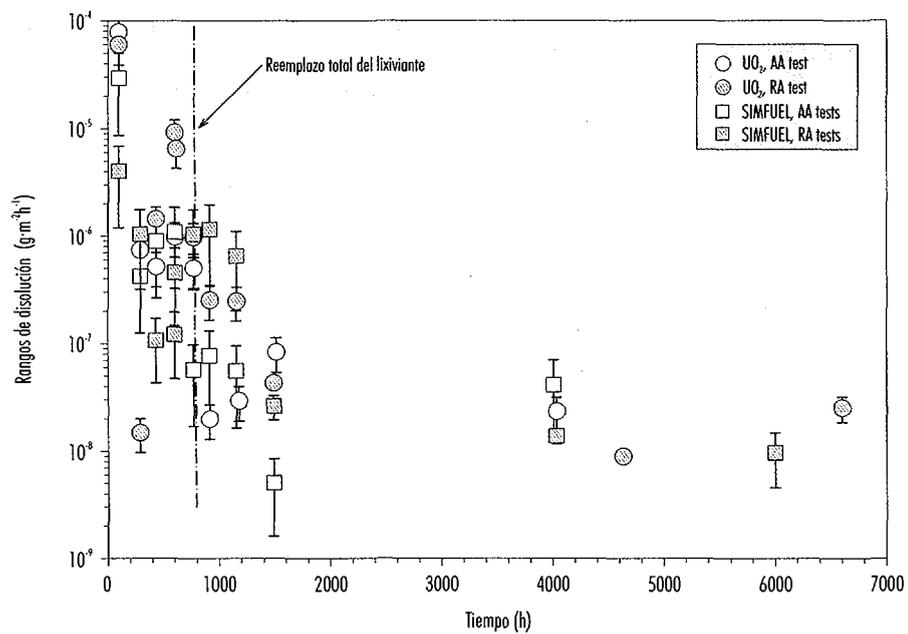


Figura 2-15. Evolución de la velocidad de disolución del U en condiciones anóxicas (AA) y reductoras (RA) obtenidas con UO_2 y SIMFUEL en medio granítico.

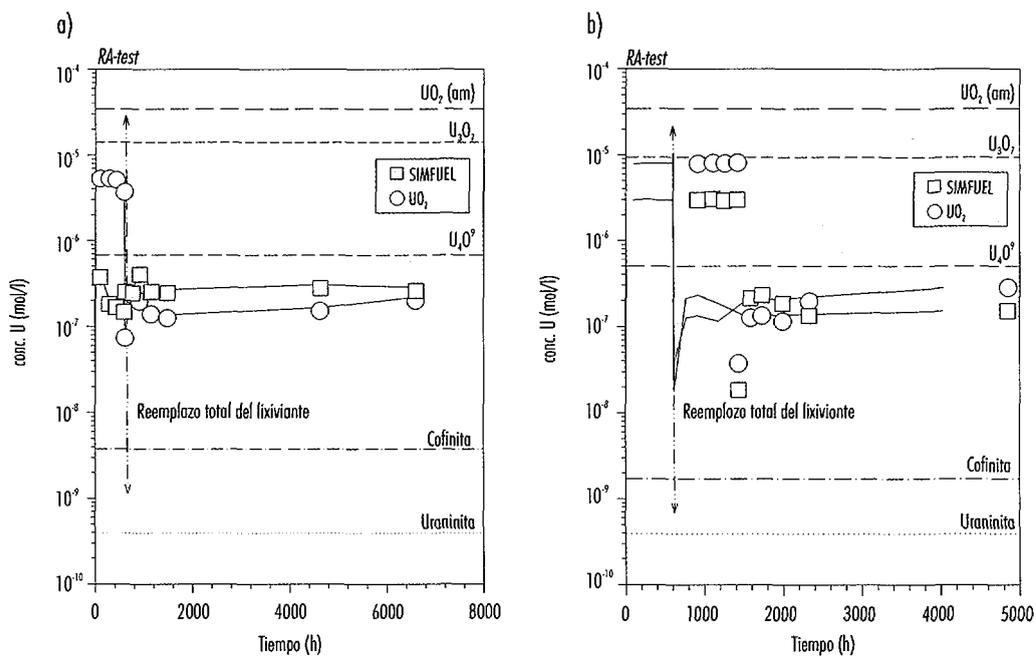


Figura 2-16. Evolución de la concentración de U para UO_2 y SIMFUEL en: a) -500 mV; b) -380 mV. (cuadrados: SIMFUEL; círculos UO_2) [97QUI/SER]

detección o no se habían disueltos. En la Figura 2-17 se muestra la evolución de la concentración en solución de dichos elementos. La concentración de equilibrio de estos elementos minoritarios se alcanza al mismo tiempo que para el caso del U (Figura 2-15).

El Sr y Ba muestran una concentración en solución independiente de las condiciones redox consideradas: anóxicas (AA) o reductoras (RA), mientras que el Mo sí muestra una clara dependencia de dichas condiciones.

De estos datos se concluye que cuando se elimina la capa externa oxidada del material a lixiviar, la velocidad de disolución de la matriz, en condiciones reductoras y medio granítico, disminuye en más de tres órdenes de magnitud; además este parámetro es independiente del tipo de análogo químico empleado en su determinación.

2.3.5 Influencia del material del contenedor (Hierro)

Este estudio tiene como objetivo fundamental evaluar la influencia del hierro, procedente del contenedor, en la disolución del CG en un medio granítico-

co en atmósfera anóxica/reductora y en atmósfera oxidante. Para ello se utilizó SIMFUEL.

Debido a la gran influencia del potencial redox en la disolución del CG se realizaron ensayos de lixiviación en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno, tanto en agua granítica sintética (GW) como en agua granito bentonita (GBW) [96CGE] con y sin presencia de hierro.

Los ensayos en condiciones reductoras se realizaron en caja de guantes con atmósfera controlada, donde se asegura que la concentración de O_2 es inferior a 1 ppm.

La razón superficie de sólido expuesta a volumen de lixivante fue de 1000 m^{-1} , siendo la superficie específica del polvo de SIMFUEL utilizado de $0.037\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Se realizaron diferentes tipos de ensayos para evaluar el efecto del hierro metálico en la lixiviación del SIMFUEL (Figura 2-18) [97DIA/QUI]:

- 1) Adición de Fe desde el inicio del proceso de lixiviación (SIMFUEL + Lixivante + Fe).
- 2) Adición de Fe después de que el sistema (SIMFUEL + Lixivante) alcanzara una concentración de U de equilibrio.

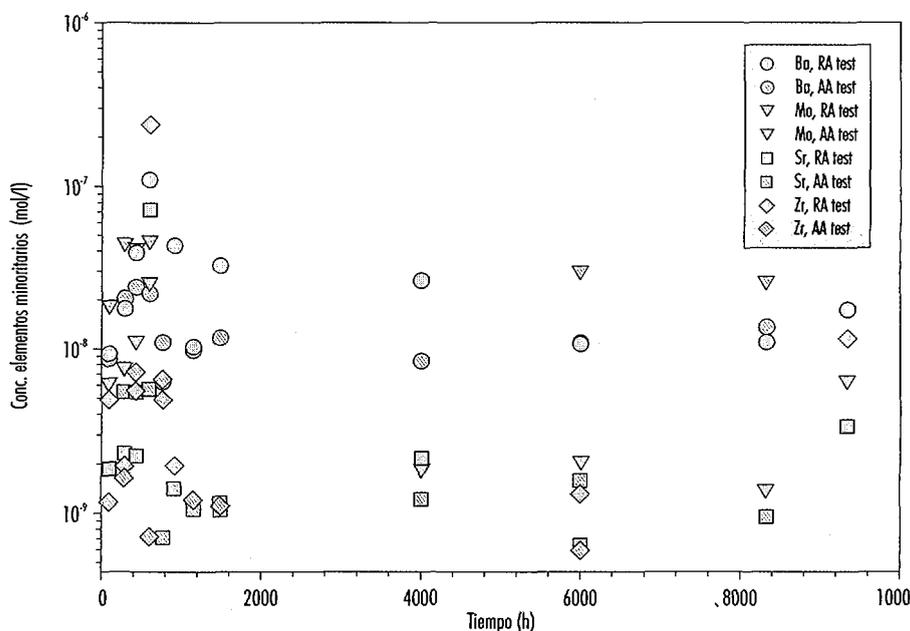


Figura 2-17. Evolución de la concentración de los elementos minoritarios del SIMFUEL en agua granítica en condiciones anóxicas (AA)

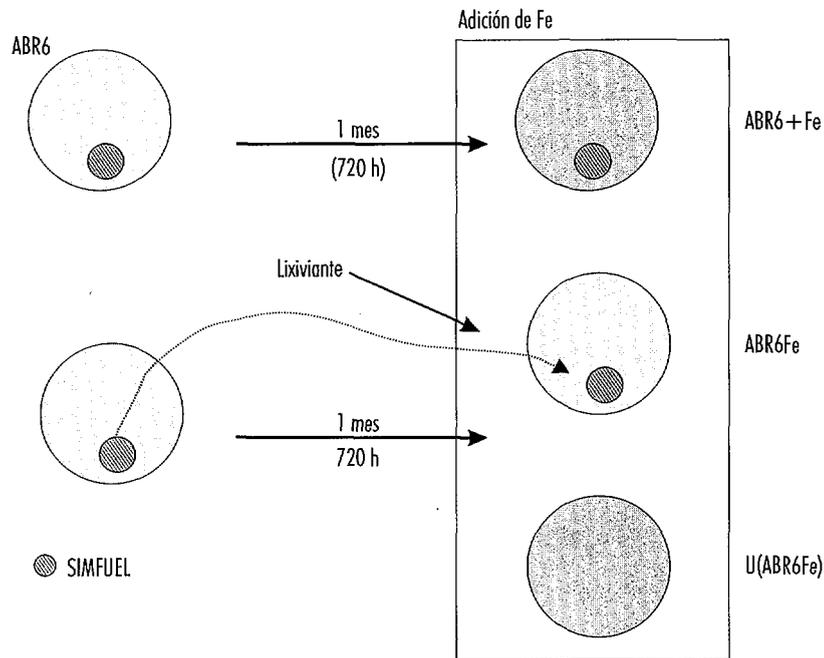


Figura 2-18. Esquema de procedimiento experimental empleado para el estudio de la influencia del material contenedor.

- 3) Adición de Fe a una solución procedente de un ensayo de lixiviación de concentración de uranio conocida.

El efecto del hierro en la concentración de uranio en disolución en los ensayos realizados en GBW fue determinante, observándose una disminución de tres ordenes de magnitud en los experimentos realizados tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de N_2 . Los valores de concentración de U obtenidos en este trabajo son comparables a otros realizados con UO_2 natural en medio granito bentonita [98AAM/CAS].

En los ensayos realizados en medio GW, Figura 2-19, el sistema no experimenta una disminución acusada debido, presumiblemente, a la elevada concentración de carbonatos de este medio (122 ppm frente a 27 ppm del agua GBW), que conduce a la formación de complejos de uranio de estabilidad elevada.

Con respecto a los productos de fisión simulados, en la Figura 2-20 se muestran los resultados obtenidos en medio GW y en medio GBW. La concentración de Sr no experimenta cambios significativos con el tiempo, siendo la concentración en disolución de aproximadamente $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ mol.kg $^{-1}$, tanto en medio

anóxico/reductor como en atmósfera oxidante con o sin presencia del material del contenedor.

Por otro lado, la concentración de Mo en solución (Figura 2-21) sigue un comportamiento análogo al observado en el caso del uranio siendo la disminución observada en el caso de los ensayos realizados en GBW de $2 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-8}$ mol.kg $^{-1}$. La disminución de la concentración de Mo podría estar asociada con la precipitación de una fase mixta uranio-molibdeno [98FIN]; de hecho, en los ensayos realizados en GW, en los que no se detectó una disminución de la concentración de U con la adición de Fe, no se han observado cambios significativos en la concentración de Mo.

Los valores de fracción liberada de Sr y Mo en disolución acuosa en ausencia de hierro están en concordancia con los resultados experimentales realizados con CG [85FOR/WER, 89WER/FOR, 96TUA, 98SER/GLA].

La presencia de hierro procedente del contenedor tiene una gran influencia en la disolución de elementos de elevada sensibilidad redox, como son entre otros U y Mo.

En medio granito bentonita (GBW) la presencia de Fe controla la concentración de uranio en disolu-

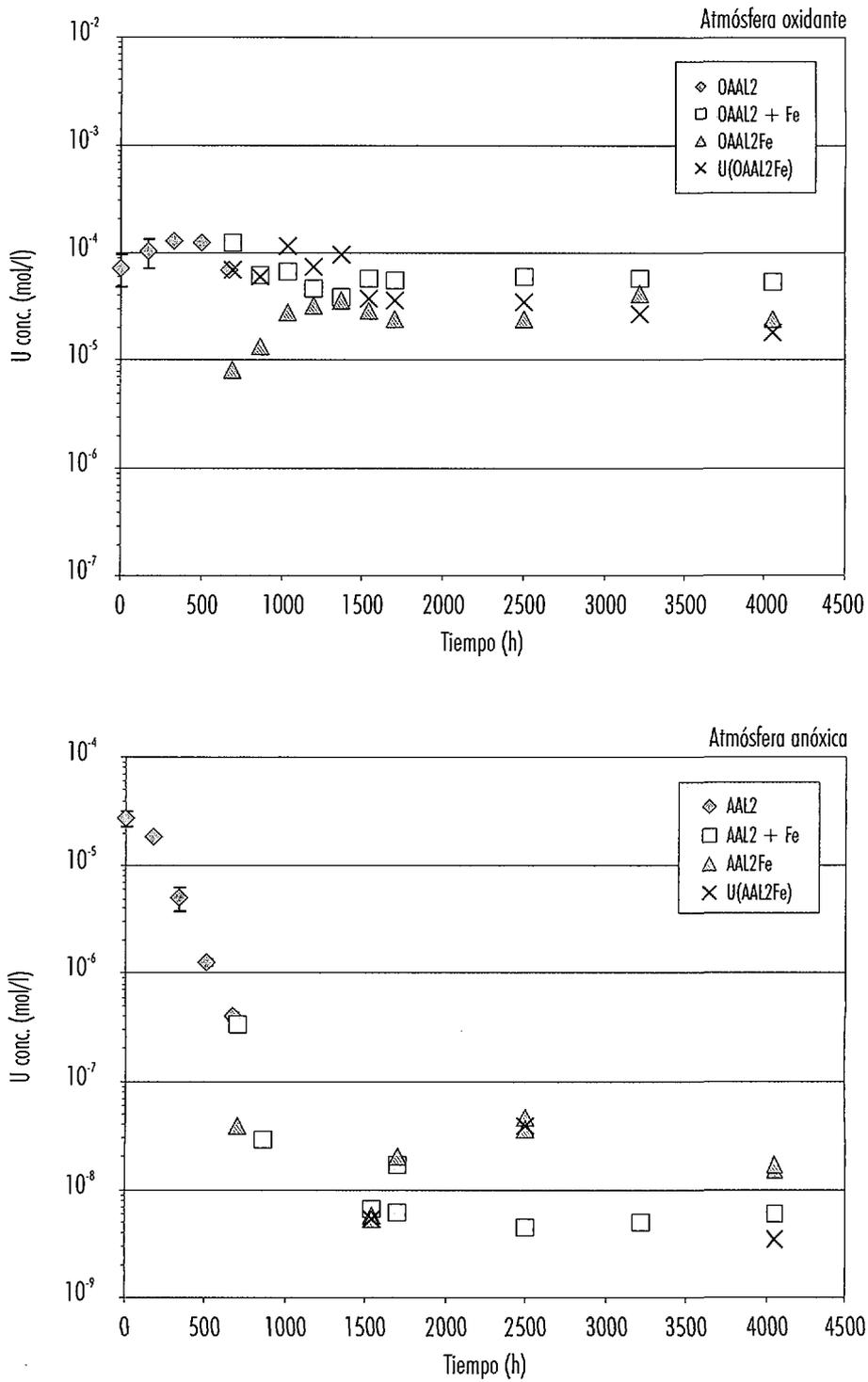


Figura 2-19. Concentración de U en función del tiempo en medio GW en atmósfera oxidante y en atmósfera anóxica.

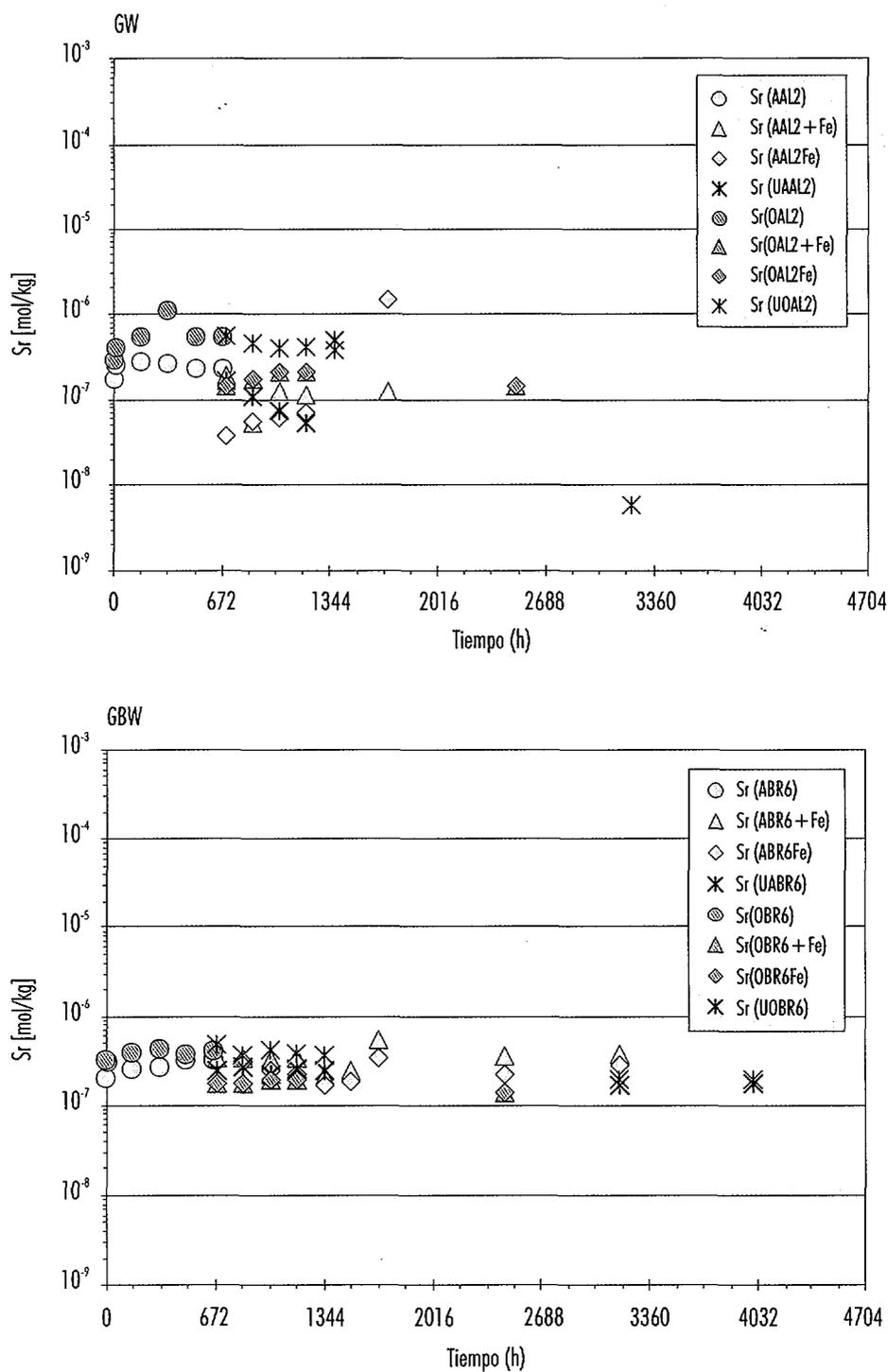


Figura 2-20. Concentración de Sr en función del tiempo en medio GW en atmósfera anóxica (Sr[AAL2-]) y en atmósfera oxidante Sr(OAL2-)). Concentración de Sr en medio GBW en atmósfera anóxica (Sr[ABR6-]) y en atmósfera oxidante Sr(OBR6-)).

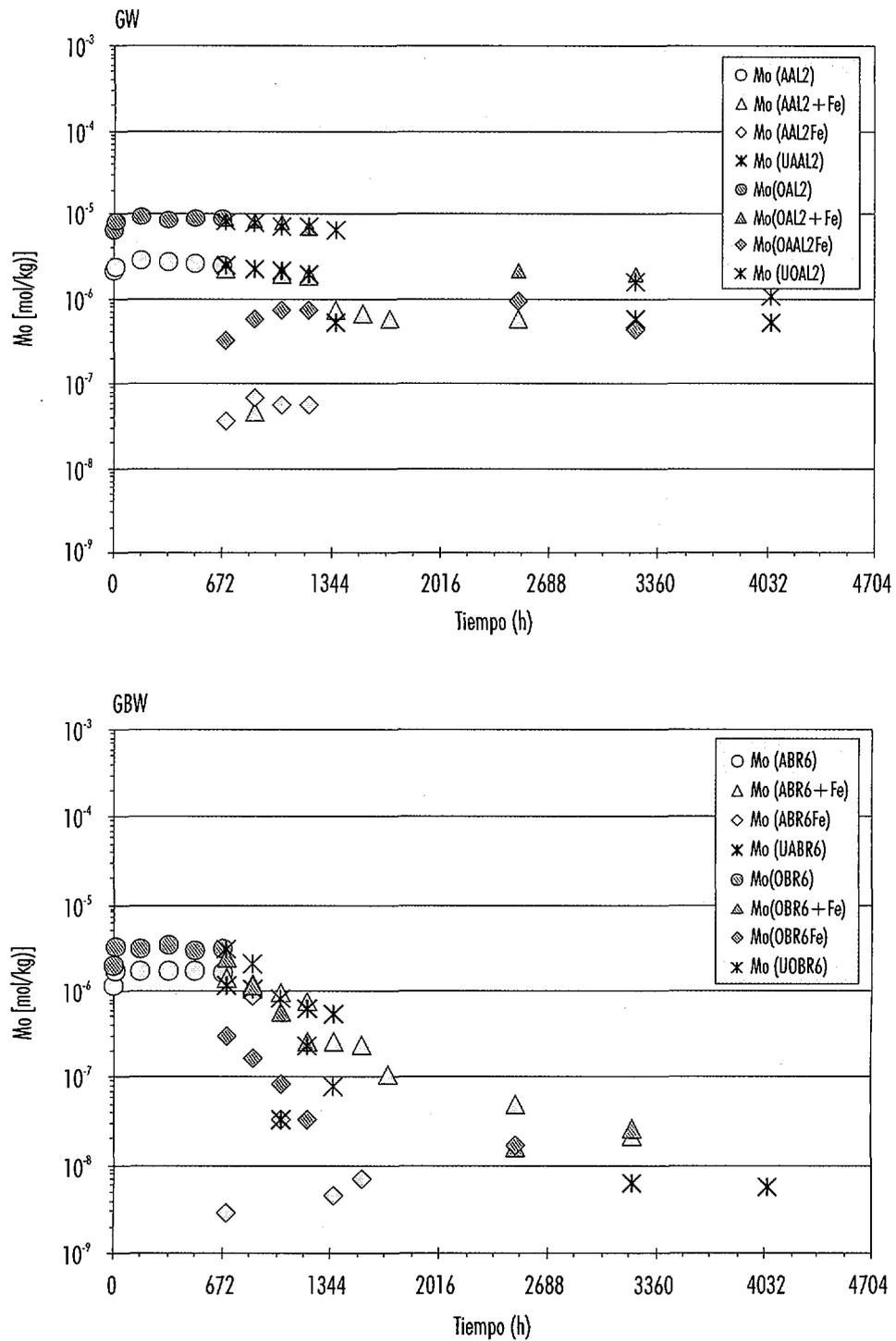


Figura 2-21. Concentración de Mo en función del tiempo en medio GW en atmósfera anóxica (Mo[AAL2-] y en atmósfera oxidante Mo[OAL2-]). Concentración de Mo en medio GBW en atmósfera anóxica (Mo[ABR6-] y en atmósfera oxidante Mo[OBR6-])

ción, siendo la concentración final obtenida independiente de las condiciones redox iniciales.

La concentración de Sr en solución no se ve modificada por las propiedades redox del medio ni por la presencia de hierro metálico, ya que su concentración permanece prácticamente constante en todos los casos.

2.3.6 pCO₂

En la Figura 2-22 se muestran los resultados obtenidos en atmósfera N₂/CO₂ (pCO₂= -3,5) en GBW. Se observa que el comportamiento del SIMFUEL frente al hierro es análogo al observado en atmósfera de N₂ (Figura 2-19). Es de destacar que la concentración de U obtenida en atmósfera de N₂ es de 1·10⁻⁸ M y en atmósfera de N₂/CO₂ (Figura 2-22) es de 1·10⁻⁷ M. Estas diferencias están en concordancia con el aumento de concentración de uranio debido a la formación de complejos carbonatados [90GRA/LEI, 97PAB/CAS].

2.3.7 Radiación α

La radiólisis del agua debida a la radiación emitida por el combustible es uno de los factores que es

necesario evaluar para cuantificar la velocidad de disolución del CG y la liberación de radionucleidos en un Almacenamiento Geológico Profundo (AGP), una vez que se prevé se produzca la interacción entre el CG y el agua subterránea. La presencia de algunos productos procedentes de procesos radiolíticos como H₂O₂, O₂ y OH⁻ modifican las condiciones redox de un AGP alterando sus propiedades frente a la lixiviación [61ALL, 61ALL2, 90GRA/WER].

El papel que juegan las radiaciones α, β y γ en la disolución del CG en un AGP está relacionado con el tiempo en el que el agua del repositorio acceda al término fuente. Para tiempos superiores a 1000 años la mayoría de los productos de fisión con emisión γ y β habrán decaído [98ROD/DIA,98SUN], constituyendo la emisión α, casi en su mayoría, el campo de radiación alrededor del CG. Por esto se ha simulado mediante pastillas de UO₂ dopado con un emisor alfa, ²³⁸Pu, el campo de radiación α que experimentarían un combustible después de 1000 años en un AGP. Para ello se prepararon pastillas de UO₂ dopado con concentraciones de 10% y 0.1% en peso de ²³⁸Pu, simulando así combustibles gastados con distinto enfriamiento, así como pastillas de UO₂ natural sin dopar [98COB]. Como se mostró en otros trabajos [97RON/SER,98SER/RON], el

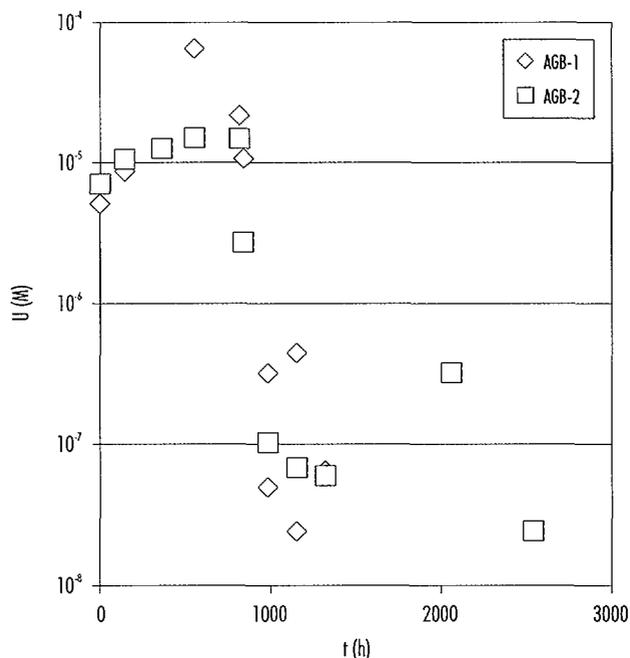


Figura 2-22. Evolución de la concentración de U en ensayos realizados en las mismas condiciones experimentales (AGB-1 y AGB-2). Medio GBW, Atmósfera N₂/CO₂ (pCO₂= -3.5). Adición de Fe a 800 h de inicio del ensayo.

efecto de la radiolisis se hace más relevante en condiciones anóxicas, cuando la lixiviación del combustible depende de las especies producidas radiolíticamente.

El daño producido por la radiación alfa en el material supone la alteración de las propiedades físicas que son estables para un período de tiempo mayor que el tiempo necesario para que las partículas alfa pierdan su velocidad y energía inicial. Estos cambios producen la alteración tanto física como química de la matriz del material. Una consecuencia inmediata de la radiación es el cambio de volumen y como consecuencia la alteración del parámetro de red.

La Figura 2-23 muestra los resultados de las medidas llevadas a cabo mediante difracción de rayos X en materiales de UO_2 dopados con un 10% de ^{238}Pu . En el eje de abscisas inferior se representa el tiempo, mientras que el eje de abscisas superior muestra los valores correspondientes al Desplazamientos Por el Átomo (dpa), calculado con el código de cálculo TRIM[85ZIE/BIE]. En el eje de ordenadas se representan los valores absolutos del parámetro de red. El parámetro de red inicial esperado, a_0 , es el resultante de asumir que cada fase

tipo fluorita (UO_2 y PuO_2) contribuye proporcionalmente a su concentración en el parámetro de red. Los resultados experimentales muestran un aumento del parámetro de red con el tiempo (correspondiendo al daño creciente). Después de 1 año, el valor de parámetro de red supera en $\sim 0.28\%$, a un nivel del dpa de aproximadamente 0.32. Las muestras de UO_2 dopadas con concentraciones de 0.1% de ^{238}Pu no mostraron, durante el mismo intervalo de tiempo, variaciones apreciables del parámetro de red.

Los ensayos se llevaron a cabo en una caja de guantes en la que existía una atmósfera de nitrógeno de máxima pureza y que mantenía el sistema en condiciones anóxicas (<10 ppm O_2) y a temperatura de 25°C . El medio de lixiviación fue agua desionizada a la cual se hizo pasar una corriente de nitrógeno durante dos horas inmediatamente antes de comenzar los ensayos. Las pastillas se sumergieron en un volumen de lixiviante de 20 ml, mientras que los polvos se sumergieron en un volumen de 11 ml. En ambos casos los reactores eran de pyrex de 50 y 20 ml, respectivamente, con tapones de teflon, los cuales permanecieron estancos durante el ensayo. Una vez terminado cada ensayo los lixivia-

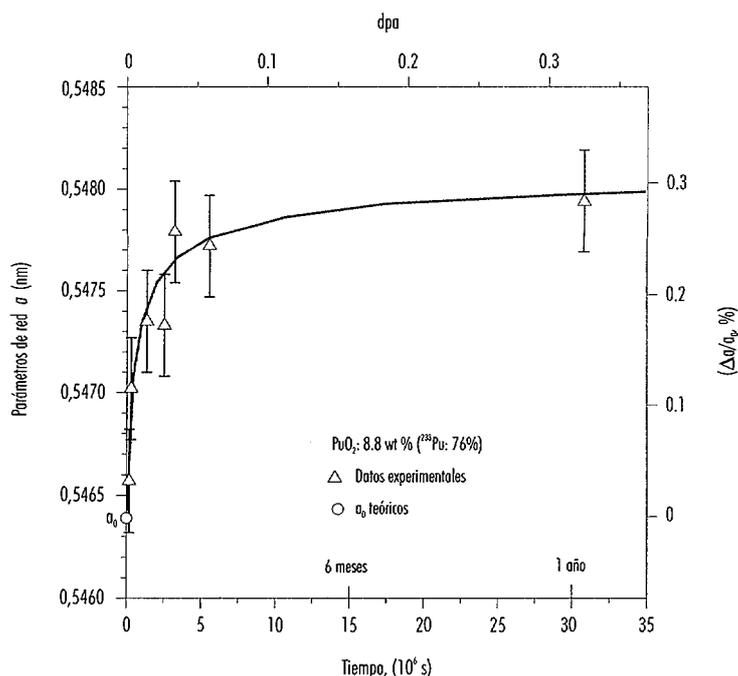


Figura 2-23. Parámetro de red en función del tiempo y del desplazamiento por átomo (dpa) para UO_2 dopado con un 10% de ^{238}Pu .

dos se pasaron a viales de plástico para su posterior análisis. Los reactores usados en cada etapa de lixiviación se lavaron con 20 ml de NO_3H 1M para la identificación de los elementos que pudieran haber precipitado o quedado absorbidos en las paredes del reactor.

El valor del pH medido en los lixiviados estuvo comprendido entre 5,4 y 5,9, siendo el pH inicial del agua 5,7. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. Los lixiviados se retiraron aproximadamente a 1, 10, 100, 1000 y 10000 horas.

El efecto de la radiolisis α sobre la disolución de UO_2 en agua desionizada se muestra en la Figura 2-24 y en la Figura 2-25, donde la fracción de inventario en disolución acuosa (FIAP) aumenta al aumentar la actividad α del sólido.

En la Figura 2-24b se representa la fracción del inventario en disolución acuosa (FIAP) frente al tiempo de ensayo, para pastillas de UO_2 tanto dopado como sin dopar. La concentración de uranio liberada para pastillas de UO_2 , dopado con 10% de plutonio, aumenta con el tiempo de lixiviación hasta un tiempo de ensayo de 100 horas. Estos valores son ligeramente mayores a los encontrados en experimentos con pastillas dopadas con un 0,1% de plutonio. Por tanto, no se observa ninguna diferencia en el comportamiento en la disolución de UO_2 -01 y UO_2 -10, a pesar de que la actividad alfa es 100 veces mayor.

Las concentraciones de uranio en disolución medidas para las pastillas dopadas, son mayores que las observadas en pastillas de UO_2 no irradiado en condiciones oxidantes, con el mismo tipo de agua desionizada y a temperatura ambiente [93MAT].

Además, se detecta una concentración de plutonio en disolución significativa para las pastillas dopadas con un 10% de ^{238}Pu , mientras que para el caso de las pastillas con sólo un 0,1% de ^{238}Pu las concentraciones observadas estuvieron por debajo del límite de detección del equipo de análisis. Después de 1000 horas de lixiviación para las pastillas dopadas con una concentración de plutonio alta se obtuvo una relación Pu/U de 0,3 muy superior a la relación inicial de 0,1 en el sólido.

Las Figuras 2-25 (a y b) muestran las cantidades de uranio medido en disolución en una función del tiempo de lixiviación tanto para las pastillas como para las partículas gruesas y finas. Los datos se expresan como la fracción de inventario en disolución acuosa (FIAP) normalizados a la superficie específica. Los valores mostrados en la Figura 2-25b para

UO_2 -01f y UO_2 -10f son mayores que los obtenidos para el UO_2 , excepto después de 1 hora de lixiviado. La disolución inicial para las tres muestras es muy similar. Sin embargo, al aumentar el tiempo de lixiviación la concentración de uranio en disolución de los materiales dopados con emisores alfa aumenta, mientras que para el UO_2 este permanece constante. Después de 1000 horas de lixiviación la cantidad de uranio liberada por las muestras dopadas se estima en un orden de magnitud superior que el caso del UO_2 .

Para los polvos con tamaño de partícula mayor, la concentración de uranio en disolución para UO_2 -01c después de 1 hora de lixiviación es un orden de magnitud menor que para los otros materiales (Figura 2-25a). A tiempos mayores de lixiviación la cantidad de uranio liberada por este material dopado es superior a la liberada en el caso del UO_2 . Al aumentar el tiempo de lixiviación la tendencia es similar a la observada en las partículas finas.

Estos resultados indican que en estas condiciones de lixiviación la cantidad de uranio en disolución aumenta debido al efecto provocado por la radiolisis alfa, independientemente de la superficie específica del material. Este efecto no se observa al comienzo de la lixiviación, debido a la disolución instantánea, mientras que al aumentar el tiempo de lixiviación el efecto radiolítico da lugar a un aumento de la concentración de uranio en disolución.

No se observó ningún efecto debido a la superficie específica comparando los resultados obtenidos de los polvos con distinto tamaño de partícula cuando la concentración de dopante es la misma. Sólo en el caso de UO_2 -01 las cantidades de uranio medidas en disolución aumentan al disminuir el tamaño de partícula.

Comparando los resultados de la Figura 2-24 y de la Figura 2-25 para el caso del UO_2 no dopado se observa que al aumentar la superficie específica aumenta en 2 órdenes de magnitud la lixiviación de uranio. En este sentido, para los materiales dopados no se pueden observar grandes diferencias en la lixiviación de uranio. Ambos materiales muestran una tendencia creciente en la lixiviación de uranio. Esta tendencia se hace más pronunciada en el caso de los materiales pulverizados.

2.3.8 Radiación γ

Uno de los aspectos contemplados en los estudios del comportamiento del CG en su almacén definiti-

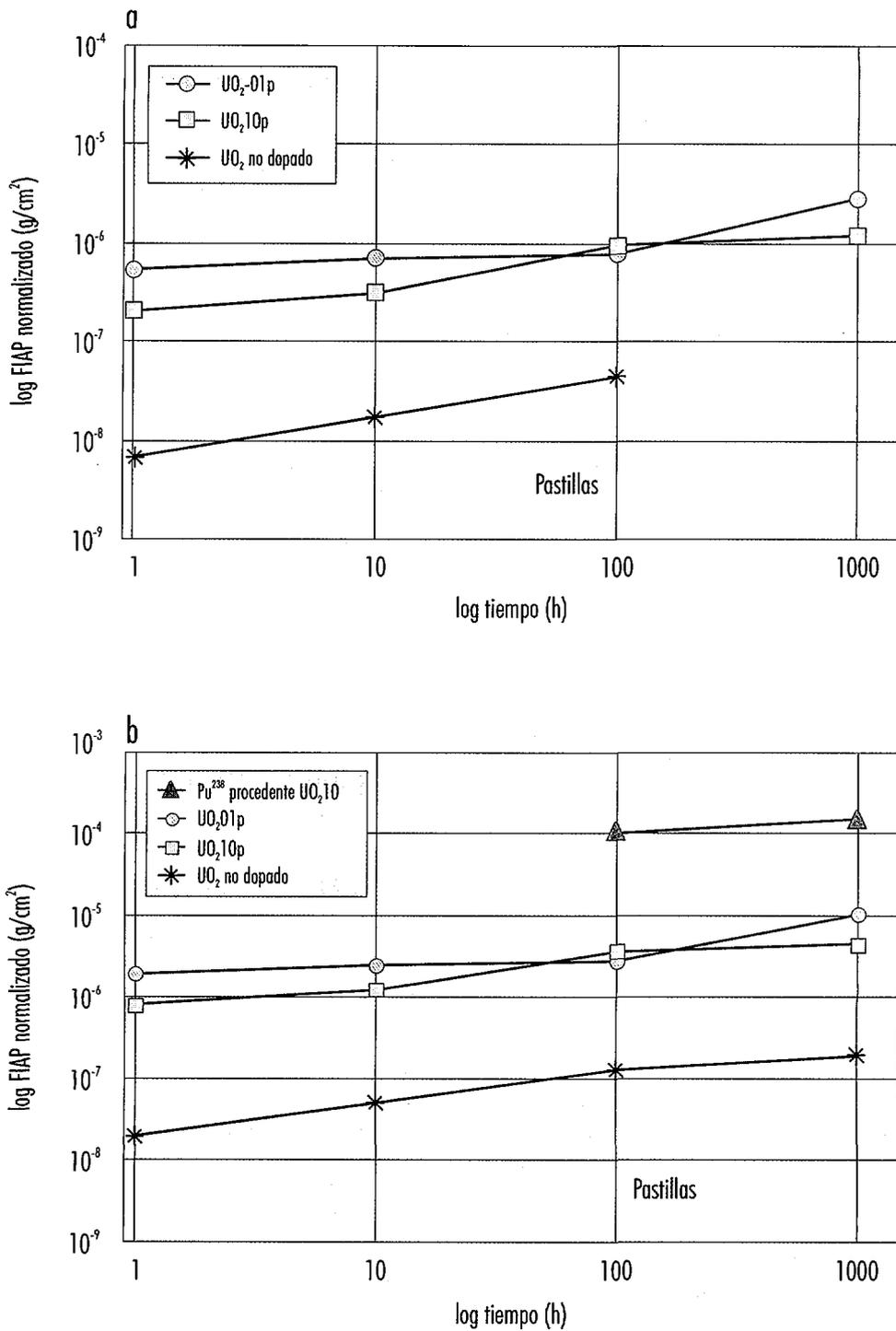


Figura 2-24. Fracción de inventario en disolución acuosa de uranio y plutonio para pastillas dopadas y UO₂. a) FIAP normalizado a la superficie específica. b) FIAP.

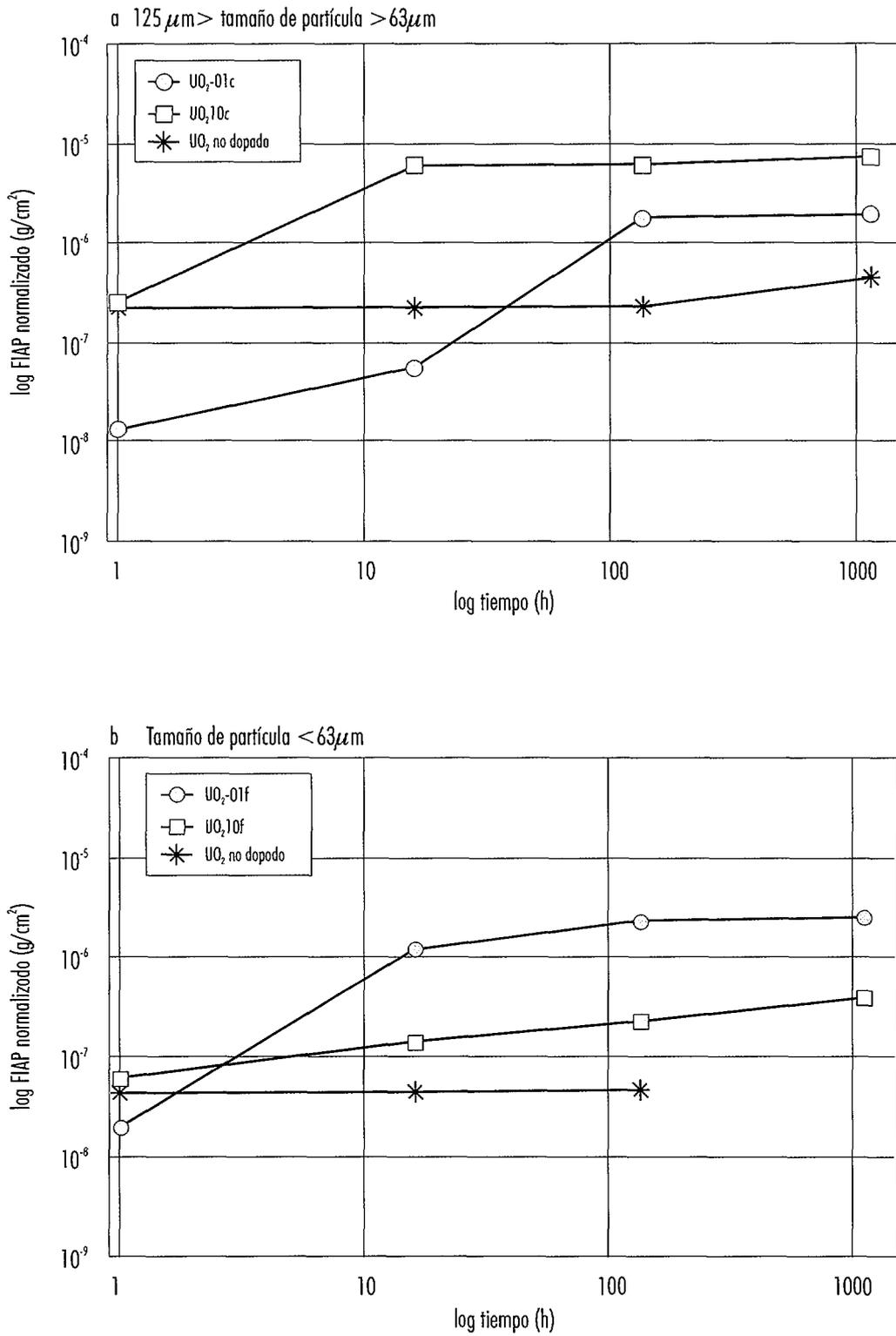


Figura 2-25. Fracción de inventario en disolución acuosa de uranio y plutonio para pastillas pulverizadas dopadas y UO₂.

vo es evaluar la influencia de cada una de las radiaciones, de forma individual, en los procesos de lixiviación de la matriz.

En este apartado se estudia la influencia de la radiación γ en el proceso de disolución de la matriz del CG. Con el fin de emular, mediante análogos químicos, las condiciones que, presumiblemente, se darán en un almacén subterráneo profundo, se irradió con una fuente γ externa polvo de SIMFUEL en medio NaCl 5 m y en agua granito bentonita en condiciones, inicialmente, anóxicas.

Los ensayos de lixiviación en presencia de irradiación γ se realizaron en una instalación de irradiación industrial existente en el CIEMAT Figura 2-26 y Figura 2-27.

La Unidad de Irradiación Náyade es una instalación radiactiva tipo piscina, de sección cuadrada (1,2 m de lado), que permite someter a los materiales a los efectos de la radiación γ emitida por el isótopo ^{60}Co (período de semidesintegración = 5,27 años). Su dotación radiactiva es en la actualidad de 3,750 kCi \leftrightarrow 138,8 TBq, distribuidos en 48 fuentes, potencialmente configurables en disposiciones diversas.

La tasa de dosis inicial fue de 5000 rad/h \leftrightarrow 0,014 Gy/s (Figura 2-28). En la Figura 2-29 se muestra las dosis acumulada durante los ensayos de lixiviación.

Previamente al proceso de irradiación se realizó una dosimetría Fricke de la cesta que albergaría los reactores a irradiar [97FUE].

Los ensayos de lixiviación se realizaron con SIMFUEL [89LUC/BAL] (50 – 100 μm) con una superficie específica: 0,04 m²/g. El lixiviante utilizado fue agua granitobentonítica (GBW) [96CGE] y NaCl 5m.

La preparación de los ensayos se realizó dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada (N_2). Previo al inicio de los ensayos de lixiviación el polvo de SIMFUEL se lavó con el objeto de eliminar la capa superficial oxidada [96DIA/GAR].

La realización de estas operaciones en atmósfera controlada permite asegurar que las condiciones de lixiviación sean inicialmente reductoras. Esta fase es crítica, dado que en el caso de que las condiciones iniciales sean oxidantes, o bien se trate de un sólido con una capa superficial oxidada, el efecto de la radiolisis sobre el proceso de lixiviación sería difícil de evaluar.

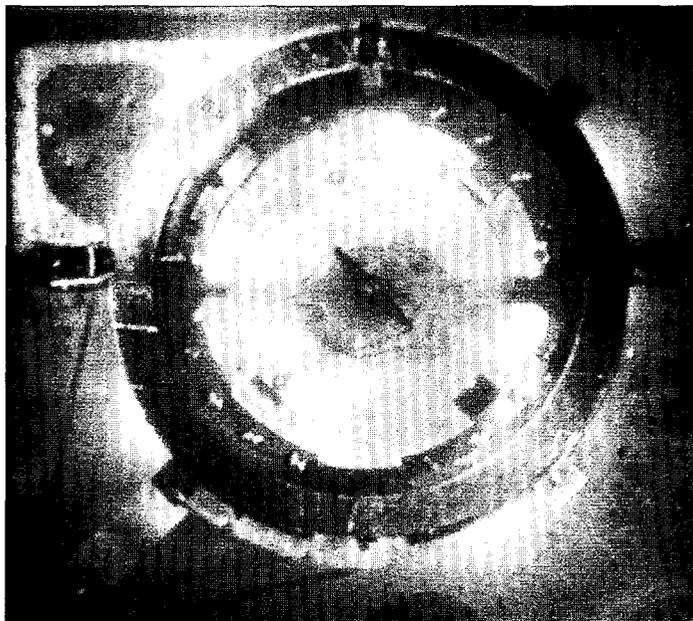


Figura 2-26. Piscina de la instalación de irradiación Náyade. CIEMAT.

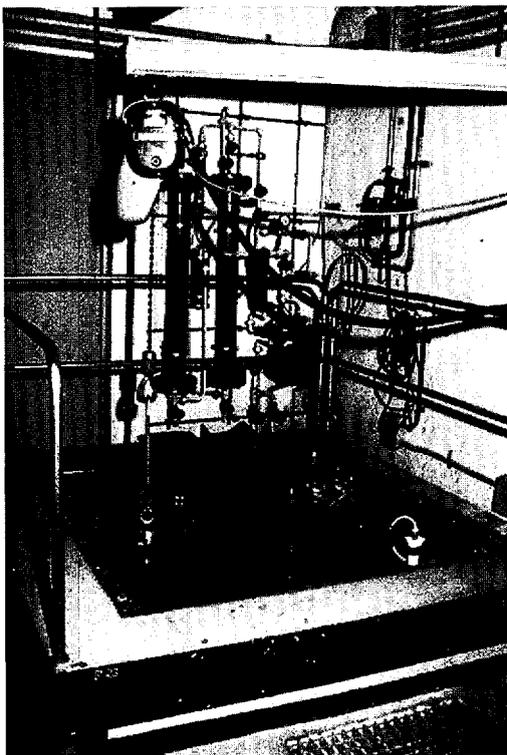


Figura 2-27. Unidad de irradiación Náyade. CIEMAT.

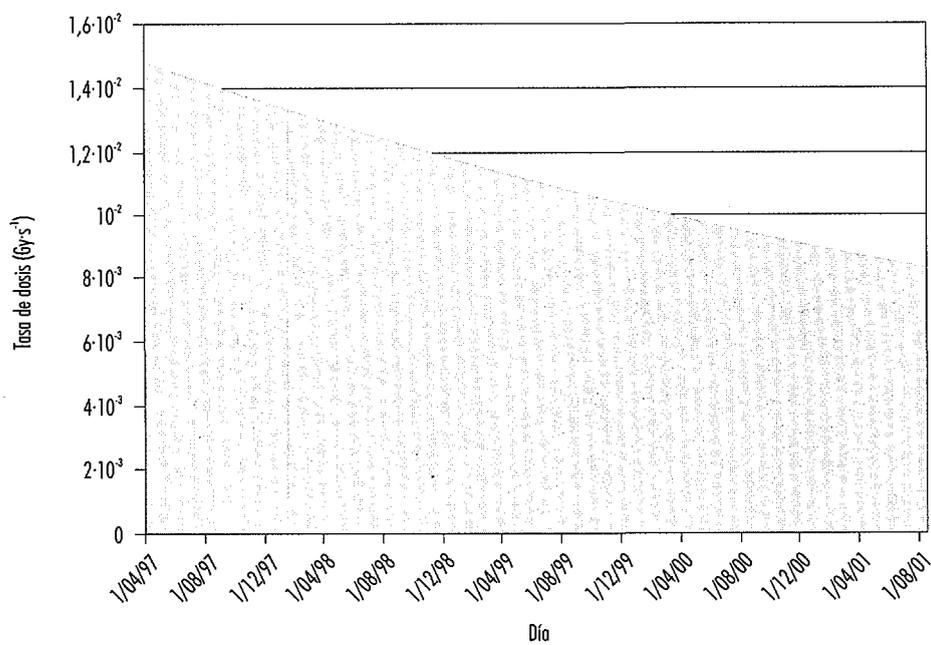


Figura 2-28. Evolución calculada de la tasa de dosis en los reactores de lixiviación.

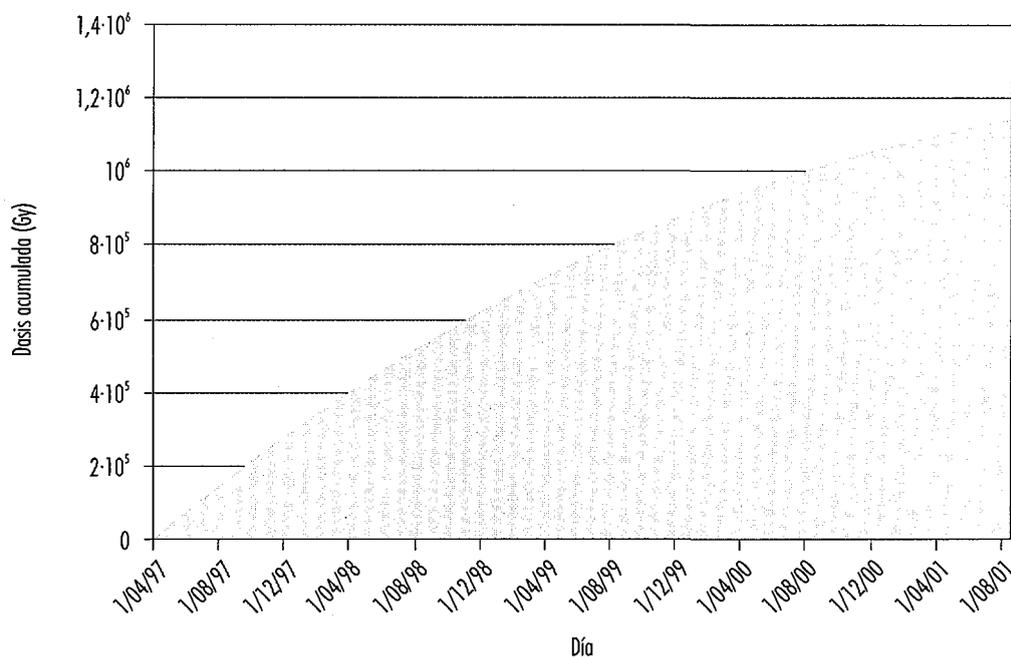


Figura 2-29. Evolución calculada de dosis y acumulada dentro de los reactores de lixiviación.

Se presenta un estudio comparativo del comportamiento de la lixiviación del SIMFUEL en función de:

- La radiación. Ensayos en presencia o ausencia de radiación.
- Las condiciones redox. Oxidantes o reductoras.
- El medio. Agua salina "NaCl" y granitobentonita "GBW".

Se prepararon una serie de ensayos que permitieron estudiar cómo influyen las condiciones antes comentadas: condiciones oxidantes (presencia de aire), condiciones anóxicas (reductoras) y en presencia de radiación γ (inicialmente anóxicas).

Los reactores correspondientes a estos dos últimos ensayos se prepararon y sellaron dentro de la caja de guantes; después, únicamente, los ensayos denominados Nayade se irradiaron.

En la Figura 2-30 y Figura 2-31 se muestran los resultados de concentración de U en función del pH para tiempos de irradiación de 190 días (Náyade; NaCl y GBW, respectivamente) en comparación con otros obtenidos en las mismas condiciones pero sin irradiar (anóxicas NaCl y GBW) y en condiciones

oxidantes (oxic NaCl y GBW). En todos los casos el tiempo de ensayo fue el mismo [98SER/QUI].

Se observa que las concentraciones obtenidas en atmósfera anóxica sin irradiación "anox. NaCl" y "anox. GBW" son inferiores a las obtenidas en la unidad de irradiación Náyade tanto en NaCl como en GBW.

Los valores de concentración obtenidos en condiciones anóxicas son coincidentes con los obtenidos en condiciones reductoras. Además, de los valores de concentración de U obtenidos en los experimentos sometidos a irradiación se deduce que la dosis recibida por el sistema es la suficiente como para alterar sus propiedades frente a la lixiviación, bien debido a la generación de productos radiolíticos oxidantes, bien debido a la degradación física del material [99COB/RON].

Por otro lado, si se comparan los resultados obtenidos en la Náyade en medio GBW y NaCl, se observa que las concentraciones de U en disolución son el doble en medio NaCl. Este efecto, según ha sido estudiado mediante códigos de cálculo [99QUI/SER] podría atribuirse a la formación de especies radiolíticas del cloro.

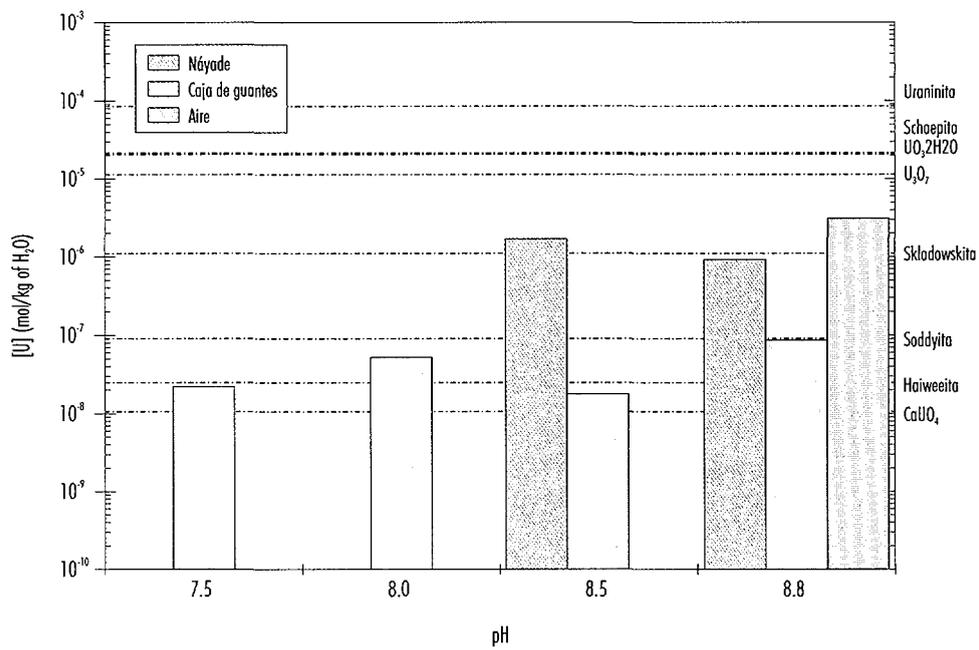


Figura 2-30. Concentración de U en GBW en función del pH a 190 d de ensayo. Fases sólidas calculadas para las condiciones de Náyade [99SER/QUI].

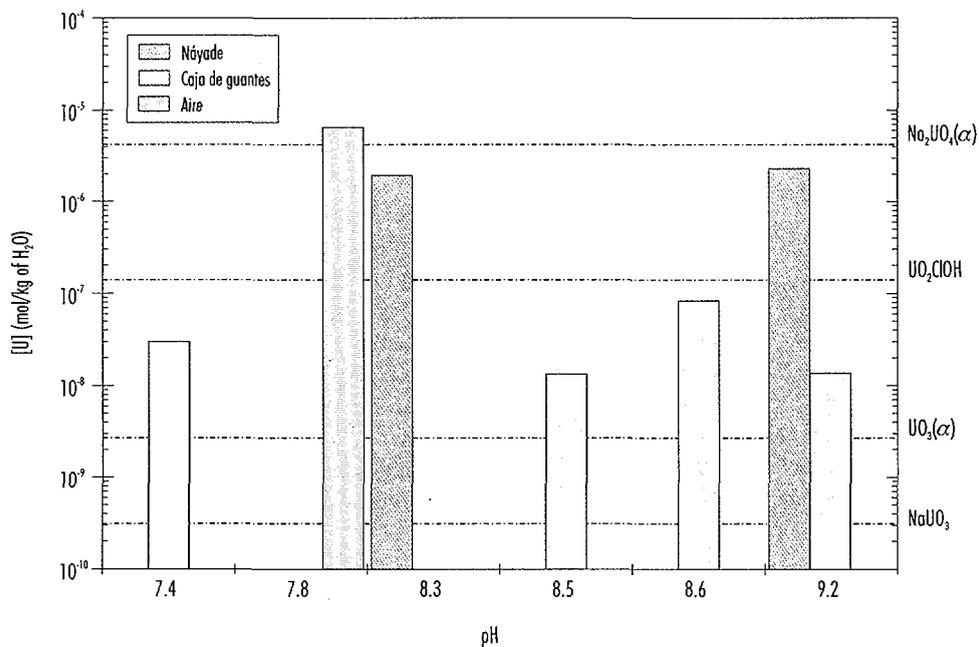


Figura 2-31. Concentración de U en NaCl en función del pH a 190 d de ensayo. Fases sólidas calculadas para las condiciones de Náyade [99SER/QUI].

2.4 Conclusiones de los experimentos de lixiviación

- Los datos obtenidos de la lixiviación de UO_2 en medio 5 m NaCl en medio oxidante revelan un comportamiento con el pH análogo al del CG, si bien la concentración que se alcanza depende del medio lixivante utilizado.
- La superficie específica del material a lixiviar tiene un efecto fundamental en el valor de la tasa de liberación final obtenida a partir de dichos ensayos.
- La velocidad de disolución inicial para combustibles gastados UO_2 y MOX de 53 y 39 MWd/kg U con diferentes razones O/M y en condiciones oxidantes está claramente influenciada por la razón O/M, si bien las velocidades de disolución a partir de aproximadamente 10 días son similares y del orden de $2 \text{ a } 3 \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.
- La velocidad de disolución de la matriz en medio granítico y condiciones anóxicas y en reductoras es independiente del material de partida considerado UO_2 o SIMFUEL. Los valores de velocidad de disolución de la matriz obtenidos se encuentran dentro del intervalo comprendido entre $1,7 \cdot 10^{-8} - 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. En dichas condiciones los valores de concentración de U en solución al final del ensayo coinciden con los de la solubilidad del $\text{U}_4\text{O}_9(\text{c})$.
- El efecto del hierro en la concentración de uranio en disolución en los ensayos realizados en GBW fue determinante, observándose una disminución de tres ordenes de magnitud en los experimentos realizados tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de N_2 .
- En medio granito bentonita (GBW) la presencia de Fe controla la concentración de uranio en disolución, siendo la concentración final obtenida independiente de las condiciones redox iniciales.
- La concentración de Sr en solución no se ve modificada por las propiedades redox del medio ni por la presencia de hierro metálico, ya que su concentración permanece prácticamente constante en todos los casos.
- La deformación sufrida por la red debido al daño provocado por la radiación en dopados del 10% en peso de ^{238}Pu es próxima al 0.25 % después de aproximadamente dos meses de exposición.
- Tan sólo se observa plutonio en los lixiviados procedentes de UO_2 dopado con un 10% en peso, siendo la relación Pu/U en el lixiviado mayor del 10%. Esto indica una disolución incongruente del Pu con la matriz para los tiempos de ensayo estudiado.
- Se observó un aumento en la disolución de uranio en UO_2 dopado con concentraciones diferentes de un emisor alfa en experimentos de lixiviación estáticos llevados a cabo en condiciones anóxicas a temperatura ambiente y en agua desionizada. Este efecto se pone de manifiesto a tiempos de lixiviación superiores a 1 hora. Mientras que la cantidad de uranio en disolución para materiales tanto dopados como sin dopar es muy similar cuando el tiempo de lixiviación aumenta.
- No se han observado grandes diferencias en la disolución de uranio durante la lixiviación de UO_2 dopado con un 10% y 0.1% en peso de ^{238}Pu . La superficie específica no altera la disolución de uranio durante el proceso de lixiviación de materiales pulverizados tanto finos como gruesos.
- Se observa un importante efecto de la superficie específica en el UO_2 no dopado comparando los resultados para las muestras pulverizadas y las pastillas. En particular, la disolución inicial de UO_2 no dopado está controlada por el área superficial de la muestra a lixiviar. En contraste, al comparar los resultados para las muestras pulverizadas dopadas con las pastillas no dopadas, no se observa ningún efecto de la superficie específica.
- Las concentraciones obtenidas en atmósfera anóxica sin irradiación "anox. NaCl" y "anox. GBW" son inferiores a las obtenidas en la unidad de irradiación Náyade tanto en NaCl como en GBW. Los valores de concentración obtenidos en condiciones anóxicas son coincidentes con los obtenidos en condiciones reductoras. Además, de los valores de concentración de U obtenidos en los experimentos sometidos a irradiación se deduce que la dosis recibida por el sistema es la suficiente como para alterar sus propiedades frente a la lixiviación, bien debido a la generación de productos radiolíticos oxidantes, bien debido a la degradación física del material.

3. Coprecipitación de combustible gastado y sus análogos químicos

3. Coprecipitación de combustible gastado
y sus análogos químicos

3.1 Procedimiento experimental

Los experimentos de coprecipitación se efectuaron añadiendo una alícuota de la solución de interés (solución SIMFUEL-cloruro, Solución U/Pu ó solución de CG) a la solución, previamente preparada, representativa del medio objeto de estudio (5 m NaCl o GBW). El matraz con la solución así obtenida se conecta a un valorador automático, el cual se programa adecuadamente con el fin de alcanzar el valor de pH objeto de estudio y mantenerlo a lo largo de la experimentación. La valoración se efectuó con NaOH 0.1 M, para experimentos en medio GBW o con una solución 0.1 M NaOH + 5 m NaCl, exenta de carbonatos, para experimentos realizados en medio NaCl 5 m.

Los experimentos en medio salino se efectuaron en ausencia de carbonatos; para ello, los experimentos se realizaron en matraces herméticos, se prepararon en atmósfera de N₂ y ésta se mantuvo haciendo pasar diariamente, durante al menos una hora un flujo de N₂ por el matraz de reacción, con el fin de asegurar la ausencia de carbonatos por contaminación debido a pérdida de hermeticidad del matraz. Los experimentos en medio GBW se efectuaron en atmósfera de aire.

Todos los experimentos se efectuaron a temperatura ambiente (25 °C). El intervalo de pH considerado fue de 5.5 a 11.

Dado que en soluciones de concentración iónica elevada (5 m NaCl) el pH experimental no corresponde con el pH real se efectuó la corrección del pH mediante calibración con soluciones de HCl, de actividad conocida, con referencia a la convención de Pitzer. El valor corregido viene dado por la expresión:

$$pH_{corr.} = pH_{exp.} + 0,25 \quad \text{Ec. 2}$$

El seguimiento de los experimentos se realizó mediante la toma periódica de muestras de una suspensión acuosa de la solución. Se efectuó la filtración de las alícuotas obtenidas mediante filtros de tamaño de poro de 0,22 μm. Una alícuota del filtrado se pasó a través de filtros de tamaño de poro nominal de 18 Å (ultrafiltración) con el fin de detectar la presencia posible de coloides. El sólido retenido en el filtro, de tamaño de poro de 0.22 μm, se lavó mediante la adición de agua Milli-Q y se procedió a su secado en un desecador con gel de sílice a temperatura ambiente para su caracterización posterior. Los filtrados obtenidos se analizaron químicamente mediante fluorimetría Láser (análisis de U), ICP-MS

(elementos minoritarios del CG y del SIMFUEL, ref. ITN/TR-61/II-94) y centelleo líquido y análisis isotópicos (soluciones U/Pu, ref. TN/TR-80, TN/TR-82).

3.2 Coprecipitación a partir de combustible gastado

En este trabajo se estudiaron los fenómenos posibles de coprecipitación que se producen en los ensayos realizados a partir de soluciones sobresaturadas de CG con un grado de quemado elevado. Estos experimentos proporcionan la concentración máximas de los radionucleidos de interés para las condiciones del AGP. Estos nuevos valores de concentración permiten realizar una evaluación más realista del comportamiento del CG en el repositorio. Además, por medio de este trabajo se permite el desarrollo de modelos geoquímicos nuevos más reales sobre el comportamiento de los diferentes radionucleidos.

Los datos experimentales se han obtenido mediante precipitación en medio salino (5 m NaCl), y atmósfera controlada (Ar y ausencia de CO₂), a pH diferentes de una solución sobresaturada de CG, con un grado de quemado elevado (50 MWd/kg U).

3.2.1 Desarrollo experimental

Esta experimentación se desarrolló mediante control remoto en una instalación de celdas calientes. La disolución acuosa inicial sobresaturada se preparó por disolución en medio ácido de CG y posterior dilución en el medio acuoso seleccionado y titulación a los valores de pH seleccionados [96QUI/GRA, 96QUI/GRA2]. El CG utilizado procedía de la central de Gösgen (PWR), Suiza, siendo el quemado de dicho combustible de 50 MWd/kg U y una tasa de potencia lineal entre 193 - 260 W/cm.

Para la obtención de la solución de CG se procedió a la disolución en agua regia de un fragmento de la parte central de una pastilla hasta su disolución total [94GRA/LOI]. El esquema experimental se muestra en la Figura 3-1.

3.2.2 Resultados y discusión

3.2.2.1 Estroncio

Como se observa en la Figura 3-2, los resultados para el Sr obtenidos a partir de los ensayos de coprecipitación son significativamente mayores que

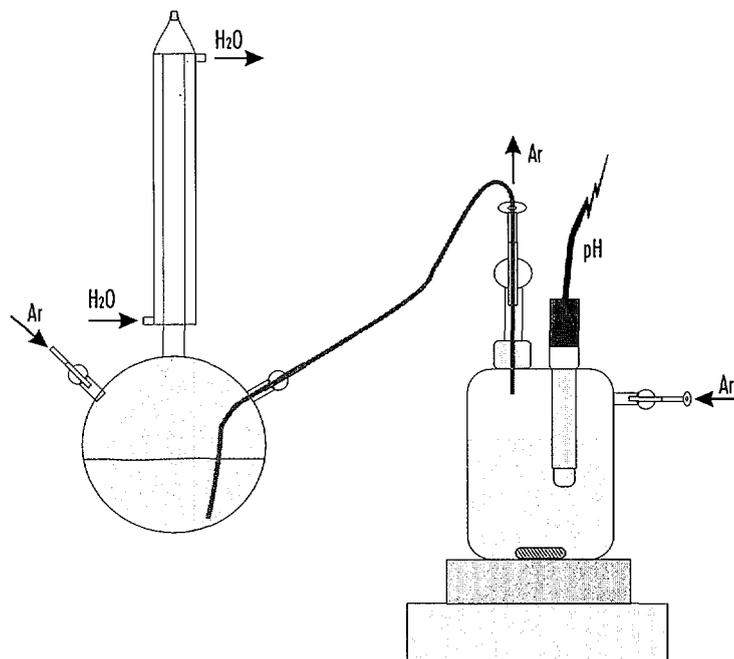


Figura 3-1. Esquema del sistema empleado para la transferencia de agua al reactor.

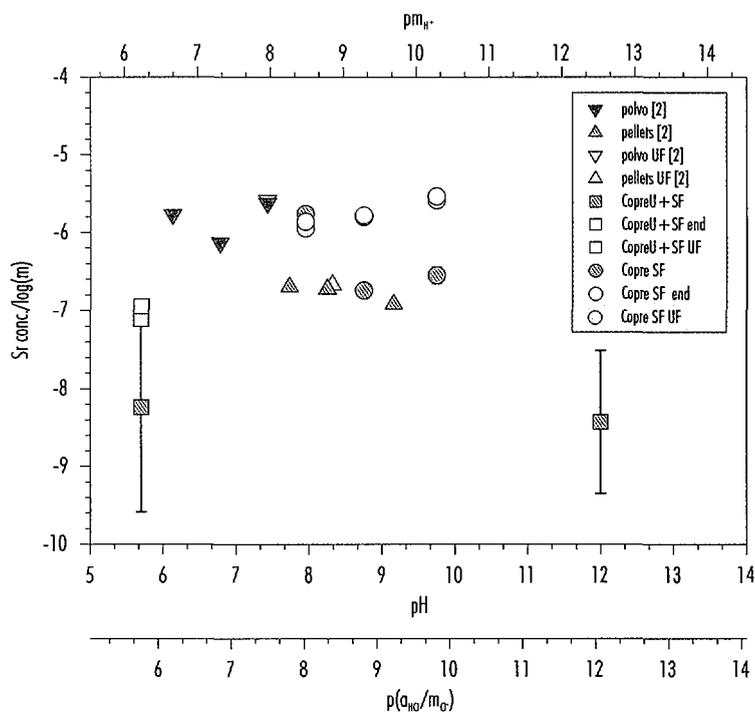


Figura 3-2. Comparación de la concentración de ⁹⁰Sr vs. pH obtenidos en ensayos de lixiviación y de coprecipitación de CG en solución 5 m NaCl.

los obtenidos mediante la lixiviación del CG. Este estudio permite confirmar que no se constata la existencia de procesos de retención o reducción de la concentración de Sr en solución.

La diferencia entre los valores de concentración de Sr obtenidos en los ensayos de lixiviación de CG se debe a que en estos últimos el porcentaje de material disuelto (CG) es muy inferior a la empleado en los ensayos de coprecipitación.

3.2.2.2 Actínidos y tierras raras

3.2.2.2.1 Actínidos trivalentes y tierras raras

El estudio se centró en el comportamiento de tres elementos considerados de interés "Am, Cm y Eu". Estos radionucleidos muestran una dependencia similar de la solubilidad con el pH (Figura 3-3). Los actínidos trivalentes (Am, Cm), así como las tierras raras (Eu, Nd, La,...), debido a sus propiedades químicas similares, presentan un comportamiento semejante en los ensayos de disolución del CG y en la retención en nuevas fases sólidas [94GRA/LOI, 96QUI/GRA].

Del trabajo experimental realizado (experimentos de lixiviación y de coprecipitación de CG) se desprende que existe una gran concordancia en su tendencia frente al pH y en el orden de magnitud. Esta analogía en su comportamiento demuestra que las concentraciones obtenidas en estos experimentos son los valores máximos que se pueden alcanzar, al menos para estas condiciones de ensayo. Además, se observa que la concentración de equilibrio alcanzada es siempre menor que la correspondiente a la de la solubilidad de la fase pura para las condiciones de ensayo.

Es importante resaltar que los datos de solubilidad se han comparado con los obtenidos por Runde [93RUN] para las mismas condiciones experimentales. Los datos de concentración obtenidos son entre 2 – 5 órdenes de magnitud inferiores a los de la fase sólida.

3.2.2.2.2 Neptunio

El Np (V) es probablemente el estado de oxidación más estable en las condiciones de experimentación (inicialmente reductoras). En estas condiciones el NpO_2^+ es el complejo dominante en solución. La

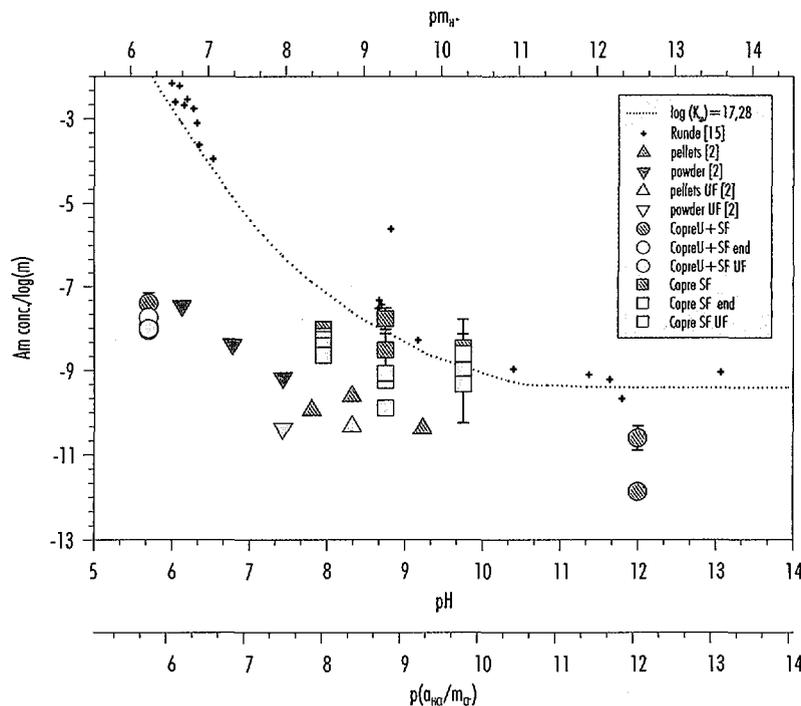


Figura 3-3. Comparación de la concentración de Am vs. pH en soluciones 5 m NaCl: concentración media obtenida en ensayos de lixiviación de CG, y en ensayos de coprecipitación comparados con la solubilidad del $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$.

química del ion NpO_2^+ es de gran importancia debido a su elevada movilidad en sistemas acuíferos naturales [95NEC/FAN] y a su vida media elevada.

Durante el período de experimentación se observó una disminución de la concentración con el tiempo. A partir del décimo día de ensayo la concentración de Np alcanza un valor estable, permaneciendo ésta constante hasta el final del ensayo (8.000 h).

Las concentraciones de equilibrio aparentes obtenidas, para el Np, tanto a partir de los ensayos de coprecipitación, como en los de lixiviación [95LOI/GRA], son del mismo orden de magnitud y muestran un comportamiento similar en función del pH (Figura 3-4). Esto indica que la concentración de equilibrio obtenida en los ensayos de disolución de CG es el límite superior en estas condiciones de ensayos.

En estos ensayos la concentración obtenida es alrededor de 4 órdenes de magnitud inferior que la de la fase sólida correspondiente [93RUN]. Por lo tanto se puede concluir que la concentración de Np(V) en solución es fuertemente dependiente de la precipitación o coprecipitación de otras fases sólidas diferentes a NpO_2OH .

3.2.2.2.3 Plutonio

El comportamiento redox del Pu en sistemas acuíferos naturales se encuentra sensiblemente afectado por las condiciones geoquímicas [86KIM]. En condiciones naturales los estados de oxidación IV, V y VI pueden aparecer simultáneamente.

La evolución con el tiempo es muy similar a la observada para el caso del Np y otros actínidos (Am, Cm), alcanzándose una concentración estable al cabo de unos 10 días de experimentación; el decrecimiento en la concentración de Pu en solución durante la experimentación es de 2 a 5 órdenes de magnitud.

Los valores de concentración de equilibrio de Pu en solución obtenidos tanto en los ensayos de lixiviación de CG, con los obtenidos mediante precipitación presentan una gran similitud (Figura 3-5).

Dado que no se determinó el estado de oxidación del Pu en disolución para estas condiciones, es muy difícil determinar cuál es su solubilidad. Mediante la comparación de las medidas de Eh/pH con el diagrama de estabilidad Eh/pH [92CAP/VIT] se puede suponer que la especie dominante en solución es el

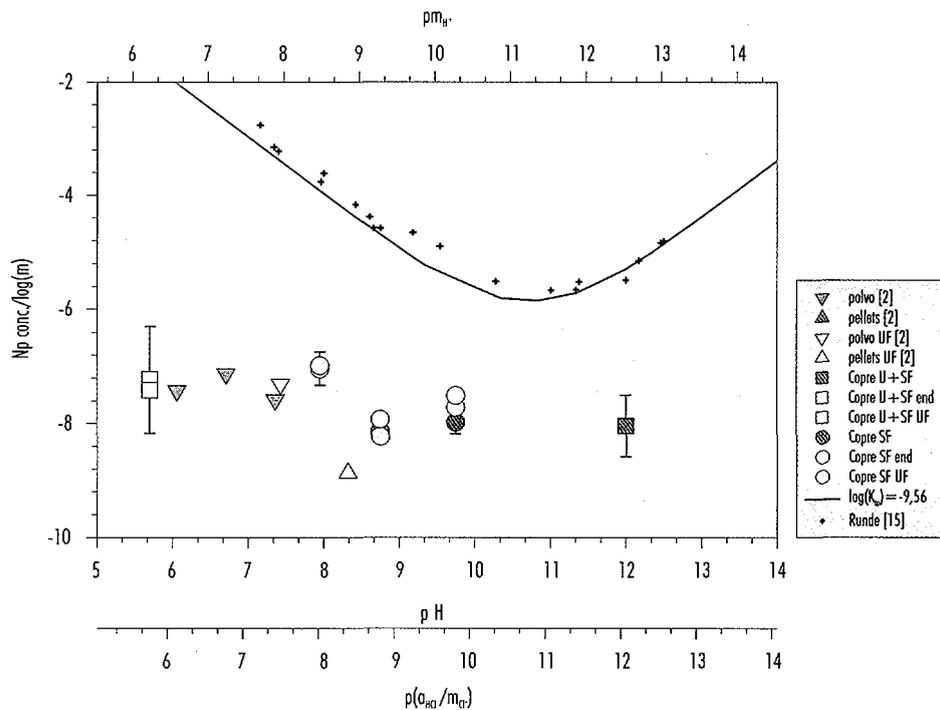


Figura 3-4. Comparación de la concentración de Np vs. pH en 5 m NaCl obtenido mediante diferentes ensayos: lixiviación y coprecipitación de CG y de solubilidad de la fase pura.

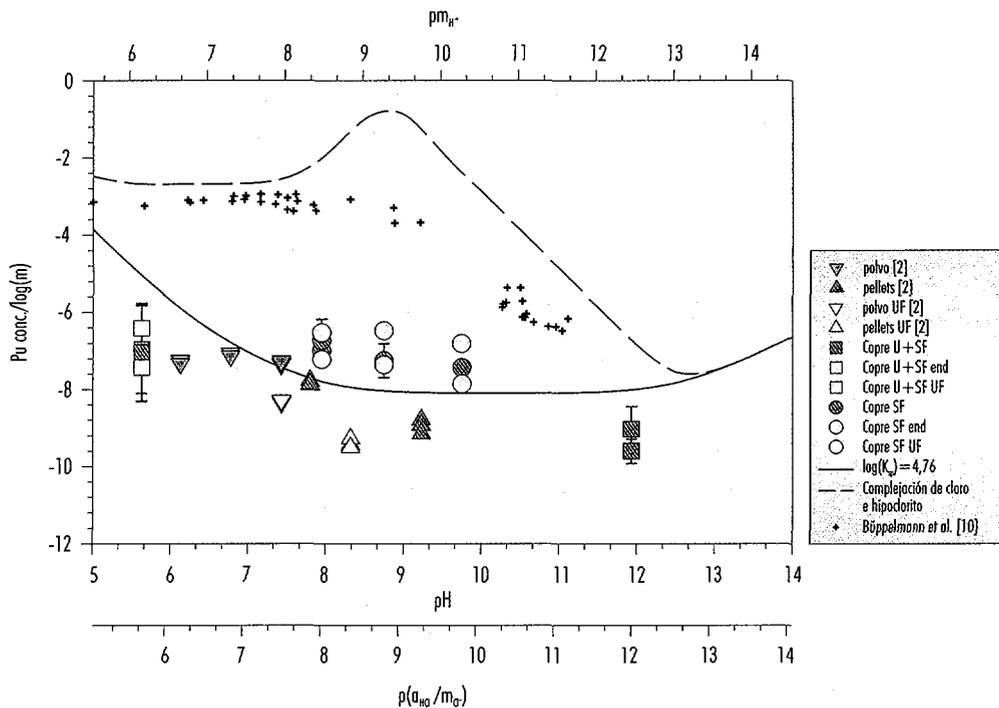


Figura 3-5. Concentración de Pu vs. pH en soluciones 5 m NaCl, resultados obtenidos en ensayos de lixiviación, coprecipitación y valores de solubilidad de la fase $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ con y sin considerar la complejación con cloruros.

$\text{Pu}(\text{OH})^0$. Sin embargo, esto es sólo válido si la radiación α es baja y se puede ignorar la complejación con ClO^- . Pero no sólo existe incertidumbre sobre el estado de oxidación en solución sino también en la fase sólida que puede contener tanto Pu(IV) como Pu(VI). Pashalidis et al. [88PAS/KIM] postulan que gracias a la radiación α las fases sólidas de Pu(VI) pueden ser estables.

Si se tiene en cuenta la dispersión de los datos obtenidos y las incertidumbres existentes, se puede decir que existe una cierta similitud entre los datos obtenidos por lixiviación y por precipitación del CG.

Esta similitud indica que el valor de concentración de Pu obtenido mediante los ensayos de lixiviación del CG es próximo al máximo valor relevante para las condiciones de experimentación. Las curvas de solubilidad teóricas para el Pu(VI) y los datos experimentales coinciden en el caso de que sólo se considere el producto de solubilidad y las constantes de hidrólisis para el Pu(VI). Las concentraciones de Pu obtenidas son entre $10^{-7} - 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, que se encuentran dentro del rango de solubilidad del Pu(IV) si se considera la formación de la fase amorfa $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{s})$.

3.3 Coprecipitación a partir de SIMFUEL

En este apartado presenta los estudios de coprecipitación realizados con una solución simulada de SIMFUEL en solución granito bentonítica y en condiciones oxidantes. Los experimentos se realizaron a diferentes valores de pH comprendidos entre 5.7 – 10. El objetivo es determinar cuál será la solubilidad que se puede alcanzar de esos elementos en solución y qué elementos presentan una disminución como consecuencia de los procesos de precipitación.

3.3.1 Procedimiento experimental

Para la realización de los ensayos se partió de una solución sobresaturada con los elementos del SIMFUEL. Las características químico-físicas de este material cerámico ya han sido comentadas en trabajos anteriores [94EST/ALM y sus referencias, 96QUI/GRA, 97DIA/GAR].

Los valores experimentales que se dan corresponden con valores medios obtenidos en muestras fil-

tradas (0.22 μm) y ultrafiltradas (1.8 nm) tomadas a intervalos de tiempos diferentes.

Para el análisis químico de las alícuotas se utilizó fluorimetría láser (SCINTREX) para la determinación de U en solución e ICP-MS para los elementos minoritarios.

3.3.1.1 Preparación de la solución de SIMFUEL - cloruro

La solución de SIMFUEL utilizada en los experimentos de coprecipitación se preparó disolviendo una pastilla de SIMFUEL 50 en medio ácido concentrado en condiciones oxidantes. La solución obtenida se llevó a sequedad y el residuo se disolvió en HCl 6 N. La solución SIMFUEL-cloruro obtenida se analizó mediante ICP-MS. Los resultados se muestran en la Tabla XI.

3.3.2 Medio 5 m NaCl

Las condiciones experimentales iniciales de los ensayos de coprecipitación de SIMFUEL en medio salino se muestran en la Tabla XII.

3.3.2.1 Resultados y discusión

Los valores de concentración de U en solución se muestran en la Tabla XIII.

En la Figura 3-6 se muestran, para su comparación, los resultados obtenidos de la concentración de U(VI) en solución en los experimentos efectuados con CG, anteriormente descritos, los experimentos de coprecipitación de SIMFUEL, los experimentos de precipitación de fases de U(VI) y los experimentos de

lixiviación de CG en medio salino [93DIA/GRA, 94GRA/LOI, 95LOI/GRA, 95QUI/GRA, 96QUI/GRA, 96DIA/GAR, 98DIA/GRA]. Estos resultados indican que la concentración de U en solución está controlada por la formación de poliuranatos de sodio; razón Na/U de 0.3 [98DIA/GRA].

Los sólidos obtenidos en los experimentos se caracterizaron mediante XRD. En la Figura 3-7 se muestran los registros de difracción del sólido formado por coprecipitación a partir de soluciones de SIMFUEL en medio NaCl a pH 5.3 (denominado en la figura PSIM5) y el registro de difracción del sólido precipitado en el sistema U(VI)-Na-Cl-H₂O (denominado en la Figura V3-15 [96DIA]) al mismo pH e idénticas condiciones experimentales. Ambos sólidos presentan los mismos picos representativos, cuya identificación indica la presencia de la fase metaschoepita sintética (ficha JCPDS N° 43-0364) y del poliuranato de sodio (ficha JCPDS 05-0446). El registro de difracción del sólido (Figura 3-7) muestra, además, picos representativos del material sobre el que se depositó el sólido. En la Figura 3-8 se muestran los registros de difracción de los sólidos obtenidos para diversos valores de pH en experimentos de coprecipitación en NaCl 5 m a partir de soluciones de SIMFUEL. Los registros de difracción muestran picos anchos similares a los obtenidos en los experimentos de precipitación efectuados en el sistema U(VI)-Na-Cl-H₂O para los mismos valores de pH [96DIA, 98DIA/GRAM] y que dificultan la caracterización de los sólidos por esta técnica. No obstante la posición de los mismos parece indicar la formación de los poliuranatos de sodio.

A partir de los resultados de caracterización y de las concentraciones de Uranio en solución se concluye que la fase mayoritaria obtenida es un poliuranato

Tabla XI
Relación en peso M/U en la solución SIMFUEL-cloruro.

Elemento	M/U en peso	Elemento	M/U en peso
Sr	2.03 E-03	Pd	2.54 E-03
Y	6.80 E-04	Ba	3.62 E-03
Zr	5.19 E-03	La	2.16 E-03
Mo	5.03 E-03	Ce	8.78 E-03
Ru	6.24 E-04	Nd	9.06 E-03
Rh	7.03 E-04	U	1.00

Tabla XII
Condiciones experimentales iniciales de los ensayos de coprecipitación en medio NaCl 5 m.

Experimento	[U] _{ini} (mol/kg)	pH _{cor.}
PSIM-9	1.47 E-03	7.4
PSIM-10	1.32 E-03	
PSIM-13	1.33 E-03	8.3
PSIM-14	1.25E-03	
PSIM-15	9.37 E-04	
PSIM-3	7.50 E-04	9.3
PSIM-6	8.39 E-04	
PSIM-7	6.63 E-04	
PSIM-8	1.10 E-03	
PSIM-11	1.55 E-3	12
PSIM-12	1.55 E-3	

Tabla XIII
Concentración de uranio en solución en los experimentos efectuados en medio NaCl 5 m.

Experimento	[U] (mol/kg)* filtración 0.22 μ m	[U] (mol/kg)* filtración 18Å	pH _{cor.} *
PSIM-5	4.70E-3 \pm 1.02E-4	—	5.6
PSIM-9	2.80E-6 \pm 4.82E-8	1.04E-7 \pm 1.16E-8	7.4 \pm 0.1
PSIM-10	9.81E-6 \pm 1.18E-6	1.16E-7 \pm 2.16E-8	
PSIM-13	2.16E-6 \pm 2.24E-7	9.20E-7 \pm 6.06E-8	8.3 \pm 0.2
PSIM-14	3.42E-6 \pm 1.33E-7	1.53E-6 \pm 3.62E-7**	
PSIM-15	6.06E-7 \pm 5.49E-8	2.70E-7 \pm 2.44E-8	
PSIM-3	2.35E-7 \pm 1.95E-8	2.74E-7 \pm 2.44E-8	9.3 \pm 0.1
PSIM-6	2.62E-6 \pm 1.73E-7	2.67E-7 \pm 4.99E-8	
PSIM-7	1.07E-6 \pm 4.35E-7	4.72E-7 \pm 1.31E-7	
PSIM-8	3.41E-6 \pm 6.25E-7	2.02E-6 \pm 5.49E-7	
PSIM-11	2.19E-6 \pm 1.64E-7	3.72E-7 \pm 3.28E-8	12.0 \pm 0.1
PSIM-12	9.55E-7 \pm 1.05E-7	1.87E-7 \pm 1.59E-8	

*Los resultados corresponden al valor medio de los valores de concentración de uranio en solución de las muestras recogidas en las últimas 200 horas de experimentación. El error se ha calculado mediante la expresión $(\sigma / (n)^{1/2})$ donde n es el número de muestras ($10 > n > 5$). Los valores del pH se muestran corregidos según la expresión (Ec. 1) y considerando la media aritmética de los valores experimentales.

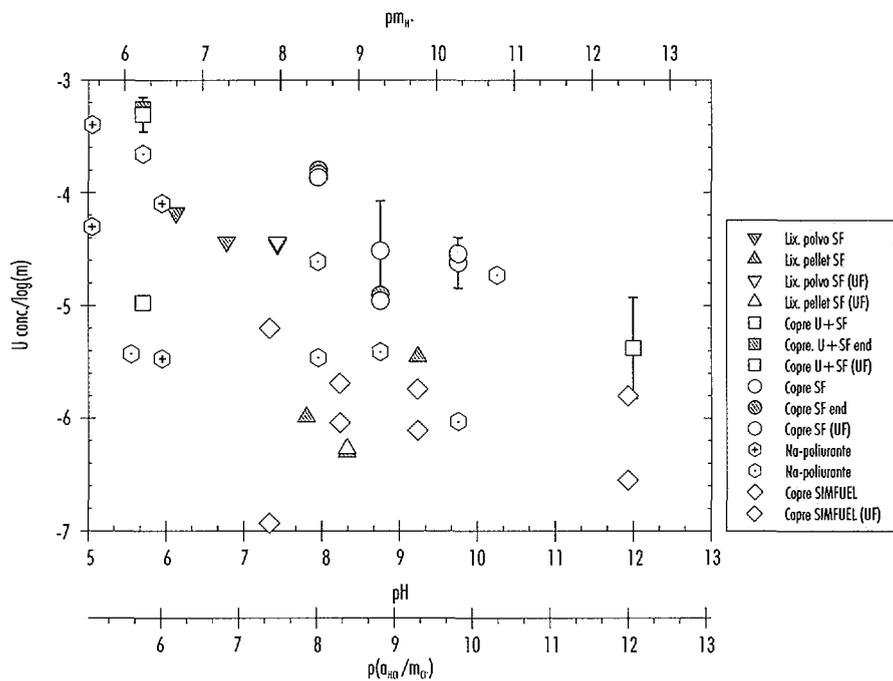


Figura 3-6. Concentración de U(VI) en solución en experimentos de coprecipitación de SIMFUEL, de CG, de precipitación en el sistema U(VI)-CH₃O y de lixiviación con CG.

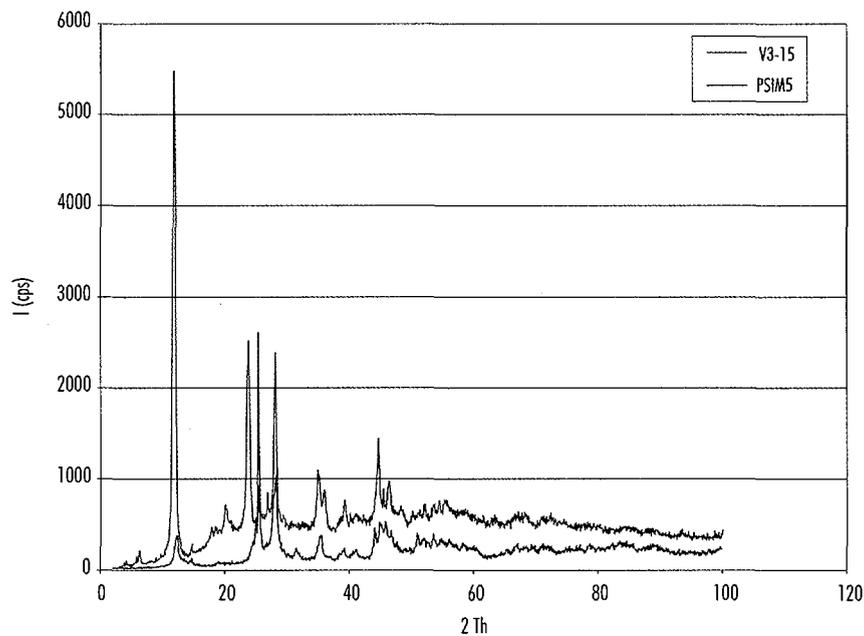


Figura 3-7. Comparación de los registros de difracción obtenidas para el sólido precipitado en el sistema U(VI)-NaCl-H₂O y el precipitado a partir de soluciones de SIMFUEL, en las mismas condiciones experimentales.

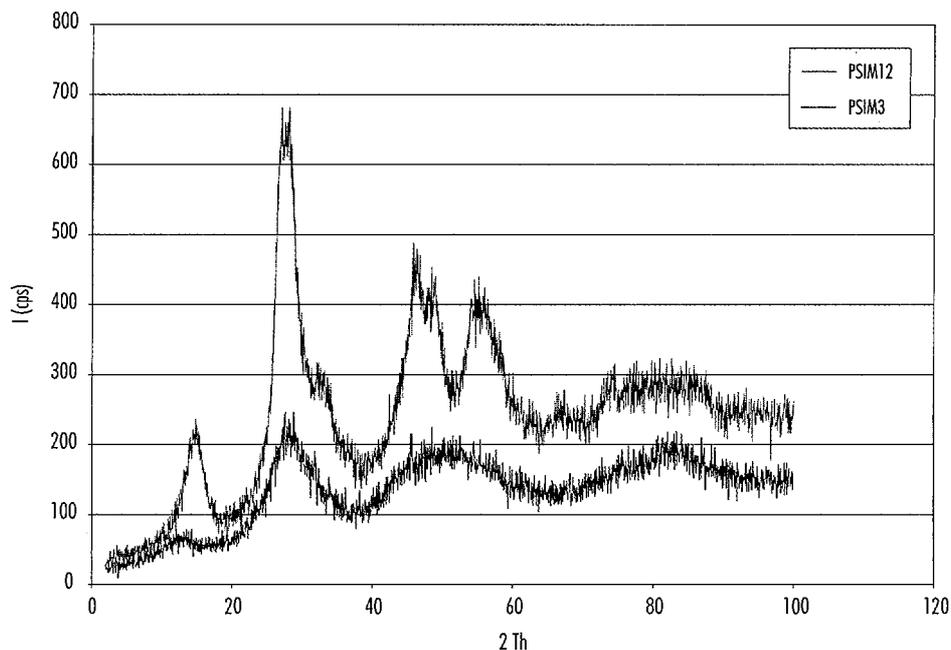


Figura 3-8. Registros de difracción de los sólidos precipitados a pH 9,3 (PSIM3) y 12 (PSIM 12).

de sodio con una razón Na/U de 0,3 al igual que la obtenida en experimentos de precipitación en el sistema Na-Cl-U(VI)-H₂O.

Por otro lado, las concentraciones de U(VI) en solución obtenidas en los experimentos de lixiviación del combustible fueron, en la mayor parte de los casos, inferiores a las obtenidas en los experimentos de precipitación y coprecipitación [94GRA/LOI, 95LOI/GRA].

A pesar de la dispersión de datos de solubilidad obtenidos, como consecuencia de las diferencias en los tamaños de partícula de los sólidos formados [96DIA, 98DIA/GRAM], los resultados obtenidos en los diversos experimentos de precipitación y coprecipitación efectuados (Figura 3-6), y los obtenidos en los experimentos de lixiviación confirman la formación de los poliuranatos de sodio como las fases que controlan la solubilidad del uranio en estas condiciones experimentales.

Las concentraciones obtenidas de los elementos minoritarios en solución se muestran en las Tabla XIV y Tabla XV para las muestras filtradas y ultrafiltradas, respectivamente.

En la Figura 3-9 se muestra, a modo de ejemplo, la variación de la concentración de Ba y de Sr con el pH.

Se calculó el factor de precipitación de los elementos minoritarios del SIMFUEL (Tabla XVI) a partir del valor inicial y final de concentración en solución de elemento minoritario, tomando como valor final de concentración en solución el valor medio de los cinco últimos valores de concentración, excepto para aquellos casos, marcados en la Tabla XVI con *, donde la mayor parte de los resultados obtenidos estuvieron en el límite de cuantificación de la técnica analítica utilizada (ICP-MS)

Con el fin de discriminar el valor umbral del factor de precipitación a partir del cual se considera que un elemento ha precipitado se efectuó el análisis químico de los sólidos formados y los balances de masas correspondientes. Esto permitió asumir que para valores del factor de precipitación igual o inferiores a 2, el elemento minoritario considerado no precipitó.

Si se tiene en consideración este criterio y los resultados de la Tabla XVI el comportamiento de precipitación de los elementos minoritarios del SIMFUEL,

Tabla XIV
Concentración en solución de los elementos minoritarios. Muestras filtradas con membranas de tamaño de poro de 0,22 mm.

Exp. PSIM	pH _{cor}	Concentraciones* (mol/kg H ₂ O)										
		Ba	Ce	La	Mo	Nd	Pd	Rh	Ru	Sr	Y	Zr
2	5,6	1,2E-5	4,9E-5	1,2E-5	1,3E-5	5,1E-5	1,5E-5	5,5E-6	2,0E-6	1,7E-5	5,1E-6	2,3E-7
9	7,4	1,6E-5	1,3E-5	5,2E-6		9,3E-6	1,1E-6	6,5E-8	9,6E-7	2,3E-5	7,1E-7	
10	7,4	1,5E-5	2,2E-5	8,2E-6	2,9E-6	2,7E-5	2,4E-6	6,7E-7	2,2E-6	2,2E-5	3,5E-6	5,3E-7
13	8,3	5,4E-7				1,5E-8	7,7E-7	2,3E-7		1,3E-5		3,2E-8
14	8,3	8,1E-7			1,9E-5	1,5E-7	8,9E-7			8,1E-6	9,0E-8	
15	8,3	6,6E-6	4,5E-7		9,8E-6	2,0E-7	2,0E-6			1,2E-5		1,2E-7
3	9,3	5,8E-6			2,6E-5					1,8E-5		
6	9,3	4,6E-6			1,0E-5		2,3E-6			1,5E-5		1,0E-7
7	9,3	7,3E-6			8,0E-6		1,7E-6			1,4E-5		
8	9,3	8,4E-6			1,7E-5		2,0E-6			1,7E-5		
11	12	6,1E-7	9,3E-7	1,8E-7	1,5E-5		1,8E-6			1,4E-5		
12	12	4,3E-6	1,0E-5	3,3E-6		1,2E-5	1,7E-6	1,5E-6	2,1E-7	2,5E-6	1,7E-6	1,9E-7

* Los resultados corresponden al valor medio de los valores de concentración de elemento minoritario en solución de las muestras recogidas en las últimas 200 horas de experimentación.

Tabla XV
Concentración en solución de los elementos minoritarios. Muestras filtradas con membranas de tamaño de poro nominal de 18 Å.

Exp. PSIM	pH _{cor}	Concentraciones* (mol/kg H ₂ O)										
		Ba	Ce	La	Mo	Nd	Pd	Rh	Ru	Sr	Y	Zr
9	7,4	1,4E-5	1,1E-5	5,7E-6	2,2E-6	1,0E-5	1,2E-6	1,3E-7		1,5E-5	6,4E-7	
10	7,4	1,6E-5	1,9E-5	1,0E-5	1,6E-6	1,7E-5	3,6E-6	2,8E-7	1,7E-6	1,8E-5	1,3E-6	
13	8,3	6,0E-7			5,3E-6		7,1E-7			9,0E-6		
3	9,3	3,5E-6			2,3E-5		1,4E-6	2,9E-7	1,7E-7	1,5E-5		2,5E-7
6	9,3	5,7E-6			7,9E-6	8,9E-7		1,6E-7	1,9E-7	1,5E-5	9,0E-8	9,1E-8
7	9,3	7,7E-6			5,6E-6	5,2E-7	1,4E-6			1,6E-5		
8	9,3	7,8E-6			9,7E-6		8,4E-7	9,6E-8		1,4E-5		
11	12	3,3E-6			2,2E-5		9,1E-7		1,6E-6	1,8E-7	2,1E-8	1,9E-7
12	12	2,3E-6			1,9E-5		4,9E-7		1,3E-6			9,8E-8

* Los resultados corresponden al valor medio de los valores de concentración de elemento minoritario en solución de las muestras recogidas en las últimas 200 horas de experimentación.

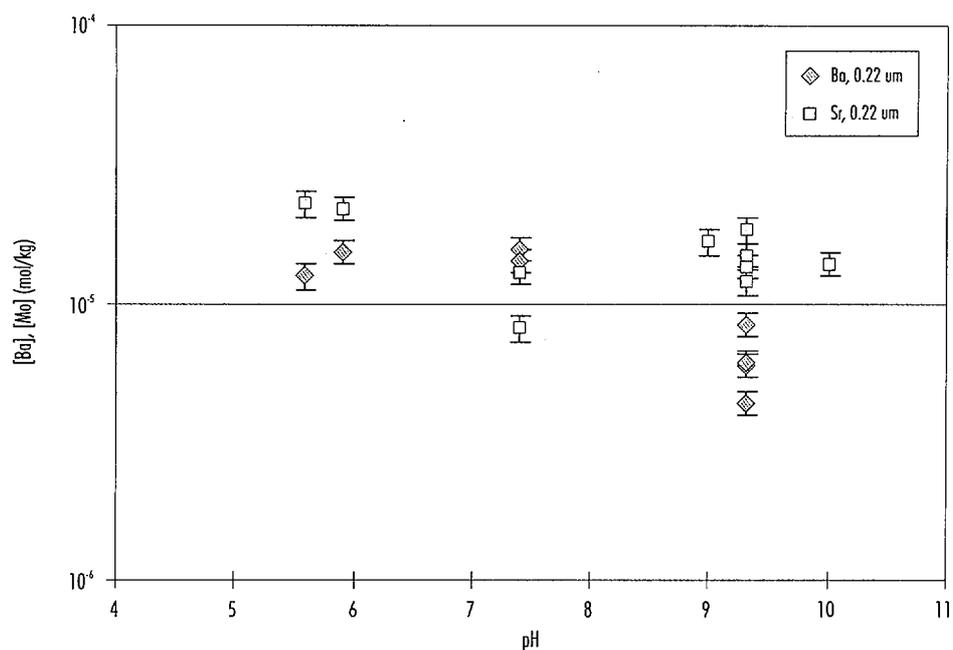


Figura 3-9. Variación de la concentración de Ba y Sr con el pH.

Tabla XVI

Factores de precipitación de los elementos minoritarios del SIMFUEL en experimentos de coprecipitación en medio NaCl 5 m.

pH	Razón de precipitación										
	Ba	Ce	La	Mo	Nd	Pd	Rh	Ru	Sr	Y	Zr
5.6	2.4	1.3	1.4	3.5	1.2	1.2	1.3	2.2	1.5	1.5	120
7.4±0.1	1.87	3.24	2.50	20.53	2.41	14.23	21.98	3.88	1.45	2.87	97.03
	2.12	6.03	4.51	57.9*	7.98	22.9	132.9	7.76	1.03	8.1*	79.1*
8.3±0.2	69.73	226*	133*	*	668.9	13.6	14.89	62.7*	2.55	*	188.3
	13.8	118*	150*	1.5	841	9.7*	142*	27*	1.95	53*	309*
9.3±0.1	3.8	131	321*	5.49	737*	73.5*	145*	69*	1.61	*	291
	5.86	*	*	10.5	*	31.9	*	*	1.28	10.6*	*
12±0.1	3.55	*	*	4.36	*	39.9*	*	*	0.55	*	276*
	2.95	211*	29*	2.75	48*	10.6	*	21*	1.3	23.7*	*
	6.8	9.5	8.2	9.8	10.1	35.4	4.6	74.3	1.89	4.5	375.9
	16.2	39	1.59	78	4.79	368	60.9	135.4	2.1	27.7*	87.5

* El factor de precipitación se calculó considerando el último valor de concentración en solución obtenido.

en estas condiciones experimentales, se resume en los siguientes puntos:

- El Sr no precipita en el intervalo de pH estudiado.
- La, Ce y Nd presentan una precipitación masiva en el intervalo de pH de $8 < \text{pH} < 12$. Para los valores de pH de 7.4 y 12 estos elementos se retuvieron parcialmente en el sólido.
- Zr, Rh, Y y Pd quedaron totalmente retenidos en la fase sólida para todos los valores de pH estudiados.
- Ru precipitó para todos los valores de pH ensayados. El factor de precipitación aumentó con el pH para valores neutros o ligeramente básicos. A partir de $\text{pH} = 8.3$ el factor de precipitación se mantiene constante.
- El Ba precipitó parcialmente, mostrando variaciones pequeñas del factor de precipitación con el pH.
- El Mo quedó parcialmente retenido en la fase sólida. El comportamiento frente a la precipitación de este elemento minoritario fue diferente respecto a los elementos minoritarios descritos

anteriormente, obteniéndose la concentración más baja en solución de este elemento a $\text{pH} = 7.4$.

3.3.3 Medio GBW

A continuación, se presentan los distintos resultados experimentales obtenidos para dos de los elementos sujetos a análisis: U y Sr.

En cuanto al comportamiento del U se observa que existe una dependencia de la concentración máxima en solución con el pH. En la Figura 3-10 se muestra que para valores de pH altos el valor de concentración de U en solución es de $\approx 10^{-4}$ mol/kg H_2O . Este aumento está relacionado tanto con un cambio de la fase estable que controla el proceso como con el aumento de carbonatos en el medio, lo cual implica una mayor solubilidad del U(VI).

El cálculo de los porcentajes de precipitación de cada elemento minoritario del SIMFUEL se realizó empleando el valor inicial de dicho elemento en la solución y el alcanzado cuando el U alcanza el equilibrio. Los datos obtenidos se resumen en la Tabla XVII.

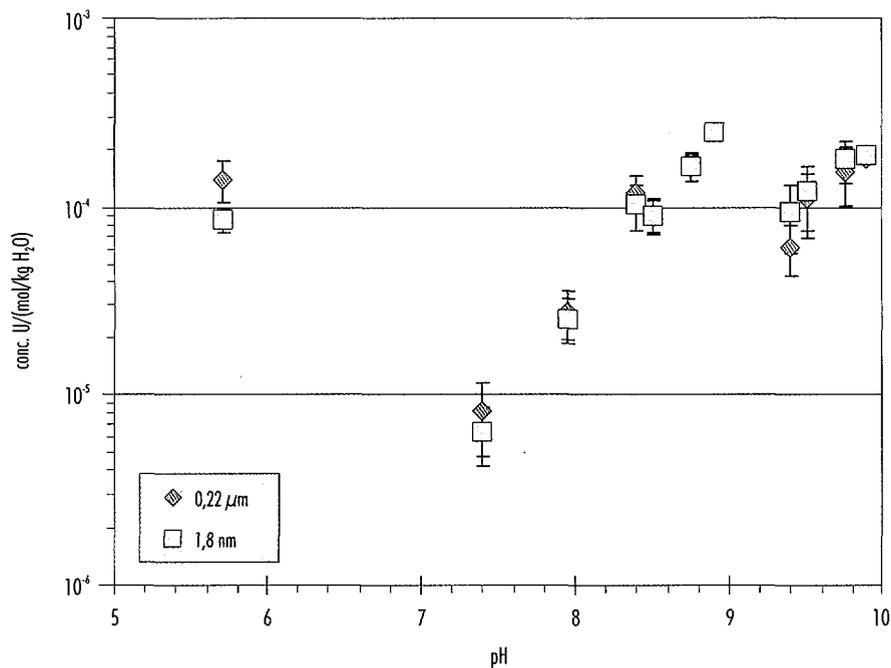


Figura 3-10. Variación de la concentración de U(VI) con el pH en agua granito bentonítica.

Tabla XVII
 Porcentaje de cada elemento minoritario del SIMFUEL en solución a diferentes pH después de la precipitación de fases sólidas de U(VI).

pH	Porcentaje de elementos minoritarios en solución																					
	Sr		Ba		Ce		La		Mo		Nd		Pd		Rh		Ru		Y		Zr	
	F	UF	F	UF	F	UF	F	UF	F	UF	F	UF	F	UF	F	UF	F	UF	F	UF	F	UF
7.4	43	46	2.9	56	3.2	3.3	3.9	4.1	4.1	4.3	3.1	3.0	2.9	2.3	0.2	0.3	3.2	2.4	20.	21.	0.9	0.9
8.0	22	27	8.2	18	0.7	0.7	1.1	1.2	1.9	2.1	0.7	0.7	2.5	2.3	0.3	0.2	4.6	4.8	6.2	5.7	0.8	0.7
8.5	59	70	2.9	9.6	0.1	0.6	0.0	0.9	12.3	12.5	0.3	0.2	4.6	6.6	0.3	0.4	9.3	10.	6.5	9.5	0.5	0.7
8.8	24	32	3.0	8.4	0.1	0.1	0.1		9.7	10.9	0.2	0.3	19.	16.	0.2		10.	10.	7.3	11.	1.6	1.5
9.0	55	58	4.1	10.3					5.9	6.5	0.2	0.2	4.3	3.8	0.8	0.4	12.	11.	4.2	7.4	0.6	0.6
9.5	2	1	0.0	0.0					9.3	10.0			0.5	0.4			0.6	0.5	1.2	1.1		
9.8	17	14	2.5	5.0	0.8		0.5		62.6	58.5	0.2	0.1	4.9	4.3	0.2	0.3	3.1	3.2	7.4	5.5	1.2	1.4
10	18	31	0.7	3.2		6.5		27.9	71.8	72.4	0.2	0.2	7.8	4.8	0.2	0.2	10.	7.6	4.5	10.	0.7	0.4

El Sr, sin embargo, presenta un comportamiento diferente al del U, dado que al aumentar el pH se observa una disminución de la concentración en solución. En el caso de pH neutros o ligeramente ácidos no se observa reducción alguna en su concentración con respecto al valor inicial (Figura 3-11). En esta figura se representan los datos obtenidos para distintos valores del pH y la concentración inicial (línea discontinua).

El estudio comparativo del comportamiento del Sr y del Ba (Figura 3-12) muestra que la formación de coloides tiene poca influencia en la concentración en solución de dichos elementos. Además, ambos elementos muestran un decrecimiento de su concentración en solución para $\text{pH} > 7$; para el caso del Ba esta reducción es mayor de dos órdenes de magnitud.

En la Figura 3-13 se muestra la variación de la concentración de equilibrio de los elementos minoritarios del SIMFUEL (Ce, La, Nd, Y, Ru y Rh).

Para el caso de estos elementos (Figura 3-13) se observa una tendencia al decrecimiento de dicho valor con el incremento del pH. El La, Ce, Nd e Y muestran un comportamiento similar en función del

pH. Para valores de $\text{pH} > 7,5$ el valor de concentración en solución de dichos elementos permanece constante.

3.4 Coprecipitación a partir de soluciones de uranio plutonio

Los experimentos se realizaron con una razón U/Pu de 0.01, que corresponde a la de un CG con un quemado de 50 MWd/kg U. Con el fin de facilitar los análisis de uranio se trazó la solución inicial de Uranio con ^{233}U . Mediante centelleo líquido se determinaron la actividad total α y β y se utilizaron factores de correlación para discriminar entre la contribución α del Pu y la del U; los resultados de los análisis se comprobaron mediante la realización de análisis isotópicos [96SUA, 96SUA2].

Las modificaciones al procedimiento experimental descrito se muestran en el diagrama de flujo de la Figura 3-14.

Como etapa previa a la realización de los experimentos se efectuó la purificación de la disolución de Pu existente en el laboratorio de emisores α [96DIA2].

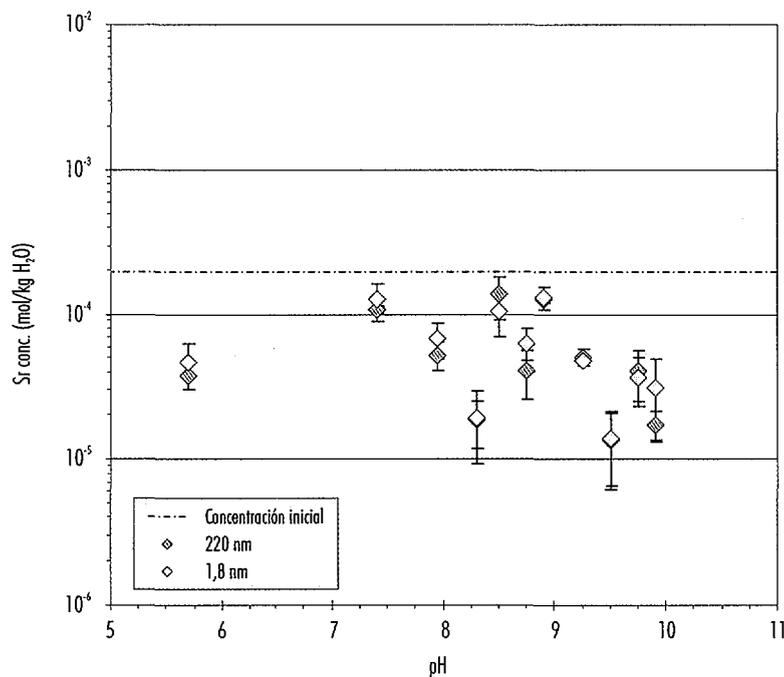


Figura 3-11. Variación de la concentración de Sr en agua gronito bentonítica.

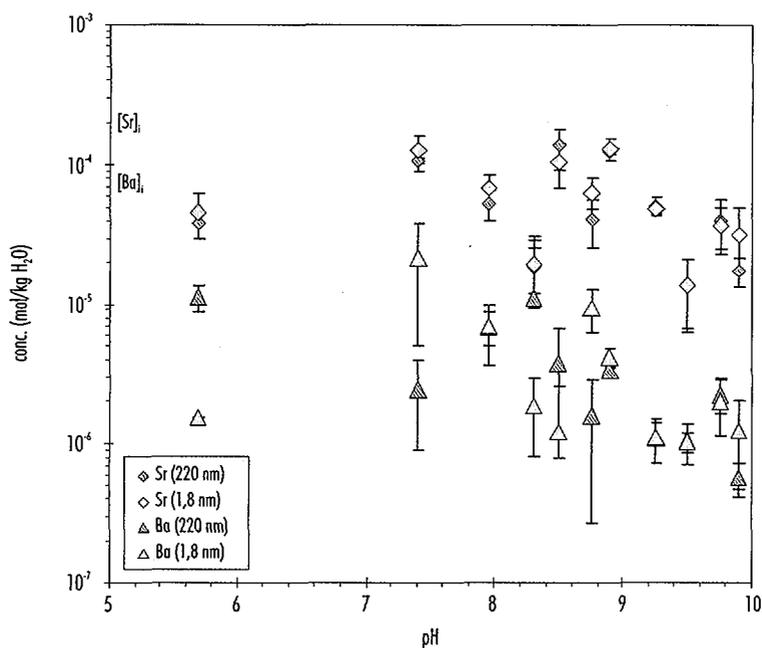


Figura 3-12. Estudio comparativo de la variación de la concentración de Sr y Ba en solución en medio granito bentonítico y condiciones oxidantes.

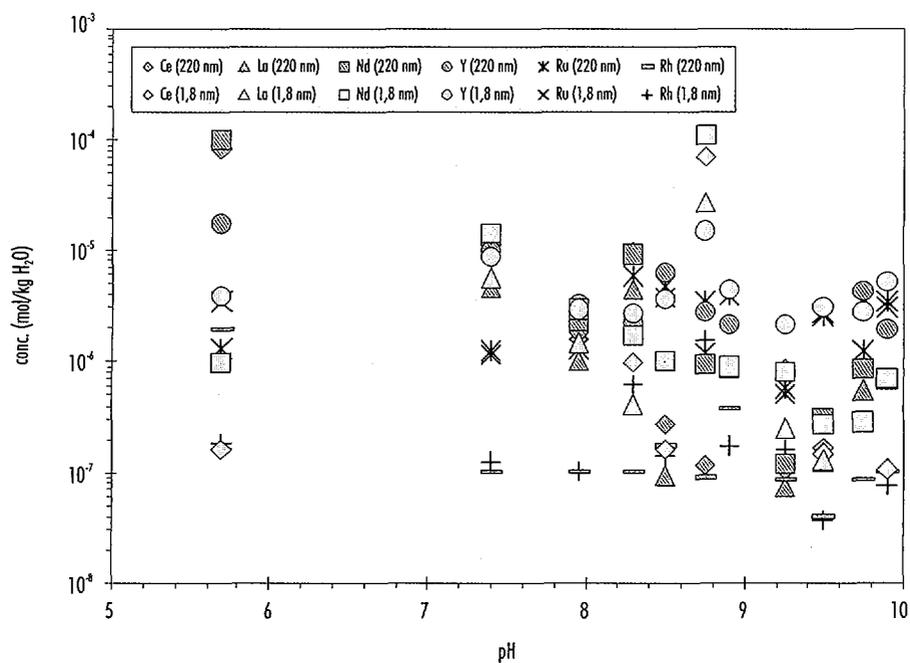


Figura 3-13. Variación de la concentración de los elementos minoritarios del SIMFUEL en agua granito bentonítica y condiciones oxidantes.

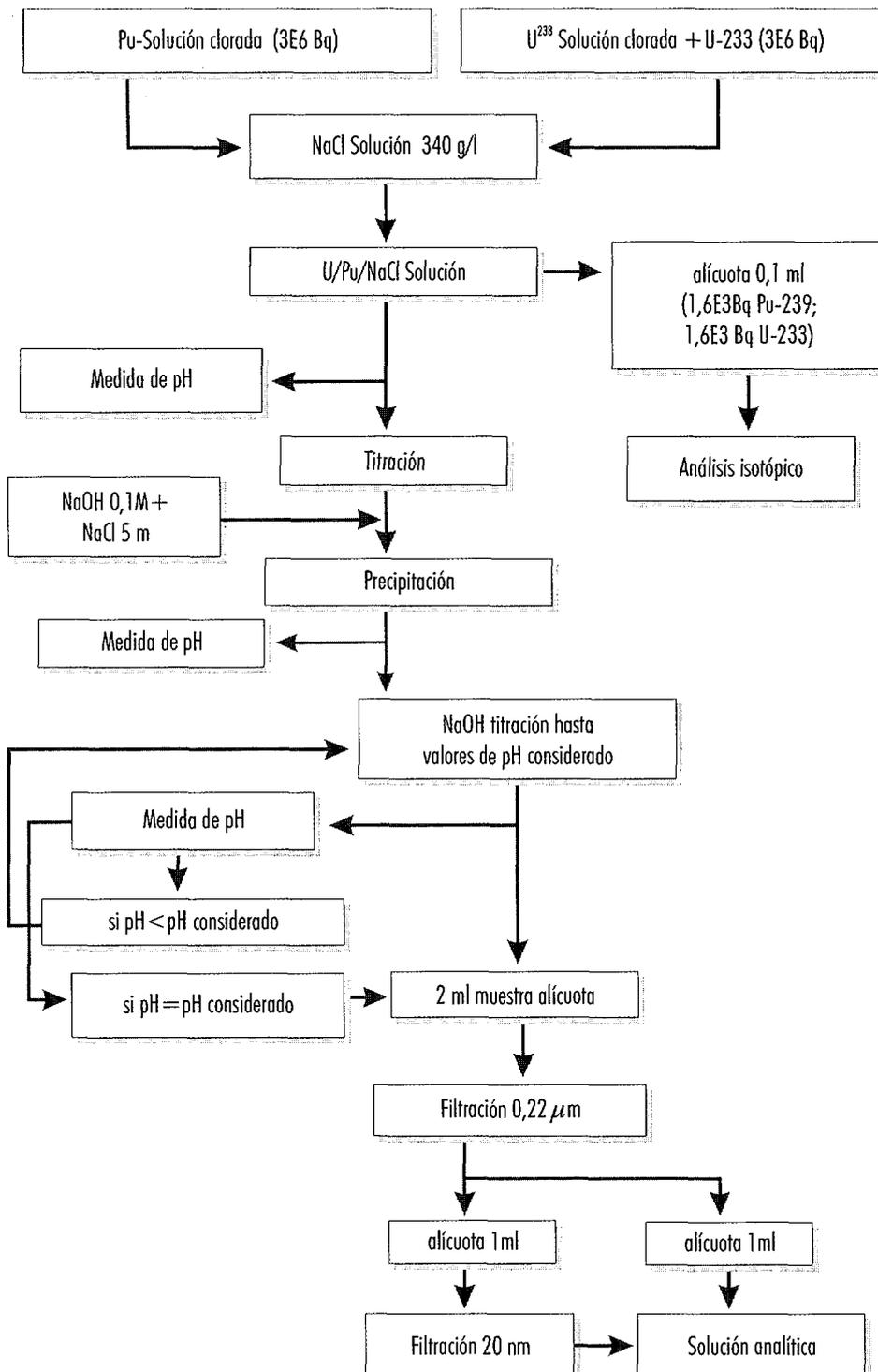


Figura 3-14. Diagrama de flujo de los experimentos de coprecipitación U/Pu.

3.4.1 Preparación de la solución de Pu

La preparación de la solución de Pu utilizada en los experimentos de coprecipitación U/Pu se ha efectuado en el laboratorio de emisores α de la Instalación IR-15 del CIEMAT. El procedimiento seguido para preparar y purificar la solución se describió con detalle en el Informe ITN/TR-01/OP-96 y se resume a continuación:

- 1) Se toma una alícuota de la solución nítrica de Pu existente (actividad α total $6,9 \cdot 10^6$ Bq), se llevó a medio HNO_3 8 M.
- 2) Se pasa por una columna de intercambio iónico Dowex 1X8.
- 3) Se lava la columna con HNO_3 8 M para eliminar el ^{241}Am remanente en la columna.
- 4) Se lava la columna con HCl 9 M para eliminar otras posibles impurezas retenidas en la columna.
- 5) Se eluye el Pu con HCl 1,5 M obteniéndose una disolución de PuCl_4 (actividad α total $4,9 \cdot 10^6$

considerando un 80 % de rendimiento de purificación).

- 6) Se procede al análisis y determinación de la distribución isotópica de la solución de PuCl_4 obtenida.
- 7) Se procede al análisis de todas las corrientes de salida del proceso de purificación con el fin de confirmar que no se habían producido pérdidas representativas de Pu en cada una de las etapas del proceso.

3.4.2 Medio NaCl

Las condiciones iniciales de experimentación se muestran en la Tabla XVIII.

3.4.2.1 Resultados y discusión

Los valores de concentración en solución de U y Pu se muestran en la Tabla XIX para los valores de pH corregidos objeto de estudio.

Tabla XVIII
Condiciones iniciales de experimentación. Experimentos de coprecipitación U/Pu en medio NaCl 5 m.

Experimento	pH_{cor}	$[\text{U}]_{\text{in}}$ (mol/kg H_2O)	$[\text{Pu}]$ (mol/kg H_2O)
UPu-2	5.6	2.72E-3	2.78E-5
UPu-3	7.5	4.98E-3	3.81E-5
UPu-4	7.3	2.17E-3	2.17E-5
UPu-5	9.1	3.69E-3	3.025E-5
UPu-6	9.2	5.78E-3	5.49E-5

Tabla XIX
Concentración de U y Pu en solución. Experimentos efectuados en NaCl 5 m.

Experimento	pH_{cor}	$[\text{Pu}]$ mol/kg H_2O filt 0,22 mm	$[\text{Pu}]$ mol/kg H_2O filt 18 nm	$[\text{U}]$ mol/kg H_2O filt 0,22 mm	$[\text{U}]$ mol/kg H_2O filt 18 nm
UPu-2	5.6	9,78E-8	1.23E-7	1.21E-4	1.31E-4
UPu-3	7.5	2.77E-7	2.31E-9	2.14E-5	2.84E-7
UPu-4	7.3	1.98E-7	8.58E-8	6.55E-5	5.34E-5
UPu-5	9.1	1.12E-7	1.13E-7	6.23E-5	6.67E-5
UPu-6	9.2	4.67E-7	9.79E-8	5.28E-5	3.78E-5

Mediante estos experimentos se determinó la evolución de la concentración de U y de Pu con el tiempo (Figura 3-15).

Las concentraciones de U y de Pu en solución se mantuvieron constantes con el tiempo a partir de aproximadamente la primera semana de experimentación. Los valores de concentración en condiciones de pseudo-equilibrio mostradas en la Tabla XIX, corresponden a la media aritmética de los últimos 4 valores de concentración en solución.

En la Tabla XX se observa que la relación Pu/U en solución disminuye, al menos un orden de magnitud, como consecuencia de la formación de las fases secundarias.

La comparación de estos resultados con los obtenidos en experimentos de coprecipitación a partir de soluciones de CG y en los experimentos de lixiviación de CG en medio NaCl 5 m se muestra en la Figura 3-16.

En esta figura se observa una buena concordancia en las concentraciones de Pu en solución obtenidas a partir de los diversos experimentos de coprecipitación. Esto parece indicar que la concentración de Pu en solución está controlada por la formación de la fase $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{s})$.

3.4.3 Medio agua granitobentonítica

Las condiciones iniciales de experimentación se muestran en la Tabla XXI.

Los experimentos se efectuaron según el diagrama de flujo de la Figura 3-14. La única modificación es el medio (GBW) y la atmósfera en que se efectuaron los experimentos, ya que en este caso se realizaron en presencia de aire.

Los resultados obtenidos en los experimentos de coprecipitación en medio GBW se muestran en la Figura 3-17 para los valores de pH ensayados.

Los resultados obtenidos de concentraciones de U en solución son similares a los obtenidos en medio NaCl. Por tanto la fase que controla la solubilidad del Pu en medio GBW se prevé sea el $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{s})$, al igual que en medio NaCl 5 m.

En los experimentos en medio GBW se observa una dispersión menor en los resultados de concentración de uranio en solución. Esto está motivado por las características de las fases formadas. En medio NaCl el tamaño de partícula del sólido mayoritario (uranato de sodio), y en consecuencia su solubilidad, está muy influido por el proceso experimental

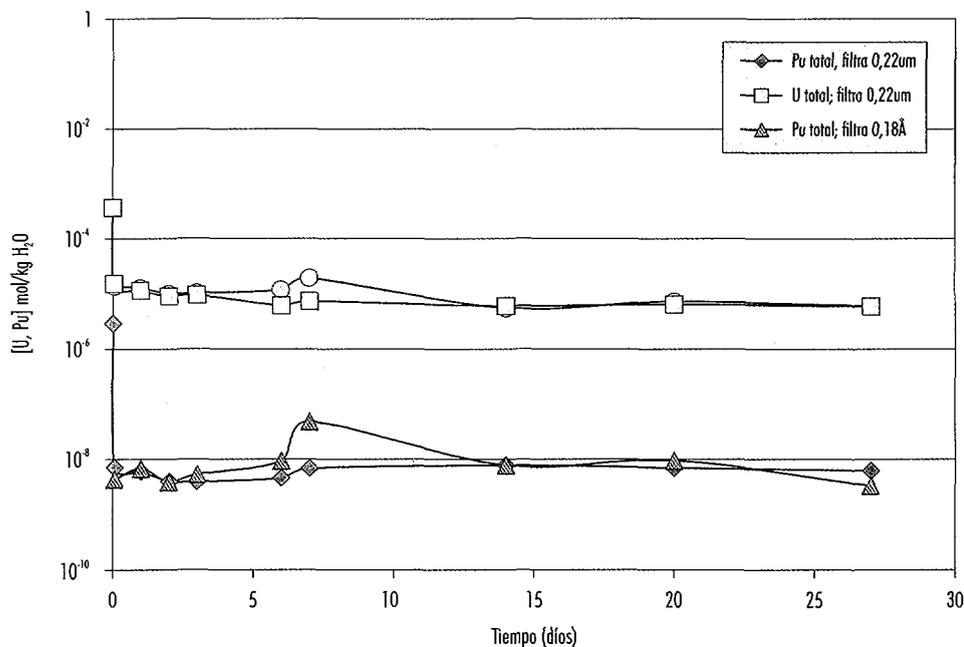


Figura 3-15. Evolución de la concentración en solución de U y Pu vs. tiempo.

Tabla XX
Relación [Pu]/[U] en solución. Experimentos efectuados en medio NaCl 5 m.

Experimento	pH _{cor.}	Pu/U cond. iniciales	Pu/U filt 0,22 µm	Pu/U filt 18 Å
UPu-2	5,6	1E-2	8,0826E-04	9,3893E-04
UPu-3	7,4	7,6E-3	1,2944E-02	7,6071E-03
UPu-4	7,4	1E-2	3,0229E-03	1,6189E-03
UPu-5	9,1	8,2E-3	1,7978E-03	1,6942E-03
UPu-6	9,1	9,5E-3	8,8447E-03	2,5899E-03

Tabla XXI
Condiciones iniciales de la experimentación.

Experimento	pH	[Pu] _{ini} (mol/kgH ₂ O)	[U] _{ini} (mol/kg H ₂ O)
UPu-7	5,3	2,42 E-5	2,67 E-3
UPu-8	7	2,79 E-5	5,61 E-3
UPu-9	9	2,63 E-5	3,61 E-3

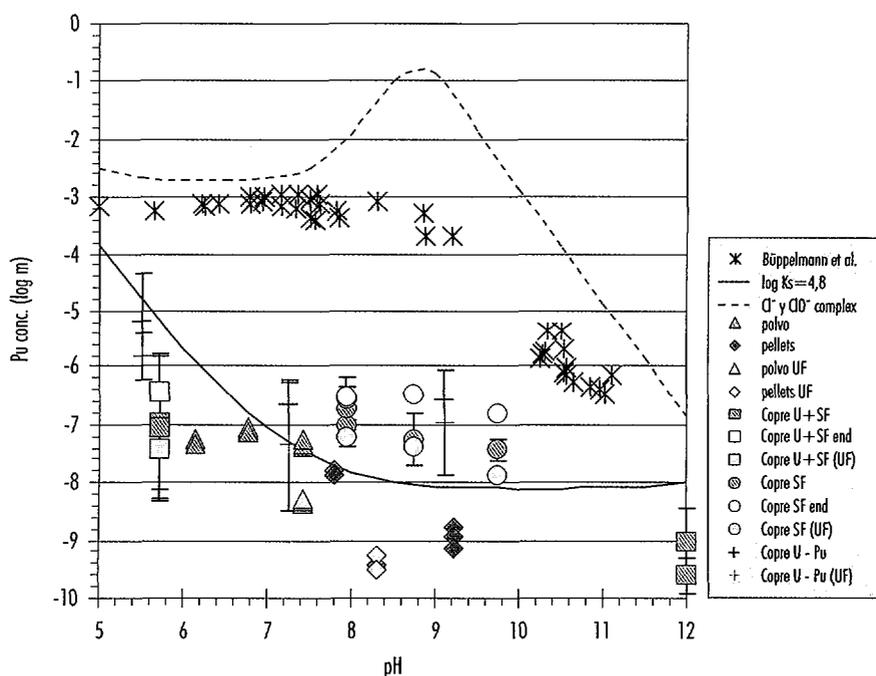


Figura 3-16. Concentración de Pu en solución en experimentos de coprecipitación U/Pu, CG y de lixiviación con CG en medio NaCl 5 m.

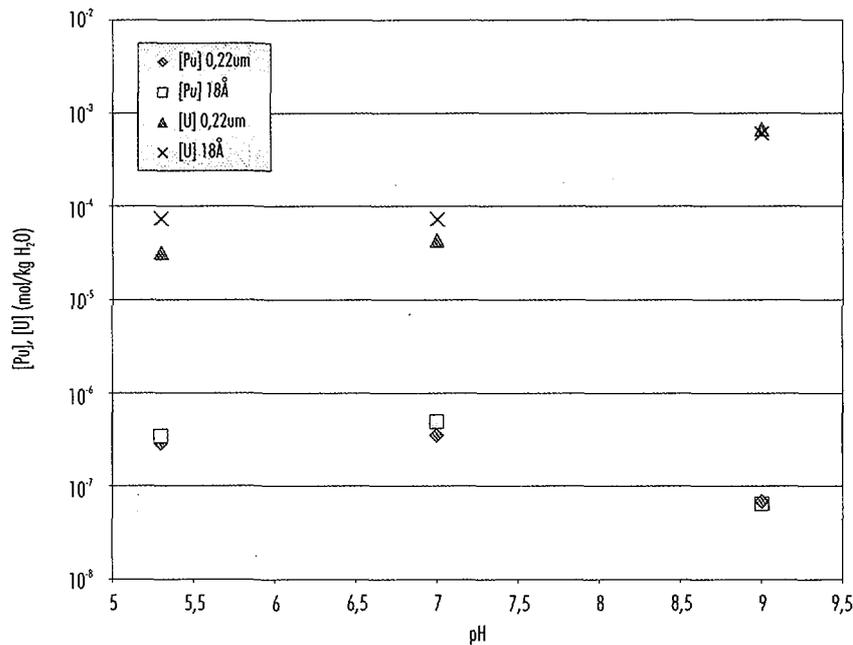


Figura 3-17. Concentración de U y Pu en solución en condiciones de pseudo-equilibrio. Experimentos de coprecipitación en medio GBW.

de precipitación [96 DIA]. Sin embargo en medios con menor fuerza iónica [92DIA/GRA, 98DIA/GRA] no se han observado dispersiones tan grandes de las concentraciones de uranio en solución.

La evolución de la concentración de U y Pu en solución con el tiempo para uno de los valores de pH estudiados se muestra en la Figura 3-18.

3.5 Conclusiones de los experimentos de coprecipitación

- Los experimentos de coprecipitación proporcionan valores máximos de concentración en solución de los radionucleidos de interés.
- La fase mayoritaria formada en los diversos experimentos de coprecipitación llevados a cabo es una fase de U(VI) tipo Schoepita, que corresponde a un uranato de sodio con una razón Na/U de 0,3.
- Para las condiciones experimentales estudiadas el Sr permanece en solución, por lo que puede ser utilizado como indicador de la disolución de la matriz UO₂.

- El Ba y Mo precipitan parcialmente. El comportamiento de precipitación del Mo difiere respecto al de los restantes elementos minoritarios contenidos en el SIMFUEL. Para el caso del Mo el factor de precipitación más alto se obtiene a pH neutro básico, mientras que para los restantes elementos minoritarios el factor de precipitación aumenta con el pH.

- Los restantes elementos minoritarios mostraron una precipitación masiva.

- Las concentraciones en solución de Pu obtenidas en experimentos de coprecipitación en medio salino y en medio GBW son similares entre sí y del mismo orden que las obtenidas en experimentos de lixiviación y de coprecipitación con CG en este medio. Los resultados indican que la concentración de Pu en solución podría estar controlada por la formación de la fase Pu(OH)₄.

- Es necesario efectuar un esfuerzo mayor en la caracterización de los sólidos formados, dada la complejidad de los mismos (tamaño de partícula pequeño, fases no estequiométricas, etc.).

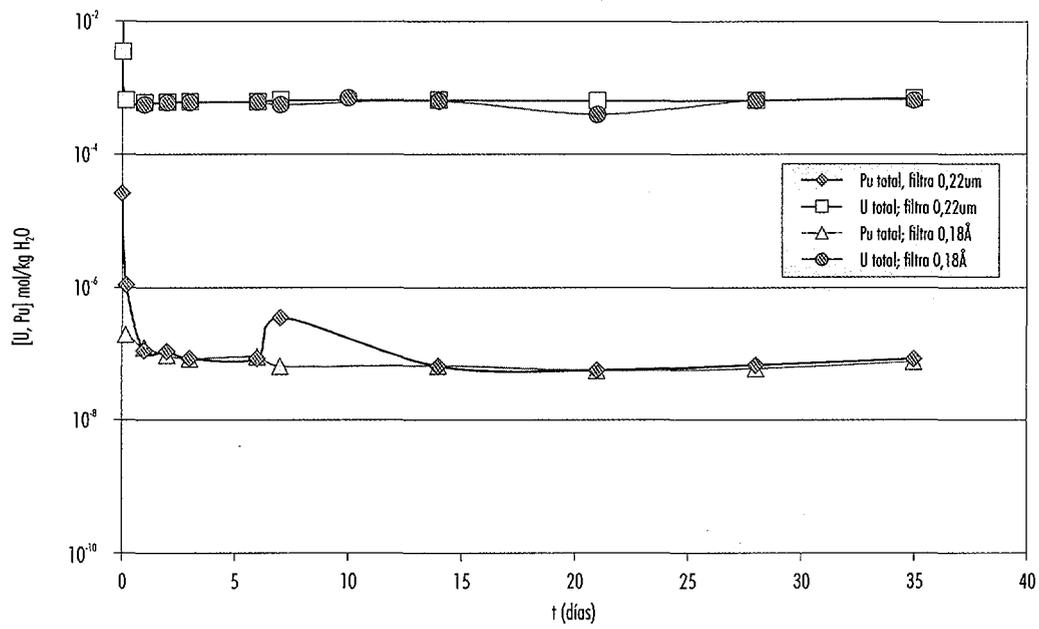


Figura 3-18. Evolución de la concentración de U y Pu en solución. Medio GBW, pH = 9.

4. Desarrollo de modelos

4. Desarrollo de modelos

4.1 Evolución de la tasa de dosis y de la dosis existente en diversas zonas del módulo del AGP producidas por las radiaciones α , β y γ , generadas dentro del combustible gastado

En este estudio se han estimado las tasas de dosis y dosis existentes en el entorno acuoso del CG por causa de las radiaciones α , β y γ generadas por los radionucleidos contenidos en él.

Este conocimiento es del mayor interés en lo concerniente a la predicción de las condiciones químico-físicas existentes en dicho entorno, en particular, en lo referente a la generación de productos radiolíticos. Estos productos radiolíticos influirán en las velocidades de disolución (lixiviación) del CG, cuando el agua aferente desde el campo próximo del AGP contacte con su superficie, una vez rebasadas las barreras de ingeniería interpuestas. En el estudio se considera como valor del tiempo de referencia 1000 años.

El conjunto de los radionucleidos existentes dentro del CG emite radiaciones α , β , γ y neutrones. El flujo de neutrones es relativamente muy bajo con respecto al de las otras radiaciones γ , por ello, se ha despreciado en estos estudios.

La masa y la carga eléctrica de las partículas alfa son relativamente elevadas (partícula idéntica al núcleo de helio) y, por esta razón, la interacción con la materia es intensa y el alcance o recorrido máximo en ella es, por tanto, muy reducido. Por consiguiente, en el estudio de las dosis alfa presentes en el entorno acuoso del CG dentro del AGP, en cuasi contacto con el mismo (tasa de dosis máxima), no es necesario considerar la interacción de la radiación alfa procedente de las barras combustibles de un EC, adyacentes a una barra determinada, dentro del AGP.

La partícula beta (partícula idéntica al electrón), posee una carga mitad y una masa muy inferior a la de la partícula alfa, por esto, a igualdad de energía, su alcance en la materia es mayor que el de esta. En los estudios aquí realizados se ha considerado la posible contribución a la tasa de dosis en la superficie del CG de una barra determinada la radiación beta generada en las barras adyacentes dentro de un EC en el AGP y el análisis realizado indica que esta interacción es despreciable.

La radiación gamma es de carácter electromagnético, sin carga eléctrica, y a igualdad de energía, su interacción con la materia es menor y el alcance, por ello, es mayor que el de las otras dos radiaciones. Para estimar correctamente las tasas de dosis en cada una de las barras del EC dentro del AGP se ha considerado la configuración real de las barras del EC y ésta se ha incorporado como dato de entrada al código de transporte de partículas MCNP4B. La conclusión parcial extraída como resultado de la ejecución del código, es que la tasa de dosis gamma máxima en el entorno acuoso de la superficie del CG de una barra determinada del EC dentro del AGP, en cuasi contacto con dicha superficie, es varias veces superior a la de una barra aislada.

Los valores obtenidos con MCNP4B de la tasa de dosis gamma se han utilizado o se utilizarán como parte de los datos de entrada necesarios para la estimación de los productos radiolíticos generados en el entorno acuoso del CG y en la estimación de la cantidad de gases generados en la bentonita sellante del módulo del AGP.

En esta publicación se resumen los resultados obtenidos de tasa de dosis α , β y γ , dado que el estudio realizado constituye una publicación técnica específica.

Como resultado de su historial de irradiación, la actividad total ($\alpha+\beta+\gamma$) del elemento combustible de referencia (ECR) evolucionará según se muestra en la Tabla XXII. La contribución a esa actividad depende del origen de la misma: de los actínidos, de los productos de fisión y de los productos de activación de las impurezas del UO₂. En la Tabla XXIII se muestra de forma detallada la evolución de la contribución absoluta de esos componentes y en la Tabla XXIII la contribución relativa en tiempos seleccionados en escala ascendente de tiempos de orden 10.

4.1.1 Radiación α

4.1.1.1 Dosis alfa en el entorno acuoso del combustible

El método descrito utiliza una expresión analítica sencilla para estimar la dosis y la tasa de dosis alfa a partir del inventario inicial de tan sólo 14 radionucleidos que son, junto con los descendientes de sus respectivas cadenas, los principales contribuyentes a la dosis alfa.

Tabla XXII
Actividad total del ECR.

Actividad total de un EC(alfa + beta + gamma) (Bq/EC)						
$t_{\text{entr.}}$ (años)	5	10	15	25	50	75
Actínidos	2,12E+15	1,71E+15	1,38E+15	9,13E+14	3,78E+14	2,08E+14
Prod. Fisión	8,83E+15	6,10E+15	5,16E+15	3,98E+15	2,19E+15	1,22E+15
Prod. Activación	1,51E+14	7,46E+13	4,10E+13	1,68E+13	7,19E+12	5,59E+12
Total	1,11E+16	7,88E+15	6,58E+15	4,91E+15	2,58E+15	1,43E+15
$t_{\text{entr.}}$ (años)	100	500	1000	10.000	100.000	1.000.000
Actínidos	1,49E+14	5,85E+13	3,43E+13	8,93E+12	8,18E+11	3,42E+11
Prod. Fisión	6,79E+14	6,09E+11	3,95E+11	3,81E+11	2,93E+11	6,63E+10
Prod. Activación	4,61E+12	3,43E+11	1,26E+11	9,25E+10	3,72E+10	8,42E+09
TOTAL	8,33E+14	5,95E+13	3,49E+13	9,40E+12	1,15E+12	4,17E+11

Tabla XXIII
Contribución de los productos de irradiación a la actividad del ECR.

Isótopos	Porcentaje de contribución de los productos de irradiación a la Actividad del ECR				
	Tiempo de enfriamiento (años)				
	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
Productos de Fisión	81,5	1,1	4,1	25,5	15,9
Actínidos y descendientes	17,9	98,5	95,0	71,2	82,1
Productos de Activación	0,6	0,4	1,0	3,2	2,0

Dado que estos radionucleidos están presentes en cualquier elemento combustible, una vez descargado del reactor, y que siguen siendo los principales contribuyentes a la dosis alfa, la expresión es válida para cualquier tipo de elemento combustible, para cualquier grado de quemado, historial de irradiación o grado de enriquecimiento, con tal de conocer la cantidad de dichos isótopos presentes en el combustible 50 años después de la descarga o en cualquier otro instante de tiempo posterior a este.

4.1.1.2 Identificación de los radionucleidos principales

En la Tabla XXIV se muestran los radionucleidos considerados en este análisis con el fin de representar

la actividad alfa en cualquier instante de tiempo a partir de 50 años después de la descarga del reactor. Se presenta la actividad de los mismos en distintos instantes de tiempo, la actividad alfa real de un elemento combustible obtenida con ORIGEN2, la actividad alfa calculada mediante la expresión analítica mencionada, los valores de la integral de dicha función y la energía característica de la partícula alfa emitida por cada radionucleido.

Se puede comprobar que al cabo de 100 años desde la descarga del reactor, los radionucleidos ²³⁸Pu, ²⁴⁰Pu y ²⁴¹Am representan el 94 % de la actividad alfa del elemento combustible; sin embargo, después de 10⁴ años son el ²³⁹Pu y el ²⁴⁰Pu los que representan el 96 % del total. A partir de ese tiempo

Tabla XXIV
Actividad α calculada de los principales radionucleidos.

E (MeV)	$T_{1/2}$ (a)	Radionucleido	Actividad α (Bq/EC)				
			Tiempo de enfriamiento (años)				
			10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
4,775	2,444E+05	U234	3,282E+10	4,495E+10	4,396E+10	3,527E+10	7,698E+09
4,494	2,340E+07	U236	5,015E+09	5,274E+09	6,861E+09	7,834E+09	7,628E+09
4,197	4,466E+09	U238	5,370E+09	5,370E+09	5,370E+09	5,370E+09	5,372E+09
4,788	2,139E+06	NP237	9,879E+09	2,155E+10	2,508E+10	2,436E+10	1,820E+10
5,499	8,771E+01	PU238	3,417E+13	3,643E+10	1,336E-08	6,608E-187	0,000E+00
5,105	2,405E+04	PU239	6,271E+12	6,110E+12	4,715E+12	3,525E+11	0,000E+00
5,168	6,535E+03	PU240	1,017E+13	9,251E+12	3,561E+12	2,544E+08	1,265E+04
4,901	3,864E+05	PU242	3,910E+10	3,903E+10	3,841E+10	3,268E+10	6,505E+09
5,486	4,320E+02	AM241	7,497E+13	1,786E+13	9,573E+06	1,877E-56	0,000E+00
5,275	7,377E+03	AM243	4,937E+11	4,536E+11	1,947E+11	4,140E+07	5,598E+03
5,805	1,810E+01	CM244	1,666E+12	1,800E-03	3,898E-153	0,000E+00	0,000E+00
4,621	7,697E+04	TH230 (x6)*	1,466E+08	2,242E+09	2,283E+10	1,396E+11	5,257E+10
4,824	1,584E+05	U233 (x6)*	2,440E+07	4,268E+08	6,172E+09	5,239E+10	1,159E+11
4,368	7,035E+08	U235 (x7)*	1,738E+09	1,777E+09	2,111E+09	3,154E+09	3,236E+09
		Alfa real (ORIGEN2)	1,278E+14	3,380E+13	8,645E+12	6,312E+11	2,097E+11
		Alfa calculada	1,278E+14	3,383E+13	8,621E+12	6,534E+11	2,171E+11
		Integral calculada (n° partículas α)		1,745E+24	5,445E+24	1,203E+25	2,061E+25

*Los radionucleidos de la cadena correspondiente, que son descendientes de estos radionucleidos, se encuentran en equilibrio secular con el que aparece en la tabla. Esto permite multiplicar la actividad de dicho radionucleido por el número de radionucleidos emisores alfa que le siguen hasta llegar a uno estable, para representar suficientemente bien la actividad alfa a largo plazo.

son los descendientes de estos isótopos los principales contribuyentes a la actividad alfa.

En la Figura 4-1 se muestra en forma gráfica la evolución de la actividad alfa calculada de estos radionucleidos partiendo de los datos de la Tabla XXIV.

En la Tabla XXV se presenta la evolución de los valores de tasa de dosis y dosis alfa (tiempo de referencia 500 años), recibidas por el agua que está en contacto con una pastilla del CG.

4.1.2 Radiación β

El objetivo principal del estudio realizado de la radiación beta ha sido la estimación de la evolución de las tasas de dosis y dosis existentes en el entorno acuoso de una pastilla de CG, producidas por la radiación beta generada en la misma, en las condiciones previsibles en un almacén subterráneo profundo, para su aplicación en los estudios experimentales y teóricos sobre la influencia de dicha radiación en el comportamiento de lixiviación de la matriz del CG.

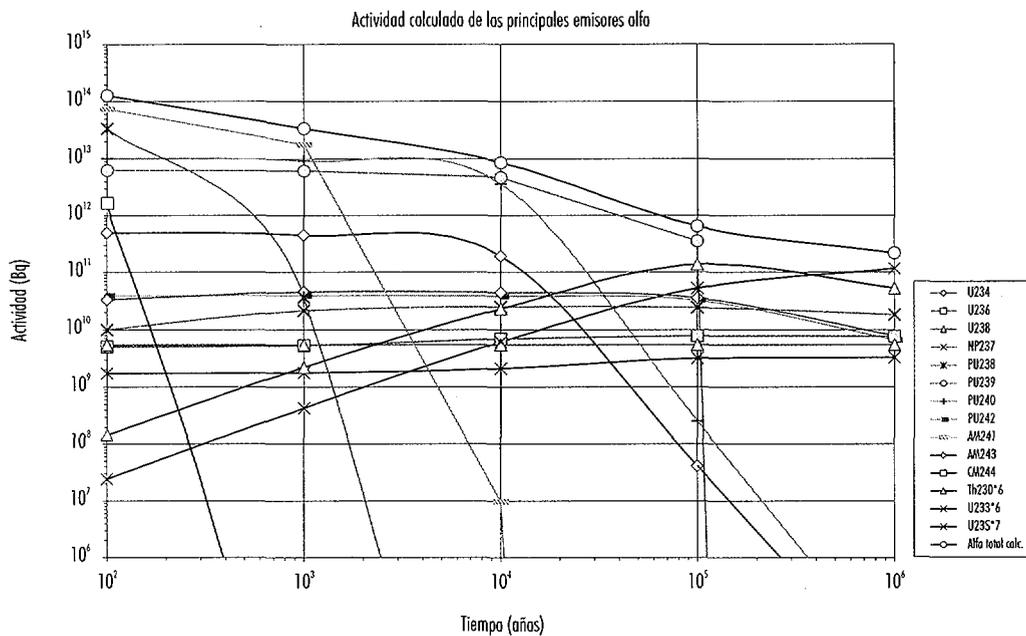


Figura 4-1. Actividad alfa calculada de los principales radionucleidos del CG.

4.1.2.1 Obtención del espectro de la radiación β en el combustible gastado

En la Tabla XXVI, obtenida mediante el análisis de los resultados del código ORIGEN2 [98ENR], se muestra la evolución de la actividad total ($\alpha + \beta + \gamma$) de los radionucleidos beta principales del CG. En ella están incluidos algunos radionucleidos emisores beta cuya actividad es importante (alta), exclusivamente a muy corto plazo, con el fin de poder comparar los resultados finales este estudio con los datos equivalentes hallados en la bibliografía.

Se han seleccionado 68 emisiones beta, pertenecientes a 29 de los radionucleidos inventariados con ORIGEN2. Puede observarse que los ocho principales radionucleidos beta, a los 1000 años, son: ^{239}Np , ^{99}Tc , ^{126}Sn , $^{126\text{m}}\text{Sb}$, ^{241}Pu , ^{233}Pa , $^{234\text{m}}\text{Pa}$ y ^{242}Am .

En la Tabla XXVII se muestran las contribuciones relativas de las emisiones beta principales al total de las tasas de dosis beta en el entorno acuoso del CG.

En el transcurso del tiempo de enfriamiento los radionucleidos más significativos van siendo diferentes y, por tanto, también es distinta la energía media de las partículas beta emergentes desde la pastilla.

Este hecho debe tenerse en cuenta en la selección de los emisores beta que se utilicen en un posible dopado de pastillas de Combustible.

Los radionucleidos emisores beta más significativos del CG son distintos en cada uno de los tiempos de enfriamiento analizados. En los tiempos 10 y 100 años son predominantes ^{137}Cs , ^{90}Sr e ^{90}Y ; a los 1000 y 10^4 años lo son ^{239}Np y ^{99}Tc ; a los 10^5 años predomina, con gran diferencia sobre los restantes radionucleidos, el ^{99}Tc y a los 10^6 años predominan una serie de radionucleidos: ^{209}Pb , ^{225}Ra , ^{213}Bi , ^{99}Tc , ^{210}Bi , ^{213}Bi , $^{234\text{m}}\text{Pa}$ y ^{214}Bi .

Los radionucleidos utilizables como simuladores por su energía beta análoga podrían ser para plazo corto y muy largo el ^{90}Sr , que puede representar de forma conservadora al ^{137}Cs , al ^{90}Y , al ^{239}Np y al ^{209}Pb y para plazo medio-largo, en el que predomina dentro del CG el ^{99}Tc , se puede utilizar el propio ^{99}Tc radiactivo en su forma comercial.

El espesor de la película efectiva de CG, que es responsable de la dosis beta en su entorno acuoso, tiene un espesor variable en el transcurso del tiempo de enfriamiento, por ser función de la energía de las partículas beta emitidas por los radionucleidos presentes en dicha película, y su valor es igual

Tabla XXV
Dosis y tasa de dosis en la interfase agua-superficie de la pastilla de CG.

Tiempo (años)	Tasa de dosis (Gy/s)	Dosis* (Gy) $t_{\text{referencia}} = 500 \text{ años}$
55	1,38E-01	—
60	1,51E-01	—
80	1,40E-01	—
90	1,35E-01	—
100	1,31E-01	—
200	9,93E-02	—
500	5,92E-02	0
10^3	3,46E-02	7,11E+08
$2,5 \cdot 10^3$	1,62E-02	1,77E+09
$5 \cdot 10^3$	1,23E-02	2,86E+09
10^4	8,82E-03	4,50E+09
$2,5 \cdot 10^4$	4,12E-03	7,35E+09
$5 \cdot 10^4$	1,82E-03	9,50E+09
10^5	6,69E-04	1,12E+10
$5 \cdot 10^5$	3,08E-04	1,59E+10
10^6	2,22E-04	2,00E+10

*Para obtener la dosis recibida por la película agua entre dos tiempos cualesquiera, restense los valores de dosis correspondientes a esos tiempos.

al alcance máximo de dichas partículas en el CG. Este alcance máximo es relativamente pequeño en el intervalo 10^3 - 10^6 años (5,3 % del radio de la pastilla a los 1000 años y 16 % a 10^6 años) y presenta un máximo a los 100 años del 23 % del radio de la pastilla.

En la Tabla XXVIII se muestran los valores de tasa de dosis y dosis β en el entorno acuoso de una pastilla de CG.

4.1.3 Radiación γ

Para realizar una estimación adecuada de la evolución de las tasas de dosis y de las dosis gamma en la superficie del CG de una barra combustible de un EC dentro del AGP es necesaria la considera-

ción de la configuración geométrica detallada de la red de barras combustibles dentro del EC, la de los 4 EE.CC. dentro de la cápsula almacén y la de ésta y la bentonita sellante dentro del módulo del AGP. Esto es así debido a que la superficie del CG de cada barra se halla sometida a un flujo de radiación γ procedente de todas las barras restantes del módulo del AGP y, en particular y más intensamente, al de las barras más próximas.

El cálculo de la tasa de dosis gamma a diversas profundidades de la bentonita y en la superficie del CG se ha realizado mediante el código MCNP4B, utilizando un modelo único de configuración del módulo del AGP para ambos propósitos. En este modelo no se ha incorporado simplificación alguna y, por tanto, el error es el asociado al cálculo con MCNP4B.

Tabla XXVI
Actividad total de los radionucleidos beta principales del CG.

Isótopo	Actividad (Bq/EC)					
	10 ¹ años	10 ² años	10 ³ años	10 ⁴ años	10 ⁵ años	10 ⁶ años
AM242	5,09E+11	3,38E+11	5,57E+09	8,37E-09	0,00E+00	0,00E+00
BI210	1,02E+03	2,70E+05	7,51E+07	3,18E+09	2,49E+10	9,23E+09
BI212	7,56E+08	3,77E+08	7,85E+04	1,54E+04	4,46E+04	3,77E+05
BI213	6,31E+03	2,72E+04	3,18E+06	4,13E+08	1,01E+10	2,23E+10
BI214	7,15E+03	4,96E+05	7,51E+07	3,18E+09	2,49E+10	9,23E+09
CE144	2,08E+12	3,21E-23	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
CL 36	2,09E+08	2,09E+08	2,08E+08	2,04E+08	1,66E+08	2,09E+07
CS134	1,26E+14	9,15E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
CS137	1,70E+15	2,12E+14	1,97E+05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
EU154	1,02E+14	7,24E+10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NP238	2,56E+09	1,70E+09	2,80E+07	4,21E-11	0,00E+00	0,00E+00
NP239	5,64E+11	5,60E+11	5,14E+11	2,21E+11	4,71E+07	7,77E+03
PA233	8,36E+09	1,07E+10	2,42E+10	2,83E+10	2,75E+10	2,05E+10
PA234M	5,36E+09	5,36E+09	5,36E+09	5,36E+09	5,36E+09	5,36E+09
PB209	6,18E+03	2,66E+04	3,12E+06	4,04E+08	9,88E+09	2,18E+10
PB211	1,38E+05	8,08E+05	6,10E+06	5,74E+07	4,02E+08	5,05E+08
PB212	7,56E+08	3,77E+08	7,85E+04	1,54E+04	4,46E+04	3,77E+05
PU241	1,76E+15	2,32E+13	8,64E+09	4,15E+09	2,69E+06	0,00E+00
RA225	6,18E+03	2,66E+04	3,12E+06	4,04E+08	9,88E+09	2,18E+10
RH106	9,40E+12	1,26E-14	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
SB125	2,20E+13	3,65E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
SB126	2,37E+09	2,36E+09	2,35E+09	2,21E+09	1,18E+09	2,31E+06
SB126M	1,69E+10	1,69E+10	1,68E+10	1,58E+10	8,45E+09	1,65E+07
SN126	1,69E+10	1,69E+10	1,68E+10	1,58E+10	8,45E+09	1,65E+07
SR 90	1,14E+15	1,33E+14	6,63E+04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
TC 99	2,67E+11	2,67E+11	2,66E+11	2,59E+11	1,93E+11	1,03E+10
TH231	2,68E+08	2,69E+08	2,75E+08	3,26E+08	4,92E+08	5,05E+08
U237	4,32E+10	5,68E+08	2,12E+05	1,02E+05	6,59E+01	0,00E+00
Y 90	1,14E+15	1,33E+14	6,63E+04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nota: Recuadrados y en negrita los valores máximos de actividad en cada tiempo.

Tabla XXVII
Contribución relativa de las emisiones beta principales a las tasas de dosis beta en el entorno acuoso del CG

Porcentaje de contribución de las emisiones beta principales del CG a las tasas de dosis		
Isótopo (n° betas 1 ^{as})	Energía (MeV)	te=10 años (Porcentaje)
CS137(2)	0,1568	47,3
SR 90	0,1958	29,2
Y 90	0,9348	16,5
EU154	0,2254	2,4
CS134	0,2101	2,2
CS137(2)	0,4152	1,6
SB125	0,0865	0,6
RH106	1,5090	0,1
Suma		99,9
Isótopo (n° betas 1 ^{as})	Energía (MeV)	te=10 ² años (Porcentaje)
CS137(2)	0,1568	51,3
SR 90	0,1958	29,7
Y 90	0,9348	16,8
CS137(2)	0,4152	1,8
NP239(6)	0,1253	0,1
Suma		99,7
Isótopo (n° betas 1 ^{as})	Energía (MeV)	te=10 ³ años (Porcentaje)
NP239(6)	0,1253	39,5
TC 99(2)	0,0846	27,1
NP239(6)	0,0921	23,2
NP239(6)	0,1112	5,5
NP239(6)	0,2178	2,2
SB126M(4)	0,6940	0,9
PA234M(4)	0,8254	0,3
AM242(2)	0,1848	0,3
AM242(2)	0,1990	0,3
SN126	0,0700	0,2
PA233(4)	0,0714	0,2
SB126(14)	0,1090	0,1
Suma		99,7
Isótopo (n° betas 1 ^{as})	Energía (MeV)	10 ⁴ años (Porcentaje)
TC 99(2)	0,0846	44,5
NP239(6)	0,1253	28,7
NP239(6)	0,0921	16,9
NP239(6)	0,1112	4,0
NP239(6)	0,2178	1,6
SB126M(4)	0,6940	1,4
PA234M(4)	0,8254	0,6
BI210	0,3890	0,4
PA233(4)	0,0714	0,4
SN126	0,0700	0,3
SB126(14)	0,1090	0,2
PB209	0,1976	0,1
Suma		99,0

Tabla XXVII
Contribución relativa de las emisiones beta principales a las tasas de dosis beta en el entorno acuoso del CG (Continuación)

Porcentaje de contribución de las emisiones beta principales del CG a las tasas de dosis		
Isótopo (n° betas 1°s)	Energía (MeV)	10 ⁵ años (Porcentaje)
TC 99(2)	0,0846	70,3
BI210	0,3890	7,2
PB209	0,1976	3,9
RA225(2)	0,0900	3,1
BI213(4)	0,4190	1,8
SB126M(4)	0,6940	1,6
RA225(2)	0,1030	1,5
PA234M(4)	0,8254	1,2
BI214(31)	0,5390	1,1
BI214(31)	0,5250	1,1
BI213(4)	0,3190	1,0
BI214(31)	1,2690	0,9
PA233(4)	0,0714	0,7
BI214(31)	0,4920	0,5
BI214(31)	0,6840	0,5
BI214(31)	0,3520	0,4
SN126	0,0700	0,4
BI214(31)	0,3850	0,3
BI214(31)	0,2610	0,2
BI214(31)	0,6150	0,2
SB126(14)	0,1090	0,2
BI214(31)	0,4250	0,2
BI214(31)	0,4750	0,1
Suma		98,7
Isótopo (n° betas 1°s)	Energía (MeV)	10 ⁶ años (Porcentaje)
PB209	0,1976	24,3
RA225(2)	0,0900	19,3
BI213(4)	0,4190	10,9
TC 99(2)	0,0846	10,5
RA225(2)	0,1030	9,1
BI210	0,3890	7,4
BI213(4)	0,3190	6,1
PA234M(4)	0,8254	3,4
PA233(4)	0,0714	1,6
BI214(31)	0,5390	1,2
BI214(31)	0,5250	1,2
BI214(31)	1,2690	1,0
BI214(31)	0,4920	0,6
BI214(31)	0,6840	0,5
BI214(31)	0,3520	0,4
PB211(5)	0,4733	0,4
BI214(31)	0,3850	0,3
BI214(31)	0,2610	0,3
BI214(31)	0,6150	0,2
TH231(9)	0,0848	0,2
BI214(31)	0,4250	0,2
TH231(9)	0,0796	0,2
BI214(31)	0,4750	0,21
Suma		99,3

Tabla XXVIII
Evolución de la tasa de dosis y de la dosis beta en el entorno acuoso del CG homogéneo.

Dosis beta en el entorno acuoso de una pastilla de CG			
Tiempo (años)	Tdosis (Gy/s)	Dosis* (Gy)	
		Simpson** (10)	Integ.trap** (10)
10	7,924E-01	0	0
10 ²	1,315E-01	1,28281E+09	1,312E+09
10 ³	6,097E-05	3,08761E+09	3,180E+09
10 ⁴	3,853E-05	3,10165E+09	3,194E+09
10 ⁵	3,284E-05	3,20272E+09	3,296E+09
10 ⁶	1,859E-05	3,74845E+09	4,026E+09

*Para obtener la dosis recibida por el agua entre dos tiempos cualesquiera, réstense los valores de dosis correspondientes a esos tiempos

**El tiempo de referencia es, $t_{ref} = 10$ años, para los dos métodos de integración

4.1.3.1 Numeración convencional de la red de barras de un EC

En la Figura 4-2 se muestra gráficamente la numeración matricial convencional adoptada para la red de barras (17*17) del ECR, con objeto de calcular la tasa de dosis en la superficie del CG de cada una de las pertenecientes a la diagonal principal [1 1 0] del ECR con el código MCNP4B. El recuento de la tasa de dosis gamma en cada una de estas barras se ha hecho en la zona central de la superficie del apilamiento de pastillas de CG.

4.1.3.2 Resultados del cálculo de la tasa de dosis gamma con el código MCNP4B

En Tabla XXIX se muestran los valores de tasa de dosis gamma obtenidos mediante el código MCNP4B para las diversas zonas consideradas en el AGP.

4.2 Evaluación de la tasa de alteración de la matriz de combustible gastado y de la generación de productos radiolíticos

Los estudios del comportamiento del CG en un repositorio aceptan de forma general que las condiciones redox en el campo próximo son reductoras

[92GAS/KAM]. Sin embargo, estas condiciones redox podrían verse alteradas como consecuencia de la radiolisis del agua debido a la absorción de la radiación ionizante procedente de los residuos de radiactividad alta, tanto en la superficie de los residuos o a distancia de éstos. Además, la alteración del sistema de barreras de ingeniería puede favorecer la migración de los radionucleidos y como consecuencia la producción de este mismo proceso en zonas alejadas de la superficie del CG.

A partir de estas consideraciones, se han realizado diferentes tareas con el objeto de conseguir una modelación del mecanismo de generación de productos radiolíticos con objeto de determinar y cuantificar la generación de éstos en el agua que entra en contacto íntimo con la superficie del CG. Esto permite estudiar cómo influye este proceso en la estabilidad del residuo. En la evaluación, que a continuación se describe, se considera el caso hipotético en que el agua subterránea accede a la superficie del combustible a los 1000 años de la clausura del repositorio.

Para simplificar el sistema, en las modelaciones realizadas sólo se considera la contribución de la radiación α , ya que a los 1000 años ésta es la componente mayoritaria, además de ser este tiempo esperado de vida del contenedor. La geometría del modelo considerado se muestra en la Figura 4-5. El medio considerado es agua desionizada.

4.2.1 Condiciones de contorno del modelo considerado

4.2.1.1 Geometría del sistema

La geometría del sistema es la indicada por "ENRESA-2000" [99ENR], en la que una pastilla combustible está rodeada por una capa fina de agua subterránea (Figura 4-5). Se considera el volumen que corresponde con el del huelgo pastilla – vaina. En este caso, la distancia es de 82,55 μm . El volumen total en contacto, considerando el primer espesor, es de $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3$.

La nomenclatura empleada en el esquema de la Figura 4-5 corresponde con los valores siguientes: ϕ_p

$= 8,19 \text{ mm}$; $\phi_o = 8,36 \text{ mm}$; $h_p = 13,46 \text{ mm}$; $h_o = 13,63 \text{ mm}$; $\rho_{\text{teórica}} = 10,96 \text{ g/cm}^3$ y un espesor de la capa de agua ionizada de 40 μm .

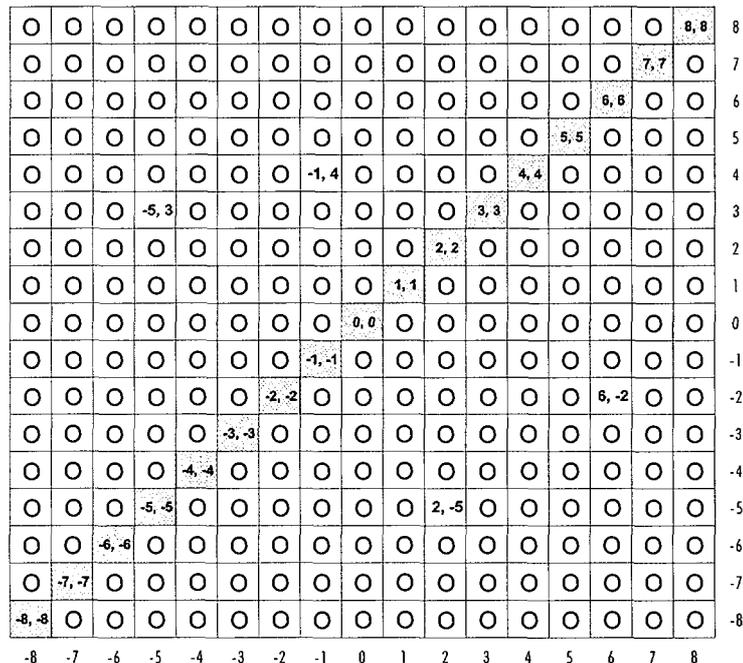
Uno de los puntos fundamentales a la hora de evaluar la generación de productos radiolíticos es determinar la tasa de dosis a la que se ve sometido el lixivante por el tipo de radiación existente en cada momento.

Las tasas de dosis empleadas para cada uno de los casos se encuentran resumidas en la Tabla XXX. En el caso de los datos de Christensen [97CHR] se utilizaron los correspondientes a un CG de 50 MWd/kg U (193 – 260 W/m) y un período de enfriamiento de 2 años. Sin embargo, para ENRESA-2000, la tasa de dosis α se ha calculado a partir de

Posición de los EE.CC. en el módulo del AGP

EE nº 2	EE nº 1
EE nº 3	EE nº 4

Numeración de la red de barras del EC nº 1 del módulo del AGP



Notas:

- 1.- Las barras sombreadas pertenecen a la diagonal radial (1 1 0) y los recuentos de tasas de dosis se han realizada en las superficies laterales de las pastillas de CG centrales.
- 2.- Cada barra ha sido representada por el símbolo \circ .
- 3.- Para abreviar, en lo sucesivo la barra -x, -x será denominada indistintamente barra -x.

Figura 4-2. Numeración concencial de las barras del EC nº 1 del módulo del AGP para cálculo de las tasas de dosis gamma con el código MCNP4.

Tabla XXIX

Evolución de la tasa de dosis en la superficie del CG de las barras de la diagonal principal del ECR [110] y en la bentonita del AGP.

Evolución de la tasa de dosis gamma en zonas del AGP (Código MCNP4B. Espectro ENRESA: Dic/98. T _{enfriamiento} en años)						
Bentonita (Gy/s)						
R* (cm)	t _{enf} = 50	t _{enf} = 10 ²	t _{enf} = 10 ³	t _{enf} = 10 ⁴	t _{enf} = 10 ⁵	t _{enf} = 10 ⁶
45,4	6,69E-05	1,94E-05	1,89E-07	1,26E-07	1,38E-07	7,77E-08
52,9	2,51E-05	7,13E-06	7,41E-08	5,21E-08	6,24E-08	3,52E-08
60,4	8,37E-06	2,30E-06	2,67E-08	2,02E-08	2,71E-08	1,54E-08
67,9	2,75E-06	7,20E-07	9,43E-09	7,82E-09	1,19E-08	6,78E-09
75,4	9,10E-07	2,25E-07	3,33E-09	3,08E-09	5,27E-09	3,02E-09
82,9	3,06E-07	7,06E-08	1,18E-09	1,25E-09	2,37E-09	1,36E-09
90,4	1,06E-07	2,25E-08	4,25E-10	5,15E-10	1,08E-09	6,18E-10
97,9	3,75E-08	7,31E-09	1,55E-10	2,18E-10	4,97E-10	2,84E-10
105,4	1,37E-08	2,44E-09	5,81E-11	9,48E-11	2,31E-10	1,32E-10
112,9	5,15E-09	8,41E-10	2,23E-11	4,20E-11	1,09E-10	6,18E-11
120,4	1,97E-09	2,96E-10	8,84E-12	1,88E-11	5,12E-11	2,90E-11
Superficie de los pastillos de CG centrales de las barras de la diagonal principal radial de un Elemento Combustible dentro del AGP (Gy/s)						
Pos.central	t _{enf} = 50	t _{enf} = 10 ²	t _{enf} = 10 ³	t _{enf} = 10 ⁴	t _{enf} = 10 ⁵	t _{enf} = 10 ⁶
-8	3,54E-02	1,15E-02	5,84E-05	2,90E-05	1,65E-05	8,46E-06
-7	5,12E-02	1,65E-02	8,23E-05	4,12E-05	2,14E-05	1,11E-05
-6	5,81E-02	1,87E-02	9,41E-05	4,82E-05	2,65E-05	1,46E-05
-5	6,17E-02	1,99E-02	1,04E-04	5,24E-05	2,74E-05	1,44E-05
-4	6,23E-02	2,01E-02	1,07E-04	5,36E-05	2,79E-05	1,35E-05
-3	6,33E-02	2,04E-02	1,08E-04	5,49E-05	3,20E-05	1,72E-05
-2	6,43E-02	2,07E-02	1,08E-04	5,56E-05	2,94E-05	1,50E-05
-1	6,44E-02	2,07E-02	1,08E-04	5,65E-05	3,05E-05	1,66E-05
0	6,48E-02	2,08E-02	1,13E-04	5,67E-05	3,09E-05	1,69E-05
1	6,48E-02	2,08E-02	1,12E-04	5,66E-05	3,14E-05	1,63E-05
2	6,47E-02	2,08E-02	1,10E-04	5,65E-05	3,23E-05	1,69E-05
3	6,45E-02	2,07E-02	1,08E-04	5,68E-05	3,14E-05	1,61E-05
4	6,40E-02	2,05E-02	1,09E-04	5,63E-05	3,10E-05	1,58E-05
5	6,37E-02	2,04E-02	1,08E-04	5,54E-05	3,21E-05	1,70E-05
6	6,20E-02	1,99E-02	1,06E-04	5,30E-05	2,70E-05	1,40E-05
7	5,93E-02	1,91E-02	1,02E-04	5,13E-05	2,64E-05	1,47E-05
8	5,31E-02	1,70E-02	8,82E-05	4,55E-05	2,65E-05	1,50E-05

R* = Radio medido desde el centro de la cápsula

1.- La superficie exterior de la cápsula está situada a 45,4 cm del centro del módulo

2.- Recuento entre dos planos paralelos que son perpendiculares (± 125 cm) al eje del módulo3.- La desviación típica del cálculo con MCNP4B ha sido < 8 %

4.- La posición de una barra de la diagonal principal radial del EC(17x17 barras) se describe desde -8 a 8, empezando por la más cercana al centro del módulo

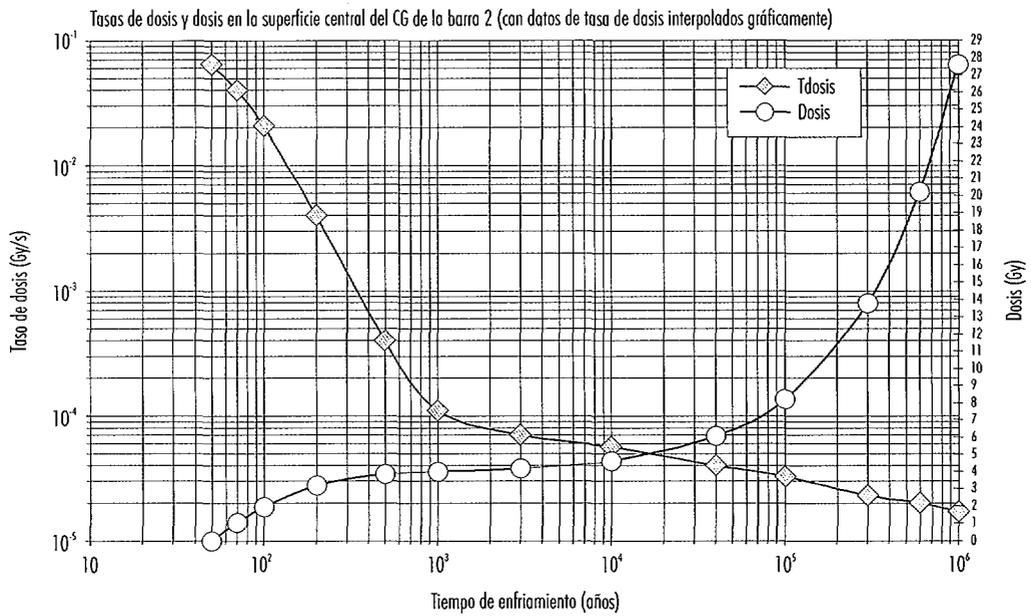


Figura 4-3. Tasa de dosis y dosis en la superficie central del CG de la barra (2, 2) del EC n° 1 del módulo del AGP.

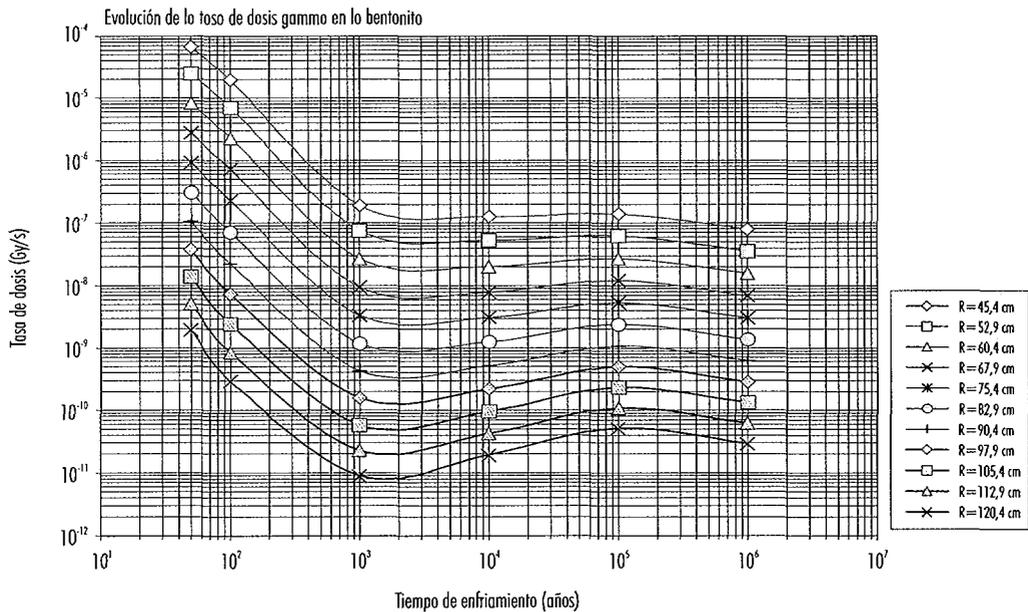


Figura 4-4. Evolución de la tasa de dosis gamma en diversos radios de la capa de bentonita.

Tabla XXX
Tipo de radiación y tasa de dosis en superficie.

Caso	α Gy/s	β Gy/s	γ Gy/s	Total Gy/s	Enfriamiento años
I y II [99CUÑ]	0,035				1000
	0,389	2,222	0,033	2,644	2
	2,644				
III [97CHR]	0,389				
	0,035				

la aproximación descrita en otros trabajos previos [98ROD/DIA], actualizados para el caso del nuevo inventario del combustible de referencia [99ENR], para un tiempo de enfriamiento de 1000 años [99CUÑ].

Un punto de gran controversia es la determinación de los valores G de cada una de las especies generadas por radiolisis. Los valores G empleados se recogen en la Tabla XXXI. Como puede observarse éstos varían en función del tipo de radiación considerada. Los valores G correspondientes a la radia-

ción β y γ son idénticos. Los valores referenciados como "total" (Tabla XXXI) corresponden con el efecto global de la radiación α , β y γ [85CHR/BJE, 87CHR/BJE, 97CHR].

Los cálculos iniciales se realizaron considerando que la fuente de irradiación se calculaba a partir de los datos procedentes del inventario del combustible de referencia [99ENR]. Como hipótesis del modelo es necesario puntualizar que se han tomado constantes las concentraciones de H^+ y OH^- durante el tiempo de evaluación. Esta hipótesis se basa

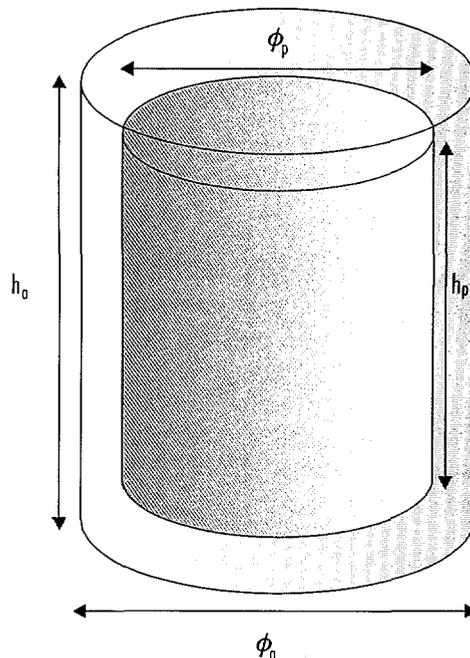


Figura 4-5. Geometría considerada en el modelo de radiolisis.

Tabla XXXI
Valores G empleados en los cálculos [85CHR/BJE, 87CHR/BJE, 97CHR].

Especie	α	β, γ	total
OH	0,232	2,67	2,31
E ⁻	0,058	2,66	2,28
H	0,203	0,55	0,50
H ₂	1,254	0,45	0,57
H ₂ O ₂	0,950	0,72	0,76
H ⁺	0,058	2,76	2,36
OH ⁻		0,1	0,08
HO ₂	0,212	0	0,03
H ₂ O	-2,556	-6,87	-6,25

en que para los tiempos de evaluación (1000 años desde la clausura del repositorio) el agua geológica que acceda a la superficie del combustible estará en equilibrio con el medio circundante. Por otro lado, para tiempos de evaluación cortos (días o meses) es correcto suponer que la concentración de estas especies no varía, dado que su velocidad de difusión es lo bastante rápida como para que se produzca una homogeneización entre el volumen de agua ionizada por la radiación α y el resto del volumen de agua considerado.

Para la modelación de la generación de productos radiolíticos se consideró que el mecanismo de disolución del U consta de varias etapas [98CHR/SUN]: Formación de productos radiolíticos en el agua subterránea; oxidación de la capa superficial de U(IV) \rightarrow U(VI), que por simplicidad, a la hora de ejecución con el programa, se representa como "HUO₃"; disolución de esta capa oxidada, lo que representa una reducción en la cantidad de UO₂ que existía inicialmente; nueva oxidación de la capa UO₂ fresca por los productos radiolíticos, y finalmente difusión tanto del U disuelto como de los productos radiolíticos fuera del sistema de evaluación, como consecuencia del gradiente de concentración en el agua.

Los valores de difusión en agua de las especies radiolíticas H₂, O₂ y H₂O₂ son $6 \cdot 10^{-5}$; $2,5 \cdot 10^{-5}$ y $1,9 \cdot 10^{-5}$ cm²/s, respectivamente [97CHR]. A partir de dichos valores y considerando las leyes de Ficks se calculan los valores de las constantes cinéticas de las reacciones de difusión.

En estos cálculos se considera que no se produce la formación de la fase gaseosa hasta que el valor de concentración en solución no rebase el de la solubilidad de dicha especie. Las solubilidades del H₂ y del O₂ en agua desionizada, a 298 K y 0,1 MPa, es de $7,8 \cdot 10^{-4}$ y $1,23 \cdot 10^{-3}$ mol·dm⁻³, respectivamente.

4.2.2 Resultados y conclusiones

4.2.2.1 Influencia de la naturaleza de la radiación

Para este estudio se tomó una tasa de dosis fija de 2,644 Gy/s [97CHR] y se varió la naturaleza de la radiación. Este cálculo permite determinar la contribución de las distintas radiaciones tanto de forma individual como global.

En la Figura 4-6, se representan las distintas evaluaciones realizadas. Los casos considerados fueron tres, con la nomenclatura siguiente: "Total", tasa de dosis = 2,644 Gy/s (se considera la contribución de los tres tipos de radiaciones para la definición de los distintos valores G para cada una de las especies [97CHR]); "alfa", sólo existe radiación α , la tasa de dosis es 2,644 Gy/s (la misma que en el caso anterior), pero los valores G son los correspondientes a la radiación α [97CHR]; "beta", radiación β o γ , la tasa de dosis es 2,644 Gy/s (la misma que en el caso anterior), pero los valores G son los correspondientes a la radiación β o γ .

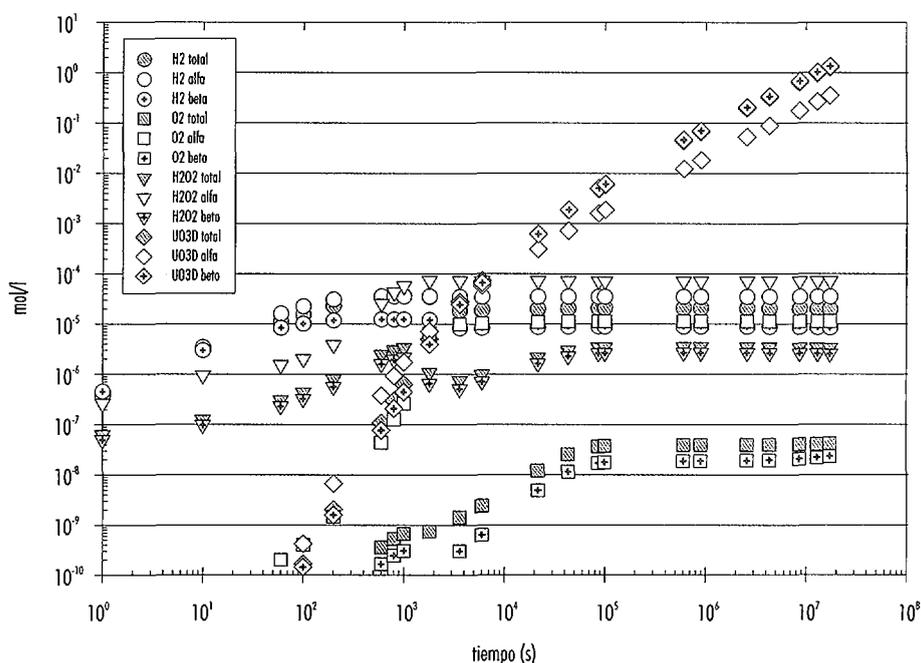


Figura 4-6. Influencia del tipo de radiación en la generación de productos radiolíticos en agua desionizada. La nomenclatura empleada significa: total = $\alpha + \beta + \gamma$; alfa = radiación α y beta = radiación β ó γ .

En la Figura 4-6 se observa que para una misma tasa de dosis la radiación α es la que proporciona mayor concentración de H_2 , O_2 y H_2O_2 , si bien, la cantidad de U en disolución es menor que la que proporciona la radiación β ó γ .

4.2.2.2 Influencia de la tasa de dosis α sobre la generación de productos radiolíticos

Para poder evaluar el efecto del valor de la tasa de dosis α en la generación de productos radiolíticos (Figura 4-7) se han efectuado distintos cálculos con el modelo, en los cuales se varía la tasa de dosis considerada.

Los valores de tasas de dosis, para realizar este análisis de sensibilidad, se seleccionaron teniendo en cuenta tasas de dosis totales, tasas de dosis α experimentales de combustibles suecos [97CHR] y valores de tasas de dosis calculados para el caso de combustible de referencia español [99ENR].

Las tasas de dosis seleccionadas siguiendo estos criterios fueron las siguientes (Tabla XXX): "2,644 Gy/s", tasa de dosis total de un CG con un quemado

de 50 MWd/kg U y un enfriamiento de 2 años [97CHR]. "0,389 Gy/s", tasa de dosis α del CG con un quemado de 50 MWd/kg U y un enfriamiento de 2 años [97CHR]. "0,035 Gy/s", tasa de dosis α del CG de referencia de ENRESA, para un período de enfriamiento de 1000 años. Este último valor se calculó a partir de los datos de inventario [99ENR] y utilizando la aproximación en la cual se calcula la tasa de dosis a la que se ve sometida el agua en contacto con la superficie [98ROD/DIA, 99CUÑ].

Como se observa en la Figura 4-7, tanto la concentración de uranio en disolución como la de productos radiolíticos aumentan con la tasa de dosis α (en el volumen de agua ionizada). Es de destacar que para tiempos mayores a 30 min las concentraciones en solución de H_2 , O_2 y H_2O_2 muestran un valor constante.

4.2.2.3 Influencia del espesor de la capa de lixiviante ionizada

Los resultados mostrados en este apartado se diferencian de los presentados en el anterior únicamente en la geometría del sistema considerado. Dentro

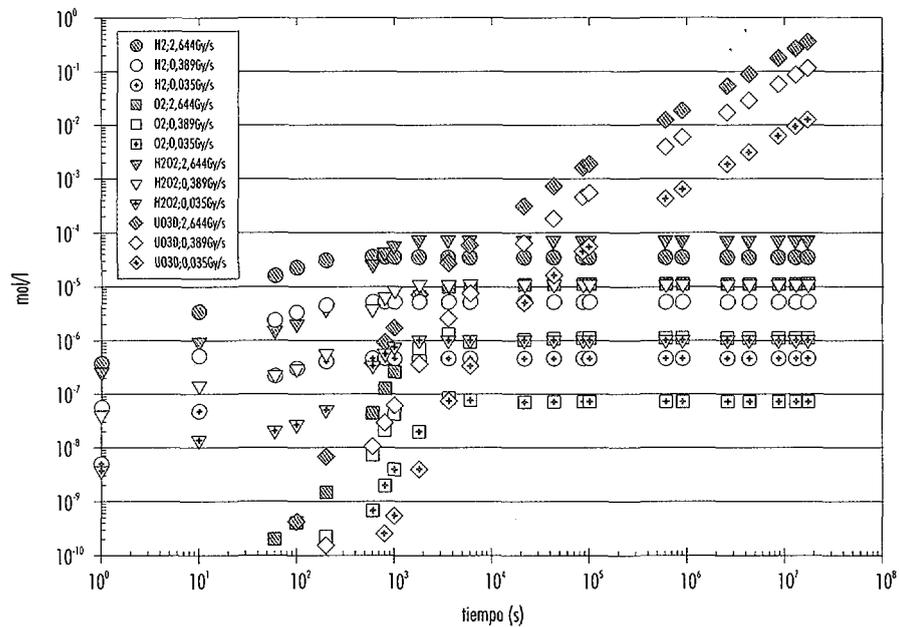


Figura 4-7. Efecto de distintas tasas de dosis en la generación de productos radiolíticos. Tasas consideradas: 2,644; 0,389 y 0,035 Gy/s.

del propio estudio de la generación de productos radiolíticos se realizó un análisis de sensibilidad de algunos parámetros esenciales, o sensibles a la modelación, como son el espesor de la capa ionizada (Figura 4-8), cálculo de la masa de U afectada por el proceso de lixiviación, el valor de la superficie específica del sólido y el número de puntos de coordinación del sólido (Tabla XXXII) [99BRU/CER].

Cuando se estudia la generación de productos radiolíticos y la disolución del CG, como consecuencia de la radiación α , uno de los parámetros que

puede resultar crítico a la hora de establecer la geometría del sistema es el espesor de lixiviante que se considera afectado por la radiación. En trabajos anteriores de los autores [98ROD/DIA, 99CUÑ] se demostró que el espesor de dicha capa era de 45 μm , si bien, consultando la bibliografía dicho espesor varía entre 30 – 50 μm . Por este motivo se ha considerado de utilidad estudiar la influencia del volumen de agua ionizada.

Cuando se consideran espesores diferentes (30, 40 y 50 μm) y en función de la geometría del sistema,

Tabla XXXII
Superficies específicas y nº de puntos de coordinación del UO_2 empleados en la modelación.

Parámetro	Valor	Referencia
Superficie específica	150 cm^2/g	[900LL]
	1,92 cm^2/g	[93CAS/GIM]
	72 cm^2/g	[71DAV/EWA]
Nº de puntos de coordinación	$2,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^2$	[88FOR]
	$3,32 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/\text{dm}^2$	[90DAV/KEN]
	$3,32 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/\text{dm}^2$	[90DAV/KEN]

el volumen de agua ionizada es respectivamente de 13,6; 18,2 y 22,8 mm³. Se demuestra que no existen diferencias significativas en los resultados finales obtenidos de la evaluación (Figura 4-8).

4.2.2.4 Influencia de la masa de U

Uno de los problemas que se presentan a la hora de hacer este estudio es determinar la masa de U inicial que ha de introducirse en los cálculos de evaluación. Existen formas de cálculo diferentes para establecer dicho valor; en este trabajo se utilizan las siguientes:

Diferentes espesores (capas) de la pastilla de UO₂ que se suponen en contacto directo con el lixivante en el momento inicial y durante el proceso de lixiviación. [98CHR, 98CHR/SUN y sus referencias]

A partir de los valores de superficie específica [90OLL, 93CAS/GIM, 71DAV/EWA] y del número de puntos de coordinación se calcula el número de puntos reactivos del combustible en función de la geometría considerada, según lo expuesto en el modelo conceptual de Bruno et al. [99BRU/CER].

Los resultados obtenidos se presentan en función de la hipótesis de partida empleada para el cálculo de

la masa de combustible disponible en el proceso de disolución.

Para este cálculo se consideraron diferentes espesores de material, 30, 40 y 50 μm, que corresponden con 0,45; 0,60 y 0,75 mmol de U. Es necesario puntualizar que en el cálculo se consideró un espesor de agua ionizada fijo de 40 μm (18,2 mm³ de H₂O).

De los cálculos realizados (Figura 4-9) se deduce que para los intervalos de espesores considerados no existe diferencia entre emplear como dato de entrada un valor de espesor u otro cuando se estudia la generación de productos radiolíticos.

4.2.2.5 Modelación entre 10³ y 10⁶ años

4.2.2.5.1 Evaluación a 1000 años en agua desionizada

Además del estudio inicial comentado se han realizado otros estudios en los cuales se ha evaluado la influencia de la radiación α en la disolución de la pastilla combustible. Estos estudios se han recogido en diferentes informes enviados a ENRESA [99QUI/SER, 99QUI/SER2, 99QUI/SER3 y 99QUI/SER4].

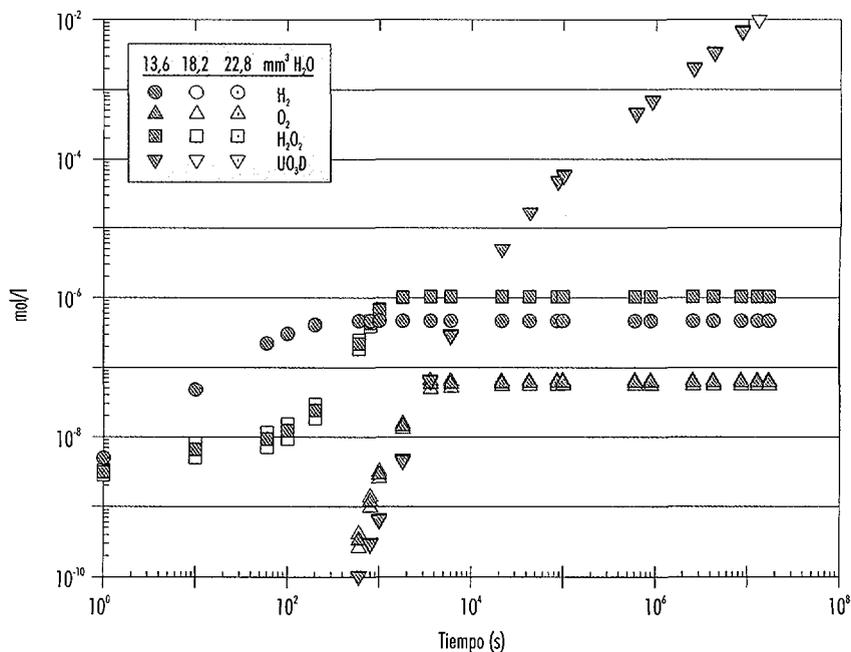


Figura 4-8. Influencia del volumen de agua ionizado en la generación de productos radiolíticos.

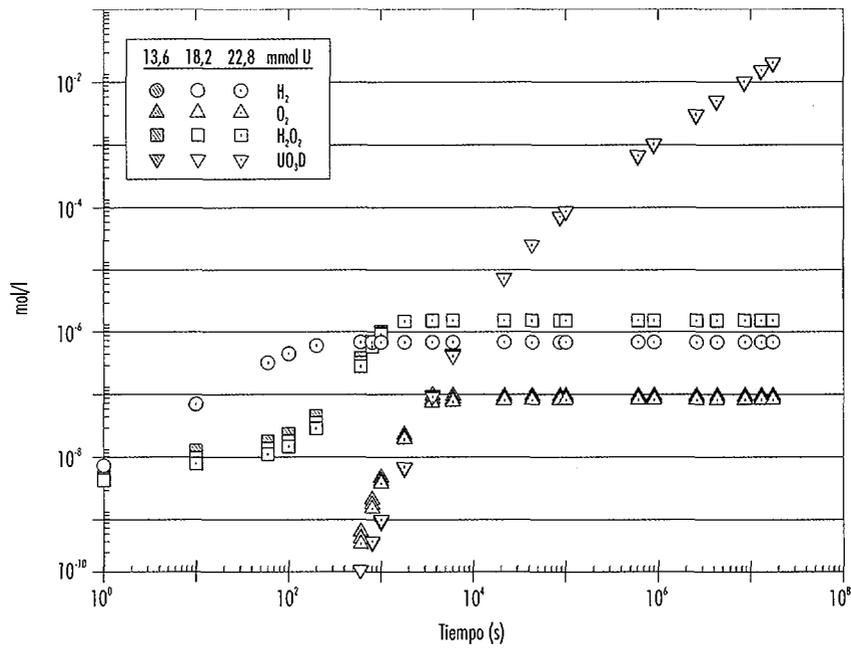


Figura 4-9. Influencia de la masa de U involucrada en el proceso de generación de productos radiolíticos.

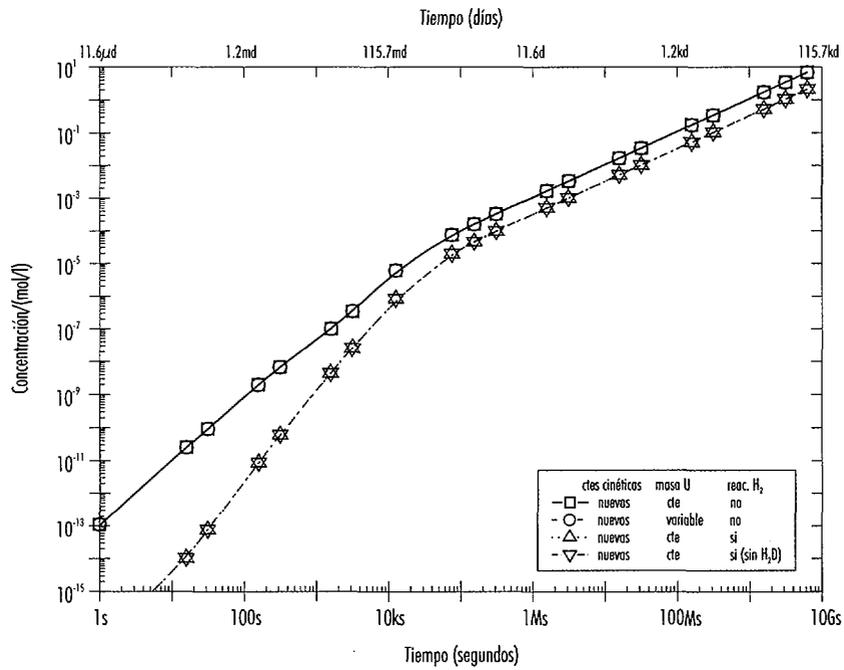


Figura 4-10. Estudio comparativo de los resultados de concentración en solución de U(VI) (Caso 02).

A modo de resumen se presentan algunas de las gráficas donde se recogen los valores obtenidos de la modelación.

Uno de los parámetros sujetos a estudio fue la evaluación de la influencia del número de puntos de coordinación en la tasa y el de la existencia de una concentración de H_2 en solución constante en la velocidad de alteración de la pastilla combustible. Los resultados obtenidos indican que cuanto mayor es la reactividad mayor es la alteración de la pastilla. Es decir, cuanto mayor es el número de puntos de coordinación del sólido mayor es su disolución.

Para el caso de una concentración de hidrógeno en solución constante se observó que para los tiempos de evaluación y las tasas de dosis α considerados la concentración de este elemento en solución sólo tenía influencia en los instantes iniciales dado que para tiempos de reacción superiores la radiólisis producida en el agua como consecuencia de la radiación produce concentraciones de este elemento similares. Cuando se alcanza el equilibrio los valores de tasa de disolución obtenidos son similares (Figura 4-11). En el caso en que se considere la interacción entre el hidrógeno y el agua oxigenada si

se observa la influencia de este elemento en la velocidad de alteración del combustible.

4.2.2.5.2 Evaluación entre 10^3 y 10^6 años en agua granitobentonítica

En este apartado se resume la influencia de la de la presencia de carbonatos en la velocidad de alteración de la pastilla combustible [99QUI/SER3].

De estos estudios se destaca que existe una proporcionalidad entre la tasa de dosis y la de alteración del combustible. Esto se debe a que cuando se alcanza el estado estacionario tanto la tasa de alteración del combustible como la concentración de U disuelto es función directa de la tasa de producción de especies radiolíticas, o de manera equivalente, de la tasa de dosis.

Además, se observa que la evolución de la concentración de U en la capa ionizada y la tasa de disolución de la pastilla no se ven alteradas por la evolución geoquímica del agua en contacto con el sistema (Figura 4-12), ya que el cambio en el pH y la concentración en carbonatos a los 25000 años tan sólo influyen en la concentración de O_2 , y no en la de H_2O_2 , que se mantiene siempre superior y,

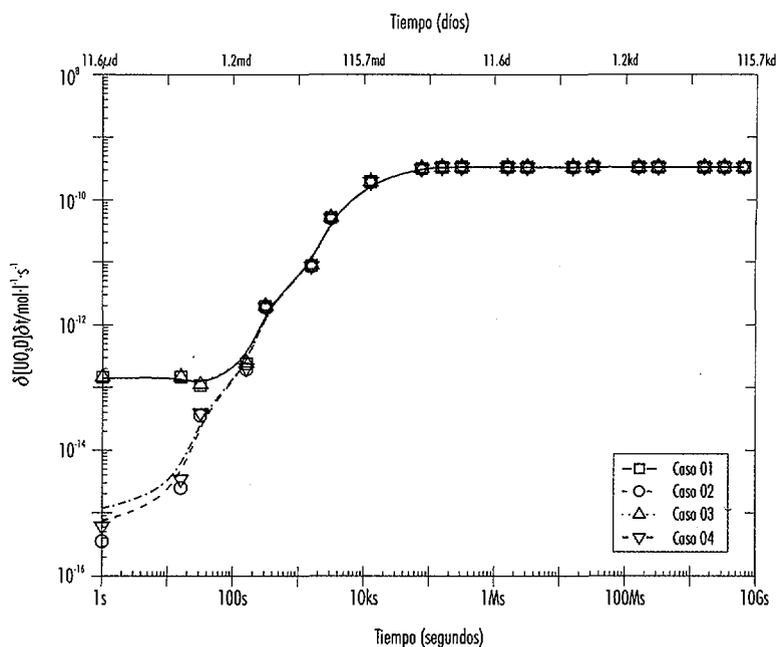


Figura 4-11. Evolución de las tasas de disolución de la matriz del combustible gastado para los casos 01 e, 02 d, 03 c y 04 d.

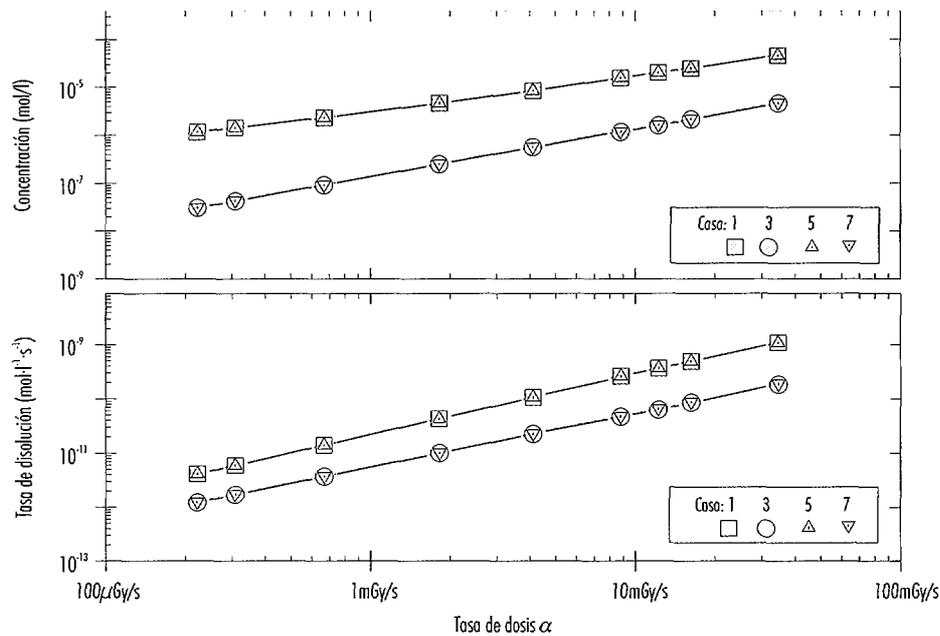


Figura 4-12. Evolución de la concentración de U(VI) en la capa ionizada y de la tasa de disolución en función de la tasa de dosis α del sistema. Aproximación conservadora (Casos 01 y 05) y realista (Casos 03 y 07).

por tanto, es la principal especie responsable de la oxidación del combustible.

De los datos obtenidos se observa que en los casos considerados en la evolución no existe una gran diferencia entre que se considere o no la presencia de los carbonatos en el modelo de disolución. Esto se debe a que los carbonatos no tienen una influencia en la tasa de oxidación del combustible; sí lo tendrán cuando se considere el valor de solubilidad del U(VI) en dicho medio [99QUI/SER3].

A partir de estos datos y para el caso de la aproximación conservadora se obtiene un porcentaje de pastilla alterada del 44 % para un tiempo de reacción de 10⁶ años, mientras que con la aproximación realista se obtiene un porcentaje de pastilla alterada del 10 %. Las incertidumbres en los datos de partida producen diferencias semejantes a las discrepancias entre las aproximaciones empleadas.

4.2.2.5.3 Evaluación de 10³ – 10⁶ años en agua granitobentonítica (enresa-2000)

Los cálculos del anterior apartado considerando una nueva composición química del agua de evolución del ejercicio ENRESA-2000 [99QUI/SER3].

Como consecuencia de la nueva composición química del agua y de su inestabilidad en función del tiempo se observa que la consideración de carbonatos en el modelo produce un ligero aumento tanto de la concentración de U(VI) en solución como de la velocidad de alteración de la matriz. El considerar el modelo realista o el conservador produce diferencias en la velocidad de alteración de la matriz de la pastilla combustible de un factor de ≈ 4 .

Lo anterior de lugar a que al final de la evolución la cantidad de pastilla alterada sea mayor, tanto para el caso de la aproximación realista como para la conservadora.

4.3 Estudio cinético del comportamiento frente a la lixiviación de fases de uranio en aguas graníticas simuladas

El modelo que a continuación se describe intenta simular la variación de la concentración de U en solución durante el proceso de lixiviación. Se parte de la hipótesis de que la concentración máxima de U

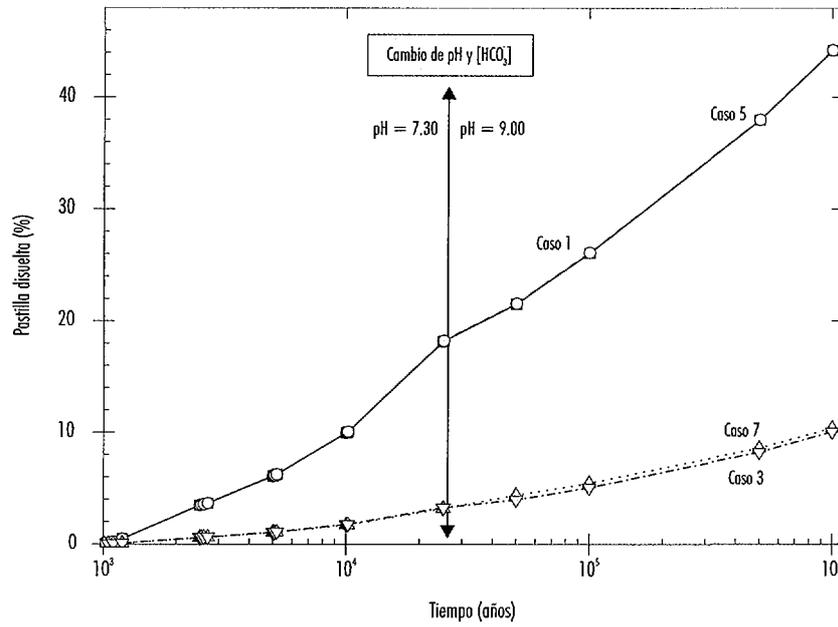


Figura 4-13. Porcentaje de pastilla combustible alterada en un millón de años en función de que se considere las aproximaciones conservadoras (Caso 01 y 05) o las realistas (Casos 03 y 07).

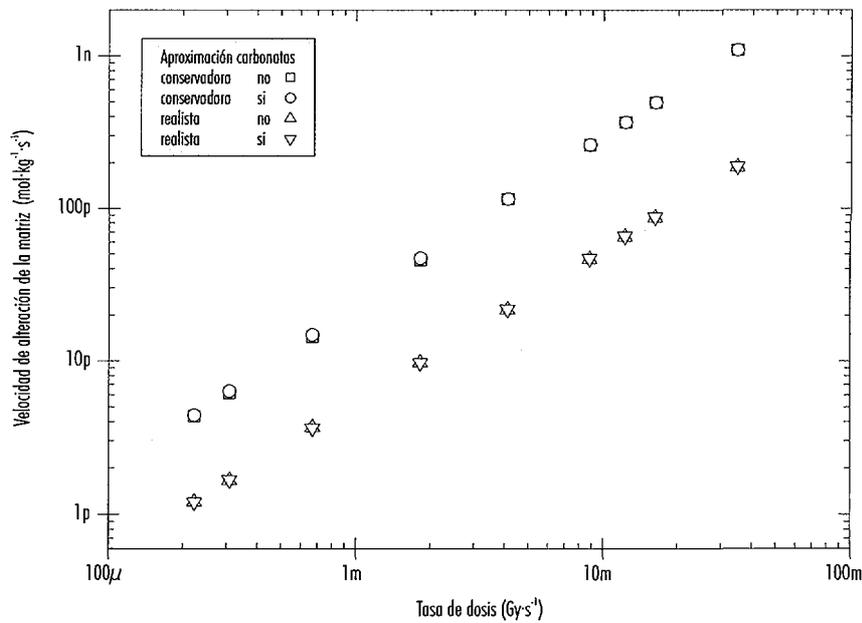


Figura 4-14. Evolución de la velocidad de alteración de la pastilla combustible con la tasa de dosis α . Influencia de considerar el modelo realista o el conservador.

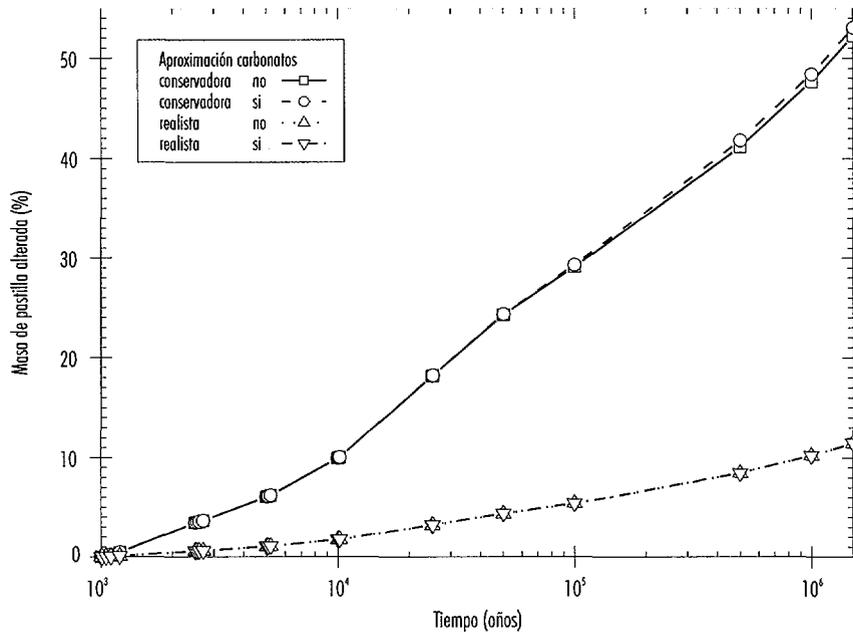


Figura 4-15. Evolución de la cantidad de pastilla alterada para 10⁶ años en función de que se considere la aproximación realista o la conservadora.

que puede alcanzar el sistema en solución "C_s" es la misma durante toda la experimentación, ya que durante la experimentación las condiciones químicas del sistema permanecen invariables.

Se supone que la variación de la concentración frente al tiempo sigue la ley:

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot [C_s - C] \quad \text{Ec. 3}$$

donde "C_s" es la solubilidad, "C" la concentración a un instante determinado "t" y "k" una constante de velocidad con dimensiones de [T⁻¹].

En el caso de los sistemas con reposición de volumen se observa que "k" no es constante sino que depende del tiempo, es decir "k(t)":

$$k(t) = k_\infty + \frac{k_0 - k_\infty}{1 + \gamma \cdot t} \quad \text{Ec. 4}$$

donde "k₀" es el valor de la velocidad de disolución para t = 0, "k_∞" el valor cuando t → ∞ y "γ" es una constante que es función tanto de la composición química del sólido como de la superficie del mismo expuesta al lixivante. Este factor se puede calcular mediante la derivada en el origen, obteniéndose la expresión siguiente:

$$\gamma = \frac{1}{k_0 - k_\infty} \cdot \left(- \frac{dk(t)}{dt} \right)_{t=0} \quad \text{Ec. 5}$$

En el caso que haya una variación de caudal en el sistema la Ec. 23 se ve modificada por la introducción de un factor que considera la eliminación de concentración en el sistema como consecuencia del caudal. Esto se puede expresar mediante la ecuación siguiente:

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot [C_s - C] - W_q \cdot C \quad \text{Ec. 6}$$

donde "W_q" es igual a:

$$W_q = \frac{q}{V} \quad \text{Ec. 7}$$

siendo "q" el caudal y "V" el volumen considerado. Como se puede observar "W_q" tiene dimensiones similares a "k", [T⁻¹]. Mediante la integración de la Ec. 23 se obtiene:

$$C(t) = C_s - (C_s - C_0) \cdot e^{-(W_q + k)t} - \frac{W_q \cdot C_s}{W_q + k} \cdot [1 - e^{-(W_q + k)t}] \quad \text{Ec. 8}$$

Ésta es la ecuación que permite simular la variación de la concentración en solución para el caso en que exista un caudal de renovación en el sistema.

El tiempo característico "τ" en este caso será:

$$\tau = \frac{1}{W_q + k} \quad \text{Ec. 9}$$

Cuando a partir de los resultados experimentales obtenidos se quiere determinar el valor de "k", para un intervalo de tiempo determinado, se integra la Ec. 23 entre los intervalos de tiempo, con lo que se obtiene el valor de \bar{k} :

$$\int_{C_i}^{C_{i+1}} \frac{dC}{C_s - C} = \int_{t_i}^{t_{i+1}} k(t) \cdot dt \quad \text{Ec. 10}$$

luego en un intervalo de tiempo "Δt" la expresión será:

$$\bar{k}_i = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \left(\frac{C_s - C_i}{C_s - C_{i+1}} \right) \quad \text{Ec. 11}$$

4.3.1 Análisis de la sensibilidad de los parámetros

En este apartado se muestra cómo influyen cada uno de los parámetros del modelo sobre la predicción realizada.

4.3.2 Resultados y deducciones

4.3.2.1 Determinación de la solubilidad del U

Para la determinación de la solubilidad del U en agua ALLARD, y en las condiciones experimentales anteriormente expuestas, se realizaron los ensayos C_s . Los valores obtenidos en dicha experimentación demuestran que a tiempos superiores a 60 días se ha alcanzado ya un valor de concentración de U estable. Este valor de concentración se puede denominar como concentración de equilibrio, dado que su variación se encuentra dentro de los márgenes de error de la propia técnica experimental. El valor de la concentración de U obtenido es $9,68 \cdot 10^{-5} \pm 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

Las muestras obtenidas de esta experimentación se dividieron en dos alícuotas una de las cuales se filtraron con filtros diferentes (0,22 μm y 0,1 nm). Las diferencias obtenidas entre los valores de concentración de U medidos para ambas alícuotas son menores que el error asociado a la técnica experimental de medida.

Los cálculos de la solubilidad del U se han realizado utilizando el programa para cálculos geoquímicos EQ3/6 [92WOL]. Para dicho cálculo se han utilizado los datos proporcionados por las librerías del programa, ampliados y comparados con los valores publicados por NEA [92GRE/FUG] y en casos especiales de los valores publicados en la bibliografía. Por ejemplo en el caso de la Schoepita se comparan los valores considerados en la base de datos de NEA [92GRE/FUG] con los publicados por Torrero et al. [94TOR/CAS] En el caso de las fases Compreignacita y Becquerelita se han utilizado los valores publicados por Sandino et al. [94SAN/GRA]

En la Figura 4-16 se muestran los valores experimentales de la concentración de U en solución comparándolos con los valores de solubilidad calculada. Los valores experimentales se representan mediante puntos mientras que las líneas representan la solubilidad calculada para cada una de las fases sólidas consideradas. Al lado de cada una de ellas se encuentra el nombre o fórmula de la fase sólida considerada.

Para el cálculo y validación del modelo se han elegido tres fases sólidas, teniendo en cuenta el sistema en el que se realizaba la lixiviación y las condiciones de ensayo. Las fases elegidas fueron las siguientes: Schoepita (syn), Becquerelita y Compreignacita. Si bien existe una gran discrepancia entre los valores de solubilidad asociados al hidróxido de U(VI) hidratado $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; esta diferencia se debe a la diferente cristalinidad del sólido formado. Por este motivo se ha elegido el valor de solubilidad intermedio, el de la fase Schoepita.

A partir de los valores experimentales obtenidos y los datos de solubilidad calculados para cada una de las fases consideradas y utilizando las ecuaciones <23>, <24> y <31> se ha calculado cuál sería el valor de la concentración de U en solución para un instante determinado "t". En la Figura 4-17 se representan los datos experimentales (puntos), la solubilidad calculada para cada una de las fases (líneas horizontales) y los valores obtenidos de la aplicación del modelo (líneas curvas marcadas con el nombre de la fase sólida considerada). Para facilitar la comprensión la línea que representa los datos obtenidos mediante el modelo posee la misma morfología que la que representa el valor de solubilidad del U cuando se considera esa fase.

Como demuestra la Figura 4-17 el modelo cinético propuesto es capaz de simular y predecir, de manera conservativa, el comportamiento del sólido du-

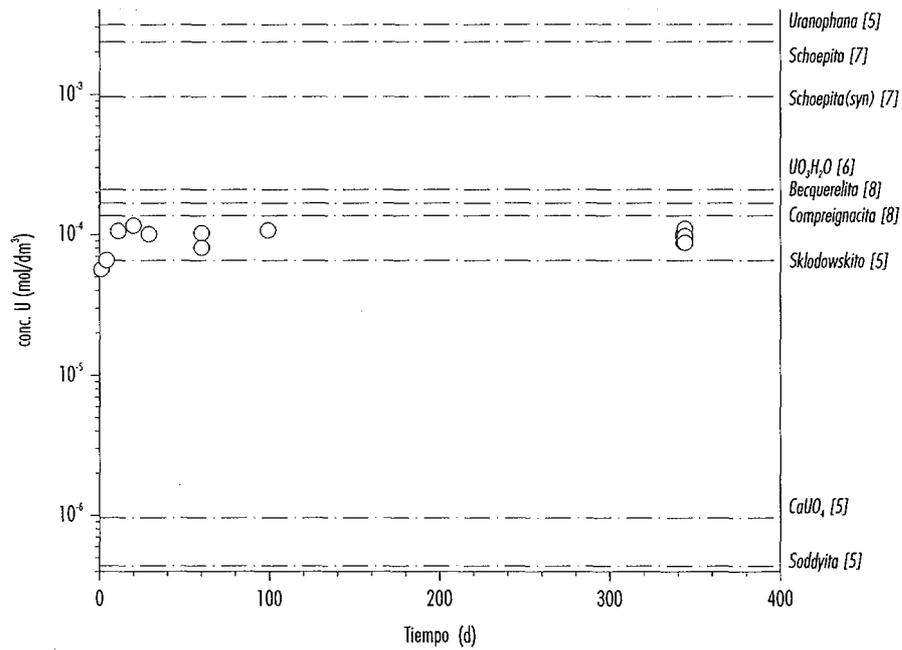


Figura 4-16. Variación de la concentración de U frente al tiempo de lixiviación, en agua ALLARD. Las líneas punteadas indican la solubilidad determinada para cada una de las fases sólidas.

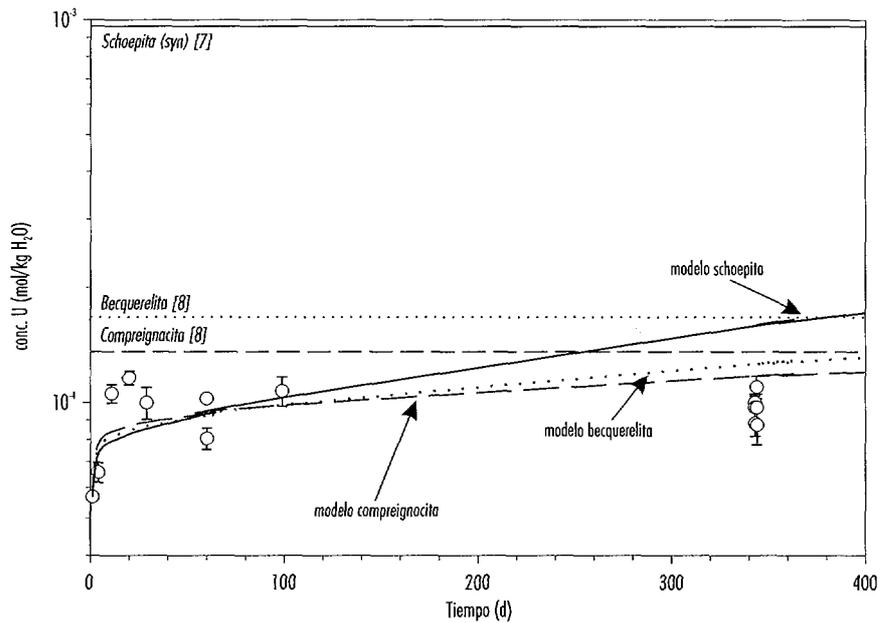


Figura 4-17. Modelación del proceso de lixiviación en función de la fase sólida de U controlante.

rante el proceso de lixiviación. El proceso reproducido por el modelo consta de dos etapas una etapa inicial con una velocidad de disolución elevada (20 primeros días) y una segunda etapa final en la que la velocidad de disolución decrece drásticamente. Este comportamiento es idéntico al observado en los experimentos realizados.

4.3.2.2 Efecto de la renovación del lixiviante

Una vez se ha demostrado la bondad del modelo para el caso de sistemas cerrados el siguiente paso, de aproximación a la realidad, es considerar un sistema abierto. Es decir, que existe un flujo de lixiviante en el sistema, lo cual produce un decrecimiento de la concentración en solución del elemento objeto de estudio, en este caso del U.

Este problema se ha abordado mediante dos tipos de experimentación diferentes denominados: ensayos RT y ensayos R50.

4.3.2.2.1 Ensayos RT

En estos ensayos se trataron polvos de distinto tamaño y naturaleza, con el objetivo de determinar

las posibles similitudes que pudieran aparecer entre el UO_2 y el SIMFUEL, tanto en función de su naturaleza como del tamaño de partícula. Las distribuciones de tamaño de partícula ensayadas fueron dos: $315 - 100 \mu m$ y $100 - 50 \mu m$.

En la Figura 4-18 se muestran, como puntos los resultados experimentales obtenidos y como líneas los valores teóricos obtenidos utilizando el modelo de disolución cinética comentado con anterioridad (ecuaciones <28> y <31>). El nombre de cada una de las líneas coincide con el de la fase sólida considerada para el cálculo de la solubilidad del U en las condiciones experimentales consideradas. Las Figura 4-18 a y c corresponden con ensayos realizados con polvo de UO_2 , siendo la diferencia entre ambas la distribución del tamaño de partícula del polvo utilizado $50 - 100 \mu m$ y $100 - 315 \mu m$, respectivamente. Las Figura 4-18 b y d corresponden a ensayos de lixiviación realizados con polvo de SIMFUEL, y con las mismas distribuciones de tamaño de partícula que en el caso anterior.

Los valores empleados en la simulación de " \bar{k}_0 ", " \bar{k}_∞ " y " γ " para cada uno de los casos son los que se encuentran recopilados en diferentes tablas en

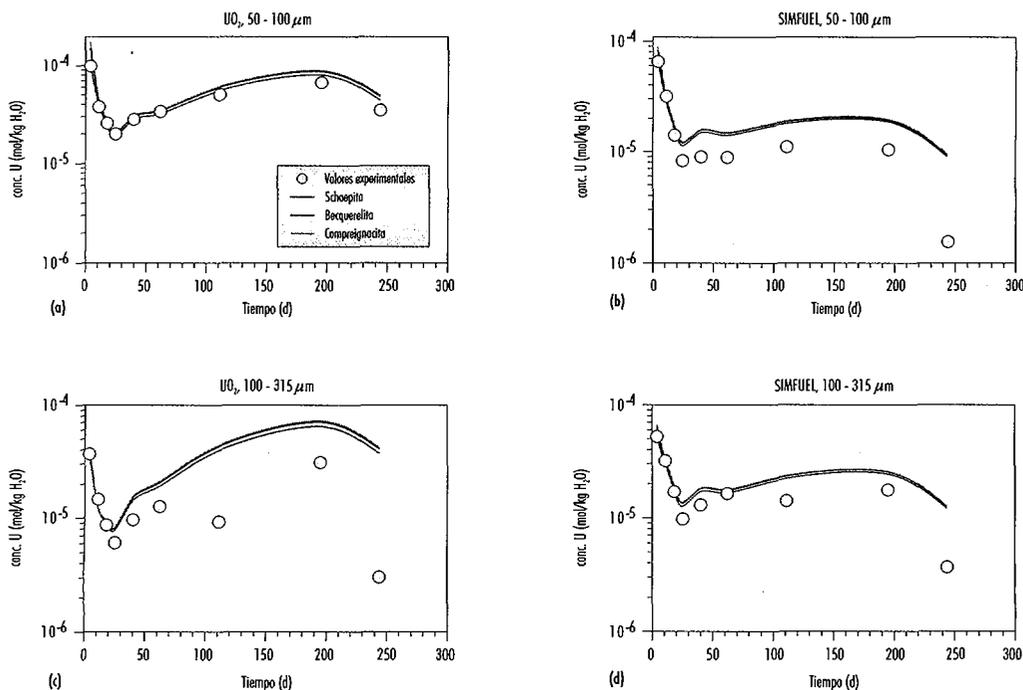


Figura 4-18. Variación de la concentración de U en función del tiempo en el caso de ensayos RT, en función del material y de la distribución del tamaño de partícula: a) UO_2 con una distribución entre $50 - 100 \mu m$, b) SIMFUEL con una distribución entre $50 - 100 \mu m$, c) UO_2 con una distribución entre $100 - 315 \mu m$, d) SIMFUEL con una distribución entre $100 - 315 \mu m$.

función de la fase controlante, es decir, en la Tabla XXXIII se encuentran los datos utilizados para el modelo cinético que considera como fase controlante la Compreignacita, en la Tabla XXXIV la becquerelita y la schoepita en la Tabla XXXV.

Como se observa en la Figura 4-18 (a-d) el modelo cinético propuesto describe perfectamente el comportamiento cinético para el caso de que se produzca la renovación total del lixivante a intervalos de tiempo aleatorios. Este comportamiento es más difícil de predecir que cuando la reposición se pro-

duce a intervalos de tiempo regulares. Además, es importante destacar que en todos los casos el modelo es conservativo respecto a los valores experimentales obtenidos.

4.3.2.2 Ensayos R50

La siguiente incertidumbre a resolver era comprobar si el modelo podría reproducir de forma fiable el proceso de disolución en el caso que la renovación del lixivante parcial, es decir, que existiera un flujo de agua determinado durante el proceso de lixivación.

Tabla XXXIII
Relación de valores de las variables utilizadas en el modelo cinético cuando se considera que la fase controlante es la Compreignacita.

Variable	UO ₂		SIMFUEL	
	315 – 100 μm	100 – 50 μm	315 – 100 μm	100 – 50 μm
\bar{k}_0	$7,86 \cdot 10^{-2}$	$3,23 \cdot 10^{-1}$	$1,21 \cdot 10^{-1}$	$1,64 \cdot 10^{-1}$
\bar{k}_∞	$6,08 \cdot 10^{-3}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$	$5,58 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$
γ	1,29	$9,35 \cdot 10^{-1}$	$3,67 \cdot 10^{-1}$	$5,73 \cdot 10^{-1}$

Tabla XXXIV
Relación de valores de las variables utilizadas en el modelo cinético cuando se considera que la fase controlante es la Becquerelita.

Variable	UO ₂		SIMFUEL	
	315 – 100 μm	100 – 50 μm	315 – 100 μm	100 – 50 μm
\bar{k}_0	$6,19 \cdot 10^{-2}$	$2,23 \cdot 10^{-1}$	$9,34 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-1}$
\bar{k}_∞	$4,79 \cdot 10^{-3}$	$4,79 \cdot 10^{-3}$	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$
γ	1,22	$7,98 \cdot 10^{-1}$	$3,53 \cdot 10^{-1}$	$5,40 \cdot 10^{-1}$

Tabla XXXV
Relación de valores de las variables utilizadas en el modelo cinético cuando se considera que la fase controlante es la Schoepita(syn).

Variable	UO ₂		SIMFUEL	
	315 – 100 μm	100 – 50 μm	315 – 100 μm	100 – 50 μm
\bar{k}_0	$9,72 \cdot 10^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$
\bar{k}_∞	$7,57 \cdot 10^{-4}$	$7,57 \cdot 10^{-4}$	$7,80 \cdot 10^{-5}$	$3,26 \cdot 10^{-5}$
γ	1,04	$5,78 \cdot 10^{-1}$	$3,19 \cdot 10^{-1}$	$4,61 \cdot 10^{-1}$

ción. Este proceso se ha simulado mediante la realización de los ensayos R50, donde a un tiempo determinado se retiraba la mitad del lixiviante y posteriormente se reponía el mismo volumen de lixiviante (solución fresca).

En la Figura 4-19 se encuentran reflejados, como puntos, los valores de concentración obtenidos para cada tiempo de ensayo determinado. En la Tabla XXXVI se encuentran reflejados las constantes deducidas de la experimentación y utilizadas en el modelo cinético (ecuaciones <28> y <31>) en función de la fase sólida que se ha considerado como controlante del proceso. Al igual que en los casos anteriores las líneas indican los resultados obtenidos en la modelación del proceso.

Al igual que ocurría en los casos anteriormente ensayados se observa que el modelo de disolución propuesto reproduce fielmente el proceso de lixiviación del material.

Como se observa en la Figura 4-19, cuando se considera a la compreignacita como la fase sólida controlante de la solubilidad del U, el modelo reproduce más fielmente el comportamiento observado experimentalmente, si bien las diferencias obser-

vadas entre ambos modelos no son excesivamente elevadas.

Como se observa en la Figura 4-18 y en la Figura 4-19 a medida que aumenta el tiempo de lixiviación la velocidad de disolución disminuye. Este fenómeno se encuentra relacionado con la disminución de la capa inicialmente oxidada por disolución y como consecuencia de la renovación de la misma y aparición de una nueva solución fresca. También es de destacar que el modelo es capaz de reproducir el aumento de la concentración en solución cuando el tiempo de residencia de la solución en contacto es mayor, siendo este aumento dependiente del tiempo de lixiviación que se considere.

Se propone un modelo de lixiviación cinética que simule durante la lixiviación el proceso de disolución de un elemento químico cualquiera. Se ha centrado el estudio en el U y se han evaluado diferentes casos o condiciones de lixiviación (estática y dinámica).

Como se observa de la comparación del modelo con datos experimentales de la disolución tanto de UO_2 como de SIMFUEL éste es capaz de predecir

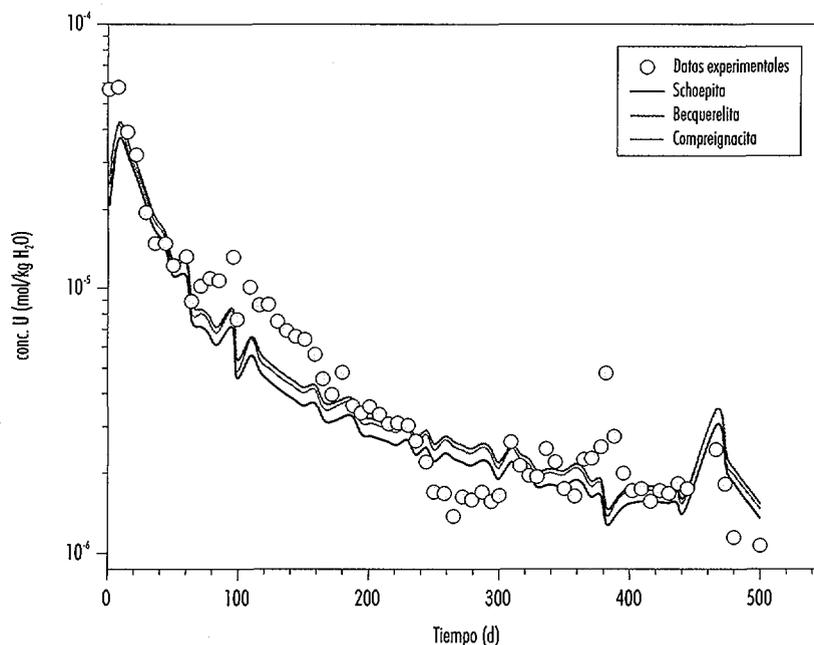


Figura 4-19. Variación de la concentración de U en función del tiempo durante la lixiviación en agua ALLARD de un polvo de UO_2 con una distribución de tamaños de partícula de $100 - 50 \mu m$.

Tabla XXXVI
Relación de valores de las variables utilizadas en el modelo cinético tomando como base los resultados obtenidos del ensayo R50 (UO₂, distribución de tamaño de partícula 315 – 100 μm).

Fase sólida controlante	Compreignacita	Becquerelita	Schoepita{syn}
\bar{k}_0	$5,40 \cdot 10^{-1}$	$4,14 \cdot 10^{-1}$	$6,09 \cdot 10^{-2}$
\bar{k}_∞	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-5}$
γ	1,76	1,78	1,84

y/o reproducir, de una manera conservativa, el proceso de lixiviación en todos los casos estudiados. Si se reproducen tanto la disminución de la velocidad de disolución a medida que aumenta el tiempo de lixiviación, como el aumento de la concentración a medida que aumenta el tiempo de residencia.

Otra de las ventajas de este modelo es su sencillez, tanto en sus ecuaciones como en las constantes utilizadas, lo cual permite la evaluación fácil de diferentes ensayos independientemente del material de que se trate, tamaño de partícula, condiciones químicas, etc.

Para el desarrollo de este modelo de disolución cinética es necesario determinar, mediante comparación con estudios experimentales, si éste es capaz de reproducir el comportamiento frente a la disolución del CG en unas condiciones experimentales determinadas y posteriormente reproducir dicho comportamiento.

4.4 Aplicación de códigos geoquímicos a los resultados obtenidos de lixiviación y precipitación

Para el caso de soluciones salinas y empleando la aproximación de Pitzer se acepta que la concentración de los actínidos trivalentes y tierras raras existentes en el CG están controladas por un proceso de coprecipitación debido a la formación de una fase mixta [96QUI/GRA2].

Para la evaluación de los valores experimentales obtenidos a partir de los ensayos de SIMFUEL en medio granitobentonita en condiciones oxidantes se han empleado dos códigos geoquímicos el EQ3/6 [92WOL] y PHREEQC [97CHA/MAC]. Las bases de

datos empleadas para el desarrollo del modelo de coprecipitación fueron "data1.com" y "phreeqc.dat" para EQ3 y PHREEQC, para cada uno de los códigos respectivamente.

En la actualidad se han propuesto tres modelos de control de la concentración en solución para el caso del Sr y Ba, Mo y U.

El estudio comparativo de los valores de concentración de Sr obtenidos a partir de los ensayos de lixiviación y coprecipitación de SIMFUEL demuestra que en los ensayos de coprecipitación donde la concentración inicial de Sr es más elevada, sólo se constata un decrecimiento de la concentración cuando el pH del sistema es mayor de 8.

Para justificar esta variación de la concentración de Sr en función del pH, se ha considerado inicialmente un control de la solubilidad por precipitación de fases puras. Como el agua granitobentonítica tiene una elevada concentración en SO₄²⁻ y como a medida que aumenta el pH aumenta la concentración de CO₃²⁻ en el medio, se propone la formación de dos fases: celestinita "SrSO₄" y estroncianita "SrCO₃". El estudio comparativo de los valores experimentales con las solubilidades calculadas para las fases estroncianita, calcita y celestinita [98SER/QUI, 90PAR/THO] permite postular el modelo de control de concentración de Sr por coprecipitación.

La Figura 4-21 muestra los valores de solubilidad calculados con el código EQ3/6 [92EQ3], comparándolos con los valores obtenidos de la lixiviación de SIMFUEL [97SER/QUI] en el mismo medio e idénticas condiciones. Los valores experimentales obtenidos muestran que en el caso de los ensayos de lixiviación los valores de la concentración de Sr en solución son siempre menores que los obtenidos en los ensayos de coprecipitación. Además, en la Figura 4-21 se representan mediante líneas los va-

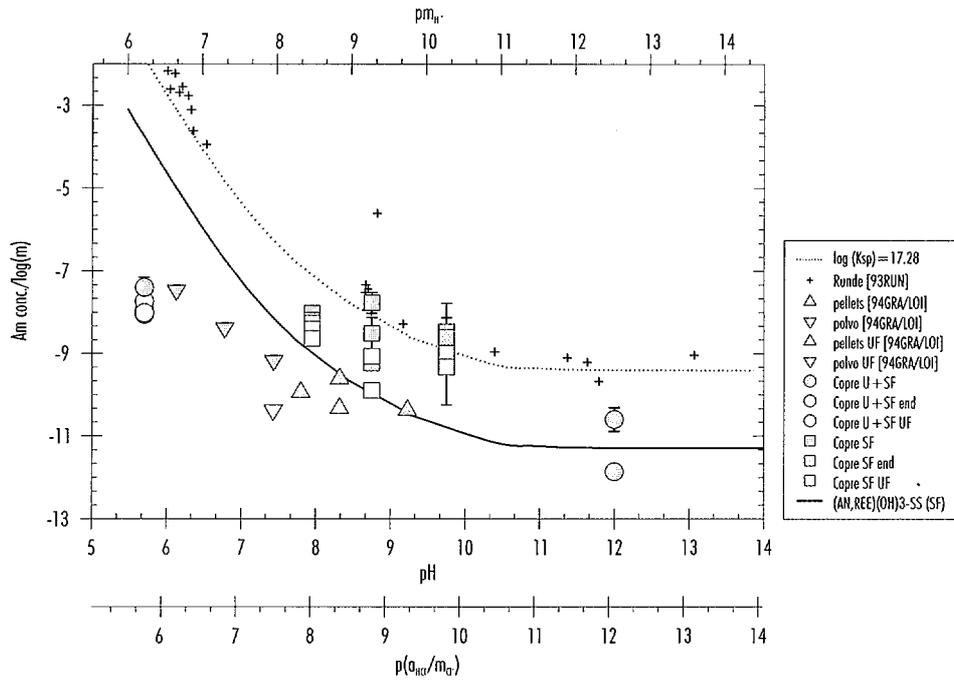


Figura 4-20. Solubilidad del Am en el caso de considerar la formación de una fase pura (AN,REE)(OH)₃(s).

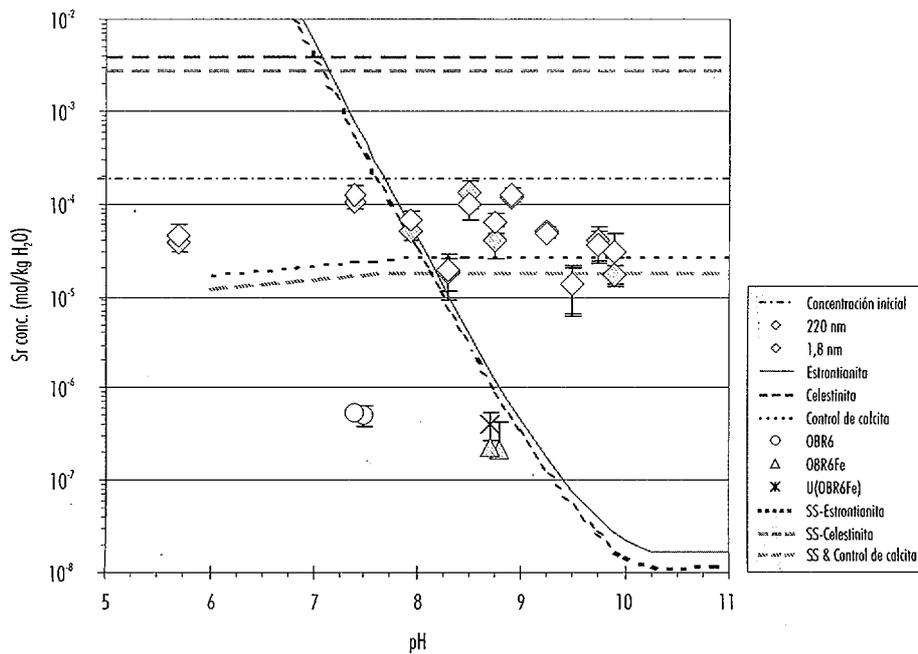


Figura 4-21. Modelación del comportamiento del Sr para las condiciones de ensayo.

lores de solubilidad de la estroncianita y de la celestinita en función del pH.

El modelo propuesto define que, en dicho medio y para pH ácidos y neutros, la concentración de Sr estará controlada por la Celestinita, mientras que para pH alcalinos la solubilidad se encontrará gobernada por la formación de la fase carbonatada, Estroncianita. A pHs ligeramente superiores a 8 se produce un control de la solubilidad por la precipi-

tación de Calcita " CaCO_3 "; como consecuencia de la precipitación de dicha fase se produce la sustitución de Ca por Sr.

Este modelo, junto con los datos experimentales procedentes de los ensayos de lixiviación permite aseverar que el Sr, en dichos ensayos, no sufre control alguno por retención o formación de fases secundarias, lo cual indica que todo el Sr liberado como consecuencia de la disolución – alteración de la matriz se encuentra en solución.

5. Bibliografía

5. Bibliografía

- [58ARO] S. Aronson. Bettis Technical Review, WAPD-BT-10 (1958).
- [60WU/MOS] C.S. Wu, Moszkowski S.A. "Beta decay". Interscience monographs and texts in physics and astronomy" (Volume XVI). Edited by University of Rochester, New York.
- [61ALL] A.O. Allen, The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions, D. van Nostrand Co. Inc., Princeton, 1961.
- [61ALL2] A.O. Allen, in *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations*, 5eme serie (Academic Press, London, 1961), p. 1.
- [61ARO/BEL] S. Aronson and J. Belle. Uranium dioxide: Properties and nuclear applications. Ed. J. Belle (USA Atomic Energy Commission. 1961) pp377.
- [70KAP] Irving Kaplan. "Física Nuclear". Editorial Aguilar. Tercera edición (1970).
- [71DAV/EWA] Davis J.H. and Ewart F.T. The Chemical Effect of Composition changes in Irradiated Oxide Fuel Material. *J. Nucl. Mater.* 41, 143-145 (1971).
- [76GRA] Grandstaff D.E. (1976) A kinetic study of the dissolution of uraninite. *Economic Geology* 8, 1493-1506.
- [79CAR/HAN] Carver M.B., Hanley D.V., Chaplin K.R. *MAKSIMA-CHEMIST. A Program for Mass Action Kinetics Simulation by Automatic Chemical Equation Manipulation and Integration using Stiff Techniques*. Atomic Energy of Canada Limited. AECL-6413 (1974).
- [81WEB] W.J. Weber, *J. Nucl. Mater.* 98, 206-215 (1981).
- [82JOH/SHO] L.H. Johnson, D.W. Shoesmith, G.E. Lunansky, M.G. Bailey and P.R. Tremaine, *Nucl. Technology* 56 (1982) 238-253
- [82LUN] K. Lundgren. "Radiation levels and absorbed doses around copper canisters containing Spent LWR Fuel". Technical report: SKBF/KBS 82-11 (1982). ASEA-ATOM, Västerås, Sweden.
- [82MAT] Hj. Matzke, *Radiat. Eff.* 64, 3-33 (1982).
- [83STU/FUR] Stumm W., Furrer G. and Kunz B. (1983) The role of surface co-ordination in precipitation and dissolution of mineral phases. *Croatica Chem. Acta* 56, 593-611.
- [84ALL] ALLARD B. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 26 219-226 (1984).
- [84THO/TIL] Thomas G.F and Till G. (1984) The dissolution of unirradiated UO₂ fuel pellets under simulated disposal conditions. *Nucl. Chem. Waste Manag.* 5, 141-147.
- [85CHR/BJE] Christensen H., Bjergbakke E. *Alpha Radiolysis of Aqueous Solutions*. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 50, 401-408 (1985).
- [85ZIE/BIE] F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, (Pergamon Press, London, 1985).
- [86BAR/GRA] Barner J.O., Gray W.J., McVay G.L. and Shade J.W. (1986) Interactive leach tests of UO₂ and Spent Fuel with waste package components in salt brine. Pacific Northwest Lab., PNL-4898-SRP.
- [86BUP/MAG] Büppelmann K., Magirius S., Liese Ch. and Kim J.I. (1986) *J. Less-common Met.* 122, 329.
- [86FOR/WER] R.S. Forsyth, L.O. Werme, J. Bruno, *J. Nucl. Mater.* 138 (1986) 61-69.
- [86KIM] Kim J.I. Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems. In *Handbook on the physics and chemistry of the actinides* (A.J. Freeman, C. Keller eds.) Elsevier Science Publishers B.V. (1986).
- [87CHR/BJE] Christensen H. and Bjergbakke E. (1987) Radiation induced dissolution of UO₂. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 84, 115-122.
- [87SIM/WOO] K. A Simpson, and P. Wood. Eds. *Chemical Reactivity of oxide fuel and fission product release*(Vol.2). Proceedings of a Workshop held at Berkeley Nuclear Laboratories. April 1987. Central Electricity Generating Board (UK). Technology Planning and Research Division.
- [88BUP/KIM] Büppelmann K. and Kim J.I. RCM 01088. (1988).
- [88FOR] Forsgren G. *Development of a Method for Identification of the Oxidation State of Uranium Oxide Surfaces in Aqueous Media*. Examensarbete TITR-00K-1022 (1988). Según se referencia en [99BRU/CER].
- [88PAS/KIM] Pashalidis I., Kim J.I. RCM 01088 Munich (1988).
- [88WER/FOR] L.O. Werme, R.S. Forsyth, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 112 (1988) 443-452.
- [89GRA] Grambow B. (1989) Spent Fuel dissolution and oxidation. An evaluation of literature data. SKB Technical Report TR 89-13.
- [89LUC/BAL] P.G. Lucuta, B.J. Balmer, Hj Matzke and D.S. Hartwig, *Preparation and Characterization of SIMFUEL: Simulated CANDU High-Burnup Nuclear Fuel*: Atomic Energy of Canada Report AECL-1017 (1989).
- [89OLL] Ollila K. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII* (*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 127, 337) (1989).
- [89SHO/SUN] Shoesmith D.W., Sunder S., Bailey M.G. and Wallace G.J. (1989) The corrosion of nuclear fuel (UO₂) in oxygenated solutions. *Corros. Sci.* 29, 1115-1128.
- [90DAV/KEN] Davis J.A., Kent D.B. *Surface Complexation Modelling in Aqueous Geochemistry in: Mineral-Water Interface Geochemistry*. *Rev. Mineral*, vol. 23 (M.F. Hochella & A.F. White ed.). Mineral Soc. Am. Washington D.C., 177-260 (1990).
- [90GRA/FOR] B. Grambow, R.S. Forsyth, L.O. Werme, J. Bruno, *Nucl. Technology* 92 (1990) 204-213.

- [90GRA/LEI] W.J. Gray, H.R. Leider, S.A. Steward, J.Nuc. Mat. 190 (1992) 46-52.
- [90GRA/MUL] Grambow B., Müller R. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 176, 229-240 (1990).
- [90GRA/WER] B. Grambow, L.O. Werme, R.S. Forsyth, and J. Bruno, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 176, 1990, pp. 465-474.
- [90OLL] Ollila K. *Dissolution Studies of UO₂ Pellets and Powdered UO₂*. Report YJT-90-06 (1990).
- [90PAR/THO] Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., and Plummer, L.N., 1980, Phreeqc. A computer program for geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96, p. 195. (Revised and reprinted August, 1990).
- [90WER/SEL] Lars Werme, Patrik Sellin y Roy Forsyth. "Radiolytically induced oxidative dissolution of spent nuclear fuel". SKB Technical Report (90-08). May 1990.
- [91BRU/CAS] Bruno J., Casas I. and Puigdomenech I. (1991) The kinetics of dissolution of UO₂ under reducing conditions and the influence of an oxidised surface layer (UO_{2+x}): Application of a continuous flow-through reactor. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 55, 647-658.
- [91CAS/SAN] Casas I., Sandino M.C.A., Cecci M.S., Bruno J., Ollila K. SKB Technical Reports 91-34 (1991).
- [91CHR] H. Christensen, Mat. Res. Soc. Symp: Proc. 212 (1991) 213-220.
- [91GLA/SES] Glasstone and A. Sesonske, "Ingeniería de reactores Nucleares", Editorial Reverté, S.A. pag.
- [91ICRP60] ICRP Publication 60, (1991^a). [International Commission on Radiological Protection].
- [91ING/ELK] T. Ingemansson and J. Elkert. "Model for calculation of absorbed alpha and beta radiation dose to water in contact with Burn-Up Nuclear Fuel". RM-91-23. Asea Brown Boveri (1991). (Informe no localizado en las bases de datos consultadas, pero citado por varios autores).
- [91LUC/VER] P.G. Lucuta, R.A. Verrall, Hj. Matzke, and B.J. Palmer, J. Nucl. Mater. 178 (1991) 48-60.
- [91MAT/LUC] Hj. Matzke, P.G. Lucuta, R.A. Verrall, J. Nucl. Mater. 185 (1991) 292-296.
- [91SUN/SHO] Sunder S., Shoesmith D.W., Lemire R.J., Bailey M.G. and Wallace G.J. (1991) The effect of pH on the corrosion of nuclear fuel (UO₂) in oxygenated solutions. *Corros. Sci.* 32, 373-386.
- [92BRU/CAS] J. Bruno, I. Casas, A. Sandino, J. Nucl. Mater. 190 (1992) 61-69.
- [92CAP/VIT] Capdevilla H, Vitorge P., Giffaut E. *Radiochimica Acta* 58/59, p45-52 (1992).
- [92EQ3] EQ3/6. Lawrence Livermore National Laboratory (1992).
- [92GAS/KAM] Gascoyne M., Kamineni D.C. *Groundwater Chemistry and Fracture Mineralogy in the Whiteshell Research Area. Supporting Data for the Geosphere and Biosphere Transport Models*. Technical Record, Whiteshell Laboratories, Atomic Energy of Canada Limited. Report TR-516 (1992).
- [92GRA/THO] W. J. Gray, L. E. Thomas and R. E. Einzinger, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 294 (1993) 47-54.
- [92GRE/FUG] Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H. *Chemical thermodynamics of Uranium vol. 1* North-Holland Elsevier Science Publishers B. V. Netherlands 1992.
- [92OLL] K. Ollila, J. Nucl. Mater., 190 (1992) 70-77.
- [92SHO/SUN] Shoesmith D.W. and Sunder S., The prediction of nuclear fuel (UO₂) dissolution rates under waste disposal conditions (1992). *J. Nucl. Mat.* 190, 20-35.
- [92SMA/SCH] Smailos E., Schwarzkopf W., Kienzler B. and Köster R. (1992) Corrosion of carbon-steel container for heat-generating nuclear waste in brine environment relevant for a rock-salt repository. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 257, 399-406.
- [92SUN/SHO] S. Sunder, D.W. Shoesmith, H. Christensen and N.H. Miller, *J. Nucl. Mater.* 190 (1992) 78-86.
- [92WOL] Wolery Th. J. "EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0)" Lawrence Livermore National Laboratory (1992).
- [93CAS/GIM] Casas I., Gimenez J, de Pablo J. and Torrero M.E. (1993) Dissolution of UO₂(s) in MgCl₂-brines under different redox conditions. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 294, 67-72.
- [93GRA/LOI] Grambow B., Loida A., Dressler P., Müller N., Reger R., Schweigel B., Gago J., Casas I., de Pablo J., Giménez J. and Torrero M.E. (1993) Chemistry of the reaction of fabricated and high burnup UO₂ fuel with saline brines. Annual Report 1992, FI2W-CT90-0055, European Commission.
- [93MAT] Hj. Matzke. Proceedings Spent fuel Workshop, Santa fe, 26-29 Sept. 1993.
- [93RUN] Runde W. Ph. D. Universität München (1993).
- [93THO/EIN] Thomas. L. E. Einziger. R. E, Buchanan. H. C. *Journal Nuclear Materials* 201(1993)310.
- [94CAS/GIM] Casas I., Giménez J., Marif V., Torrero M.E. and de Pablo J. (1994) Kinetic studies of unirradiated UO₂ dissolution under oxidizing conditions in batch and flow experiments. *Radiochim. Acta* 66/67, 23-27.
- [94CHR/SUN] Christensen H., Sunder S., Shoesmith D.W. *Oxidation of Nuclear Fuel (UO₂) by the products of water radiolysis: development of a kinetic model*. *J. of Alloys and Compounds* 213/214, 93-99 (1994).
- [94CHR] H. Christensen, Sunder y Shoesmit. "Oxidation of Nuclear Fuel (UO₂) by the products of water radiolysis: development of a kinetic model.

- [94EST/ALM] Esteban J.A., Almazan J.L. R., Díaz P.P., García J., Maffiote C., Méndez F.J., Quiñones J., Serrano J. XX SNE. (1994).
- [94GRA/LOI] Grambow B., Loida A., Dressler P., Geckeis H., Díaz P., Gago J., Casas I., de Pablo J., Gimenes J., Torrero M.E. "Reaction of high burnup spent fuel and UO₂ in saline brines at room temperature" KfK Report 5377 (1994).
- [94PTB24] PTB Report DOS-24 (Grosswendt and Chartier, 1994).
- [94SAN/GRA] Sandino M.C.A., Grambow B. *Radiochimica Acta* 66/67, 37-43 (1994).
- [94TOR/CAS] Torrero M.E., Casas I., de Pablo J., Sandino M.C.A. and Grambow B. *Radiochimica Acta* 66/67, 29-35 (1994).
- [95BRU/CAS] Bruno J., Casas I., Cera E., de Pablo J., Giménez, J. y Torrero M.E. (1995) Uranium (IV) dioxide and SIMFUEL as chemical analogues of nuclear spent fuel matrix dissolution. A comparison of dissolution results in a standard NaCl/NaHCO₃ solution. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 353, 601-608.
- [95ERI/EKL] Eriksen T.W., Eklund U.-B., Werme L.O. and Bruno J., *J. Nucl. Mat.*, 227, 76-82.
- [95GLA/TOS] J.P. Glatz, E.H. Toscano, G. Pagliosa and A. Nicholl, *J. Nucl. Mater.* 223 (1995) 84-89.
- [95GRA/WIL] Gray W.J. and Wilson C.N. (1995) Spent fuel dissolution studies FY 1991 to 1994. Report PNL-10540 (USA).
- [95LOI/GRA] Loida A., Grambow B., Geckeis H., Dressler P. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* 353. (1995).
- [95NEC/FAN] Neck V., Fanghänel Th., Rudolph G. and Kim J.I. *Radiochimica Acta* 69, p39-47 (1995).
- [95QUI/GRA] Quiñones J., Grambow B. *Coprecipitación en Medio Salino (5 m NaCl) del sistema Cs-Sr-Eu-Th-Mo-U*. Ciemat n° ITN/TR-19/II-95 (1995).
- [96CIE] CIEMAT. *Preparation of Synthetic Bentonitic-Granitic Water*. Specific procedure n° PR-X8-01 (1996).
- [96DIA/GAR] Diaz P., Garcia J., Quiñones J., Geckeis H., Grambow B. *Radiochimica Acta* 74, 51-58 (1996).
- [96DIA/GAR2] P. Díaz, J. García, J. Quiñones, J. Serrano, J.L. Rodríguez. Source term for performance assesment of spent fuel as a waste form. 1s Progress Report. Contract PL95-0040. ITN/TR-20/DP-96.
- [96DIA] Diaz Arocas P. J. *of Nuclear Mater.* 238, 96-103 (1996).
- [96DIA2] P. Díaz Arocas. ITN/TR-01/OP-96 "Propuesta para la realización del estudio sobre coprecipitación uranio-actínidos en el laboratorio de emisores alfa de la Instalación IR-15 (1996).
- [96FIR] Richard B. Firestone. "Table of Isotopes". Version 1.0 (march, 1996). CD-ROM Edition. Wiley-Interscience (1996).
- [96GAR/SER] J. García-Serrano, J.A. Serrano, P.P. Diaz-Arocas, J. Quiñones, J.L.R. Almazán, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 412 (1996) 83-90.
- [96GIM/BAR] Gimenez J., Baraj E., Torrero M.E., Casas I. and de Pablo J. (1996) Effect of H₂O₂, NaClO and Fe on the dissolution of unirradiated UO₂ in NaCl 5 mol kg⁻¹. Comparison with spent fuel dissolution experiments. *J. Nucl. Mat.* 238, 64-69.
- [96GRA/SMA] Grambow B., Smailos E., Geckeis H., Müller R. and Hentschel H. (1996) Sorption and reduction of Uranium(VI) on iron corrosion products under reducing saline conditions. *Radiochim. Acta* 74, 149-154.
- [96MAR/MEL] Martinez B., Melon A., Valladares. *Preparation of a Synthetic Bentonitic-Granitic Water*. Specific rocedure n° PR-X8-01. Internal report CIEMAT (1996).
- [96PAB/CAS] J. de Pablo, I. Casas, J. Gimenez, V. Martí, M.E. Torrero, *J. Nucl. Mater.* 232 (1996) 138-145.
- [96QUI/GRA] Quiñones J., Grambow B., Loida A., Geckeis H. *J. Nucl. Mater.* 238, 38 (1996).
- [96QUI/GRA2] Quiñones J., Grambow B., Loida A., Geckeis H. J. Source Term for Performance Assessment of Spent Fuel as a Waste Form. EU-Program "Nuclear Fission Safety" Contract No. FI4W-CT95-0004. *Annual Report* 1996.
- [96QUI/GRA3] Quiñones J., Grambow B., Loida A., Geckeis H. XXII reunión anual de la SNE. (1996).
- [96RON/MAT] V.V. Rondinella, HJ Matzke, *J. Nucl. Mater.* 238 (1996) 44-57.
- [96RON/SER] V.V. Rondinella, J.A. Serrano, J.P. Glatz, HJ Matzke, *Pres. at Spent Fuel '97*, Avignon (1997).
- [96STU/MOR] Stumm W. and Morgan J.J. (1996) *Aquatic Chemistry* 3rd Ed., Wiley Interscience.
- [96SUA] J.A. Suárez. Procedimiento específico TN-TR-80. "Determinación de U total en alícuotas procedentes de residuos radiactivos de diferente naturaleza (Extracción selectiva L-L), 1996.
- [96SUA2] J.A. Suárez. Procedimiento específico TN-TR-82. "Determinación de Pu-241 y Pu total α en alícuotas procedentes de residuos radiactivos de diversa naturaleza (Extracción selectiva L-L)" (1996).
- [97CHA/MAC] Charlton S.C., Macklin C.L., Parkhurst D.L. *PHREEQC. A Graphical user Interface for Geochemical Computer Program PHREEQC*. US Geological Survey. Water-Resources Investigation Reports 97-4222 (1997).
- [97CHR/PET] Christensen H., Petterson S-O *Calculations of Spent Fuel Corrosion in 5 M NaCl*. Studvik Report STUDSVIK/M-97/121 (1997).
- [97CHR] Christensen H. *Calculations Simulating Spent Fuel Leaching Experiments*. Studvik Report STUDSVIK/M-97/5 (1997).
- [97CHR2] Christensen H. *Calculations of Radiolysis in NaCl-Solutions and the effect of ClO₂-oxidation*. Studvik Report STUDSVIK/M-97/64 (1997).
- [97COB/PAP] J. Cobos, D. Papaioanou, J. Spino and M. Coquerelle. *Proceedings of the International Confer-*

- ence on Actinides 97, Baden-baden, September 21-28. 1997.
- [97DIA/SER] Díaz Arocas P., García Serrano J., Méndez F.J., Quiñones J., Rodríguez J.L., Serrano J.A., Esteban J.A. Almacenamiento definitivo de residuos de radiactividad alta. Caracterización y comportamiento a largo plazo de los combustibles nucleares irradiados (I). Publicación técnica de ENRESA n° 04/97 (1997).
- [97FUE] J.F. Fuentes, comunicación privada, CIEMAT (1997).
- [97GIM/PAB] Giménez J., de Pablo J., Torrero E. and Casas I. (1997) Conceptual and mathematical model for the UO₂(s) dissolution in brines under different redox conditions. *Radiochim. Acta* 78, 21-15.
- [97GRA/LO] Grambow B., Loida A., Dressler P., Geckeis H., Müller N., Gago J., Casas I., de Pablo J., Giménez J. and Torrero M.E. (1997) Chemistry of the reaction of fabricated and high burnup UO₂ fuel with saline brines. Final Report EUR 17111 FI2W-CT90-0055, European Commission, pp 166.
- [97PAB/CAS] J. de Pablo, I. Casas, J. Gimenez, M. Molera, M.E. Torrero, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 465.(1997) 535-542.
- [97PAU] J.L. Paul "Leaching of SIMULATED fuel and spent fuel in the present of environmental materials", NT/SCDN/N° 98/29. Contract EU FI4wCT95004 (1997).
- [97QUI/GRA] Quiñones J., Grambow B., Loida A., Geckeis H. XIII reunión anual de la SNE. (1997).
- [97RON/SER] V.V. Rondinella, J. Serrano, H. Matzke, and J.-P. Glatz, presented at the Spent Fuel Workshop '97, Avignon, France, April 1997.
- [97SER/QUI] Serrano J.A., Quiñones J., Díaz P.P., Rodríguez J.L., Cobos J., Caravaca C. Spent Fuel Workshop. Las Vegas EE.UU. (1997).
- [97SER/RON] J.A. Serrano, V.V. Rondinella, J.P. Glatz, E. Toscano, J. Quiñones, P.P. Díaz-Arocas, J. Garcia Serrano, Pres. at Migration '97, Senday, Japan (1997).
- [97TOR/BAR] Torrero M.E., Baraj E., de Pablo J., Giménez J. and Casas I. (1997) Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH. *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 261-267.
- [98CAS/PAB] Casas I., de Pablo J., Giménez J., Torrero M.E., Bruno J., Cera E., Finch R.J. and Ewing R.C. (1998) The role of pe, pH and carbonate on the solubility of UO₂ and uraninite under nominally reducing conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2223-2231.
- [98CHR/SUN] Christensen H., Sunder S. *Current State of Knowledge in Radiolysis Effects on Spent Fuel Corrosion*. Studvik Report STUDEVIK/M-98/71 (1998).
- [98CHR] Christensen H. *Calculations Simulating Spent Fuel Leaching Experiments*. *Nuclear Technology* 124, 165-174 (1998).
- [98COB] J. Cobos. Informe CIEMAT N° DFN/RA-07/SP-98 (1998).
- [98DIA/GRA] Diaz-Arocas P. and Grambow B. Solid-liquid phase equilibria of Uranium(VI) in NaCl solutions. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 62, 245-263 (1998).
- [98ENR] ENRESA. Ingeniería de Proyecto (AGP). "Aproximación al nivel de radiación máximo en contacto con la cápsula de almacenamiento". Documento no referenciado.
- [98ENR2] ENRESA. Ingeniería de Proyecto (AGP). "Proyecto AGP. Almacenamiento geológico profundo". Clave: 49-1PP-L-02-02.
- [98FIE/BOS] Fiedor J.N., Bostick W.D., Jarabek R.J. and Farrell J. (1998) Understanding the mechanism of Uranium removal from groundwater by zero-valent iron using X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1466-1473.
- [98HIL] Radiolysis Model. European Union Project Meeting, Tarragona (1998).
- [98ICRU57] ICRU Report 57. [International Commission on Radiological Units] (1998).
- [98QUI/GAR] Quiñones J., García-Serrano J., Serrano J.A., Díaz-Arocas P. and Almazan J.L.R. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 506, 247-252 (1998).
- [98ROD/DIA] Rodríguez Almazán J.L., Díaz P., Serrano J., Cobos J., Quiñones J., Cuñado M.A., Esteban J.A. *Estimación de la Generación de Gases y otros Productos Radiolíticos en el Agua del Campo Próximo en un Almacén Geológico Profundo, a partir del cálculo de la tasa de dosis alfa (α) y gamma (γ)*. Ciemat DFN/RA-01/SP98 (1998).
- [98ROD/DIA2] J. L. Rodríguez Almazán, P. Díaz Arocas, J. Serrano, J. Cobos, J. Quiñones, M.A Cuñado, J. A. Esteban. Informe CIEMAT DFN/RA-01/SP-98. 1998.
- [98SER/GLA] J.A. Serrano, J.P. Glatz, E.H. Toscano, D. Papaioannou, J. Barrero, M. Coquerelle. *J. of Alloy and Compounds* 271-273, 573-576 (1998).
- [98SER/QUI] J. A Serrano, J. Quiñones, P.P. Díaz, J.L. Rodríguez, J. Cobos, C. Caravaca. "Influence of redox potential on the dissolution behaviour of SIMFUEL". Spent Fuel 98. Las Vegas, Nevada. USA. 18-20 May 1998.
- [98SER/RON] J. Serrano, V.V. Rondinella, J.-P. Glatz, E. H. Toscano, J. Quiñones, P.P. Díaz-Arocas, and J. Garcia-Serrano, *Radiochimica Acta*, 1998, in press.
- [98SUN] S. Sunder. *Nuclear Technology* Vol. 122 May 1998.
- [98TOR/CAS] Torrero M.E., Casas I., de Pablo J., Duro L. And Bruno J. (1998) Oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide at 25°C. *Mineralogical Magazine*, 62, 1275-1712.
- [99BRU/CER] Bruno J., Cera E. *Modelo Conceptual del comportamiento del residuo*. Versión 2. Enresa 2000. QuantiSci (1999).

- [99COB/RON] J. Cobos, V.V. Rondinella, H.J. Matzke, A. Martínez-Esparza, T. Wiss. "α-radiolysis effects on uranium release under spent fuel storage conditions". Presentado en GLOBAL'99. 30 Agosto-2 Sept. 1999. Jackson Hole, Wyoming, EEUU.
- [99CUÑ] M. A. Cuñado, comunicación personal.
- [99ENR] Enresa. Elemento combustible de referencia irradiado: inventario másico y radiactivo, potencia térmica residual, espectro fotónico e inventario radiotóxico. ENRESA-200 Ingeniería de Proyecto. Clave: 49-1PP-L-02-02 (1999).
- [99PAB/CAS] de Pablo J., Casas I., Giménez J., Molera M., Rovira M., Duro L. and Bruno J. (1998) The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I.: The effect of temperature in hydrogen carbonate medium. *Geochim. Cosmochim. Acta* (submitted for publication).
- [99QUI/SER] J. Quiñones, J. Serrano, P. Díaz, J.L. Almazán, J.A. Esteban, A. Martínez Esparza. Ciemat informe técnico DFN/RA-03/SP-99 (1999).
- [99QUI/SER2] Quiñones, J., Serrano, J.; Díaz-Arocas, P., Almazán, J.L.R., Esteban, J.A. y Martínez-Esparza, A. Influencia de la generación de productos radiolíticos en la velocidad de alteración de la matriz del combustible gastado. Parte I: Agua desionizada. Ciemat DFN/RA-08/SP-99. (1999).
- [99QUI/SER3] Quiñones J., Serrano J., Díaz P., Rodríguez Almazán J.L., J. Bruno, E. Cera, J. Merino, A. Martínez Esparza, J.A. Esteban. "Cálculo de la generación de productos radiolíticos en agua por radiación α. Aplicación de los resultados obtenidos para la determinación de la velocidad de alteración de la matriz del combustible nuclear gastado". Informe final. CG Enresa/ Enresa 2000. Informe Técnico a ENRESA (1999).
- [99QUI/SER4] Quiñones, J., Serrano, J., Cobos J., Díaz-Arocas, P., Almazán, J.L.R., Esteban, J.A. y Martínez-Esparza, A. Spent fuel analogues leaching experiments in presence of α and γ radiation. Spent fuel Workshop 99. Totonto, Canada (1999).
- [99QUI/SER5] Quiñones, J., Serrano, J., Díaz-Arocas, P., Almazán, J.L.R., Esteban, J.A. y Martínez-Esparza, A. Modelación de la influencia de los productos radiolíticos en la lixiviación del combustible gastado. XXV Congreso de la SNE Granada (1999).
- [99QUI/SER7] J. Quiñones, J. Serrano, P. Díaz, J.L. Almazán, J.A. Esteban, A. Martínez Esparza. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 556, 479-485 (1999).
- [99QUI/SER8] Quiñones J., Serrano J., Díaz P., Rodríguez Almazán J.L., J. Bruno, E. Cera, J. Merino, A. Martínez Esparza, J.A. Esteban. Revisión de los cálculos para el caso del agua de evolución del ejercicio enresa-2000 (1999).
- [99QUI/SER9] Quiñones, J., Serrano, J.; Díaz-Arocas, P., Almazán, J.L.R., Esteban, J.A. y Martínez-Esparza, A. Modelación de la generación de productos radiolíticos en agua por la radiación α originada por un combustible gastado en un almacén subterráneo profundo. Ciemat DFN/RA-03/SP-99. (1999).
- [99SER/QUI] Serrano, J., Quiñones, J., Cobos J., Díaz-Arocas, P., Almazán, J.L.R., Esteban, J.A. y Martínez-Esparza, A. XXV Efecto de la radiación y en la lixiviación de análogos químicos del combustible gastado. Congreso de SNE. Granada (1999).
- [99WOR] Workshop "Spent Fuel Dissolution Studies", Session 3 (1999).

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 INTRAVALE PROJECT.
- 04 CARACTERIZACIÓN DE ESMECTITAS MAGNÉSICAS DE LA CUENCA DE MADRID COMO MATERIALES DE SELLADO. Ensayos de alteración hidrotermal.
- 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 PSACON LEVEL-S 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 VAL.
- 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 PARAMETROS 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 TERMO-LUMINISCENCIA. 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 TRAVERTINOS 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 evolución de la seguridad a largo plazo.
- 09 FEBEX. ETAPA PREOPERACIONAL. INFORME DE SÍNTESIS.

- 10 METODOLOGÍA DE GENERACIÓN DE ESCENARIOS PARA LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 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 RADIACTIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. Volumen I
- 07 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGÍAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. 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 RADIACTIVOS 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 RADIACTIVOS 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 RADIONUCLEIDOS 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 RADIACTIVOS 1999-2003. REVISIÓN 2000.
- 09 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. POSTERS DIVULGATIVOS.
- 10 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. POSTERS TÉCNICOS.
- 11 PROGRAMA DE INVESTIGACIÓN PARA ESTUDIAR LOS EFECTOS DE LA RADIACIÓN GAMMA EN BENTONITAS CÁLCICAS ESPAÑOLAS.
- 12 CARACTERIZACIÓN Y LIXIVIACIÓN DE COMBUSTIBLES NUCLEARES IRRADIADOS Y DE SUS ANÁLOGOS QUÍMICOS.

2001

- 01 MODELOS DE FLUJO MULTIFÁSICO NO ISOTERMO Y DE TRANSPORTE REACTIVO MULTICOMPONENTE EN MEDIOS POROSOS
- 02 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. RESÚMENES Y ABSTRACTS.

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 RADIACTIVOS. 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 RADIACTIVOS. 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.

**Almacenamiento
definitivo de residuos de
radiactividad alta.
Caracterización y
comportamiento
a largo plazo de los
combustibles nucleares
irradiados (II)**

PUBLICACIÓN TÉCNICA 03/2001

Para más información, dirigirse a:

enresa

Dirección de Comunicación
C/ Emilio Vargas, 7
28043 MADRID

<http://www.enresa.es>

Marzo 2001