



ES9900150

**enresa**  
empresa nacional de residuos radiactivos, s.a.

**DISOLUCION DEL  $UO_2(s)$   
EN CONDICIONES REDUCTORAS  
Y OXIDANTES**

*L*  
**30 - 13**

PUBLICACION TECNICA NUM. 11/98

---

# **DISOLUCION DEL $\text{UO}_2(\text{s})$ EN CONDICIONES REDUCTORAS Y OXIDANTES**

Ignasi Casas, Joan de Pablo y Miquel Rovira

*Departamento de Ingeniería Química*  
*UNIVERSIDAD POLITECNICA DE CATALUÑA*

**enresa**

---

---

**DISOLUCION DEL  $UO_2(s)$   
EN CONDICIONES REDUCTORAS  
Y OXIDANTES**

*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*

---

---

*Queremos agradecer a la Dra M<sup>o</sup> Elena Torrero, Dr. Javier Giménez, Dra. Esther Cera, Dra. Fátima El Aamrani, Mireia Molera, Dr. Vicens Martí y Edlira Baraj, el trabajo experimental y de modelización durante estos años. A la Dra. Lara Duro y al Dr. Jordi Bruno las discusiones científicas y aportaciones en la interpretación y modelización de los resultados. A Dña. Aurora Martínez-Esparza su interés en nuestro trabajo y a D. José Antonio Gago haber iniciado una relación científica tan provechosa.*

*También queremos agradecer al Dr. Bernd Grambow su apoyo y confianza así como sus sugerencias y comentarios a lo largo de estos años y al Dr. Carlos Ayora todo su apoyo en la utilización del programa informático RETRASO. Tampoco nos queremos olvidar de los colegas que cada año nos reunimos en los Spent Fuel Workshops que con sus discusiones y comentarios nos han permitido ir avanzando en el complejo mundo del combustible nuclear gastado (Thank you). Una especial mención merecen los colegas del Departamento de Fisión Nuclear del CIEMAT.*

*Finalmente agradecemos el soporte económico de ENRESA y la Unión Europea sin los cuales el trabajo realizado no hubiera sido posible. Parte del trabajo realizado en condiciones reductoras fue financiado por SKB.*

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

---

# INDICE

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

ABSTRACT.....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	5
2. METODOLOGÍA .....	9
3. MEDIO REDUCTOR .....	15
3.1. Parte Experimental .....	17
<i>Fases sólidas estudiadas</i> .....	17
<i>Disoluciones de ensayo</i> .....	17
<i>Procedimiento experimental</i> .....	17
3.2. Resultados y Tratamiento de Datos .....	18
<i>Solubilidad del dióxido de uranio en medio perclorato</i> .....	18
<i>Solubilidad del dióxido de uranio en medio cloruro</i> .....	23
<i>Solubilidad de uraninitas en aguas subterráneas graníticas sintéticas</i> .....	25
<i>Comparación con trabajos previos</i> .....	26
<i>Dióxido de uranio cristalino</i> .....	28
<i>Experimentos realizados en presencia de hierro</i> .....	29
3.3. Discusión .....	29
<i>Sistemas naturales</i> .....	29
<i>Cristalinidad del dióxido de uranio</i> .....	30
4. MEDIO OXIDANTE .....	33
4.1. Efecto de la concentración de oxidantes .....	36
4.2. Efecto del pH .....	40
4.3. Efecto de la concentración de $\text{HCO}_3^-$ .....	40
4.4. Efecto de la temperatura .....	40
4.5. Modelización de experimentos de disolución del $\text{UO}_2(\text{s})$ sin irradiar .....	41

5. COMBUSTIBLE GASTADO .....	45
5.1. Efecto de la presión de oxígeno .....	47
5.2. Efecto del pH. ....	47
5.3. Efecto de la concentración de $\text{HCO}_3^-$ .....	47
5.4. Modelización de la disolución del combustible gastado .....	47
6. CONCLUSIONES .....	51
7. REFERENCIAS .....	55

---

# **ABSTRACT**

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**



The performance assessment of the final disposal of the spent nuclear fuel in geological formations is strongly dependent on the spent fuel matrix dissolution. Unirradiated uranium (IV) dioxide has shown to be very useful for such purposes.

The stability of UO<sub>2</sub> is very dependent on vault redox conditions. At reducing conditions, which are expected in deep groundwaters, the dissolution of the UO<sub>2</sub>-matrix can be explained in terms of solubility, while under oxidizing conditions, the UO<sub>2</sub> is thermodynamically unstable and the dissolution is kinetically controlled.

In this report the parameters which affect the uranium solubility under reducing conditions, basically pH and redox potential are discussed. Under oxidizing conditions, UO<sub>2</sub> dissolution rate equations as a function of pH, carbonate concentration and oxidant concentration are reported. Dissolution experiments performed with spent fuel are also reviewed.

The experimental equations presented in this work, have been used to model independent dissolution experiments performed with both unirradiated and irradiated UO<sub>2</sub>.

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

---

# 1

## INTRODUCCION

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

La evaluación del comportamiento de un almacenamiento geológico profundo (AGP) requiere un conocimiento profundo de los mecanismos de liberación de los radionucleidos contenidos en el combustible nuclear gastado cuando el agua subterránea se ponga en contacto con éste.

Se han establecido tres mecanismos básicos (Johnson y Shoemith, 1988):

1. Liberación de los radionucleidos situados en el huelgo combustible/vaina. Esta liberación se considera instantánea.
2. Liberación de los radionucleidos situados en los límites de grano. Aunque su liberación no es instantánea los esfuerzos realizados hasta la fecha para poder cuantificarla no han dado el resultado esperado, por ello en la mayoría de las evaluaciones del comportamiento se considera como si la liberación fuera instantánea.
3. Liberación de los radionucleidos contenidos en la matriz del combustible. En este caso la liberación se verá afectada por la disolución de la matriz, cuyo componente mayoritario es el dióxido de uranio. La mayor parte de la radiotoxicidad del combustible nuclear gastado reside en los radionucleidos contenidos en la matriz.

Por lo tanto, la liberación de los radionucleidos contenidos en la matriz es el aspecto más relevante para la evaluación del comportamiento del futuro almacenamiento geológico profundo. Uno de los problemas fundamentales en el estudio de la disolución de la matriz del combustible es la imposibilidad de realizar experimentos con combustibles gastados con una antigüedad de 1000 años, que serían los representativos de la situación esperada en el almacenamiento definitivo. Los programas de investigación llevados a cabo hasta la fecha han incluido por un lado estudios de lixiviación de combustible gastado, teniendo en cuenta que la radiación es muy superior a la esperada cuando el agua subterránea entra en contacto con los residuos y por el otro la utilización de análogos

químicos del combustible nuclear que permitieran profundizar en los mecanismos de disolución de la matriz.

Se han realizado estudios utilizando diversos análogos químicos:  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar, SIMFUEL y uraninitas, siendo el que se ha utilizado de forma más generalizada el  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar, ya que aproximadamente entre el 95 y el 98% de la matriz del combustible está formada por este compuesto. La ventaja más importante de la utilización de análogos del combustible es la posibilidad de trabajar fuera de las celdas calientes, lo que permite la realización de un mayor número de experimentos, así como poder separar los aspectos puramente químicos de los que implican un efecto de la radiación.

De los aspectos químicos identificados como más relevantes caben señalar las condiciones redox del sistema. Aunque las condiciones redox en el campo próximo puedan considerarse reductoras debido al hierro de la cápsula, está ampliamente aceptado que la disolución de la matriz del combustible tendrá lugar en condiciones oxidantes por efecto de la radiólisis del agua subterránea que entra en contacto con el combustible. Así pues, ambas condiciones deben ser consideradas en la evaluación del comportamiento.

Otro de los aspectos que influye en la disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$  es la composición química del agua subterránea, que depende del almacenamiento geológico considerado. Así pues, si se considera un almacenamiento en granito, las aguas que deberán estudiarse serán de tipo granítico o bien graníticas después de su interacción con la bentonita. Si por el contrario, el almacenamiento es de tipo salino deberán tenerse en cuenta las salmueras.

En este informe se discuten los principales resultados obtenidos en la lixiviación del  $\text{UO}_2(\text{s})$  tanto en medio reductor como en medio oxidante, así como la influencia de diversos parámetros químicos del agua subterránea, principalmente el pH, el pe, la concentración de carbonato y la salinidad. Estos resultados se comparan con los obtenidos en la lixiviación del combustible nuclear gastado.

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

---

# 2

## METODOLOGIA

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

La metodología general empleada ha sido la realización de estudios de disolución de  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar con un control estricto de las condiciones de trabajo para poder identificar aquellos parámetros que influyen en la disolución. Así pues, se han controlado las condiciones redox del sistema, realizándose experimentos en medio reductor, para determinar los valores de solubilidad del  $\text{UO}_2(\text{s})$  en función del pH, y en medio oxidante. En este último caso, se han llevado a cabo experimentos variando las concentraciones de oxidantes en el medio (por ejemplo, la concentración de oxígeno disuelto) y también el pH y la concentración de agentes complejantes como el bicarbonato. El objetivo fundamental ha sido la determinación de las velocidades de disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$ .

Los estudios de disolución se han realizado utilizando dos tipos diferentes de experimentación:

1. Discontinuo. En este caso el sólido se pone en contacto con una disolución en un reactor *batch* en unas determinadas condiciones; pe, pH, salinidad, etc. La concentración de uranio se va determinando en función del tiempo. Debe tenerse en cuenta que en este tipo de experimentación no pueden evitarse reacciones secundarias principalmente de precipitación, lo que implica en muchas ocasiones una dificultad en la interpretación de los resultados. Por otro lado, la obtención de velocidades de disolución a partir de estos experimentos en algunos casos es complicada, ya que a medida que se llega a un estado de saturación, la velocidad de disolución disminuye y los valores obtenidos pueden no ser representativos del sólido en estudio. Sin embargo, los reactores en discontinuo son ideales para llevar a cabo estudios de solubilidad de fases sólidas. En nuestro caso ésta es la experimentación llevada a cabo en medio reductor.
2. Continuo. En este caso el sólido se coloca en el interior del reactor donde queda retenido y la disolución que actúa como lixiviante pasa a través del reactor con un caudal determinado. Bruno et al. (1991) utilizaron reactores en continuo de *capa fina* (*thin-layer*) para el estudio de la disolución del dióxido de uranio en medio reductor. La ventaja principal de este tipo de reactores es que durante las primeras horas se eliminan las fases más solubles, las partículas finas, etc. cuya disolución no corresponde al sólido en estudio. Una vez libre el sistema de estas contribuciones, si el

área y la composición superficial del sólido permanecen constantes el sistema evoluciona hacia un estado estacionario donde se cumple que la velocidad de disolución es constante. En estas condiciones, la concentración de uranio medida depende del tiempo de reacción, que viene dado por el tiempo de residencia de la disolución en el interior del reactor. La velocidad de disolución se puede calcular según la expresión siguiente:

$$r_{\text{disolución}} = Q \cdot [U] / S \quad (2.1)$$

donde Q es el caudal ( $\text{l d}^{-1}$ ), [U] la concentración medida en el estado estacionario ( $\text{mol l}^{-1}$ ) y S el área superficial total del sólido introducido en el reactor ( $\text{m}^2$ ).

En general, los estudios de lixiviación de combustible gastado y de  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar se han llevado a cabo en reactores de tipo *batch*. Así pues, existen datos de lixiviación de combustible gastado en condiciones experimentales diferentes: en medio salino (Grambow et al., 1993; Barner et al., 1986), en medio granítico (Wilson, 1990; Forsyth y Werme, 1992), en agua desionizada (Serrano et al., 1997) o bien utilizando combustible de tipo CANDU® (Stroes-Gascoyne, 1992; Tait et al., 1991). Por otro lado, la lixiviación de  $\text{UO}_2$  sin irradiar ha sido estudiada en detalle por Ollila (1989, 1997) en medio reductor y oxidante, así como la influencia de la relación área superficial/volumen (S/V) y la composición química del agua subterránea, por el CIEMAT (Quiñones et al., 1998), también en medio reductor y oxidante, así como el efecto de productos radiolíticos y de la relación S/V y por la UPC que ha estudiado en detalle la influencia de la salinidad del medio (de Pablo et al., 1995) y la solubilidad del  $\text{UO}_2(\text{s})$  en condiciones reductoras (Torrero et al. 1991).

En la Figura 2.1, pueden observarse los resultados típicos obtenidos con reactores de tipo *batch* en medio oxidante. En este experimento se estudió la disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar en medio oxidante (5%  $\text{O}_2$ ) a pH=8 para distintos tamaños de partícula. Los resultados muestran que después de una disolución inicial rápida se alcanza un estado estacionario.

La utilización de reactores de flujo continuo para el estudio de la lixiviación del combustible gastado y del  $\text{UO}_2$  sin irradiar ha sido mucho menor. En el caso del combustible gastado sólo Gray y Wilson (1995) han utilizado esta metodología y para el

$UO_2(s)$  sin irradiar cabe señalar el trabajo pionero de Bruno et al. (1991). La ventaja de la metodología queda patente en los trabajos mencionados de Gray y Wilson donde a pesar de la dificultad de trabajar con combustible gastado han obtenido un gran número de velocidades de disolución del combustible en función de distintos parámetros como la concentración de carbonato, la presión de oxígeno y la temperatura.

En la Figura 2.2, puede observarse cómo manteniendo todas los parámetros constantes, excepto en este caso la temperatura, se obtienen estados estacionarios totalmente reproducibles que permiten el cálculo de las velocidades de disolución.

Los resultados obtenidos con ambos reactores deben ser los mismos si en los reactores de tipo batch no tienen lugar, por ejemplo, reacciones de precipitación de fases secundarias. Dicho de otra manera, a partir de los resultados en continuo es posible la modelización de los resultados obtenidos en discontinuo.

El comportamiento del dióxido de uranio ha sido también estudiado en detalle por métodos electroquímicos. Estos estudios han sido realizados por Shoesmith et al. (1989) y están basados en la se-

paración de las reacciones de oxidación del  $UO_2(s)$  (reacción anódica) y de reducción de especies como el oxígeno o el peróxido de hidrógeno (reacción catódica). A partir de los potenciales de corrosión se determinaron las correspondientes velocidades de oxidación del  $UO_2(s)$ .

En todo estudio, en el cual el sólido juega un papel tan importante como es este caso, es necesaria la utilización de técnicas que permitan estudiar la evolución del sólido a lo largo del experimento. De las técnicas de análisis de sólidos las más utilizadas han sido la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la Difracción de Rayos-X. La utilización de ambas técnicas ha permitido, por ejemplo, la identificación de schoepita en experimentos de lixiviación de combustible gastado en ausencia de carbonatos (Forsyth et al., 1986), así como de diversas fases secundarias de uranio en experimentos realizados con  $UO_2(s)$  cuando la razón S/V es alta (Wronkiewicz et al., 1992). Sin embargo, ambas técnicas no permiten el estudio de la superficie del sólido, que es precisamente donde tienen lugar los procesos de oxidación y disolución. Una técnica mucho más apropiada es la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) ya

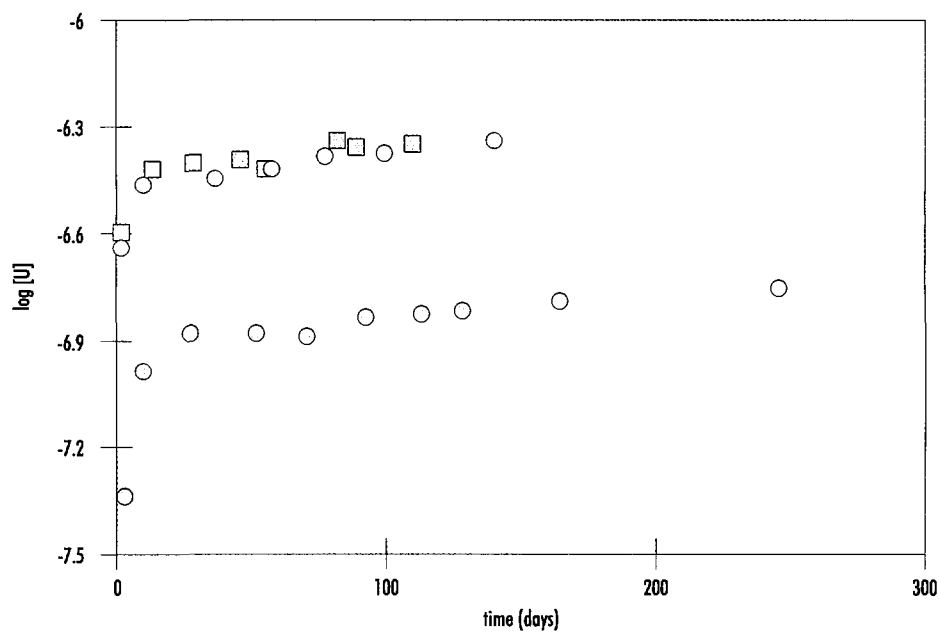


Figura 2.1: Disolución de  $UO_2(s)$  sin irradiar en medio oxidante (5%  $O_2$ ) a pH=8 en un reactor de tipo batch. □ tamaño de partícula 100-300  $\mu m$ ; ○ tamaño de partícula 900-1100  $\mu m$ ; ○ pastilla.

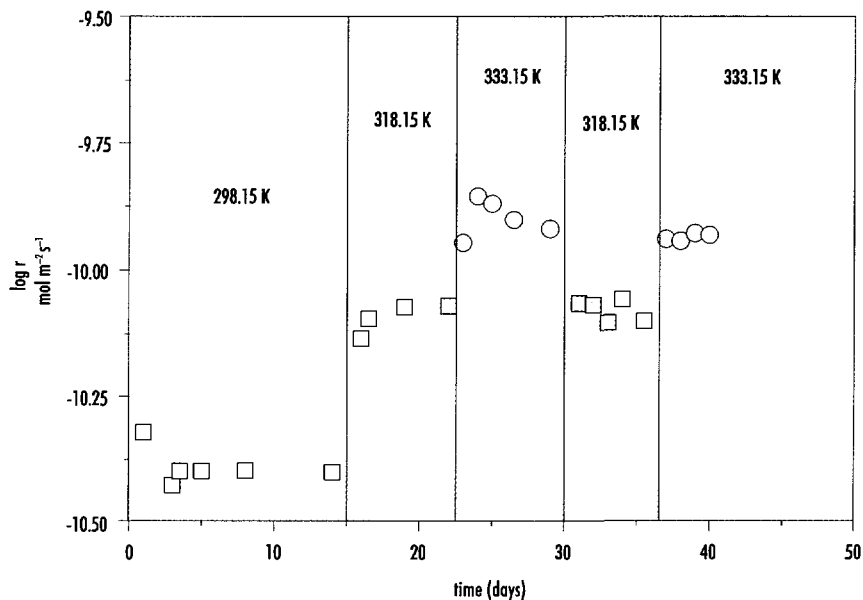


Figura 2.2: Disolución de  $UO_2(s)$  en medio oxidante (21%  $O_2$ ) a diferentes temperaturas. El experimento fue realizado en un reactor en continuo. Los diferentes símbolos indican cambio en la temperatura del experimento.

que permite la determinación en la superficie del sólido de la contribución de U(VI) y U(IV) en la misma. A continuación se describen los trabajos desarrollados en los últimos años en el Departamento de Ingeniería de la Universidad Politécnica de Cataluña. Estos trabajos se han dividido en dos

partes. En la primera parte se detallan los experimentos realizados en medio reductor y se comparan con los resultados de la bibliografía. En la segunda parte, se recogen los resultados más relevantes obtenidos en condiciones oxidantes y también se comparan con datos bibliográficos.

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

---

**3**

**MEDIO REDUCTOR**

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**



El ciclo del uranio en el sistema de aguas naturales ha recibido una gran atención desde el trabajo publicado por Hostetler y Garrels (1962); de todos modos, el foco de interés se ha reorientado últimamente desde la exploración del uranio hacia la liberación y transporte del mismo a las aguas subterráneas en relación con los conceptos de repositorios geológicos de residuos nucleares de actividad alta. Una buena parte del esfuerzo de los trabajos recientes se ha encaminado a la obtención de datos termodinámicos de interés, tal como fueron identificados como necesarios por Langmuir (1978) y, más recientemente, se ha publicado una compilación de datos termodinámicos seleccionados de uranio por Grenthe et al. (1992a). Adicionalmente, se ha realizado también una gran cantidad de trabajo encaminado a obtener propiedades termodinámicas y cinéticas de uraninitas ( $\text{UO}_{2+x}$ ). Proyectos internacionales en Poços de Caldas (Brasil), Cigar Lake (Canadá) y Oklo (Gabón) (Miller et al., 1994) se han dirigido a la investigación de depósitos naturales de uranio en vistas a entender las claves hidrogeológicas que determinan la movilidad del uranio así como de otros metales traza.

Con vistas a estos datos nuevos y a la cantidad de trabajo experimental recogida se ha considerado apropiado hacer una revisión de los fenómenos de transporte y precipitación de uranio en aguas naturales, con particular atención a una de las variables maestras del sistema del uranio: el potencial redox. A pesar de la controversia generada respecto al uso de potenciales redox en sistemas naturales (consúltese Grenthe et al., 1992b, para discusión), el comportamiento del uranio está claramente determinado por las condiciones óxidas/anóxicas del sistema de aguas naturales.

En este apartado del trabajo se presentarán una serie de experimentos de laboratorio realizados en condiciones reductoras en el Departamento de Ingeniería Química (UPC), a partir de los cuales se intenta establecer la dependencia de la solubilidad del  $\text{UO}_2$  con las variables maestras: pH, pe y contenido en carbonatos. Los resultados obtenidos se interpretan utilizando algunas bases de datos termodinámicos del uranio más recientes (Bruno y Puigdomènech, 1989b; Grenthe et al., 1992a). Además, se aplica el modelo termodinámico obtenido para el  $\text{UO}_2$  a experimentos de solubilidad de muestras de uraninita de distintas localizaciones (Cera, 1996): Cigar Lake (Canadá), Oklo (Gabón) and Jachymov (Chequia). Se intenta, finalmente, proponer un modelo termodinámico del comportamiento del uranio en ambientes anóxi-

cos, que se contrastará con datos experimentales extraídos de la literatura internacional.

## 3.1. Parte Experimental

### Fases sólidas estudiadas

**Dióxido de uranio:** La fase sólida utilizada en estos experimentos consistió en un dióxido de uranio sintético, no irradiado, suministrado por ENUSA (Empresa Nacional del Uranio S.A.), con un tamaño de partícula entre 10 y  $50\mu\text{m}$ . Los análisis realizados con difracción de rayos-X (XRD) mostraron que el seno de la muestra correspondía a una estequiometría de  $\text{UO}_{2.01}$ .

**Uraninita:** Se utilizaron en estos experimentos tres muestras de uraninita, las cuales fueron caracterizadas mediante una amplia variedad de métodos analíticos, los cuales incluían: microscopía óptica, XRD, análisis por microsonda (EMPA), microscopía electrónica de barrido convencional y ambiental (SEM y ESEM) con análisis por espectroscopía de rayos-X (EDS), *back scattering electron imaging* (BSEI) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Esta caracterización se llevó a cabo tanto en muestras sin lixiviar como en muestras después de los experimentos de disolución (Casas et al., 1994a) y mostraron unas uraninitas con una composición descrita como  $(\text{U}^{+4}, \text{U}^{+6}, \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Y}, \text{REE}) \text{O}_{2+x}$ . Las muestras provenían de Cigar Lake (Canadá), Jachymov (Chequia) y Oklo (Gabón), y fueron suministradas por AECL (CS615-B2), *Harvard Museum* (HM 86537) y *Los Alamos National Lab.* (ORZ-9-005), respectivamente. Para una descripción más completa consúltese Casas et al. (1994a).

### Disoluciones de ensayo (Lixiviantes)

Los experimentos se realizaron a  $25^\circ\text{C}$  en tres medios iónicos diferentes: perclorato de sodio  $0.008 \text{ mol dm}^{-3}$ , cloruro de sodio de concentraciones 1 y  $5 \text{ mol dm}^{-3}$ , (utilizando el  $\text{UO}_2$  sintético en ambos casos) y una agua sintética (Sandino et al., 1991) que reproducía la composición media típica de una agua subterránea de un entorno granítico (experimentos con las muestras de uraninita).

### Procedimiento experimental

Se utilizaron reactores de tipo *batch*. Antes de iniciar los experimentos las fases sólidas fueron tra-

tadas por inmersión en ácido perclórico diluido durante 24 horas, con la intención de disolver partículas finas, fases superficiales oxidadas y, en general, fases reactivas distintas del dióxido de uranio. Posteriormente, los sólidos fueron lavados varias veces con agua bidestilada para eliminar el exceso de ácido y, finalmente, fueron transferidos lo más rápidamente posible a los reactores que contenían la disolución de ensayo. Este procedimiento fue siempre realizado bajo condiciones reductoras, manteniendo un burbujeo de hidrógeno y en presencia de un catalizador de paladio.

Una vez el sólido en estudio era introducido en el reactor se tomaron alícuotas a distintos tiempos, las cuales eran analizadas para determinar su contenido en uranio. Este procedimiento se mantenía hasta que se alcanzaba un valor de concentración de uranio constante (con un margen del  $\pm 5\%$ , correspondiente al error analítico en los niveles de uranio medidos), así como valores también constantes en las medidas de pH ( $\pm 0.1$ ). Llegados a este punto, y asumidas las condiciones de equilibrio, se variaba el pH a un nuevo valor y se reiniciaba el procedimiento. Los cambios de pH a valores más ácidos se realizaban mediante adiciones bien de ácido perclórico o bien de ácido clorhídrico, dependiendo del medio iónico del experimento. Los cambios de pH a valores más básicos se realizaban mediante adiciones de una disolución de hidróxido de sodio preparada libre de carbonatos. Las alícuotas para la determinación de uranio eran inmediatamente filtradas utilizando filtros MILLIPORE® con un tamaño de poro de  $0.22\mu m$ . Los análisis eran habitualmente realizados al poco tiempo de la toma de muestra. En caso de que esto no fuese posible y las alícuotas debiesen almacenarse para su análisis posterior, eran acidificadas con un volumen pequeño de ácido nítrico concentrado.

## 3.2. Resultados y Tratamiento de Datos

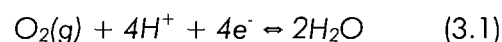
### Solubilidad del dióxido de uranio en medio perclorato

Los resultados obtenidos en este apartado se muestran en la Tabla 3.1 y en la Figura 3.1. Están presentados como el logaritmo de la solubilidad (expresada como la concentración total de uranio en disolución) en función del pH. Para la mayoría de las muestras se da también el valor de potencial redox medido.

En las condiciones experimentales es de esperar que las especies predominantes en disolución sean los hidroxocomplejos de uranio (IV) y uranio (VI). A lo largo de este trabajo se han utilizado, principalmente, las constantes termodinámicas de formación de complejos y fases sólidas de uranio recientemente compiladas por la NEA (Grenthe et al., 1992a). Además, las constantes termodinámicas se han calculado a las distintas fuerzas iónicas de los experimentos (véase Tabla 3.2) utilizando el método de la Teoría de la Interacción Específica (SIT) (Grenthe et al., 1992a). Los coeficientes de actividad necesarios para estas correcciones se han tomado de la misma referencia (Grenthe et al., 1992a). Para los hidroxocomplejos (1,4) y (2,1) no se encontraron los coeficientes de actividad y por tanto los cálculos de corrección no se han realizado. De todos modos, estos dos complejos no tienen concentraciones significantes bajo las condiciones experimentales utilizadas.

Los diagramas de predominio realizados con los valores de estas constantes muestran la posibilidad de coexistencia de fases sólidas de uranio (IV) junto con complejos acuosos de U(VI), en el caso de que no se consiga que las condiciones experimentales sean altamente reductoras (Figs. 3.2.a y 3.2.b). Es por este motivo que el modelo de solubilidad debe forzosamente incluir todas las especies posibles de U(IV) y U(VI), calculadas a distintos valores de fugacidad de oxígeno (identificada en nuestro caso como presión parcial de oxígeno:  $P_{O_2}$ ).

Considerando la reacción del equilibrio entre el agua y el oxígeno:



que tiene una constante de equilibrio definida como:

$$K = \frac{a_{H_2O}^2}{P_{O_2} \cdot \{H^+\}^4 \cdot \{e^-\}^4} = 10^{83.12} \quad (3.2)$$

se puede obtener la relación siguiente:

$$\log P_{O_2} = 4(pH + pe) - \log K + 2 \log a_{H_2O} \quad (3.3)$$

De este modo podemos ver que se necesitan dos variables experimentales principales para definir la presión de oxígeno y, por tanto, la solubilidad: el pH y el pe. Se han realizado cálculos de solubilidad para distintas presiones parciales de oxígeno

**TABLA 3.1.**  
**Concentraciones totales de uranio en disolución determinadas en el experimento de disolución de  $\text{UO}_2$**   
**en medio perclorato  $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .**

pH	pe	log [U]
1.56	0.39	-3.87
2.15	1.25	-4.04
2.18	1.22	-4.03
2.81	0.59	-4.62
2.83	1.35	-4.30
2.99	0.49	-4.86
3.35		-5.34
3.57		-5.52
3.66		-5.87
3.80		-5.40
3.84	-0.98	-5.19
3.95	1.72	-6.38
4.17	2.08	-6.28
5.33	0.95	-7.20
6.30		-7.50
6.71	-2.79	-7.18
7.80		-7.20
9.41	-1.33	-7.10

utilizando una forma simplificada de la ecuación (3.3), obtenida considerando el hecho que la fuerza iónica de los experimentos es constante, que es la siguiente:

$$pe + pH = n \quad (3.4)$$

siendo  $n$  un término constante que toma, en nuestro caso, valores entre 0 (lo que correspondería a la situación de equilibrio de agua con hidrógeno a la presión de una atmósfera,  $\log P_{\text{O}_2} = -83$ ) y 7.3

(correspondiente a la transición  $\text{UO}_2:\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\log P_{\text{O}_2} = -54$ ).

Moviéndonos entre estos dos valores nos encontraremos, por tanto, dentro del campo de estabilidad del  $\text{UO}_2(\text{s})$ .

En la Figura 3.1 se muestran curvas de solubilidad calculadas para distintos valores de  $n$ . Asimismo, para obtener el mejor ajuste, también se varió el valor de  $K_{s4}$  (constante obtenida a partir de la combinación de  $K_{s0}$  y  $\beta_{1,4}$ ). De este modo se mini-

**TABLA 3.2**  
Constantes termodinámicas del uranio a 25°C (Grenthe et al., 1992a). Las fases sólidas marcadas con asterisco se obtuvieron de Bruno y Puigdomènech (1989b). Todas las reacciones de formación están en función del ion  $\text{U}^{4+}$ .

Especies Acuosas	$\log \beta (I=0)$	$\log \beta (I=8 \text{ mM})$	$\log \beta (I=1 \text{ M})$
$\text{UO}_2^{2+}$	-9.04	-9.36	-10.85
$\text{UOH}^{3+}$	-0.54	-0.78	-1.76
$\text{U}(\text{OH})_2^{2+}$	-2.36	-2.76	-4.18
$\text{U}(\text{OH})_3^+$	-3.93	-4.17	-6.08
$\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$	-5.13	-5.61	-7.30
$\text{UO}_2\text{OH}^+$	-14.24	-14.64	-16.06
$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	$\leq -19.34$	$\leq -19.90$	$\leq -22.35$
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	-28.78	-29.1	-30.40
$\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	-42.04		
$(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$	-20.78		
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-23.7	-24.42	-27.74
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	-39.02	-40.15	-44.87
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	-42.67	-43.88	-49.36
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	-58.12	-57.00	-64.94
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	-58.06	-59.66	-66.75
$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	0.64	0.00	
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	7.90	7.26	
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	12.56	12.24	
$\text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	35.12		
$\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	34.00		
$\text{UCl}^{3+}$	1.72	1.40	0.38
$\text{UO}_2\text{Cl}^+$	-8.87	-9.35	-10.45
$\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aq})$	-10.14	-10.70	-12.47
Fases sólidas	$\log K_{s0} (I=0)$	$\log K_{s0} (I=8\text{mM})$	$\log K_{s0} (I=1\text{M})$
$\text{UO}_2(\text{c})$	-4.85		
$\text{UO}_2(\text{fuel}) (*)$	-1.60	-1.12	0.57
$\text{UO}_2(\text{am}) (*)$	0.50		
$\text{U}_3\text{O}_7(\text{c}, \beta)$	1.29		
$\text{U}_4\text{O}_9(\text{c})$	-4.11		
$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{c}, \beta)$	13.97		
$\text{UO}_3(\text{c}, \gamma)$	16.74		

mizan los errores debidos a la incertidumbre en los valores de estas dos constantes, el relativo crédito que se puede dar a las cuales está ya claramente expresado en la compilación de datos termodinámicos usada (Grenthe et al., 1992).

Tal como se puede ver en la Figura 3.1, a medida que aumenta el valor de  $n$ , se obtiene un aumento significativo de la solubilidad, tanto en el margen de valores de pH ácidos como alcalinos. Este hecho se debe al aumento en disolución del predominio del ion uranilo (pH ácido) y al de los complejos de U(VI) con  $\text{OH}^-$  (pH alcalinos), respectivamente. A valores de pH cercanos a la neutralidad, la solubilidad no se ve significativamente

afectada en el margen de valores de  $n$  utilizados. La razón de esto es la estabilidad alta del cuarto hidroxocomplejo de U(IV), predominante a estos valores de pH.

El mejor ajuste entre el modelo y los datos experimentales se obtuvo con un valor del logaritmo de  $K_{s4}$  de -7.3, y con un valor de  $n$  de 6 (véase la Figura 3.1).

Los valores de  $n$  determinados a partir de las medidas experimentales de pH y  $p_e$ , caen dentro del margen de  $4.5 \pm 1.5$ . Tal como se ve, los valores experimentales muestran una dispersión relativamente elevada, debida a la sensibilidad de los valores medidos, pero así y todo se comprueba

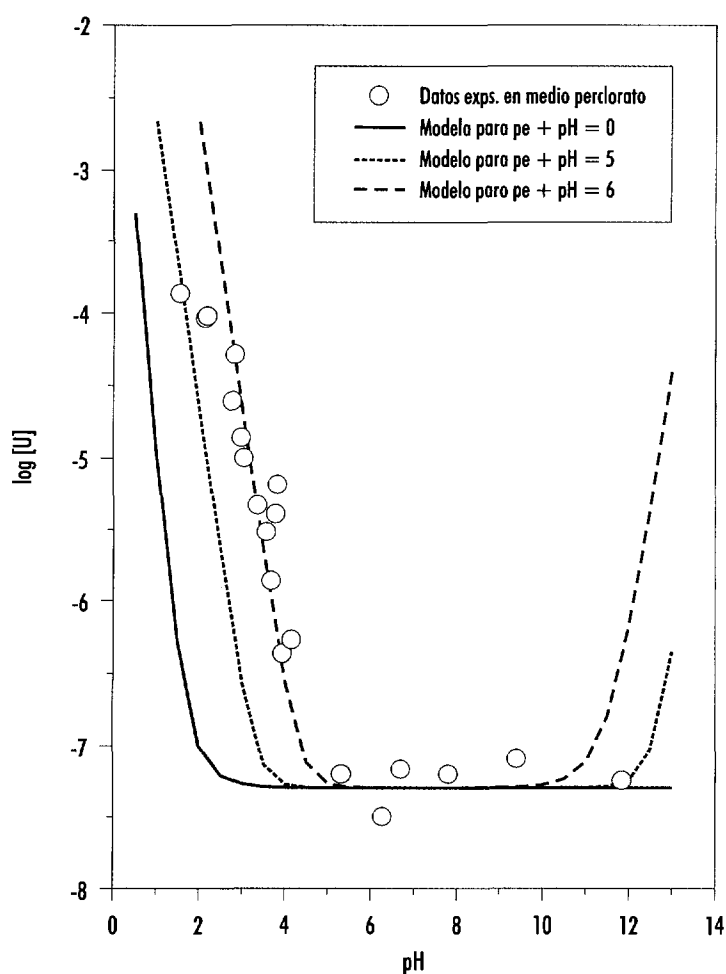


Figura 3.1: Representación en función del pH de las concentraciones totales de uranio ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) determinadas en el experimento con  $\text{UO}_2$  en perclorato de sodio  $0.008 \text{ mol dm}^{-3}$ . Las distintas líneas son las curvas de solubilidad calculadas a distintos valores de  $n$  (ver la leyenda de la Figura).

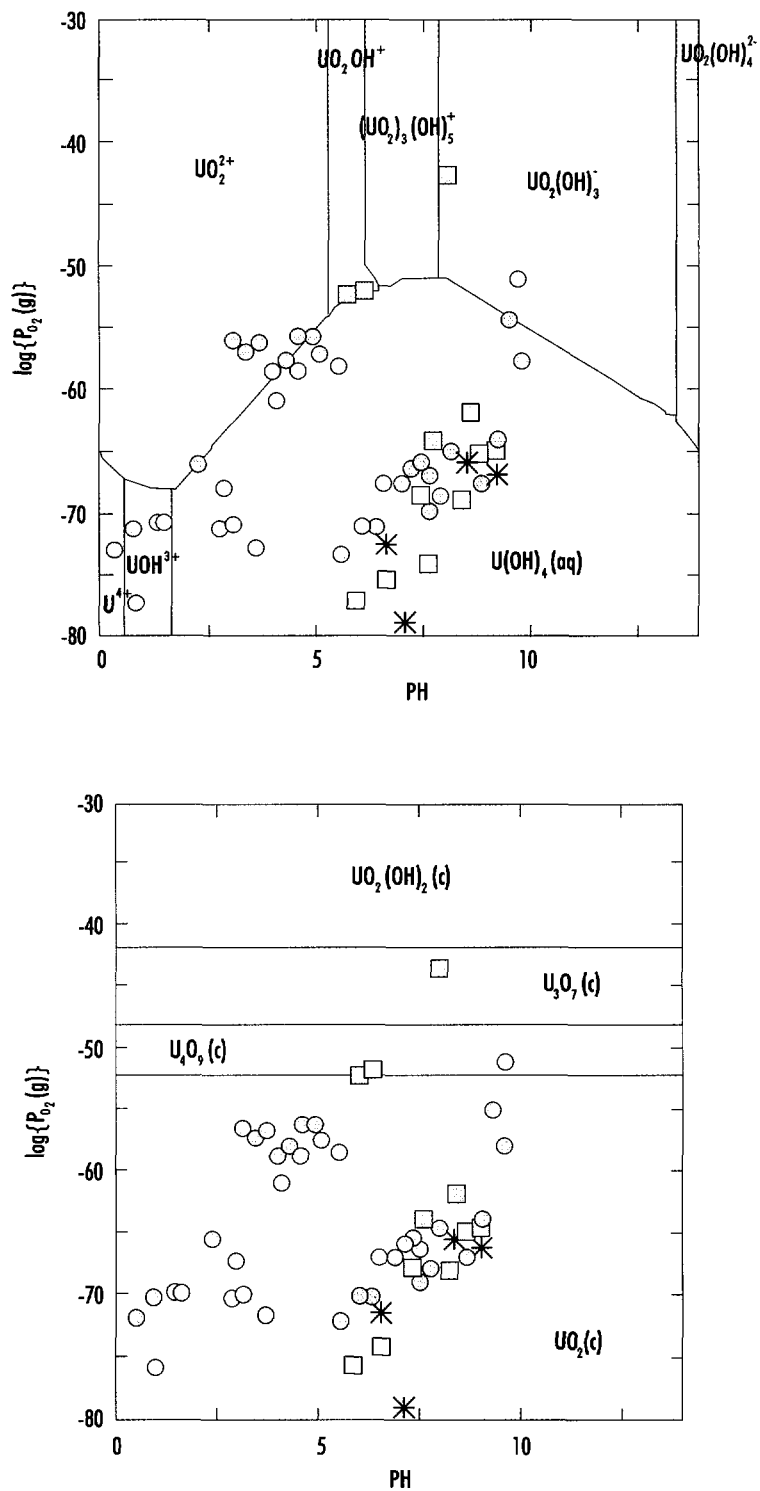


Figura 3.2: Diagramas de predominio del uranio en función del logaritmo de la presión parcial de oxígeno y del pH: a) Fases sólidas; b) Especies acuosas. Los valores experimentales de  $p_e$  (corregidos a  $\log P_{O_2}$ ) y pH se incluyen en la figura: medio perclorato (círculos grises); medio cloruro (círculos verdes); Cigar Lake (cuadrados grises); Jachymov (cuadrados verdes); y Oklo (estrellas).

cómo existe un ajuste relativamente bueno con el valor teórico determinado para  $n$  con el modelo de la Figura 3.1. Un factor que puede ser asimismo causante de parte de la discrepancia obtenida es el de la respuesta del electrodo de platino a los valores de pH, tal como ya se había postulado anteriormente.

Dentro del margen de error observado, la relativamente buena concordancia obtenida ofrece confianza en las suposiciones realizadas para la obtención del modelo teórico, en las lecturas del electrodo de Pt y claramente indica la importancia del papel de unas buenas medidas redox en este tipo de determinaciones.

### Solubilidad del dióxido de uranio en medio cloruro

Los resultados obtenidos a concentraciones de cloruro 1 y 5 mol dm<sup>-3</sup> se muestran en la Tabla 3.3 y en la Figura 3.3. Observando la figura, se hace evidente el plateau de valores de solubilidad obtenido en los dos casos para valores de pH inferiores a 4. Para el resto de valores de pH los datos son comparables a los obtenidos en medio perclorato.

El ejercicio de modelación se realizó en este caso utilizando, además de las constantes de formación de hidroxocomplejos, las correspondientes a los cloro complejos de U(IV) y U(VI):

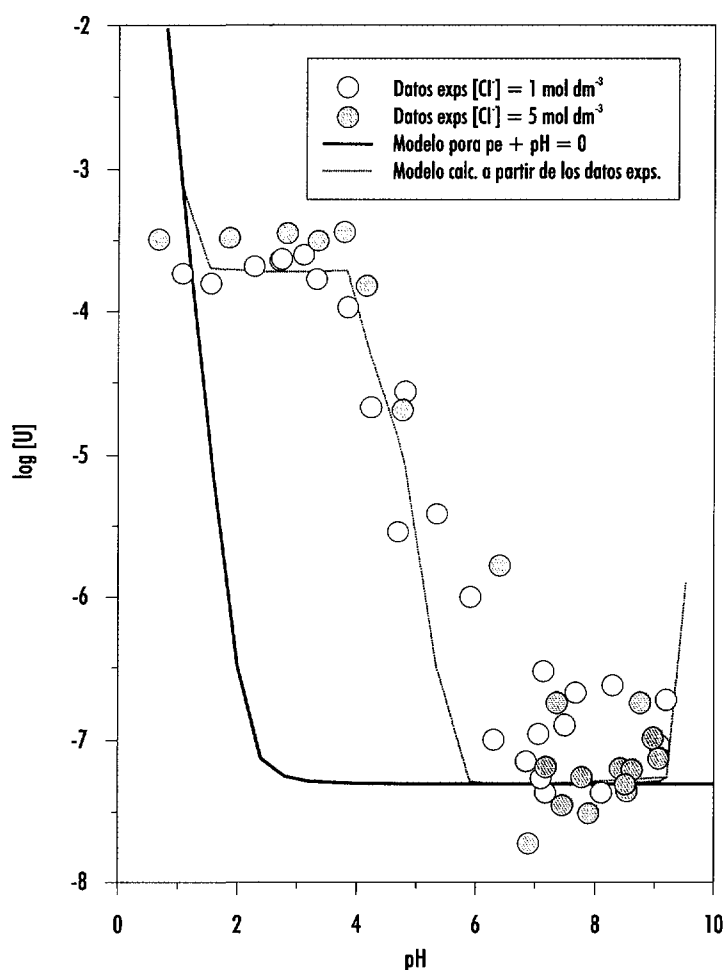
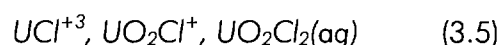


Figura 3.3: Representación en función del pH de las concentraciones totales de uranio (mol dm<sup>-3</sup>) determinadas en disolución en cloruro de sodio 1 (círculos grises) y 5 (círculos verdes) mol dm<sup>-3</sup>. Las líneas corresponden a las curvas de solubilidad calculadas a distintos valores de  $n$  (ver leyenda de la figura).

TABLA 3.3.  
 Concentración total de uranio ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) en disolución determinada en los experimentos de disolución de  $\text{UO}_2$   
 en cloruro de sodio 1 y  $5 \text{ mol dm}^{-3}$ .

$[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$			$[\text{Cl}^-] = 5 \text{ mol dm}^{-3}$		
pH	pe	log [U]	pH	pe	log [U]
1.06	1.62	-3.73	0.66	3.30	-3.49
1.54	1.93	-3.80	1.85	2.32	-3.48
2.27	2.38	-3.68	2.82	2.65	-3.45
2.70	3.80	-3.64	3.34	3.36	-3.5
2.73	3.70	-3.63	3.78	2.69	-3.44
3.10	3.63	-3.60	4.15	2.60	-3.82
3.32	2.52	-3.77	4.76	1.20	-4.69
3.84	2.40	-3.97	6.40	-0.95	-5.78
4.23	2.21	-4.67	6.88	-4.56	-7.72
4.69	1.84	-5.54	7.18	-6.27	-7.18
4.81	1.34	-4.56	7.36	-5.93	-6.74
5.34	-2.62	-5.41	7.45	-5.00	-7.45
5.90	-2.84	-6.00	7.78	-3.55	-7.25
6.30	-3.23	-6.99	7.89	-4.83	-7.51
6.84	-2.92	-7.14	8.41	-3.89	-7.19
7.05	-2.76	-6.95	8.50	-1.64	-7.3
7.09	-2.60	-7.26	8.53	-2.60	-7.35
7.14	-3.84	-6.52	8.61	-3.57	-7.20
7.17	-2.92	-7.36	8.75	-1.67	-6.74
7.49	-3.80	-6.89	8.96	-1.23	-6.98
7.67	-2.91	-6.67	9.06	-1.59	-7.12
8.10	-4.02	-7.36			
8.29	-3.41	-6.62			
9.07	-1.86	-7.03			
9.19	-3.11	-6.72			



Las constantes de formación se corrigieron a  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  (véase la Tabla 3.2), utilizando, como anteriormente, la Teoría de la Interacción Específica (SIT). Para los valores de solubilidad obtenidos a la concentración de cloruro  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  se utilizaron estas mismas constantes, puesto que la SIT no es aconsejable para fuerzas iónicas superiores a  $3 \text{ mol kg}^{-1}$ .

De todos modos, vista la buena concordancia obtenida en los valores de solubilidad a las dos concentraciones de cloruro de sodio, la aproximación de usar en los dos casos las constantes corregidas a  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  parece una aproximación razonablemente buena. Atendiendo al carácter único del *plateau* de solubilidades, los cálculos se realizaron en este caso utilizando como datos de entrada los valores experimentales de pH y pe. Además, se usó el mismo valor de  $K_{s4}$ , optimizado en la sección anterior, corregido a la fuerza iónica correspondiente. El modelo obtenido se muestra en la Figura 3.3.

Se puede comprobar en la Figura 3.3 la buena concordancia obtenida entre el modelo y los datos experimentales. Del mismo modo, se puede observar cómo el *plateau* de solubilidad obtenido a valores de pH inferiores a 4 es reproducido por el modelo calculado. Los valores de pe experimentales de este margen de valores de pH parecen seguir el potencial de equilibrio entre las especies acuosas de U(IV) y las de U(VI) (véase la Figura 3.2.b). Esta observación podría indicar que, para estos experimentos, el uso combinado de la at-

mósfera de hidrógeno y el catalizador de paladio no fue suficiente para tamponar el potencial redox. En lugar de ello, podría parecer que el par redox del uranio en disolución era el que controlaba los valores de pe, aunque esta posibilidad no ha sido demostrada y parece poco probable, debido a las concentraciones bajas de uranio en disolución. De todos modos, un comportamiento parecido se ha observado en medidas redox en el depósito de uranio de Palmottu, Finlandia (Ahonen et al., 1994).

En medio perclorato, donde se midieron valores experimentales de pe inferiores a los obtenidos en medio cloruro, no se obtuvo un *plateau* de solubilidades. Aunque no ha podido probarse, se sugiere la posibilidad de que el efecto combinado de los valores ácidos de pH, junto con las concentraciones elevadas de cloruro, pudieran haber afectado al catalizador de paladio, disminuyendo su eficacia.

### Solubilidad de uraninitas en aguas subterráneas graníticas sintéticas

Los resultados obtenidos en estos tres experimentos se muestran en la Tabla 3.4 y en la Figura 3.4. Los valores experimentales de (pH+pe) medidos en estos experimentos fueron  $(3 \pm 1)$ ,  $(7 \pm 2)$  and  $(3 \pm 1)$  para las muestras de Cigar Lake, Jachimov y Oklo, respectivamente.

**TABLA 3.4**  
Concentraciones totales de uranio ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) en disolución determinadas para los experimentos con uraninitas en un agua subterránea granítica sintética.

CIGAR LAKE			JACHIMOV			OKLO		
PH	pe	log [U]	pH	pe	log [U]	pH	pe	log [U]
5.61	-3.84	-8.30	6.03	1.40	-7.66	6.61	-3.63	-7.06
6.36	-4.09	-7.94	6.44	1.30	-7.86	7.31	-6.52	-6.88
7.08	-3.57	-7.89	7.10	-2.65	-6.90	8.12	-3.65	-5.66
7.98	-4.24	-7.04	7.92	-2.20	-6.47	8.39	-4.36	-5.08
8.43	-3.72	-6.60	8.43	1.40	-5.73			
8.53	-3.60	-6.08						

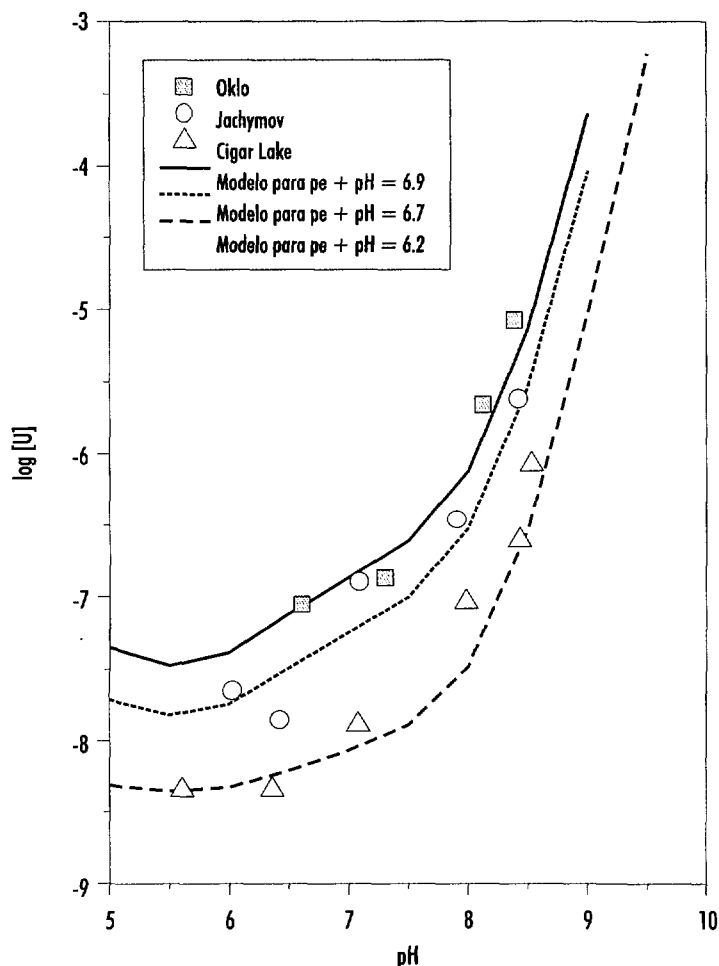


Figura 3.4: Representación en función del pH de las concentraciones totales de uranio ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) en disolución determinadas para las distintas muestras de uraninita. Se presentan también los modelos termodinámicos ajustados en cada caso.

En el cálculo del modelo termodinámico se incluyeron, además de los ya citados en los apartados anteriores, los carbonato complejos de U(IV) y U(VI). Las constantes de equilibrio usadas en estos cálculos fueron las anteriormente corregidas a  $0.008 \text{ mol dm}^{-3}$ , que corresponden a una fuerza iónica muy próxima a la de la disolución utilizada en los presentes experimentos. Inicialmente se usó el mismo valor de  $K_{s4}$  optimizado en los apartados anteriores.

De todos modos, no fue posible conseguir un buen ajuste con este valor y finalmente se optó por variarlo, obteniendo un buen ajuste del modelo con los datos experimentales para un valor de esta constante de  $-8.5$  y para unos valores de  $n$  ( $pe+ pH$ ), que fueron distintos para cada

experimento, y que oscilaban entre 6.2 y 6.9 (Figura 3.4).

### Comparación con trabajos previos

El modelo optimizado en el presente trabajo se comparó con trabajos anteriormente publicados, en los que se estudió la solubilidad del dióxido de uranio en condiciones reductoras (Gayer y Leider, 1957; Galkin y Stepanov, 1961; Tremaine et al., 1981; Ryan y Rai, 1983; Rai et al., 1990; Ollila, 1998; Quiñones et al., 1998). Los datos recogidos de estos trabajos se muestran en la Figura 3.5. Las solubilidades teóricas mostradas en la figura se han calculado utilizando los mismos valores de  $K_{s4}$  determinados en los apartados anteriores.

res, correspondientes a los experimentos realizados con dióxido de uranio ( $\log K_{s4} = -7.3$ ) y con uraninitas ( $\log K_{s4} = -8.5$ ). Asimismo, los modelos teóricos se ajustaron a los valores experimentales, variando el valor del parámetro  $n$ . Se puede observar cómo se obtienen modelos que reproducen satisfactoriamente los resultados experimentales.

De todos modos, en los estudios seleccionados no se presentaban valores experimentales del potencial redox, por tanto no se pudo comparar este parámetro con el valor utilizado en la obtención del modelo teórico.

La única excepción es el reciente trabajo de Ollila (1998), del que sí se disponen valores de Eh. La autora del estudio catalogó los experimentos entre anaerobios y reductores. En los primeros midió valores de Eh que oscilaban entre  $-50$  y  $+150$  mV,

mientras que en los segundos los valores iban de  $-300$  a  $-200$  mV. Considerando el valor de pH de estos trabajos, se obtienen unos valores de  $n$  entre 7.4 y 10.74 y entre 3.22 y 4.92, respectivamente. Como puede verse, estos valores engoblarían, por arriba y por abajo, los utilizados en el ejercicio de modelación aquí realizado, mientras que los valores de solubilidad caen, mayoritariamente, entre los dos modelos calculados con los dos valores de  $K_{s0}$  utilizados.

Otro aspecto a destacar es el hecho del aumento de la solubilidad obtenido por algunos autores a valores alcalinos de pH. Este hecho llevó a postular la presencia de un quinto hidroxilo complejo acuoso de U(IV), aniónico, que se ha descartado definitivamente en las recientes compilaciones termodinámicas por falta de suficientes evidencias

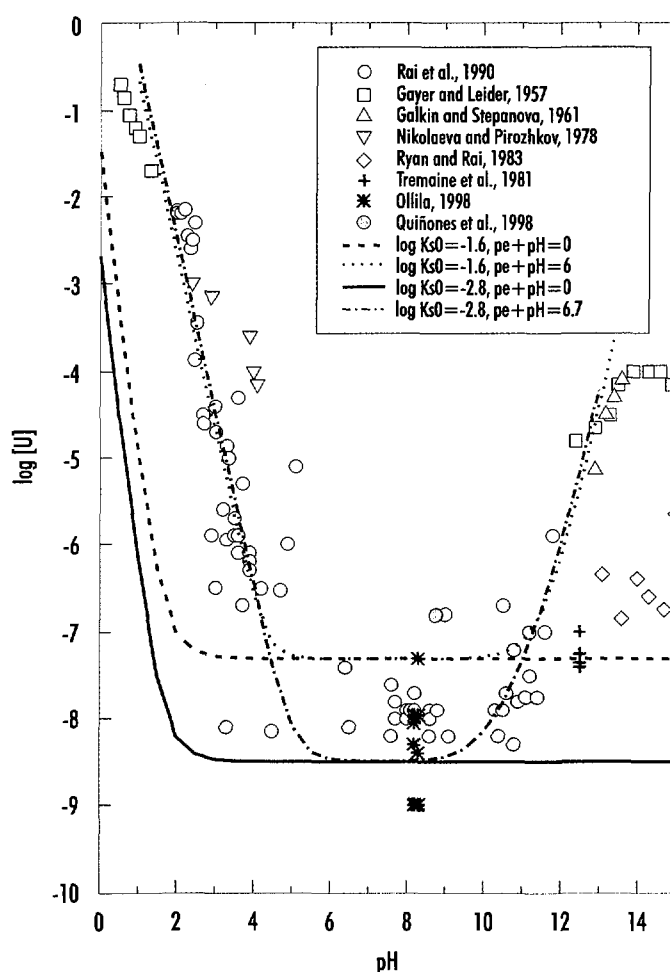


Figura 3.5: Representación de los valores de solubilidad extraídas de la bibliografía junto con los modelos termodinámicos calculados.

experimentales de su existencia. Las curvas de solubilidad calculadas en este trabajo muestran cómo este incremento de solubilidad puede explicarse fácilmente por la dificultad de establecer condiciones reductoras estrictas en los experimentos, y sin tener que apelar a la existencia del complejo aniónico descartado.

### Dióxido de uranio cristalino

En la Figura 3.6 se muestran los datos experimentales obtenidos por Parks y Pohl (1988). Estas medidas de solubilidad se realizaron entre 25 y 300 °C.

Se trata de uno de los trabajos en los que se presentan los valores de solubilidad más bajos. Entre los valores de pH 4 y hasta 10 las concentraciones de uranio están por debajo de  $10^{-9.5}$  mol  $dm^{-3}$  y son valores que pueden ser ajustados utilizando los datos de  $K_{s0}$  y de  $\beta_{1,4}$  propuestos por la NEA, tal como puede verse con el modelo presentado como una línea continua en la Figura 3.6. El valor de  $\log K_{s4}$  calculado utilizando estos valores de  $K_{s0}$  y de  $\beta_{1,4}$  propuestos por la NEA es de -9.8.

Además del hecho ya mencionado, los valores presentados por estos autores son los que siguen más de cerca el modelo teórico calculado para condiciones reductoras. Existe una ligera discrepancia para los valores más bajos de pH, pero el mayor desacuerdo entre el modelo y los valores

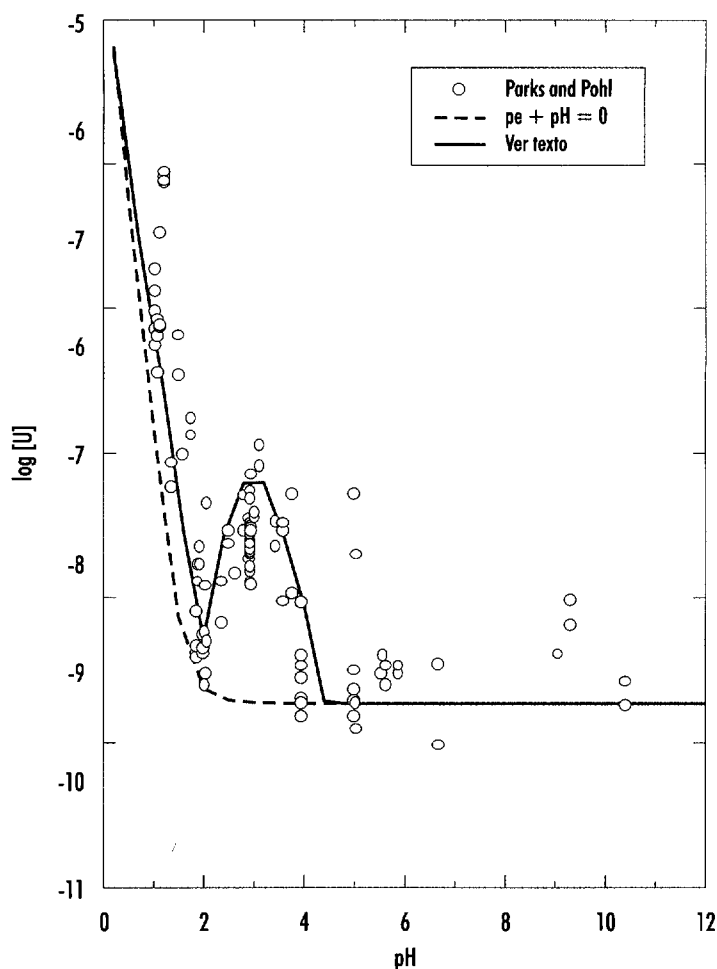


Figura 3.6: Datos de solubilidad de dióxido de uranio cristalino en condiciones reductoras extraídos del trabajo de Parks and Pohl. Las líneas representan modelos termodinámicos calculados tal como se explica en la leyenda de la figura y en el texto.

experimentales se encuentra alrededor de pH 3, donde se observa un "pico" de solubilidad experimental que no puede reproducirse con las distintas especies presentes en disolución.

En su momento, los autores achacaron este incremento puntual de solubilidad a la formación de fluoro complejos de uranio, aunque ellos mismos mostraron su escepticismo a esa explicación, puesto que para obtener un modelo que se ajustase a los valores experimentales, era no sólo necesario incrementar notablemente los valores de las constantes de formación conocidas para esos complejos, sino que además era incluso necesario variar el valor del  $pK_a$  del ácido fluorhídrico.

Como alternativa se ofrece en este trabajo la posibilidad de que una cierta oxidación del uranio en disolución sea la responsable del comportamiento experimental observado. Observando los modelos previos obtenidos en apartados anteriores, se observa, por un lado, que para  $(pe+pH) = 6$ , se obtiene un incremento de solubilidad que se produce al valor de pH donde Parks y Pohl (1988) observaron el "pico" de concentraciones de uranio. Asimismo, este pH corresponde al valor en el cual el área de predominancia de U(VI) es mayor (véase Figura 3.2.b).

Además de todo ello, se observa la ligera discrepancia, ya descrita en párrafos anteriores, del modelo teórico con respecto de los datos experimentales a valores de pH inferiores a 3, donde los valores calculados son inferiores a los medidos experimentalmente. Por ello se inició un ejercicio de modelación para el cual se usó una serie de valores de potenciales redox que seguían las mismas tendencias que las obtenidas en nuestros experimentos (véanse Figuras 3.2). Con estos valores se ha calculado el modelo teórico que en la Figura 3.6 aparece como una línea de puntos.

Es de notar cómo el modelo calculado reproduce el "pico" de solubilidades obtenido por Parks y Pohl (1988) a  $pH = 3$ . Los cálculos realizados también demostraron que variaciones muy pequeñas en el valor de  $pe$  utilizado a ese valor de pH daban lugar a diferencias grandes en el valor de solubilidad calculado. Este hecho estaría en consonancia con lo observado experimentalmente, ya que puede apreciarse en la figura cómo los valores de uranio medidos a ese pH cubren un margen de valores amplio, que llega a ser, incluso, de un orden de magnitud, hecho que es mucho menos apreciable para las solubilidades determinadas para el resto de valores de pH de la gráfica.

## Experimentos realizados en presencia de hierro

Los efectos que los materiales del contenedor pueden tener en las condiciones redox del sistema y, consecuentemente, en la solubilidad, se han estudiado en una serie de trabajos realizados con dióxido de uranio no irradiado (Giménez et al., 1996). Los valores finales de concentración de uranio obtenidos fueron comparables a los que se habían determinado en experimentos en condiciones reductoras obtenidas por burbujeo de hidrógeno en presencia de un catalizador de paladio ( $\log [U] = -7.4$ ). En ese mismo trabajo se comparan estos resultados con los obtenidos en experimentos similares con combustible nuclear gastado. Se observó en la comparación que los niveles de uranio alcanzados eran totalmente comparables, obteniéndose, para el material irradiado, una concentración final de uranio de  $\log [U] = -7.2$  (Grambow et al., 1997).

## 3.3. Discusión

### Sistemas naturales

Las conclusiones principales extraídas de los resultados experimentales obtenidos en el trabajo presente pueden aplicarse a las observaciones realizadas en sistemas naturales. Concretamente, nos concentraremos en el depósito de uranio de Cigar Lake, Canadá; un sistema en profundidad (450 metros) ampliamente estudiado y caracterizado, con un grado de alteración bajo.

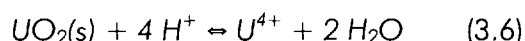
Este sistema se ha estudiado ampliamente dentro del contexto de los análogos naturales de los futuros repositorios de residuos radiactivos de actividad alta. La mena de uranio está localizada a una profundidad aproximada de 450 m, y una cuidadosa caracterización del lugar ha demostrado que se pueden medir valores de potencial redox en las aguas de la zona del depósito de uranio de  $-243$  mV (Eh) (Cramer y Smellie, 1994). Estos valores corresponden a un  $pe$  de  $-4.11$ , lo que, junto con los valores de pH medidos de 7.37, da un valor de  $n$  de:  $pH+pe = 3.26$ .

Estos potenciales redox, cuidadosamente medidos, corresponden a la zona menos oxidada del depósito, y se ha descrito como correspondiente a un entorno natural reductor. De todos modos, la conjunción de estos valores junto con los mostrados a lo largo del trabajo presente, muestran la posibilidad de una cierta oxidación de las especies

acuosas de uranio. De hecho, las determinaciones de campo son cercanas a los valores medidos en los estudios de laboratorio con la muestra de uraninita de Cigar Lake presentados en este trabajo. En conclusión, la movilización de uranio en ambientes reductores puede tener lugar por cambios sutiles en las condiciones circundantes, incluso manteniéndose la fase sólida mayoritariamente en su forma reducida.

### Cristalinidad del dióxido de uranio

Queda por resolver todavía los, hasta cierto punto, sorprendentes resultados obtenidos al determinar la solubilidad de fases sólidas con distintos grados de cristalinidad. Se han elegido dos fases sólidas principales que definen las solubilidades experimentales obtenidas en condiciones reductoras. Partiendo de la expresión de la reacción de disolución escrita como:



sus respectivos productos de solubilidad tendrían los valores siguientes:

$$\log K_{s0}(UO_2cr) = -4.85$$

$$\log K_{s0}(UO_2f) = -1.60$$

El primer valor se asigna a un dióxido de uranio con un grado de cristalinidad elevado (Grenthe et al., 1992a), mientras que el segundo se ha asignado a partir de los valores de solubilidad obtenidos a partir de un dióxido de uranio sintético que da valores de saturación próximos a los del propio combustible nuclear gastado (Bruno y Puigdomènech, 1989b).

En la base de datos termodinámicos del uranio existe otra fase, descrita como amorfa, con un producto de solubilidad de:  $\log K_{s0}(UO_2am) = 0.5$  (Grenthe et al. 1992a). De todos modos, existen en la literatura científica ciertas discrepancias en la identificación y en la determinación de la solubilidad de esta fase. Así, Rai et al. (1990) utilizaron un dióxido de uranio amorfo, y mostraron en su estudio un difractograma de rayos-X del sólido en estudio, el cual mostraba unas bandas anchas en la zona de los máximos de difracción, características de un sólido de grado de cristalinidad bajo. Así y todo, sus medidas de solubilidad dieron valores comparables a los obtenidos en estudios realizados con sólidos altamente cristalinos, tal como

demonstraron los picos agudos obtenidos en los difractogramas de rayos-X (Aguilar et al., 1991).

Llegados a este punto, se hace necesario examinar con mayor detalle el proceso completo de disolución para intentar clarificar estas, en principio, discrepancias. En el trabajo de Bruno et al. (1991), se presenta un estudio de la cinética de disolución en condiciones reductoras de una fase sólida muy similar a la utilizada en el trabajo presente en forma de polvo. La observación detallada del mecanismo de la reacción global mostraba un proceso inicial de liberación de uranio relativamente importante y rápido, el cual, después de unas pocas horas, empezaba a disminuir hasta alcanzar valores constantes de equilibrio (después de, aproximadamente, 2 semanas).

Estos valores fueron interpretados como resultado de la disolución inicial de una capa superficial oxidada, la cual liberaba uranio a la disolución en forma de las correspondientes especies acuosas de U(VI). Posteriormente, y debido a las condiciones experimentales que incluían el uso de un continuo burbujeo de hidrógeno en presencia de una malla de catalizador de paladio, este uranio disuelto era reducido a las correspondientes especies acuosas de U(IV), lo que llevaba a la precipitación del uranio en forma de  $UO_2$  hasta alcanzar los valores de equilibrio. Esta fase sólida precipitada será la que, en última instancia, determine la solubilidad final medida.

El grado de cristalinidad de esta capa superficial es de cuantificación difícil, aunque es previsible o probable que corresponda a una fase de menor cristalinidad que la que poseía el seno del sólido. Esta conclusión podría por tanto explicar la concordancia de los resultados presentados en el trabajo presente y los de Rai et al. (1990). Un mecanismo como el que se acaba de detallar explicaría el porqué las concentraciones de uranio alcanzadas a valores neutros de pH suelen estar alrededor de  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  mol  $dm^{-3}$  para distintos estudios y distintos sólidos obtenidos de diversas fuentes, incluyendo valores determinados para el combustible nuclear gastado (Forsyth y Werme, 1992).

Se ha utilizado para la discusión de estos resultados un trabajo en el que el mecanismo de disolución se estudió cuidadosamente en experimentos realizados en medio cloruro, y en los cuales se siguió la composición de la fase superficial del sólido en términos de porcentajes de U(VI)/U(IV), determinados mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), y para distintos momentos del proceso de disolución (Torrero et al., 1991).

En general, las concentraciones de uranio en fase acuosa mostraron el mismo comportamiento anteriormente descrito de disolución inicial y posterior reprecipitación. Los valores de XPS obtenidos, por otro lado, permitieron la evaluación de las relaciones medias de U(VI)/U(IV) en la fase superficial, para una capa de, aproximadamente, 50-100 Å. Estas determinaciones mostraron la presencia de una capa oxidada inicial que se disolvió en los estadios iniciales del experimento, dando lugar a la obtención de un sólido final con una capa superficial con un índice de U(VI) bastante inferior al inicial. Todo este conjunto de observaciones da un grado de confianza elevado al mecanismo propuesto y permiten por tanto postular el hecho de que existe una fase común en todos los experimentos analizados, que sería de cristalinidad baja, y a la que se deberían las solubilidades medidas.

Esta discusión lleva de nuevo a la fase amorfa descrita en la base de datos del uranio de la NEA, a la que se le adjudica un valor del producto de solubilidad de 0.5. Esta fase sólida daría lugar, a valores neutros de pH, a solubilidades tan elevadas como  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  (Bruno et al., 1987). Basándonos en resultados más recientes, como son los presentados en este trabajo, actualmente los autores del trabajo de disolución de  $\text{UO}_2$  amorfo, a partir del cual se extrajo ese valor de  $K_{s0}$ , dudan que las condiciones experimentales de ese trabajo permitieran obtener unas condiciones reductoras satisfactorias, llevando a valores de disolución de uranio por encima de las que corresponderían a esas condiciones. Por ello se considera ese valor como muy dudoso y su utilización debería ser evaluada muy cuidadosamente antes de tenerse en cuenta.

Por ello, llegados a este punto, se considera la necesidad de reevaluar el producto de solubilidad del dióxido de uranio (*fuel*) basándose en las concentraciones de uranio medidas en este estudio.

Se ha realizado un ejercicio de modelación en el que se incluyen todos los datos presentados en el presente trabajo, además de los que se muestran en la Figura 3.5, obtenidos de referencias bibliográficas de distintos autores (Gayer y Leider, 1957; Galkin y Stepanov, 1961; Tremaine et al., 1981; Ryan y Rai, 1983; Rai et al., 1990). A partir del mejor ajuste que se obtuvo del modelo para todos los datos conjuntos, y utilizando el valor de la constante de formación  $\beta_{1,4}$  para el cuarto hidroxocomplejo de U(IV) dado por Grenthe et al. (1992a), se calculó un logaritmo del producto de solubilidad de  $-2.3 \pm 0.2$ .

Un valor muy aproximado al que se propone se obtuvo a partir de una aproximación al problema totalmente distinta. Para ello se tuvo en cuenta el efecto que el tamaño de partícula puede tener en la solubilidad de un sólido. Este efecto se puede cuantificar a partir de la siguiente ecuación (Stumm y Morgan, 1981):

$$\log K_{s0} = \log K_{s0(S=0)} + \left[ \frac{2}{3} \frac{\gamma}{2.3 RT} \right] S \quad (3.7)$$

donde  $S$  es el área superficial molar y  $\gamma$  es la energía libre de la superficie del sólido. El valor utilizado para este parámetro fue de  $\gamma = 2.1 (\pm 0.2) \text{ J m}^{-2}$  (Bruno, 1989a). También se realizó la medida del área superficial específica, mediante el método de BET, de los distintos sólidos en estudio. Sustituyendo en la ecuación (3.7) estas áreas superficiales medidas, los cálculos mostraron que no se obtenía una diferencia significativa en los valores obtenidos para el  $\log K_{s0}$ .

De todos modos, y tal como se ha dicho más arriba, el mecanismo de reacción estudiado supone la aparición de una fase superficial amorfa o microcristalina. Por este motivo, se realizaron medidas de BET de un sólido microcristalino (lo que se comprobó mediante las bandas anchas obtenidas en la difracción de rayos-X). En este caso se obtuvo un área superficial molar con un valor de  $9000 (\pm 20) \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Con este valor, y utilizando un  $\log K_{s0(S=0)} = -4.85$  (recordemos, es el que se encuentra en la base de la NEA para un sólido cristalino), se calcula un producto de solubilidad de  $\log K_{s0} = -2.7 \pm 0.2$ , el cual se encuentra en muy buena concordancia con el que se obtuvo en el ejercicio de modelación de los valores experimentales.

Llevando un poco más lejos estos resultados obtenidos, se hace necesaria una discusión sobre los experimentos realizados con uraninitas, los cuales se modelaron utilizando un valor del producto de solubilidad de  $\log K_{s0} = -4.85$ . Este resultado debe tener en consideración el hecho que se trata del único experimento presentado en este trabajo en el que el ion carbonato estaba presente en la disolución de ensayo. Tal como otros investigadores ya han observado, la formación de los fuertemente estables carbonato complejos de U(VI) estabiliza este estado de oxidación, impidiendo, o dificultando su reducción y, por tanto, reprecipitación. La importancia de este ion como complejante del U(VI) queda también demostrada por estudios de XPS realizados en experimentos con disolu-

ciones de ensayo conteniendo carbonatos, que han mostrado que la composición final de la superficie del sólido se encontraba cercana a la correspondiente a un  $UO_2$ , mientras que experimentos similares pero realizados en ausencia de carbonatos mostraron un sólido con una superficie conteniendo un importante porcentaje de U(VI) (Bruno et al., 1995).

Un trabajo sobre el que se ha centrado una atención especial en este informe es el presentado por Parks y Pohl (1988). Respecto a los resultados obtenidos por estos investigadores parece ser que las condiciones experimentales estrictas por ellos empleadas, explicarían también la utilización de un sólido menos soluble (más cristalino) para modelar sus resultados, puesto que estos investigadores, con el pretratamiento cuidadoso realizado del sólido, habrían evitado, en gran medida, la presencia inicial de una fase superficial parcialmente oxidada.

En otro orden de cosas, y como punto final del apartado de discusión, quedarían por esclarecer las diferencias de solubilidad encontradas para las distintas muestras de uraninita. Los resultados experimentales han mostrado que las solubilidades más altas se han obtenido con la muestra de Oklo, con valores aproximadamente un orden de magnitud superiores a los obtenidos con la muestra de Cigar Lake (Figura 3.4).

Partiendo de que las dos muestras se consideran, básicamente, poco alteradas (cosa que no ocurre con la de Jachymov), las diferencias entre ellas pueden ser discutidas respecto a las siguientes observaciones: aunque tanto el  $UO_2$  como la uraninita están considerados como materiales altamente resistentes a la radiación (y de ahí el uso del  $UO_2$  como combustible nuclear) y permanecen

cristalinos a pesar de las altas dosis de radiación (Johnson y Shoesmith, 1988; Janeczek et al., 1996), existen efectos de radiación, bien documentados, que tienen lugar a escala atómica, tales como el incremento del parámetro de celda unitaria (Weber, 1981; Weber, 1984; Janeczek y Ewing, 1991; Matzke y Wang, 1996) así como un aumento en la liberación de núcleos de retroceso RECOIL desde regiones desordenadas de su estructura (Eyal y Fleischer, 1985; Vance y Gascoyne, 1987).

Las uraninitas naturales sufrieron altas dosis de radiación debido a la emisión alfa producida por los radionuclidos que se forman en la cadena de desintegración del uranio y del torio. Las muestras naturales de Cigar Lake, Jachymov y Oklo son de una edad geológica elevada, y las dosis por ellas recibidas (calculadas en desplazamientos por átomo) son 750, 200 y  $>1000$  dpa, respectivamente. Aunque las uraninitas permanecen cristalinas debido a la rápida reestructuración de los defectos inducidos por radiación (Eyal y Fleischer, 1985) no por ello dejan de observarse efectos claros en su microestructura. Las uraninitas altamente dañadas están constituidas por dominios con bordes de grano de ángulo bajo o incluso cristales pequeños con bordes de grano de ángulo alto.

Áreas aisladas de material amorfo pueden formarse en los bordes de grano y en esas zonas puede también producirse segregación química, por ejemplo, de plomo (Janeczek y Ewing, 1995). De forma adicional, también se forman burbujas de helio en la estructura debido a las partículas alfa. La suma de todos estos hechos podría llevar a un incremento de solubilidad que, al menos en parte, sería responsable de las diferencias observadas entre las uraninitas de Oklo y las de Cigar Lake.



---

**4**

**MEDIO OXIDANTE**

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

En condiciones oxidantes, que son las esperadas en el almacenamiento geológico profundo debido a la radiólisis del agua, la fase sólida termodinámicamente estable no es el  $\text{UO}_2(\text{s})$ , por lo que en estas condiciones el control de la disolución de la matriz del combustible será cinético (Casas et al., 1994b; Shoesmith et al., 1989). Este control cinético presenta dos etapas diferenciadas, por un lado la oxidación de la superficie del sólido y, por otro, su disolución posterior. El proceso global se muestra en el esquema que aparece al pie de esta página:

Como puede observarse en el esquema anterior una definición del proceso global precisa conocer los valores de las velocidades  $r_{\text{ox}}$  y  $r_{\text{dis}}$ , así como el estado de oxidación del sólido ( $\text{UO}_{2+x}$ ) cuando éste se disuelve. Las velocidades de oxidación y disolución pueden escribirse de forma genérica según la expresión de la ecuación cinética:

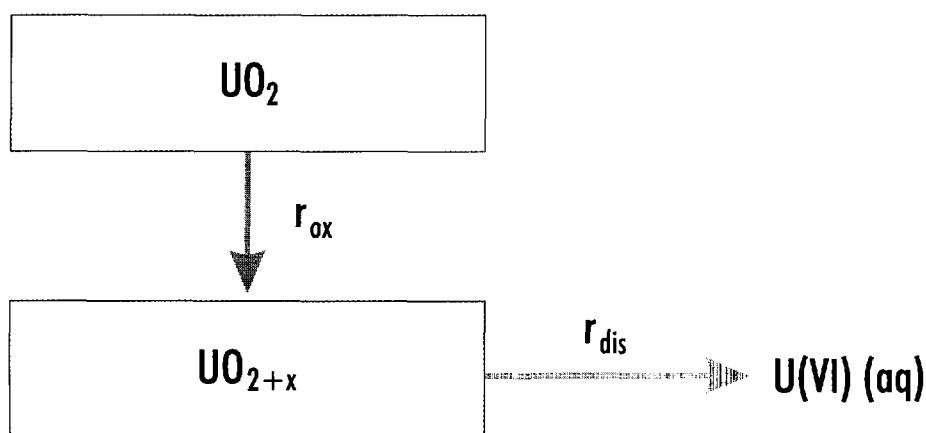
$$r = k_0 e^{-E_a/RT} a_{\text{H}}^m \prod_i a_i^{n_i} \cdot f(\Delta G) \quad (4.1)$$

donde  $k_0$  es la constante de velocidad,  $E_a$  es la energía de activación aparente,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura,  $a_{\text{H}}$  es la actividad del protón,  $a_i$  son las actividades de las especies en disolución distintas del  $\text{H}^+$ , que afectan la velocidad y  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs de la reacción. En este caso, estas especies son la concentración de oxidantes, por un lado y por el otro la concentración de bicarbonato. Si la temperatura

es constante durante los experimentos entonces el término de energía de activación puede incluirse en la constante de velocidad. Al mismo tiempo, si los experimentos se realizan lejos del equilibrio, el término  $f(\Delta G)$  es la unidad y puede escribirse la expresión siguiente:

$$r = k \cdot a_{\text{H}}^m \prod_i a_i^{n_i} \quad (4.2)$$

Los valores de  $k$ ,  $m$  y  $n_i$  deberían conocerse tanto para la velocidad de oxidación ( $r_{\text{ox}}$ ) como para de disolución ( $r_{\text{dis}}$ ) para describir el proceso global. La separación de ambos procesos en la práctica es difícil y, en general, los experimentos llevados a cabo determinan, en el mejor de los casos, velocidades que engloban tanto la oxidación como la disolución. Las velocidades se determinan a partir de la concentración liberada de uranio, o a partir de algún radionucleido que se considere que se disuelve congruentemente con el uranio, en el caso del combustible gastado. Por otro lado, no existen datos de la disminución de oxidantes en los estudios de lixiviación que permitirían calcular las velocidades de oxidación. No obstante, aunque no de forma cuantitativa, el proceso de oxidación del sólido es posible estudiarlo a lo largo de los experimentos de lixiviación, utilizando, como ya se ha comentado, la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). A continuación se detallan la influencia de la concentración de oxidantes, pH y concentración de bicarbonato en la velocidad de disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar.



Esquema del proceso global de oxidación/disolución.

## 4.1. Efecto de la concentración de oxidantes

Uno de los objetivos principales, en los estudios realizados hasta la fecha, ha sido la determinación del orden de reacción respecto a las especies oxidantes. Se han estudiado tres oxidantes diferentes: oxígeno disuelto, peróxido de hidrógeno e hipoclorito. Los reactores utilizados han sido tanto los de tipo *batch* como los de flujo continuo.

En los reactores de tipo *batch* se han llevado a cabo experimentos de disolución del  $UO_2(s)$  sin irradiar y se ha determinado la velocidad de disolución a partir de superficies no oxidadas del sólido en función de la concentración de oxígeno, peróxido de hidrógeno e hipoclorito. Los resultados de estos experimentos pueden observarse en la Figura 4.1. comparados con los obtenidos por métodos electroquímicos (Shoesmith y Sunder, 1992).

La recta de la Figura 4.1. corresponde a un pendiente igual a 1. La ecuación cinética, en este caso, puede escribirse como:

$$\log r = (-8.0 \pm 0.2) + (0.93 \pm 0.07) \log [\text{oxidante}]$$

( $r$  en  $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) (4.3)

No existen valores en la bibliografía sobre el efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno e hipoclorito cuando la superficie del sólido ha empezado a oxidarse por efecto de los mismos, por lo cual la ecuación 4.3 sólo puede considerarse válida en un estado inicial de todo el proceso de oxidación/disolución. Sin embargo, el efecto del oxígeno se ha estudiado con un mayor detalle. En este caso se estudió, utilizando la misma experimentación anteriormente descrita, la dependencia de la velocidad de disolución a largo plazo con el oxígeno (Giménez et al., 1997).

En este caso, se obtuvo una dependencia fraccionaria de la velocidad de disolución respecto a la presión parcial de oxígeno según la siguiente ecuación:

$$\log r = (-11.0 \pm 0.4) + (0.41 \pm 0.07) \log [O_2]$$

( $r$  en  $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) (4.4)

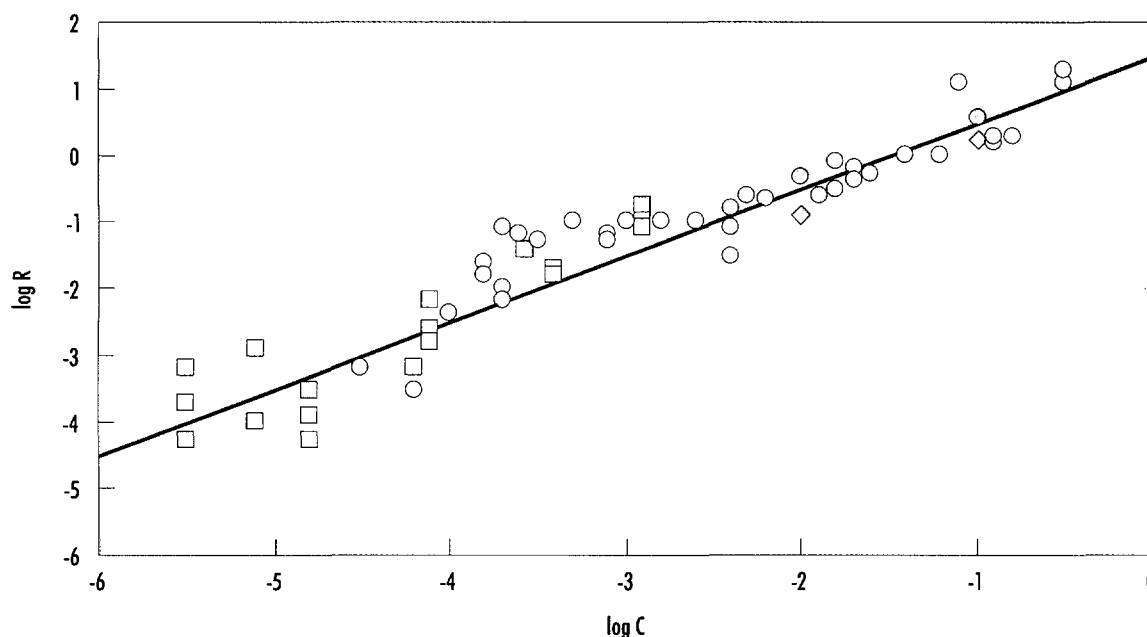


Figura 4.1: Velocidades de disolución en función de la concentración de distintos oxidantes.  $\square$   $O_2$  (Gimenez et al 1997)  $\triangle$   $O_2$ ;  $\circ$   $H_2O_2$  (Shoesmith y Sunder 1992)  $\diamond$   $H_2O_2$ ;  $\circ$   $ClO^-$  (Gimenez et al. 1996)

Como puede observarse no sólo varía la dependencia con la concentración de oxidante sino que el valor de la constante de velocidad es mucho menor en este caso.

Este tipo de discrepancia ha sido también observada en experimentos de disolución de uraninitas naturales. Posey-Dowty et al. (1987) determinaron una dependencia con la presión de oxígeno de 0.5, mientras que Grandstaff (1976) determinó una dependencia igual a la unidad. En sus estudios electroquímicos, Shoosmith y Sunder (1992) obtuvieron también una dependencia lineal, trabajando con dióxido de uranio sin irradiar. Este hecho, llevó a la conclusión de la necesidad de estudiar en detalle la dependencia de la velocidad de disolución en función de la concentración de oxígeno disuelto. Para ello, dadas las características del trabajo a realizar, se optó por llevarlo a cabo utilizando reactores en continuo de capa fina. Los experimentos se llevaron a cabo a pH constante igual a 3.7 y a tres concentraciones distintas de oxígeno correspondientes a unas presiones parciales de 0.05, 0.21 y 1 atm; el medio iónico utilizado fue  $\text{NaClO}_4$  0.01 mol  $\text{dm}^{-3}$ . En estas condiciones, se obtuvo la siguiente ecuación cinética:

$$\log r = (-9.72 \pm 0.4) + (0.39 \pm 0.07) \log [\text{O}_2] \quad (r \text{ en mol m}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (4.5)$$

También en este caso se obtuvo una dependencia fraccionaria. Este estudio se completó posteriormente para un rango mayor de pH (Torrero et al., 1997), obteniéndose los resultados que muestra la Figura 4.2. La ecuación cinética que ajusta mejor los datos experimentales entre pH=3 y 6.7 viene dada por una dependencia con la concentración de oxígeno disuelto de  $0.31 \pm 0.02$ , mientras que a pH mayores de 6.7, la dependencia es prácticamente 0 cuando la velocidad de disolución medida es muy pequeña (ver Figura 4.2). Utilizando reactores en continuo, Gray y Wilson (1995) obtuvieron con  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar en medio carbonato una dependencia de la velocidad de disolución con la presión de oxígeno que varía entre 0.39 y 0.50.

Estas discrepancias observadas en la bibliografía indican que en los procesos heterogéneos el sólido juega un papel fundamental. A continuación se discuten los resultados obtenidos utilizando XPS y su relación con la dependencia observada con respecto al oxígeno. Como ya se ha comentado

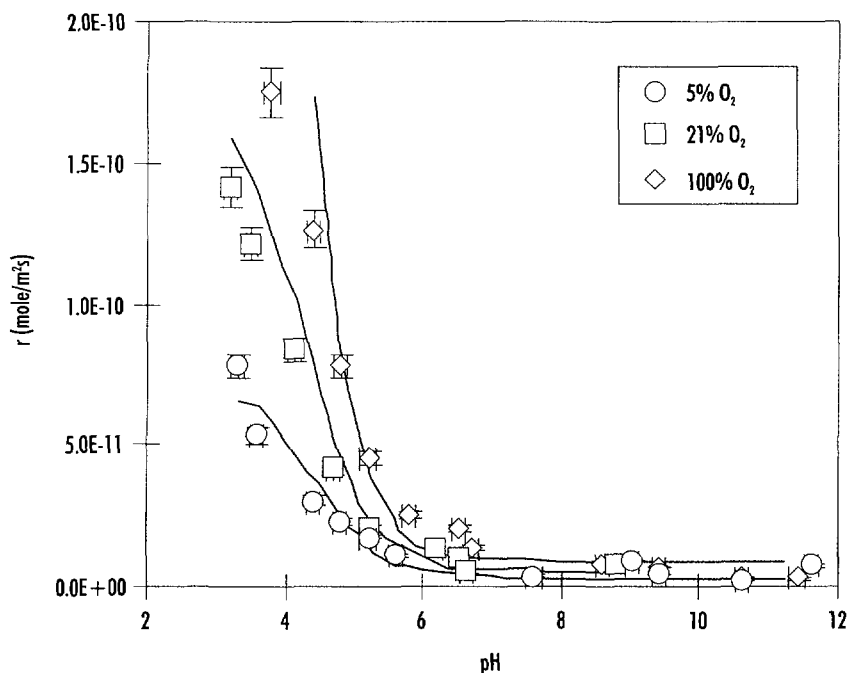


Figura 4.2: Velocidades de disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar en función del pH y de la concentración de oxígeno disuelto.

anteriormente, la técnica XPS permite determinar la contribución de U(IV) y U(VI) de la superficie del sólido a partir de la deconvolución del pico 4f del uranio y comparar esta contribución con los resultados obtenidos en los estudios de disolución. En primer lugar, debemos tener en cuenta que durante los procesos de fraccionamiento y tamizado de la pastilla, para obtener el tamaño deseado para llevar a cabo los experimentos, tiene lugar una oxidación superficial de la misma, como puede observarse en la Figura 4.3. Sin embargo, la difracción de Rayos-X corresponde a una estequiometría de  $UO_{2.01}$ . Esta parte oxidada se ha comprobado tanto en experimentos en discontinuo como en continuo, que se disuelve rápidamente en menos de dos días.

En la Tabla 4.1 se recoge la composición final de la superficie del sólido obtenida en experimentos diferentes. En esta Tabla se pueden distinguir dos grupos de resultados: aquéllos cuya composición final es igual o menor a  $UO_{2.1}$  y, por otro lado, los que presentan un valor superior. La composición  $UO_{2.1}$  se puede considerar como el límite que marca una superficie que podemos considerar

oxidada y otra que no lo está. Así pues, de la mencionada Tabla se deduce que, en medio ácido o bien en presencia de carbonato, las superficies prácticamente no están oxidadas, mientras que en medio ligeramente alcalino la superficie se encuentra oxidada.

El efecto del pH que ha sido también observado por otros autores (Sunder et al., 1991). Paralelamente, estos resultados no se modifican en función de la presión de oxígeno, ya que se obtienen los mismos valores para distintas presiones parciales. Este hecho, no permite extraer ninguna conclusión sobre la dependencia de la ecuación de velocidad con la concentración de oxígeno disuelto.

El mecanismo de oxidación puede considerarse como un mecanismo de complejación superficial, que incluye en primer lugar la adsorción del oxidante seguido de la transferencia electrónica (oxidación del U(IV) y reducción del oxidante) y finalmente la liberación de la especie oxidada (Stone y Morgan, 1987), en nuestro caso el U(VI); en situaciones donde la adsorción del oxígeno es relativamente rápida respecto a la transferencia electróni-

**Tabla 4.1**  
Resultados de XPS. Composición de la superficie del sólido para diferentes experimentos.

Metodología	pH	Medio (mol/L)	$P_{O_2}$ (atm)	Composición de la superficie
Continuo	5.0	$NaClO_4$ 0.01	0.048	$UO_{2.00}$
Continuo	5.0	$NaClO_4$ 0.01	0.980	$UO_{2.00}$
Continuo	8.2	$NaClO_4$ 0.01	0.048	$UO_{2.25}$
Continuo	8.2	$NaClO_4$ 0.01	0.98	$UO_{2.25}$
Continuo	9.0	$NaClO_4$ 0.01	0.048	$UO_{2.21}$
Continuo	8.5	$HCO_3^-$ 0.01	0.21	$UO_{2.05}$
Discontinuo	8.0	$NaClO_4$ 0.01	0.048	$UO_{2.38}$
Discontinuo	3.5	$NaClO_4$ 0.01	0.048	$UO_{2.10}$
Discontinuo	8.5	$HCO_3^-$ 0.01	0.21	$UO_{2.05}$
Discontinuo	4.5	Salmuera Q	0.21	$UO_{2.10}$
Discontinuo	7.5	Salmuera NaCl	0.21	$UO_{2.33}$

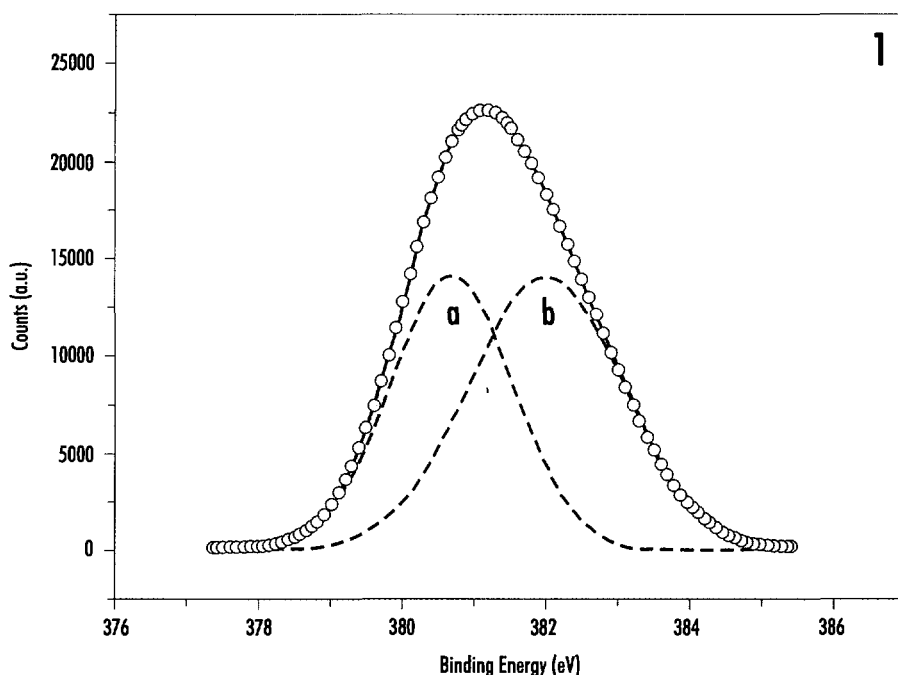


Figura 4.3: Deconvolución del pico 4f del Uranio en a) U(IV) y b) U(VI).

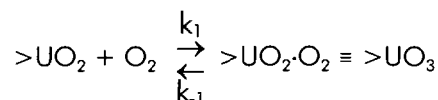
ca, el U(IV) de la superficie puede considerarse en un quasi-equilibrio.

En este caso, el protón o cualquier otro ligando que forme complejos superficiales con el uranio, como por ejemplo el carbonato, competiría con las moléculas de oxígeno por el U(IV) superficial. Esta competencia provocaría que cualquier complejo superficial de U(VI) se disolvería, dejando una superficie no oxidada, tal como se puede observar en la Tabla 4.1. A pH más básicos, la disolución es más lenta y puede formarse una capa oxidada según se ha observado por XPS. En otras palabras, teniendo en cuenta el esquema de disolución oxidativa presentado en el inicio de esta sección, a pH ácido o en presencia de carbonato,  $r_{\text{dis}} > r_{\text{ox}}$ , siendo a la inversa en el caso de pH básico.

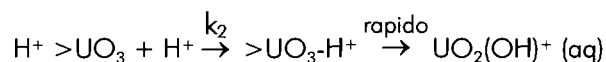
El mecanismo propuesto que ha sido recientemente interpretado (Torrero et al., 1998) en términos de procesos elementales, después de la oxidación inicial de la superficie del  $\text{UO}_2$ , dos procesos paralelos pueden tener lugar, uno favorecido a pH ácido, que implica la coordinación de un protón a la superficie y la liberación rápida del complejo superficial (paso 2) y otro favorecido a pH neutro y alcalino donde los grupos hidroxilo del agua se

coordinan con la superficie y como en el caso anterior son liberados de la misma rápidamente:

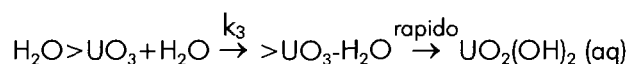
#### Paso 1: Oxidación del sólido



#### Paso 2: Coordinación superficial



#### Paso 3: Coordinación superficial



A partir de este mecanismo, y aplicando la aproximación al estado estacionario a los intermedios de reacción siguientes:  $\text{>UO}_3 \cdot \text{H}^+$  y  $\text{>UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se obtiene la siguiente ecuación de velocidad:

$$r = \frac{k_1 [\text{O}_2] [\text{>UO}_2]_{\text{tot}} (k_3 + k_2 [\text{H}^+])}{k_{-1} + k_3 + k_2 [\text{H}^+] + k_1 [\text{O}_2]} \quad (4.6)$$

donde  $[\text{>UO}_2]_{\text{tot}} = [\text{>UO}_2] + [\text{>UO}_3] + [\text{>UO}_3\text{-H}^+] + [\text{>UO}_3\text{-H}_2\text{O}]$ .

Esta ecuación general permite explicar cualquier dependencia con la concentración de oxígeno disuelto, desde 0 hasta 1. Si  $k_1 + k_3 + k_2 [\text{H}^+] > k_1 [\text{O}_2]$ , se obtiene una dependencia lineal, mientras que la dependencia sería 0 si ocurre el caso contrario; a partir de estos dos valores extremos, cualquier orden es posible a partir de los datos experimentales. Por lo tanto, a concentraciones de oxígeno bajas, que son las esperadas en el repositorio, se pueden esperar dependencias lineales.

## 4.2. Efecto del pH

El efecto del pH en la velocidad de disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$  lo ha estudiado en detalle Torrero et al. (1997), tal como muestra la Figura 4.2. El orden de reacción determinado respecto al  $\text{H}^+$  es de 0.37 entre pH 3 y 6.7. Thomas y Thill (1984) también determinaron un valor fraccionario igual a 0.30 entre pH 2 y 5. Finalmente, aunque con sólo dos valores de pH, se obtiene un orden fraccionario (0.24) al considerar los valores de velocidad de disolución determinados electroquímicamente por Shoesmith et al. (1989) y Sunder et al. (1991).

Estos resultados indican que la disolución puede explicarse a partir de un mecanismo de complejación superficial, donde a valores de pH bajos la concentración de complejos superficiales protonados será mayor, lo que implica una velocidad de disolución más alta, que es lo que se observa experimentalmente.

La ecuación cinética que ajusta mejor los datos experimentales obtenidos entre pH 3 y 6.7 es la siguiente:

$$\log r = -7.45 \pm 0.1 + 0.37 \log [\text{H}^+] + 0.31 \log [\text{O}_2] \quad (r \text{ en mol m}^{-2}\text{s}^{-1}) \quad (4.7)$$

## 4.3. Efecto de la concentración de $\text{HCO}_3^-$

Como ya se ha comentado anteriormente uno de los parámetros que afecta la velocidad de disolución es la concentración de carbonato. Dado que el carbonato está presente en mayor o menor concentración en todas las aguas subterráneas graníticas, la dependencia de la velocidad de disolución en medio oxidante con la concentración de carbonato la han estudiado diversos autores.

En este contexto, Grandstaff (1976) determinó velocidades de disolución de uraninitas proporcionales a la concentración total de bicarbonato, mientras que en el trabajo bibliográfico de Grambow (1989) la mayoría de datos experimentales de la velocidad de disolución dependían de la raíz cuadrada de la concentración total de bicarbonato. Recientemente, la dependencia determinada por Gray y Wisoln (1995) era algo menor que la raíz cuadrada, mientras que la determinada en nuestro laboratorio (de Pablo, 1997) correspondía a un valor próximo a la raíz cuadrada.

En la Figura 4.4 se recogen las velocidades del combustible gastado y del  $\text{UO}_2(\text{s})$  no irradiado obtenidos por distintos autores a temperatura ambiente (ver pie de figura). Un tratamiento de estos datos dio una dependencia de la velocidad de disolución con la concentración de bicarbonato de  $0.60 \pm 0.06$  así como un valor de  $\log k = -8.39 \pm 0.09$ .

Estos resultados experimentales vuelven a indicar que la disolución puede explicarse, como en el caso del protón, a partir de un mecanismo de complejación superficial; cuando aumenta la concentración de bicarbonato aumenta la complejación del uranio en la superficie del sólido, lo que hace que se libere más rápidamente.

Finalmente, a partir de los datos experimentales recogidos en este informe, se propone una ecuación cinética experimental, que tiene en cuenta la concentración del oxígeno disuelto, del protón y del bicarbonato a  $25^\circ\text{C}$ :

$$r = 3.5 \cdot 10^{-8} [\text{H}^+]^{0.37} [\text{O}_2(\text{aq})]^{0.31} + 6.0 \cdot 10^{-9} [\text{HCO}_3^-]^{0.58} [\text{O}_2(\text{aq})]^{0.31} \quad (4.8)$$

Esta ecuación se obtuvo, básicamente, a partir del estudio de las velocidades de disolución con reactores en continuo y será la que se utilice en las modelizaciones de experimentos llevados a cabo utilizando reactores discontinuos a  $25^\circ\text{C}$ . Debe tenerse en cuenta que se ha considerado que la dependencia con el oxígeno disuelto es la misma en bicarbonato que la obtenida en medio ácido. Esta consideración, que puede tener implicaciones importantes en el almacenamiento en granito, debería estudiarse en detalle.

## 4.4. Efecto de la temperatura

El estudio del efecto de la temperatura en la cinética de disolución del combustible gastado es de

suma importancia ya que los residuos de actividad alta son generadores de calor.

Las reacciones químicas heterogéneas, como son las interacciones mineral-fluido, se ven considerablemente afectadas por la temperatura. En general, existe una dependencia exponencial de la constante de velocidad de reacción,  $k$ , con la temperatura, expresada por la ley de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_{ap}/RT} \quad (4.9)$$

donde  $A$  es el factor preexponencial, también llamado factor de frecuencia,  $E_{ap}$  se denomina energía de activación aparente,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura. Para reacciones complejas,  $E_{ap}$ , que se puede estimar a partir de datos experimentales, incluye en realidad diversas energías de activación, correspondientes a las reacciones elementales que componen el mecanismo de reacción.

Modificando adecuadamente la ecuación (4.9) se llega a la expresión:

$$\ln k = \ln A - E_{ap}/RT \quad (4.10)$$

Si un sistema químico satisface la ley de Arrhenius, representando  $\ln k$  (ó  $\ln r$ ) frente  $1/T$  se obtendrá una tendencia lineal que permite calcular los valores de  $A$  y  $E_{ap}$ . Sin embargo, en ocasiones, debido a que las reacciones de disolución/precipitación se ven afectadas por una gran variedad de factores,  $E_{ap}$  puede llegar a variar con la temperatura.

En los estudios de disolución a temperaturas elevadas tanto del  $UO_2$  no irradiado como del combustible gastado llevados a cabo hasta el momento, los datos experimentales siguen, como norma general, la ley de Arrhenius. No obstante, los valores de  $E_{ap}$  difieren notablemente entre sí y oscilan entre 15 y 60  $\text{kJmol}^{-1}$  (Thomas y Till, 1984; de Pablo et al., 1997).

Por lo que se refiere a los estudios de disolución de  $UO_2$  no irradiado a temperaturas superiores a 25°C llevados a cabo en los laboratorios de la UPC, en una primera etapa se empleó un reactor cilíndrico de flujo continuo provisto de una camisa calefactora que permitía trabajar a temperaturas inferiores a los 100°C. En concreto, la temperatura de trabajo estuvo comprendida entre 25 y 60°C y se observaron dos mecanismos de reacción diferentes en función de la temperatura (de Pablo et al., 1997). El tratamiento posterior de los datos

obtenidos a 45 y 60°C proporcionó una energía aparente de activación de  $49.5 \pm 16 \text{ kJmol}^{-1}$ . Este valor de energía de activación es considerablemente mayor que 30  $\text{kJmol}^{-1}$ ; dato obtenido en experimentos en flujo continuo de disolución de combustible gastado entre 50 y 75°C (Gray et al., 1992). A la vista de las discrepancias entre valores de energía de activación diferentes, se decidió ampliar estos estudios pasando a trabajar a temperaturas más elevadas.

Como ya se mencionó, el sistema experimental con el que se obtuvieron los datos de disolución acabados de exponer, no permite el trabajo a temperaturas cercanas o superiores a la de ebullición del agua. Para operar a estas temperaturas es preciso la utilización de reactores autoclave como el que se muestra en la Figura 4.5, diseñado en la UPC, que dadas sus características permite trabajar a temperaturas elevadas y presiones mayores que la atmosférica. Este reactor se está utilizando actualmente para la experimentación a 100°C.

En la Figura 4.6 se muestran los resultados obtenidos en la disolución de  $UO_2$  a 100°C. Se observa que tras unas 1500 horas, la concentración de uranio en disolución llega a un valor casi estacionario. Este experimento se modelizó calculando la constante de velocidad a 100°C a partir de la energía de activación aparente obtenida a las temperaturas de 45°C y 60°C (de Pablo et al., 1997) y de la ecuación de velocidad válida en este rango de temperaturas:

$$r(\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 1.36 \times 10^{-6} [\text{HCO}_3^-]^{1.0} [\text{O}_2]^{0.31} \quad (4.11)$$

La concordancia entre el modelo calculado a 100°C y los resultados medidos experimentalmente se presenta en la Figura 4.6, y se concluye que la energía de activación aparente empleada en el ajuste está sobreestimada, puesto que el modelo predice concentraciones de uranio mayores que las medidas experimentalmente.

## 4.5. Modelización de experimentos de disolución del $UO_2(s)$ sin irradiar

Puesto que el mecanismo que con mayor probabilidad provocará la liberación de radionucleidos desde el repositorio hacia la biosfera es su transporte a través de aguas subterráneas (Ferrisk, 1984a; 1985b), es preciso modelar matemática-



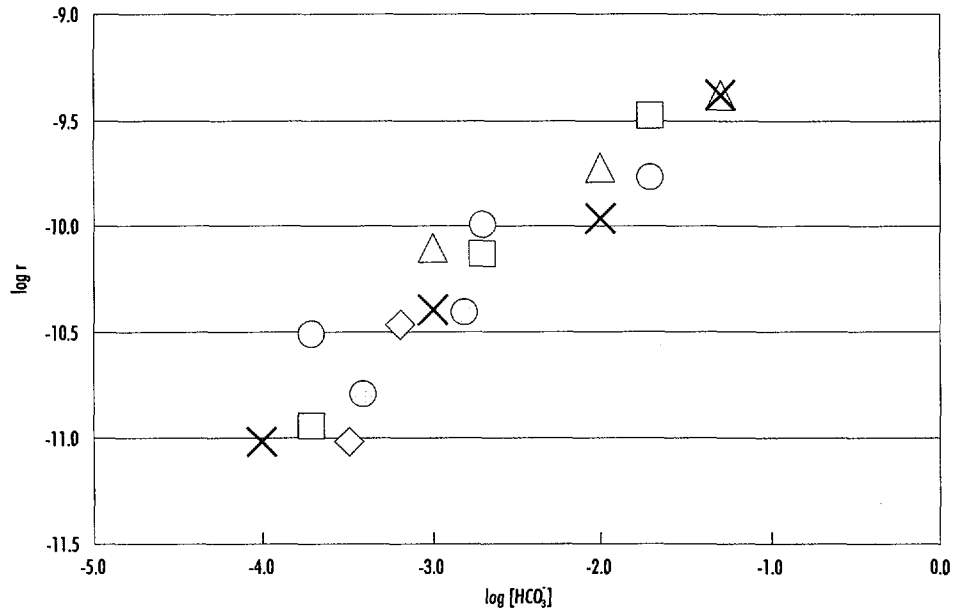


Figura 4.4: Velocidades de disolución de  $UO_2(s)$  sin irradiar y combustible gastado en función de la concentración de bicarbonato. ○ Combustible gastado (Gray y Wilson 1995), ◇  $UO_2$ , ○ Combustible gastado (Grambow 1989), □  $UO_2$  (Gray y Wilson 1995), △ x  $UO_2$  de Pablo et al. 1997).

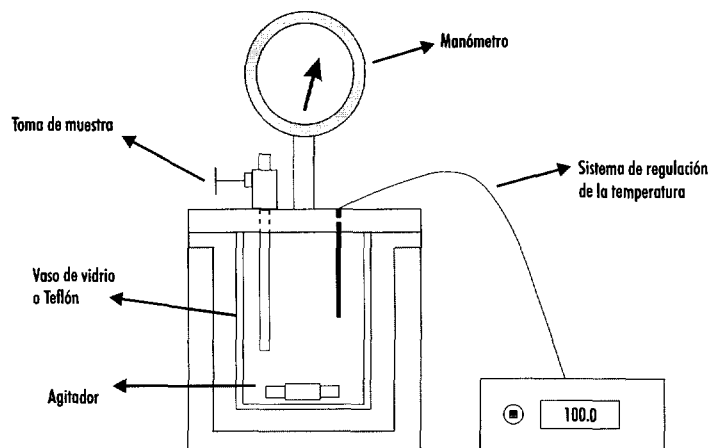


Figura 4.5: Esquema de un reactor autoclave para el estudio de disolución de  $UO_2$  no irradiado a temperaturas cercanas o superiores a los  $100^\circ C$ .

mente este transporte a través del repositorio y del medio geológico que lo envuelve.

El programa de ordenador RETRASO (REactive TRAnsport of SOLutes) (Saaltink et al., 1997) permite simular, simultáneamente, flujo de aguas subterráneas, transporte de calor y transporte reactivo de solutos. En una primera fase de aplicación del programa RETRASO a la disolución de  $\text{UO}_2$ , se han intentado modelizar datos experimentales obtenidos por otros grupos investigadores así como en la propia UPC. El programa emplea la base de datos termodinámica de la NEA (Grenthe et al. 1992a) y una base de datos cinética, constituida por las ecuaciones cinéticas derivadas en la UPC a partir de resultados experimentales obtenidos en reactores de flujo.

En la Figura 4.7, se presenta la simulación de la disolución de  $\text{UO}_2$  (Bruno et al., 1995) en medio  $0.01 \text{ M NaHCO}_3$  para la que se utilizó la ecuación (4.8).

Se observa un ajuste muy bueno entre valores experimentales y la tendencia propuesta por el programa RETRASO (Curva A). Así mismo, en la misma figura se dan las predicciones de la evolución de la concentración de uranio con el tiempo, variando arbitrariamente la constante cinética y el orden de reacción respecto el oxígeno en la ecuación cinética (Curvas B, C y D). La concentración de uranio disminuye al aumentar el orden de reacción y al disminuir la constante cinética, al tiempo que se constata lo muy sensible que es la disolución del  $\text{UO}_2$  a la variación de los parámetros en cuestión.

La modelización de experimentos de disolución a diferentes razones área superficial/volumen (S/V) (Grambow et al., 1997) también se realizó con éxito con el programa RETRASO como se comprueba en la Figura 4.8 empleando nuevamente la ecuación (4.8). En el caso de una mayor razón S/V, para obtener un ajuste satisfactorio se precisó considerar la precipitación de bequerelita (línea discontinua de la Figura 4.8).

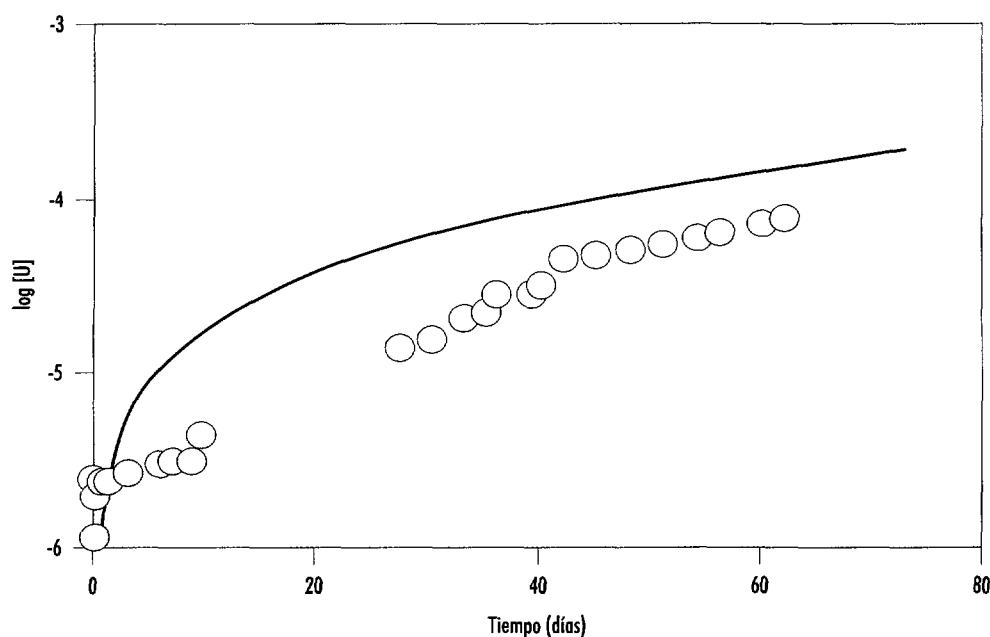


Figura 4-6: Variación de la concentración de uranio en disolución en función del tiempo a  $100^\circ\text{C}$  en atmósfera de aire sintético a una presión inicial de  $10.3 \text{ bar}$ . Línea continua: modelización llevada a cabo con el programa RETRASO. Condiciones experimentales:  $3\text{g UO}_2$ , solución acuosa  $5 \times 10^{-4} \text{ M NaHCO}_3 - 0.01 \text{ M NaClO}_4$ .

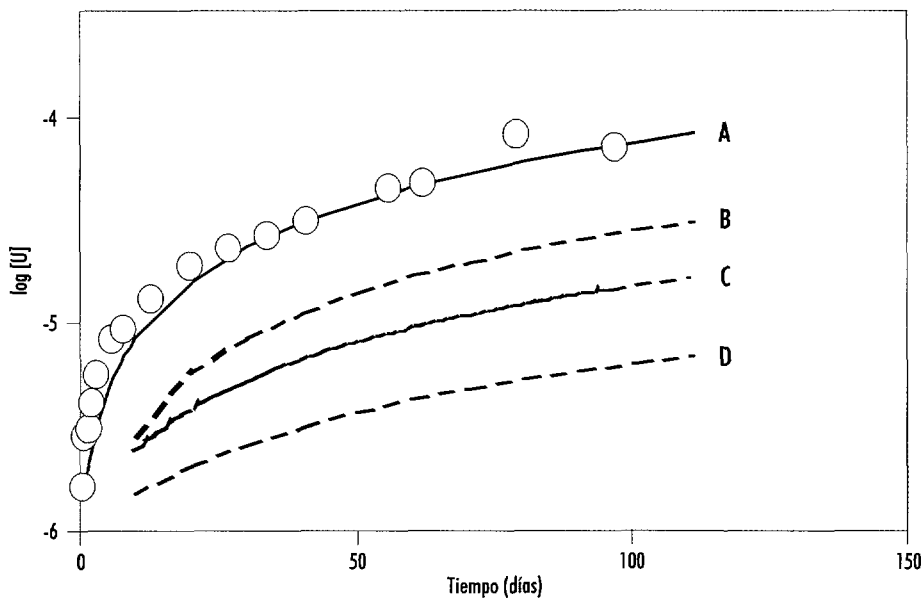


Figura 4.7: Modelización de la disolución de  $UO_2$  en medio  $0.01\text{ M NaHCO}_3\text{-}0.1\text{ M NaCl}$  a temperatura ambiente (Curva A) (J. Bruno et al., 1995). Importancia de los parámetros cinéticos  $k$  y  $[O_2]^a$  de la Ec. 4: A)  $k=6.0 \times 10^9$   $a=0.31$ , B)  $k=2.0 \times 10^9$   $b=0.31$ , C)  $k=6.0 \times 10^9$   $a=0.5$  y D)  $k=2.0 \times 10^9$   $a=0.5$ .

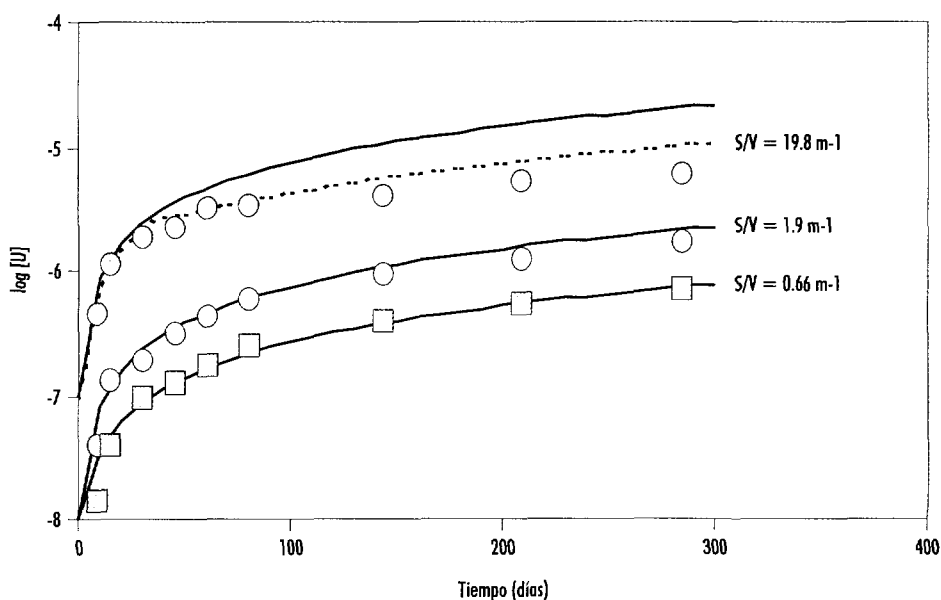


Figura 4.8: Modelización de la disolución de  $UO_2$  a diferentes relaciones área superficial/volumen ( $S/V$ ) en agua subterránea salina saturada de aire a temperatura ambiente. La línea discontinua para el caso  $S/V=19.8\text{ m}^{-1}$  se obtuvo considerando la precipitación de bequerelita.

---

**5**

**COMBUSTIBLE GASTADO**

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

En este apartado, se recogen los resultados obtenidos en la disolución del combustible gastado en función de los parámetros químicos discutidos para el  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar: presión de oxígeno, pH y concentración de carbonato.

### 5.1. Efecto de la presión de oxígeno

La dependencia de la velocidad de disolución con el oxígeno ha sido estudiada en detalle por Gray y Wilson (1995). Estos autores determinaron que la velocidad de disolución del combustible gastado no depende de la presión de oxígeno entre 0.3 y 20% en medio carbonato y a temperatura ambiente. Sin embargo, observaron una dependencia próxima a 0.5 cuando los experimentos se llevaron a cabo a  $75^\circ\text{C}$ . Los mismos autores no observaron este tipo de comportamiento estudiando la disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar en las mismas condiciones experimentales, ya que a temperatura ambiente determinaron una dependencia con el oxígeno.

Este hecho parece indicar un cambio de mecanismo debido a la temperatura, ya sea por modificación de la superficie del sólido o bien por adsorción/difusión del oxígeno. No obstante, el efecto combinado de la presión de oxígeno y carbonato a temperaturas diferentes suscita controversia y por lo tanto requeriría un esfuerzo experimental para poder interpretar los resultados que existen actualmente.

### 5.2. Efecto del pH

La dependencia de la velocidad de disolución del combustible gastado con el pH se ha estudiado poco, debido a que generalmente el lixivante considerado ha sido agua granítica y se ha puesto un mayor énfasis en el efecto del carbonato. Por ejemplo, en el estudio llevado a cabo por Gray y Wilson (1995), la variación de pH estudiada fue entre 8 y 10 pero esta dependencia está enmascarada por el efecto del carbonato y es difícil de cuantificar.

En estudios realizados por Forsyth et al. (1986), se puede observar, tal como muestra la Figura 5.1., la dependencia de la velocidad de disolución con el pH. El orden de reacción respecto a  $[\text{H}^+]$  es de 0.52. Este valor indicaría que, como en el caso del  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar, la disolución puede explicarse a partir de un mecanismo de complejación superficial.

Las velocidades de disolución del combustible gastado, comparadas con las del  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar, son del mismo orden de magnitud cuando se trabaja a las mismas presiones de oxígeno. Teniendo en cuenta que, como ya se ha comentado, el mecanismo sería parecido, se llega a la conclusión de que los resultados obtenidos con  $\text{UO}_2(\text{s})$  pueden servir para profundizar en el conocimiento de la disolución del combustible gastado.

### 5.3. Efecto de la concentración de $\text{HCO}_3^-$

La dependencia de la velocidad de disolución del combustible gastado con la concentración de bicarbonato la han estudiado Gray y Wilson (1995). En la Figura 4.4, como ya se ha comentado, están representadas las velocidades de disolución tanto del  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar como del combustible gastado en función de la concentración de bicarbonato. Como puede observarse, los valores son perfectamente comparables. Debe tenerse en cuenta que en todos estos experimentos, la presión de oxígeno fue de 0.21 atm y que se realizaron a temperatura ambiente.

Estos resultados muestran, igual que en el caso del pH, una analogía entre el comportamiento del  $\text{UO}_2$  y el combustible gastado en los procesos de disolución en presencia de bicarbonato.

En el mismo trabajo (Gray y Wilson, 1995) se estudió el efecto de la temperatura, observándose una dependencia distinta con el carbonato a la observada a  $25^\circ\text{C}$  cuando los experimentos se realizaron a  $75^\circ\text{C}$ . Un efecto similar se observó en el estudio de la disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar al llevar a cabo el estudio a  $60^\circ\text{C}$  (de Pablo, 1997). En la Figura 5.2, se han representado las velocidades de disolución de los experimentos comentados a pesar de que al ser obtenidas a temperaturas distintas, la comparación puede hacerse sólo de forma cualitativa. Como ya se ha mencionado anteriormente, el efecto de la temperatura en los procesos de disolución del combustible gastado siguen presentando aspectos contradictorios.

### 5.4. Modelización de la disolución del combustible gastado

A partir de la ecuación cinética experimental (4.8), se han modelizado los resultados obtenidos por Forsyth y Werme (1992) de disolución de un combustible gastado en agua granítica.

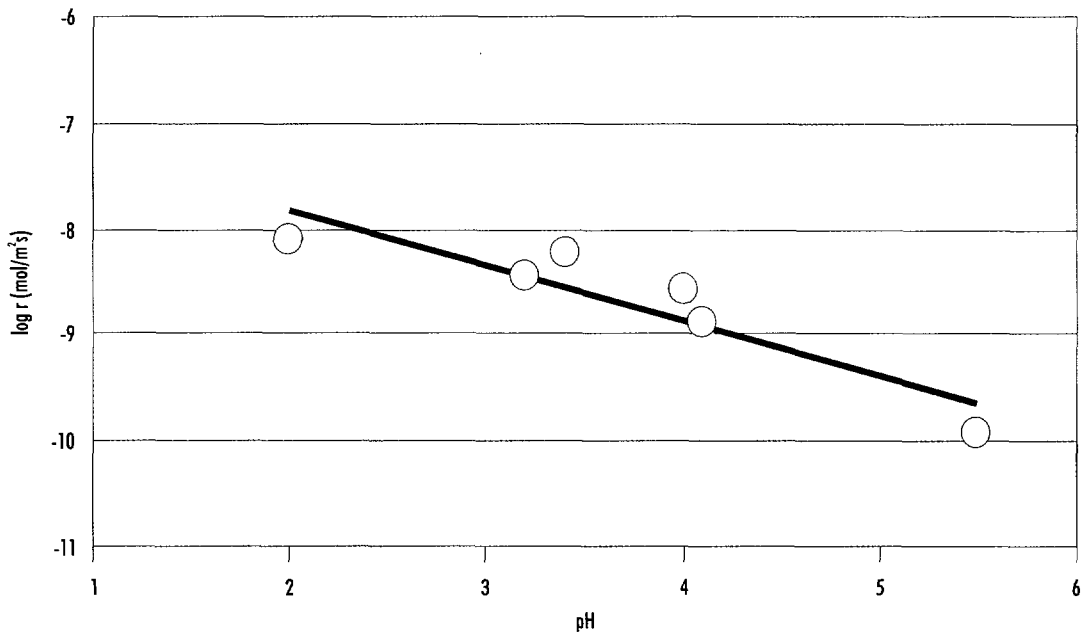


Figura 5.1: Velocidades de disolución del combustible gastado en función del pH.

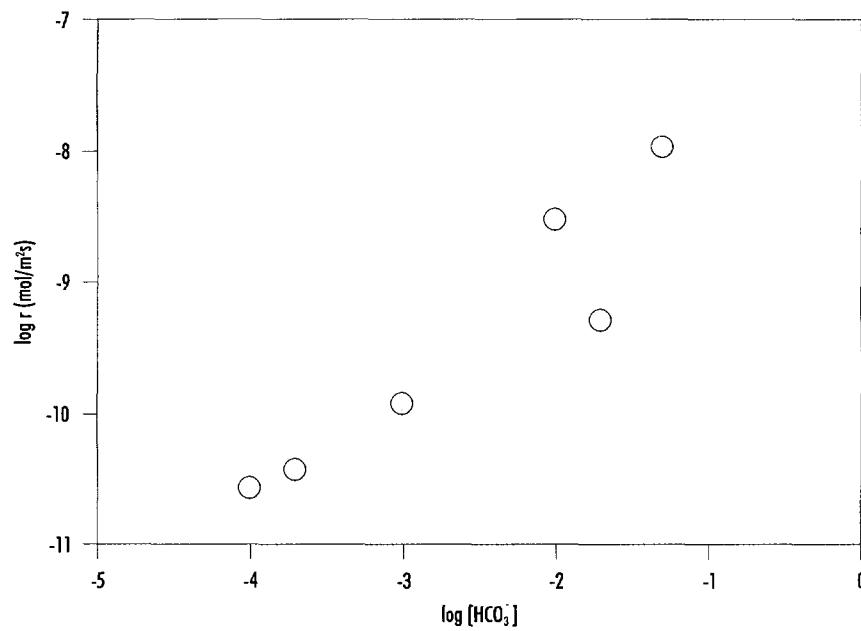


Figura 5.2: Velocidades de disolución: ○ combustible gastado a 75°C; ○  $UO_2$  a 60°C.

La modelización puede observarse en la Figura 5.3, donde el ajuste obtenido es bueno. Este hecho nos indica que a partir de datos de disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar es posible explicar resultados de disolución del combustible gastado. Sin embargo, queda un aspecto básico de discusión y es la concentración de especies oxidantes que de-

ben considerarse en el repositorio por efecto de la radiolisis del agua, así como cuáles son los mecanismos que gobiernan los procesos de oxidación del combustible gastado en disolución acuosa. Estos dos aspectos son fundamentales para poder evaluar el término fuente en un almacenamiento geológico profundo o repositorio.

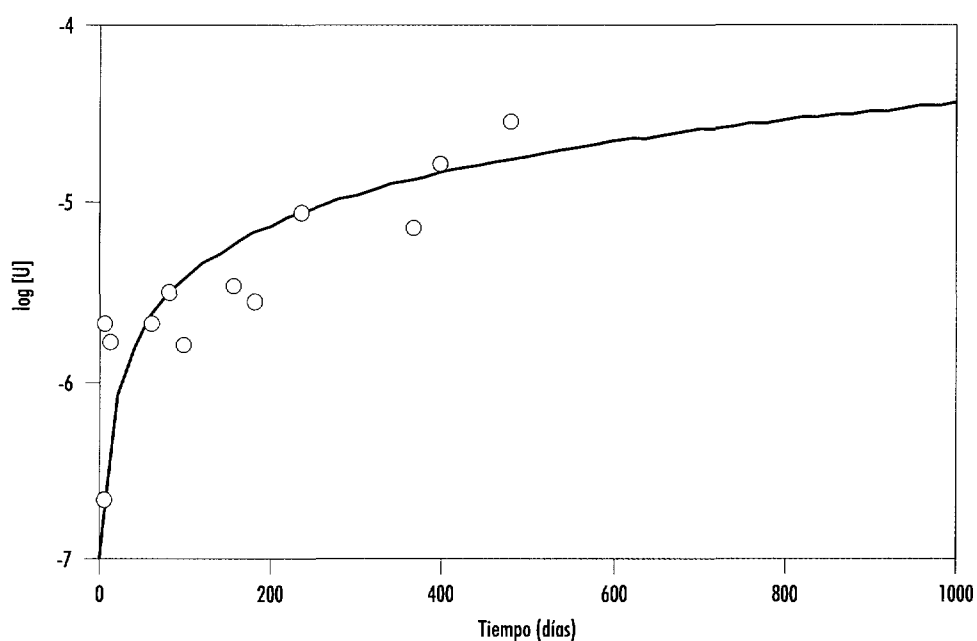


Figura 5.3: Modelización de la lixiviación del combustible gastado (Forsyth y Werme 1992) a partir de la ecuación 4.8 con el programa RETRASO.

**NEXT PAGE(S)**  
**left BLANK**

---

# 6

## CONCLUSIONES

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**



1. La comparación de los resultados obtenidos entre el  $\text{UO}_2(\text{s})$  sin irradiar y el combustible nuclear gastado indican que el  $\text{UO}_2(\text{s})$  es un buen análogo químico del combustible.
2. En condiciones reductoras, la concentración total de uranio en fase acuosa vendrá determinada termodinámicamente, al ser la cinética de disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$  lo suficientemente rápida como para que el sistema alcance el equilibrio con el tiempo de contacto del agua con el combustible gastado.
3. Se ha demostrado, mediante medidas experimentales cuidadosas de  $p_e$  y pH, que, si las condiciones no son estrictamente reductoras, la fase sólida  $\text{UO}_2(\text{s})$  se puede encontrar en equilibrio con especies acuosas de U(IV) y U(VI). Los valores de equilibrio alcanzados en condiciones reductoras, para una gran variedad de condiciones experimentales y con distintos sólidos, incluido el combustible gastado, y para un pH alrededor de 7, son de aproximadamente  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ .
4. El trabajo de Parks y Pohl (1988) realizado a temperaturas de hasta  $300^\circ\text{C}$  mostró que este parámetro no afectaba significativamente los valores de solubilidad alcanzados.
5. En condiciones oxidantes, la concentración de uranio en fase acuosa vendrá determinada por la cinética de disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$  y en función del tiempo de contacto del agua subterránea con el combustible gastado.
6. Los reactores en continuo han mostrado ser una técnica instrumental excelente para el estudio de cinéticas de disolución ya que, entre otras cosas, evitan la formación de fases secundarias que pueden tener lugar en los reactores de tipo *batch*.
7. La velocidad de disolución del  $\text{UO}_2(\text{s})$  en función de la presión de oxígeno, pH y concentración de bicarbonato viene determinada por la siguiente ecuación empírica:
 
$$r = 3.5 \cdot 10^{-8} [\text{H}^+]^{0.37} [\text{O}_2(\text{aq})]^{0.31} + 6.0 \cdot 10^{-9} [\text{HCO}_3^-]^{0.58} [\text{O}_2(\text{aq})]^{0.31}$$
8. La temperatura afecta el mecanismo de disolución del  $\text{UO}_2$ ; al mismo tiempo se han observado discrepancias en los valores de la Energía de Activación. Este hecho requiere un desarrollo experimental más profundo.
9. El programa informático RETRASO ha mostrado ser una herramienta útil para la modelización de experimentos de disolución del combustible gastado y al  $\text{UO}_2(\text{s})$ .

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

---

# 7

## REFERENCIAS

**NEXT PAGE(S)**  
**left BLANK**

- Aguilar M., Casas I., de Pablo J., Giménez J. y Torrero M.E. (1991). Preliminary solubility studies of uranium dioxide under the conditions expected in a saline repository. *ENRESA Technical Report 03/91*.
- Ahonen L., Ervanne H., Jaakkola T. y Blomqvist R. (1994). Redox chemistry in uranium-rich groundwater of Palmottu uranium deposit, Finland. *Radiochim. Acta 66/67*, 115-121.
- Bruno J., Casas I., Lagerman B. y Muñoz M. (1987) The determination of the solubility of amorphous  $UO_2$  (s) and the mononuclear hydrolysis constants of uranium (IV) at 25°C. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 84*, 153-161.
- Bruno J. (1989a) A reinterpretation of the solubility product of solid uranium (IV) dioxide. *Acta Chemica Scandinavica 43*, 99-100.
- Bruno J. y Puigdomènech I. (1989b) Validation of the SKBU1 uranium thermodynamic database for its use in geochemical calculations with EQ3/6. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 127*, 887-896.
- Bruno J., Casas I. y Puigdomènech I. (1991) The kinetics of dissolution of  $UO_2$  under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer ( $UO_{2+x}$ ): Application of a continuous flow-through reactor. *Geochim. et Cosmochim. Acta 55*, 647-658.
- 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/NaHCO<sub>3</sub> solution. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 353*, 601-608.
- Barner J.O., Gray W.J., McVay G.L. y Shade J.W. (1986) Interactive leach tests of  $UO_2$  and spent fuel with waste package components in salt brine. *Report PNL-4898-SRP*.
- Casas I., Bruno J., Cera E., Finch R.J. y Ewing R.C. (1994a) Kinetics and thermodynamic studies of uranium minerals. Assessment of the long-term evolution of spent nuclear fuel. *Report SKB TR 94-16*.
- Casas I., Giménez J., Martí V., Torrero M.E. y de Pablo J. (1994b) Kinetic studies of unirradiated  $UO_2$  dissolution under oxidizing conditions in batch and flow experiments. *Radiochim. Acta 66/67*, 23-27.
- Cera E. (1996) Estudi termodinàmic i cinètic de dissolució de fases naturals d'urani representatives d'un procés d'alteració oxidativa de l'òxid d'urani (IV). *Tesis Doctoral*. Universidad Autónoma de Barcelona
- Cramer J.J. y Smellie J.A.T. (1994) Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study. *Report AECL-10851, COG-93-147, SKB TR 94-04*, pp. 157-160.
- De Pablo J., Duro L., Giménez J., Havel J., Torrero M.E. y Casas I. (1992) Fluorimetric determination of traces of uranium (VI) in brines and iron (III) oxides using separation on an activated silica gel column. *Analytica Chim. Acta 264*, 115-119.
- De Pablo J., Giménez J., Torrero M.E. y Casas I. (1995) Mechanism of unirradiated  $UO_2$ (s) dissolution in NaCl and MgCl<sub>2</sub> brines at 25°C. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 353*, 609-615.
- De Pablo J., Casas I., Giménez J., Molera M. y Torrero M.E. (1997) Effect of temperature and bicarbonate concentration on the kinetics of  $UO_2$ (s) dissolution under oxidizing conditions. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 465*, 535-542.
- Eyal Y. y Fleischer R.L. (1985) Preferential leaching and the age of radiation damage from alpha decay in minerals. *Geochim. et Cosmochim. Acta 49*, 1155-1164.
- Forsyth R.S., Werme L.O. y Bruno J. (1986) The corrosion of spent  $UO_2$  fuel in synthetic groundwater.. *J. Nucl. Mat. 138*, 1-15.
- Forsyth R.S. y Werme L.O. (1992) Spent fuel corrosion and dissolution. *J. of Nucl. Mat. 190*, 3-19.
- Forsyth R.S. y Eklund U.-B. (1995) Spent nuclear fuel corrosion: The application of ICP-MS to direct actinide analysis. *SKB Technical Report SKB TR 95-04*.
- Kerrisk J.F. (1984) Solubility limits on radionuclide dissolution at a Yucca Mountain repository. *Los Alamos National Laboratory Technical Report LA-9995-MS*.
- Kerrisk J.F. (1985) Solubility experiments for the Nevada nuclear waste storage Investigations project. *Los Alamos National Laboratory Technical Report LA-10560-MS*.
- Galkin N.P. y Stepanov M.A. (1961) Solubility of uranium (IV) hydroxide in sodium hydroxide. *Sov. J. of Atomic Energy 8*, 231-233.
- Gayer K.H. y Leider H. (1957) The solubility of uranium (IV) hydroxide in solutions of sodium hydroxide and perchloric acid at 25°C. *Canadian J. of Chemistry 35*, 5-7.
- Giménez J., Baraj E., Torrero M.E., Casas I. y de Pablo J. (1996) Effect of  $H_2O_2$ , NaClO and Fe on the dissolution of unirradiated  $UO_2$  in NaCl 5 mol kg<sup>-1</sup>. Comparison with spent fuel dissolution experiments. *J. Nucl. Mat. 238*, 64-69.
- Giménez J., de Pablo J., Torrero E. y Casas I. (1997) Conceptual and mathematical model for the  $UO_2$ (s) dissolution in brines under different redox conditions. *Radiochim. Acta 78*, 21-15.
- Grambow B. (1989) Spent Fuel dissolution and oxidation. An evaluation of literature data. *SKB Technical Report TR 89-13*.

- Grambow B., Loida A., Dressler P., Geckeis H., Müller N., Gago J., Casas I., de Pablo J., Giménez J. y Torrero M.E. (1997) Chemistry of the reaction of fabricated and high burnup  $UO_2$  fuel with saline brines. *Final Report EUR 17111 F12W-CT90-0055*, European Commission.
- Grambow B. et al. (1997) Source term for performance of assessment of spent fuel as a waste form. *Annual Report for contract FI4W-CT95-0004 EU-R&D program 1994-1998*
- Grandstaff D.E. (1976) A kinetic study of the dissolution of uraninite. *Economic Geology* 8, 1493-1506.
- Gray W.J., Leider H.R. y Steward S.A. (1992) Parametric study of LWR spent fuel dissolution kinetics. *J. Nucl. Mat.* 190, 46-52.
- Gray W.J. y Wilson C.N. (1995) Spent fuel dissolution studies FY 1991 to 1994. *Report PNL-10540*.
- Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C. y Wanner H. (1992a) Chemical Thermodynamics of Uranium (eds. Hans Wanner y Isabelle Forest). Elsevier Sci. Publishers B.V. Holanda.
- Grenthe I., Stumm W., Laaksuharju M., Nilsson A.C. y Wikberg P. (1992b) Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chem. Geol.* 98, 131-150.
- Hostetler P.B. y Garrels R.M. (1962) Transportation and precipitation of uranium and vanadium at low temperatures, with special reference to sandstone-type uranium deposits. *Econ. Geol.* 57, 137-167
- Janeczek J. y Ewing R.C. (1991) X-ray powder diffraction study of annealed uraninite. *J. of Nucl. Mat.* 185, 66-77.
- Janeczek J. y Ewing R.C. (1995) Mechanisms of lead release from uraninite in the natural fission reactors in Gabon. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 59, 1917-1931.
- Janeczek J., Ewing R.C., Oversby V.M. y Werme L.O. (1996) Uraninite and  $UO_2$  in spent nuclear fuel: a comparison. *J. of Nucl. Mat.* 238, 121-130.
- Johnson L.H. y Shoesmith D.W. (1988) Spent Fuel in *Radioactive Waste Forms for the Future*. W. Lutze y R.C. Ewing, Eds. (North-Holland, Amsterdam) 635-698.
- Langmuir D. (1978) Uranium solution mineral equilibria at low temperatures with application to sedimentary ore deposits. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 42, 547-569.
- Matzke H.J. y Wang L.M. (1996) High-resolution transmission electron microscopy of ion irradiated uranium oxide. *J. of Nucl. Mat.* 231, 155-158.
- Miller W., Alexander R., Chapman N., McKinley I. y Smellie J. (1994) *Natural Analogue Studies in the Geological Disposal of Radioactive Wastes*. Elsevier Sci. B.V. The Netherlands.
- Ollila K. (1989) Dissolution of  $UO_2$  at various parametric conditions: A comparison between calculated and experimental results. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 127, 337-342
- Ollila K. (1997) Dissolution of unirradiated  $UO_2$  fuel under oxidizing conditions: A evaluation of solubility (steady state) limiting factors (EQ3/6). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 465, 549-556
- Ollila K. (1998) Dissolution mechanisms of unirradiated  $UO_2$  fuel in synthetic groundwater. *Proceedings of Spent Fuel Workshop 1998. Las Vegas, Nevada*
- Parks G.A. y Pohl D.C. (1988) Hydrothermal solubility of uraninite. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 52, 863-875.
- Posey-Dowty J., Axtmann E., Crerar D., Borcsik M., Ronk A. y Woods W. (1987) Dissolution rate of uraninite and uranium roll-front ores. *Economic Geology* 82, 184-194.
- Quiñones J., García-Serrano J., Serrano J.A., Díaz-Arocas P. y Almazan J.L.R. (1998) SIMFUEL y  $UO_2$  solubility and leaching behaviour under anoxic conditions *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 506, 247-252
- Rai D., Felmy A.R. y Ryan J.L. (1990) Uranium (IV) hydrolysis constants and solubility product of  $UO_2 \cdot xH_2O$  (am). *Inorg. Chem.* 29, 260-264.
- Ryan J.L. y Rai D. (1983) The solubility of uranium (IV) hydroxide in sodium hydroxide solutions under reducing conditions. *Polyhedron* 2, 947-952.
- Saaltink M., Benet I. y Ayora C., RETRASO Fortran code for solving 2D REactive TRANsport of SOLutes. User's guide. UPC-CSIC, Barcelona, 1997
- Sandino A., Casas I., Ollila K. y Bruno J. (1991) SIMFUEL dissolution studies in granitic groundwater at 25°C. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 212, 221-228.
- Serrano J.A., Rondinella V.V., Glatz, J.P., Toscano E.H., Quiñones J., Díaz-Arocas P.P. y García-Serrano J. (1997) Comparison of the leaching behaviour of irradiated fuel, SIMFUEL, and non-irradiated  $UO_2$  under oxic conditions. *Migration '98*. Sendai, Japón.
- Shoesmith D.W., Sunder S., Bailey M.G. y Wallace G.J. (1989). The corrosion of nuclear fuel ( $UO_2$ ) in oxygenated solutions. *Corros. Sci.* 29, 1115-1128.
- Stone A.T. y Morgan J.J. (1987) Reductive dissolution of metal oxides. *Aquatic surface chemistry*. (ed. Stumm W.) Wiley Interscience Publication, pp. 247-252.

- Stroes-Gascoyne S. (1992) Trends in the short-term release of fission products and actinides to aqueous solution from used CANDU fuels at elevated temperatures. *J. of Nucl. Mat.* 190, 87-100.
- Stumm W. y Morgan J.J. (1981) Solubility of fine particles. In *Aquatic Chemistry*, 2nd edn., pp. 295-299. J. Wiley & Sons.
- Sunder S., Shoesmith D.W., Lemire R.J., Bailey M.G. y Wallace G.J. (1991) The effect of pH on the corrosion of nuclear fuel (UO<sub>2</sub>) in oxygenated solutions. *Corros. Sci.* 32, 373-386.
- Shoesmith D.W. y Sunder S., The prediction of nuclear fuel (UO<sub>2</sub>) dissolution rates under waste disposal conditions (1992). *J. of Nucl. Mat.* 190, 20-35.
- Tait J.C., Stroes-Gascoyne S., Hocking W.H., Duclos A.M., Porth R.J. y Wilkin D.L. (1991). Dissolution behaviour of used CANDU fuel under disposal conditions. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 212, 189-196.
- Thomas G.F. y Till G. (1984). The dissolution of unirradiated UO<sub>2</sub> fuel pellets under simulated disposal conditions. *Nuclear and chemical waste management.* 5, 141-147.
- Torrero M.E., Casas I., Aguilar M., de Pablo J., Giménez J. y Bruno J. (1991). The solubility of unirradiated UO<sub>2</sub> in both perchlorate and chloride test solutions. Influence of the ionic medium. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 212, 229-234.
- Torrero M.E., Baraj E., de Pablo J., Giménez J. y Casas I. (1997) Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH. *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 261-267.
- Torrero M.E., Casas, I. de Pablo J., Duro L. Y Bruno J. (1998) Presentado a la Goldschmidt Conference, Toulouse (Francia)
- Tremaine P.R., Chen J.D., Wallace G.J. y Boivin W.A. (1981) Solubility of uranium (IV) oxide in alkaline aqueous solutions to 300°C. *J. of Solution Chemistry* 10 (3), 221-230.
- Vance E.R. y Gascoyne M. (1987) Isotopic disequilibrium effects in leaching of natural uraninite and thorianite. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 51, 2593-2594.
- Weber W.J. (1981) Ingrowth of lattice defects in alpha irradiated UO<sub>2</sub> single crystals. *J. of Nucl. Mat.* 98, 206-215.
- Weber W.J. (1984) Alpha-irradiation damage in CeO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub>. *Radiation Effects* 83, 145-156.
- Wilson C.N. (1990) Results from NNWSI series 3 spent fuel dissolution tests. *Report PNL-7170*. Wronkiewicz D.J., Bates J.K., Gerding T.J., Veleckis E. y Tani B.S. (1992) Uranium release and secondary phase formation during unsaturated testing of UO<sub>2</sub> at 90°C. *J. Nucl. Mat.* 190, 101-106.

PUBLICACIONES TECNICAS

1991

- 01 REVISION SOBRE LOS MODELOS NUMERICOS RELACIONADOS CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS.
- 02 REVISION SOBRE LOS MODELOS NUMERICOS RELACIONADO CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS. ANEXO 1. Guía de códigos aplicables.
- 03 PRELIMINARY SOLUBILITY STUDIES OF URANIUM DIOXIDE UNDER THE CONDITIONS EXPECTED IN A SALINE REPOSITORY.
- 04 GEOESTADISTICA PARA EL ANALISIS DE RIESGOS. Una introducción a la Geostatística no paramétrica.
- 05 SITUACIONES SINOPTICAS 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 INFILTRACION A TRAVES DE LA COBERTERA DE LA FUA.
- 03 SPANISH PARTICIPATION IN THE INTERNATIONAL INTRAVAL PROJECT.
- 04 CARACTERIZACION DE ESMECTITAS MAGNESICAS 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 REVISION DE METODOS GEOFISICOS APPLICABLES AL ESTUDIO Y CARACTERIZACION DE EMPLAZAMIENTOS PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS DE ALTA ACTIVIDAD EN GRANITOS, SALES Y ARCILLAS.
- 07 COEFICIENTES DE DISTRIBUCION ENTRE RADIONUCLEIDOS.
- 08 CONTRIBUTION BY CTN-UPM TO THE PSACOIN LEVEL-5 EXERCISE.
- 09 DESARROLLO DE UN MODELO DE RESUSPENSION DE SUELOS CONTAMINADOS. APLICACION AL AREA DE PALOMARES.
- 10 ESTUDIO DEL CODIGO FFSM PARA CAMPO LEJANO. IMPLANTACION EN VAX.
- 11 LA EVALUACION DE LA SEGURIDAD DE LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS. UTILIZACION DE METODOS PROBABILISTAS.
- 12 METODOLOGIA CANADIENSE DE EVALUACION DE LA SEGURIDAD DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIATIVOS.
- 13 DESCRIPCION DE LA BASE DE DATOS WALKER.

1993

- 01 INVESTIGACION DE BENTONITAS COMO MATERIALES DE SELLADO PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS DE ALTA ACTIVIDAD. ZONA DE CABO DE GATA, ALMERIA.
- 02 TEMPERATURA DISTRIBUTION IN A HYPOTHETICAL SPENT NUCLEAR FUEL REPOSITORY IN A SALT DOME.
- 03 ANALISIS 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 CARACTERIZACION Y VALIDACION INDUSTRIAL DE MATERIALES ARCILLOSOS COMO BARRERA DE INGENIERIA.
- 06 CHEMISTRY OF URANIUM IN BRINES RELATED TO THE SPENT FUEL DISPOSAL IN A SALT REPOSITORY (I).
- 07 SIMULACION TERMICA DEL ALMACENAMIENTO EN GALERIA-TSS.
- 08 PROGRAMAS COMPLEMENTARIOS PARA EL ANALISIS ESTOCASTICO DEL TRANSPORTE DE RADIONUCLEIDOS.

- 09 PROGRAMAS PARA EL CALCULO 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 FABRICA DE URANIO DE ANDUJAR.
- 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 PENINSULA IBERICA DESDE HACE -120.000 AÑOS HASTA EL PRESENTE. Isostasia glacial, paleogeografías y paleotemperaturas.
- 06 ECOLOGIA EN LOS SISTEMAS ACUATICOS EN EL ENTORNO DE EL CABRIL.
- 07 ALMACENAMIENTO GEOLOGICO PROFUNDO DE RESIDUOS RADIATIVOS DE ALTA ACTIVIDAD (AGP). Conceptos preliminares de referencia.
- 08 UNIDADES MOVILES PARA CARACTERIZACION HIDROGEOQUIMICA
- 09 EXPERIENCIAS PRELIMINARES DE MIGRACION DE RADIONUCLEIDOS CON MATERIALES GRANITICOS. EL BERROCAL, ESPAÑA.
- 10 ESTUDIOS DE DESEQUILIBRIOS ISOTOPICOS DE SERIES RADIATIVAS NATURALES EN UN AMBIENTE GRANITICO: PLUTON DE EL BERROCAL (TOLEDO).
- 11 RELACION ENTRE PARAMETROS GEOFISICOS E HIDROGEOLOGICOS. Una revisión de literatura.
- 12 DISEÑO Y CONSTRUCCION DE LA COBERTURA MULTICAPA DEL DIQUE DE ESTERILES DE LA FABRICA DE URANIO DE ANDUJAR.

1995

- 01 DETERMINACION DEL MODULO DE ELASTICIDAD DE FORMACIONES ARCILLOSAS PROFUNDAS.
- 02 UO<sub>2</sub> 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 SINTESIS DE LA ASISTENCIA GEOTECNICA AL DISEÑO AGP-ARCILLA. Concepto de referencia.
- 05 DETERMINACION DE LA ENERGIA ACUMULADA EN LAS ROCAS SALINAS FUERTEMENTE IRRADIADAS MEDIANTE TECNICAS DE TERMOLUMINISCENCIA. Aplicación al análisis de repositorios de residuos radiactivos de alta actividad.
- 06 PREDICION DE FENOMENOS DE TRANSPORTE EN CAMPO PRÓXIMO Y LEJANO. Interacción en foses sólidas.
- 07 ASPECTOS RELACIONADOS CON LA PROTECCION RADIOLOGICA DURANTE EL DESMANTELAMIENTO Y CLAUSURA DE LA FABRICA DE ANDUJAR.
- 08 ANALYSIS OF GAS GENERATION MECHANISMS IN UNDERGROUND RADIOACTIVE WASTE REPOSITORIES. (Pegase Project).
- 09 ENSAYOS DE LIXIVIACION DE EMISORES BETA PUROS DE LARGA VIDA.
- 10 2º PLAN DE I+D. DESARROLLOS METODOLOGICOS, TECNOLOGICOS, INSTRUMENTALES Y NUMERICOS EN LA GESTION DE RESIDUOS RADIATIVOS.
- 11 PROYECTO AGP- ALMACENAMIENTO GEOLOGICO 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 OPERACION 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 EVOLUCION PALEOCLIMATICA Y PALEOAMBIENTAL EN LA PENINSULA IBERICA DURANTE LOS DOS ULTIMOS MILLONES DE AÑOS A PARTIR DEL ESTUDIO DE TRAVERTINOS Y ESPELEOTEMAS.
- 04 METODOS GEOESTADISTICOS PARA LA INTEGRACION DE INFORMACION.
- 05 ESTUDIO DE LONGEVIDAD EN BENTONITAS: ESTABILIDAD HIDROTHERMAL DE SAPONITAS.
- 06 ALTERACION HIDROTHERMAL DE LAS BENTONITAS DE ALMERIA
- 07 MAYDAY. UN CODIGO PARA REALIZAR ANALISIS DE INCERTIDUMBRE Y SENSIBILIDAD. *Manuales.*

1997

- 01 CONSIDERACION DEL CAMBIO MEDIOAMBIENTAL EN LA EVALUACION DE LA SEGURIDAD. ESCENARIOS CLIMATICOS A LARGO PLAZO EN LA PENINSULA IBERICA.
- 02 METODOLOGIA DE EVALUACION DE RIESGO SISMICO EN SEGMENTOS DE FALLA.
- 03 DETERMINACION 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 METODOLOGIA DE ANALISIS DE LA BIOSFERA EN LA EVALUACION DE ALMACENAMIENTOS GEOLOGICOS PROFUNDOS DE RESIDUOS RADIOACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD ESPECIFICA.

- 06 EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO Y DE LA SEGURIDAD DE UN ALMACENAMIENTO GEOLOGICO PROFUNDO EN GRANITO. *Marzo 1997*
- 07 SINTESIS TECTOESTRATIGRAFICA DEL MACIZO HESPERICO. VOLUME I.
- 08 3<sup>as</sup> JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGIAS DE GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. *Pósters descriptivos de los proyectos de I+D y evaluación de la seguridad a largo plazo.*
- 09 FEBEX. ETAPA PREOPERACIONAL. INFORME DE SINTESIS.
- 10 METODOLOGIA DE GENERACION DE ESCENARIOS PARA LA EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIOACTIVOS.
- 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 FABRICACION DE BLOQUES.
- 05 FEBEX. BENTONITE: ORIGIN, PROPERTIES AND FABRICATION OF BLOCKS.
- 06 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGIAS DE GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. *Volumen I*
- 07 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGIAS DE GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. *Volumen II*
- 08 MODELIZACION Y SIMULACION 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.

PUBLICACIONES NO PERIODICAS

1992

PONECIAS 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 GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. 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 GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. 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.

Edito:  
**enresa**  
 empresa nacional de residuos radiactivos, s.a.

Diseño y coordinación editorial: **TransEdit**  
 Imprime: GRAFISTAFF, S.L.  
 ISSN: 1134-380X  
 D.L.: M-1050-1999  
 Enero de 1999

Existen disponibles ejemplares de diversos números de las Publicaciones Técnicas de ENRESA relacionadas en este apartado. Quienes estén interesados en completar su colección o en disponer de algún título concreto pueden dirigir su solicitud a través del número de fax o dirección de correo electrónico que se detallan a continuación:

Fax: 91 566 81 65  
 Correo electrónico: [prej@enresa.es](mailto:prej@enresa.es)

enresa

Emilio Vargas, 7 - 28043 Madrid  
Tfno.: 566 81 00 - Fax: 566 81 69

NOVIEMBRE, 1998