

Cálculo de la generación de productos radiolíticos en agua por radiación  $\alpha$ .  
Determinación de la velocidad de alteración de la matriz del combustible nuclear gastado

# Cálculo de la generación de productos radiolíticos en agua por radiación $\alpha$ . Determinación de la velocidad de alteración de la matriz del combustible nuclear gastado

J. Quiñones, J. Serrano, P. Díaz Arocas, J. L. Rodríguez Almazán  
*CIEMAT*

J. Bruno, E. Cera, J. Merino  
*QuantiSci*

J. A. Esteban, A. Martínez-Esparza  
*ENRESA*

ENRESA  
Dirección de Ciencia y Tecnología  
Emilio Vargas nº 7  
28043 Madrid - España  
Tfno.: 915 668 100  
Fax: 915 668 169  
[www.enresa.es](http://www.enresa.es)

*Diseño y producción: TransEdit*  
*Imprime: GRAFISTAFF, S.L.*  
*ISSN: 1134-380X*  
*D.L.: M-24076-2000*  
*Mayo de 2000*

*Este trabajo ha sido realizado bajo contrato con ENRESA.*  
*Las conclusiones y puntos de vista expresados en él corresponden*  
*a sus autores y pueden no coincidir necesariamente con los de ENRESA*

# Índice

Índice

ABSTRACT . . . . .	1
RESUMEN . . . . .	5
1. INTRODUCCIÓN . . . . .	9
2. MODELO CONCEPTUAL . . . . .	13
2.1 <i>Parámetros del sistema</i> . . . . .	15
2.1.1 <i>Material y geometría</i> . . . . .	15
2.1.2 <i>Tasas de dosis <math>\alpha</math></i> . . . . .	16
2.1.3 <i>Valores G</i> . . . . .	16
2.1.4 <i>Composición química del agua</i> . . . . .	17
2.1.5 <i>Velocidad de oxidación de la matriz del combustible por <math>O_2</math> y por <math>H_2O_2</math></i> . . . . .	17
2.1.6 <i>Reacciones cinéticas</i> . . . . .	17
2.1.7 <i>Tiempos de evaluación</i> . . . . .	21
2.2 <i>Hipótesis de partida y limitaciones del modelo</i> . . . . .	21
2.2.1 <i>Efecto del <math>H_2</math></i> . . . . .	22
2.2.2 <i>Velocidad de flujo del agua</i> . . . . .	22
2.2.3 <i>Efecto de la difusión de las especies radiolíticas</i> . . . . .	22
2.2.4 <i>Variación de la densidad de puntos de coordinación, <math>\rho</math></i> . . . . .	22
2.2.5 <i>Condiciones de contorno: presión y temperatura</i> . . . . .	23
3. MATRIZ DE CASOS A EVALUAR . . . . .	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN . . . . .	29
4.1 <i>Resultados obtenidos entre los 1000 y 2500 años</i> . . . . .	31
4.2 <i>Resultados obtenidos durante todo el tiempo de la evaluación</i> . . . . .	35
4.2.1 <i>Evolución en función del tiempo</i> . . . . .	35
4.2.2 <i>Evolución en función de la tasa de dosis <math>\alpha</math></i> . . . . .	37

5. CONCLUSIONES . . . . .	41
6. REFERENCIAS . . . . .	45

## Índice de figuras

Figura 1.	Geometría del sistema considerado para los cálculos de generación de productos radiolíticos. . . . .	15
Figura 2.	Evolución de la concentración de U(VI) en la capa ionizada durante la lixiviación de una pastilla de combustible en presencia de un campo de radiación $\alpha$ . Tiempo de reacción entre 1000 – 2500 años . . . . .	31
Figura 3.	Evolución de la tasa de alteración de la pastilla de combustible. Tiempo de reacción entre 1000 – 2500 años. . . . .	32
Figura 4.	Evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno para tiempos de reacción entre 1000 – 2500 años. . . . .	33
Figura 5.	Evolución de la concentración de O <sub>2</sub> en solución y difundido fuera de la capa ionizada. Tiempos de reacción entre 1000 – 2500 años. . . . .	33
Figura 6.	Evolución de la concentración de H <sub>2</sub> en solución y difundido fuera de la capa ionizada durante la disolución de una pastilla combustible en presencia de radiación $\alpha$ . Tiempos de reacción de 1000 a 2500 años. . . . .	34
Figura 7.	Porcentaje de pastilla combustible disuelta para tiempos de reacción comprendidos entre 1000 – 2500 años. . . . .	35
Figura 8.	Evolución de la concentración de U(VI) en solución en la capa ionizada. . . . .	36
Figura 9.	Evolución de la tasa de alteración de la pastilla combustible durante el proceso de lixiviación. . . . .	36
Figura 10.	Evolución de la concentración de U(VI) en la capa ionizada y de la concentración de U(VI) difundido a la capa más externa en función de la tasa de dosis $\alpha$ del sistema. . . . .	37
Figura 11.	Evolución de la tasa de alteración de la pastilla combustible en función de la tasa de dosis $\alpha$ del sistema. . . . .	39
Figura 12.	Concentración de los productos radiolíticos (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> ) en la capa ionizada en el estado estacionario en función de la tasa de dosis $\alpha$ del sistema. . . . .	39
Figura 13.	Porcentaje de pastilla combustible alterada en un millón de años en función de que se considere las aproximaciones conservadoras (GT101 y GT102) o las realistas (GT103 y GT104). . . . .	40



## Índice de tablas

Tabla 1.	Valores de la tasa de dosis para el elemento combustible de referencia utilizado en el ejercicio ENRESA 2000 (Cuñado, com. Pers.) . . . . .	16
Tabla 2.	Valores G utilizados para los productos radiolíticos del agua desionizada considerando la radiación $\alpha$ . . . . .	16
Tabla 3.	Evolución de la composición química del agua granito-bentonítica. . . . .	17
Tabla 4.	Reacciones cinéticas de generación de productos radiolíticos. . . . .	18
Tabla 5.	Reacciones cinéticas que emulan el proceso de difusión del $H_2$ , $O_2$ y $H_2O_2$ en el sistema (véase apartado 2.2.3). . . . .	19
Tabla 6.	Reacciones cinéticas de alteración y recombinación que afectan la matriz del combustible o los productos de oxidación de la misma (aproximación "conservadora"). . . . .	20
Tabla 7.	Reacciones cinéticas de oxidación de la matriz del combustible por $O_2$ y por $H_2O_2$ (aproximación "realista"). . . . .	20
Tabla 8.	Reacciones cinéticas de los carbonatos. . . . .	21
Tabla 9.	Tiempos de entrada en el ejercicio de evaluación. . . . .	22
Tabla 10.	Matriz de casos con los valores de entrada para el estudio en agua desionizada y bicarbonatada. . . . .	27
Tabla 11.	Descripción de los casos sujetos a estudio. . . . .	28
Tabla 12.	Parámetros del ajuste lineal que relaciona la concentración de U(VI) en la capa ionizada con la tasa de dosis $\alpha$ , según la ecuación: $[U(VI)] = A + B \cdot (\text{tasa de dosis } (Gy \cdot s^{-1}))$ . . . . .	38





# Abstract



Abstract

The generation of radiolytic products as a result of alpha radiation in the surface of the spent fuel is a key process in order to understand how it becomes degraded in repository conditions. The present work has established a radiolytic model based on a set of reactions involving fuel oxidation-dissolution and radiolytic products recombination. It also includes the decrease of the dose rate as the main alpha emitters decay away. Four cases, with varying parameters of the system,

have been assessed. The results show a decrease in both the concentration of the radiolytic products in the gap water and the degradation of the fuel matrix. It has been estimated that in the period of the evaluation ( $10^6$  years) up to 52 % of the pellet is altered in the conservative cases, whereas only 11 % is altered in the realistic cases. No significant differences were observed when the carbonates reactions were included in the system.



# Resumen

Resumen

La generación de productos radiolíticos debido al campo de radiación alfa predominante en la superficie del combustible nuclear gastado es un fenómeno clave para entender el grado de alteración del mismo en condiciones de repositorio. En el presente trabajo se ha establecido un modelo radiolítico basado en un conjunto de reacciones de oxidación-disolución del combustible y recombinación de productos radiolíticos, así como de la disminución de la tasa de dosis con el tiempo debido a la desintegración radiactiva de los principales emisores

alfa. Se han evaluado cuatro casos en función de diferentes características del sistema. Los resultados obtenidos indican una disminución progresiva en la concentración de los productos radiolíticos en el huelgo así como en la alteración de la matriz del combustible, llegándose al cabo de  $10^6$  años hasta un porcentaje del 52 % de la pastilla disuelta en los casos conservadores y del 11 % en los casos realistas. No se han obtenido diferencias significativas cuando al incluirse el paquete de reacciones de los carbonatos en el sistema.



# 1. Introducción

## 1. Introducción

El grado de alteración del combustible bajo las condiciones de repositorio es uno de los principales parámetros que se deben determinar en un ejercicio de evaluación del comportamiento en un almacenamiento geológico profundo (AGP). La alteración del combustible y en definitiva su estabilidad dependerá básicamente de unas pocas variables críticas del sistema, *pH*, *pe* y concentración de bicarbonatos en las aguas (Cera et al., 2000). De todas estas variables, el *pe* es el más determinante en la estabilidad del combustible.

Las condiciones redox en el campo próximo de acuerdo con el diseño de un AGP serán predominantemente reductoras. Sin embargo, estas condiciones redox globales pueden verse alteradas en la interfaz combustible gastado - agua por la generación de productos radiolíticos si el agua llega a entrar en contacto con la superficie del combustible debido a un fallo en el sistema de almacenamiento a largo plazo.

Esta generación de productos de radiólisis es de suma importancia en el modelo planteado ya que

es la que determinará y limitará el grado de alteración del combustible y por lo tanto la liberación de los radionucleidos en función de la generación y consumo de oxidantes que tenga lugar.

Con el fin de cuantificar las especies producidas por procesos radiolíticos, y en definitiva los oxidantes generados por dichos procesos se han llevado a cabo los cálculos que se presentan en este documento. Los procesos de generación y recombinación de productos radiolíticos han incluido a la vez el proceso de oxidación del combustible por oxígeno y por peróxido de hidrógeno al ser estas dos especies los principales oxidantes generados por procesos de radiólisis. Los procesos de oxidación del combustible se han incluido en el esquema de reacciones con el fin de contemplar en el modelo el efecto del consumo de oxidantes por la superficie del combustible en la generación de los mismos por procesos de radiólisis. Los resultados de dichos cálculos serán los datos de partida para poder cuantificar el grado de alteración del combustible en función del tiempo en el sistema del repositorio.



## 2. Modelo conceptual

## 2. Modelo conceptual

## 2.1 Parámetros del sistema

En este apartado se recogen los parámetros que se han utilizado en dichos cálculos con el fin de definir el sistema. Dichos parámetros se han seleccionado basándose en el modelo conceptual de comportamiento del residuo (Cera et al., 2000) y en cálculos preliminares de generación de productos radiolíticos realizados por los autores.

### 2.1.1 Material y geometría

El estudio se ha centrado en una pastilla entera de  $\text{UO}_2$  de 7.38 g. La geometría del sistema se puede representar esquemáticamente en la **Figura 1**, donde la fase I corresponde a la capa de agua ionizada y a la que se referirán todos los cálculos posteriores. El conjunto de las fases I y II corresponde al huelgo pastilla-vaina. El espesor (d) de la capa ionizada por la radiación  $\alpha$ , es de  $45.4 \mu\text{m}$  (Rodríguez Almazán et al. 1998). El volumen de agua que corresponde a este espesor es de  $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3$ .

El espesor total (D) correspondiente al huelgo pastilla-vaina es de  $85 \mu\text{m}$ , calculado a partir de los parámetros definidos para el elemento combustible de

referencia (Enresa, 1998). El volumen de agua en contacto con una pastilla de combustible que corresponde a este huelgo es de  $3.9 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3$ .

De acuerdo con la geometría definida, el sistema a tratar en el presente ejercicio corresponde a un sistema cerrado en que no se produce ninguna renovación del agua que se encuentra en contacto con la pastilla durante todo el tiempo de la evaluación. Como se verá en el siguiente subapartado, ésta es una de las limitaciones del presente trabajo.

La masa inicial de  $\text{UO}_2$  determinará la superficie específica del material y la densidad de puntos de coordinación del mismo. En el presente ejercicio se han considerado los siguientes parámetros:

- Área superficial:  $72 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; área superficial total (SA):  $531 \text{ cm}^2$ .
- Densidad de puntos de coordinación ( $\rho$ ) =  $2.94 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2}$

El área superficial corresponde a un valor medio de áreas superficiales determinadas a partir de fragmentos de combustible nuclear gastado (Forsyth, 1995). La densidad de puntos de coordinación se ha tomado del modelo del comportamiento del residuo (Cera et al., 2000).

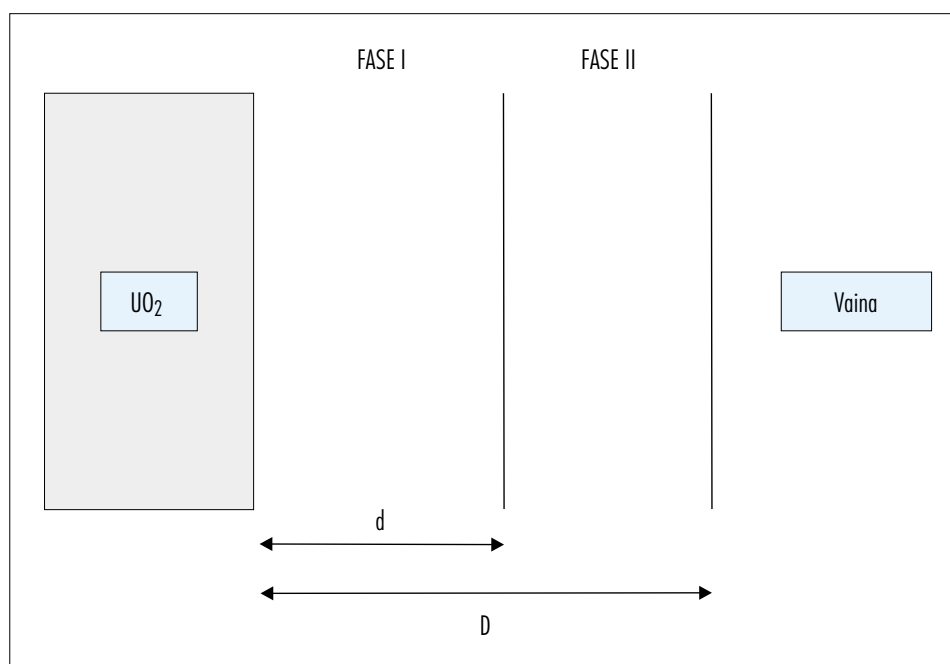


Figura 1. Geometría del sistema considerado para los cálculos de generación de productos radiolíticos.

## 2.1.2 Tasas de dosis $\alpha$

Las tasas de dosis  $\alpha$  se han calculado a partir del inventario del combustible gastado del ejercicio ENRESA-2000 (Enresa, 1999) empleando la metodología de cálculo propuesta por Rodríguez Almazán *et al.* (1998). Los valores de la tasa de dosis a diferentes tiempos de enfriamiento se encuentran recogidos en la [Tabla 1](#). En estos cálculos se ha

considerado que la tasa de dosis es constante entre los distintos intervalos de tiempo.

## 2.1.3 Valores G

Los valores G que se han utilizado en los cálculos se han tomado de Erikssen *et al.* (1987) y se recogen en la [Tabla 2](#).

**Tabla 1**  
Valores de la tasa de dosis para el elemento combustible de referencia utilizado en el ejercicio ENRESA 2000 (Cuñado, com. Pers.).

Tiempo (años)	Tasa de dosis $\alpha$ ( $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1000	$3.4619 \cdot 10^{-2}$
2500	$1.6245 \cdot 10^{-2}$
5000	$1.2254 \cdot 10^{-2}$
10000	$8.8224 \cdot 10^{-3}$
25000	$4.1150 \cdot 10^{-3}$
50000	$1.8234 \cdot 10^{-3}$
100000	$6.6868 \cdot 10^{-4}$
500000	$3.0827 \cdot 10^{-4}$
1000000	$2.2213 \cdot 10^{-4}$

**Tabla 2**  
Valores G utilizados para los productos radiolíticos del agua desionizada considerando la radiación  $\alpha$ .

Especie	$G_{\alpha}$ (moléculas/100 eV)
OH	0.232
$E^{-}$	0.058
H	0.203
$H_2$	1.254
$H_2O_2$	0.950
$H^{+}$	0.058
$OH^{-}$	
$HO_2$	0.212
$H_2O$	-2.556

### 2.1.4 Composición química del agua

En el ejercicio ENRESA-2000 se considera que el agua que va a entrar en contacto con la superficie de la pastilla será un agua granítica en equilibrio con la bentonita (agua granito-bentonítica). La composición química de esta agua para los distintos tiempos de evaluación (Tabla 3) ha sido proporcionada por el grupo encargado de realizar estos cálculos para el ejercicio de evaluación del comportamiento Enresa-2000 (Font, com. pers.).

### 2.1.5 Velocidad de oxidación de la matriz del combustible por $O_2$ y por $H_2O_2$

La expresión de la velocidad de oxidación que se ha considerado en estos cálculos es (Cera et al., 2000):

$$r_{ox} = 3.15 \cdot 10^{-9} \cdot [O_2(ac)] + 2.10 \cdot 10^{-10} \cdot [H_2O_2] \text{ mol}(U) \cdot dm^{-2} \cdot s^{-1} \quad (1)$$

Introduciendo la geometría del sistema a partir de la relación superficie total/volumen ( $SA/V$ ), esta expresión se puede escribir de la siguiente forma:

$$r_{ox} = k_{O_2} \cdot (SA/V) \cdot [O_2(ac)] + k_{H_2O_2} \cdot (SA/V) \cdot [H_2O_2] \text{ mol} \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1} \quad (2)$$

donde

$$k_{O_2} = 3.15 \cdot 10^{-9} \text{ dm} \cdot s^{-1}$$

$$k_{H_2O_2} = 2.10 \cdot 10^{-10} \text{ dm} \cdot s^{-1}$$

La velocidad de oxidación ( $r_{ox}$ ) la podemos definir de nuevo en función de la concentración  $\{>UO_2\}$  de los puntos de coordinación disponibles en la pastilla para ser oxidados de acuerdo con la siguiente expresión:

$$r_{ox} = k'_{O_2} \cdot \{>UO_2\} \cdot [O_2(ac)] + k'_{H_2O_2} \cdot \{>UO_2\} \cdot [H_2O_2] \text{ mol} \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1} \quad (3)$$

por lo tanto:

$$k_{O_2} \cdot (SA/V) = k'_{O_2} \cdot \{>UO_2\} \quad (4)$$

y consecuentemente,

$$k'_{O_2} = k_{O_2} / \rho \quad (5)$$

A partir de la expresión anterior, se ha calculado las constantes de velocidad que aparecen en la Tabla 7 (véase apartado siguiente).

Estas dos reacciones de oxidación por oxígeno y por peróxido de hidrógeno se han tratado con más detenimiento al tener datos experimentales de los procesos de oxidación por estos dos compuestos. Por otro lado estos dos procesos son los que alterarán en mayor medida la superficie del combustible al ser el  $H_2O_2$  y el  $O_2$  los dos oxidantes más importantes generados por radiólisis del agua.

### 2.1.6 Reacciones cinéticas

Se han utilizado dos conjuntos de reacciones cinéticas en función de dos aproximaciones distintas: te-

**Tabla 3**  
Evolución de la composición química del agua granito-bentonítica.

Tiempo (años)	$HCO_3^-$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$SiO_2(ac)$	pH
1,000	$1.75 \cdot 10^{-3}$	$9.28 \cdot 10^{-2}$	$2.67 \cdot 10^{-2}$	$1.39 \cdot 10^{-2}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$9.10 \cdot 10^{-2}$	$8.26 \cdot 10^{-4}$	$6.96 \cdot 10^{-4}$	6.71
2,500	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$8.11 \cdot 10^{-2}$	$3.22 \cdot 10^{-2}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$8.96 \cdot 10^{-2}$	$8.27 \cdot 10^{-4}$	$5.61 \cdot 10^{-4}$	6.74
5,000	$2.55 \cdot 10^{-3}$	$6.48 \cdot 10^{-2}$	$3.96 \cdot 10^{-2}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$	$8.73 \cdot 10^{-2}$	$8.27 \cdot 10^{-4}$	$4.25 \cdot 10^{-4}$	6.78
10,000	$3.21 \cdot 10^{-3}$	$4.15 \cdot 10^{-2}$	$4.38 \cdot 10^{-2}$	$1.40 \cdot 10^{-2}$	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$7.85 \cdot 10^{-2}$	$7.78 \cdot 10^{-4}$	$3.37 \cdot 10^{-4}$	6.82
25,000	$4.48 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$2.15 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$	$3.16 \cdot 10^{-2}$	$3.19 \cdot 10^{-4}$	$2.84 \cdot 10^{-4}$	7.29
50,000	$5.14 \cdot 10^{-3}$	$1.52 \cdot 10^{-3}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$8.15 \cdot 10^{-5}$	$8.46 \cdot 10^{-3}$	$8.49 \cdot 10^{-5}$	$2.85 \cdot 10^{-4}$	8.18
100,000	$5.28 \cdot 10^{-3}$	$4.07 \cdot 10^{-4}$	$3.02 \cdot 10^{-5}$	$5.16 \cdot 10^{-5}$	$2.88 \cdot 10^{-5}$	$5.31 \cdot 10^{-3}$	$5.37 \cdot 10^{-5}$	$2.83 \cdot 10^{-4}$	8.53
500,000	$5.28 \cdot 10^{-3}$	$3.95 \cdot 10^{-4}$	$1.57 \cdot 10^{-5}$	$5.45 \cdot 10^{-5}$	$3.06 \cdot 10^{-5}$	$5.26 \cdot 10^{-3}$	$5.53 \cdot 10^{-5}$	$2.43 \cdot 10^{-4}$	8.56
1,000,000	$5.27 \cdot 10^{-3}$	$3.95 \cdot 10^{-4}$	$1.57 \cdot 10^{-5}$	$5.93 \cdot 10^{-5}$	$3.36 \cdot 10^{-5}$	$5.22 \cdot 10^{-3}$	$5.77 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-4}$	8.55

niendo en cuenta tan sólo aquellas reacciones de alteración del combustible por  $O_2$  y  $H_2O_2$  de las que existe información experimental (aproximación "realista"), **Tabla 7**, y, por otra parte, teniendo en cuenta la interacción de los radicales formados por radiólisis con la superficie del  $UO_2$  como se desprende de estudios electroquímicos (aproximación "conservadora"), **Tabla 6**.

El esquema de reacciones cinéticas utilizadas así como sus constantes de velocidad se dan en las siguientes tablas (**Tablas 4 a 8**).

La influencia de los carbonatos en el proceso de alteración de la matriz del combustible no se ha

tratado en el presente ejercicio ya que se ha considerado que los carbonatos tendrán una influencia importante en la solubilidad y en la especiación del uranio en el sistema acuoso, una vez éste haya sido oxidado y liberado de la matriz del combustible.

Por lo tanto, con el fin de simplificar el sistema, y teniendo también en cuenta que las cinéticas de los procesos  $UO_2$ -carbonato que pueden ocurrir en la superficie del combustible no están en la actualidad bien definidas, solamente se ha considerado la recombinación de los mismos con los otros productos radiolíticos.

**Tabla 4**  
Reacciones cinéticas de generación de productos radiolíticos.

Reacciones	Ctes. Cinéticas ( $M^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$OH + H_2 = H + H_2O$	$3.4 \cdot 10^7$
$OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$	$2.7 \cdot 10^7$
$OH + O_2^- = O_2 + OH^-$	$1 \cdot 10^{10}$
$OH + HO_2 = H_2O + O_2$	$7.1 \cdot 10^9$
$OH + OH = H_2O_2$	$5.5 \cdot 10^9$
$OH + OH^- = H_2O + O^-$	$1.2 \cdot 10^{10}$
$OH + HO_2^- = HO_2 + OH^-$	$7.5 \cdot 10^9$
$OH + H = H_2O$	$7 \cdot 10^9$
$OH + E^- = OH^-$	$3.1 \cdot 10^{10}$
$OH + O^- = HO_2^-$	$1.8 \cdot 10^{10}$
$O^- + H_2O = OH + OH^-$	$1.7 \cdot 10^6$
$E^- + O_2 = O_2^-$	$1.9 \cdot 10^{10}$
$E^- + H_2O_2 = OH + OH^-$	$1.1 \cdot 10^{10}$
$E^- + O_2^- = HO_2^- + OH^- - H_2O$	$1.3 \cdot 10^{10}$
$E^- + H^+ = H$	$2.3 \cdot 10^{10}$
$E^- + H_2O = H + OH^-$	$1.9 \cdot 10^1$
$E^- + HO_2^- = O^- + OH^-$	$3.5 \cdot 10^9$
$E^- + E^- = H_2 + OH^- + OH^-$	$5.5 \cdot 10^9$

**Tabla 4**  
Reacciones cinéticas de generación de productos radiolíticos (continuación).

Reacciones	Ctes. Cinéticas ( $M^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$E^- + HO_2 = HO_2^-$	$2 \cdot 10^{10}$
$E^- + H = H_2 + OH^- - H_2O$	$2.5 \cdot 10^{10}$
$H + HO_2 = H_2O_2$	$2 \cdot 10^{10}$
$H + H_2O_2 = H_2O + OH$	$9 \cdot 10^7$
$H + OH^- = E^- + H_2O$	$2.2 \cdot 10^7$
$H + O_2 = HO_2$	$2.1 \cdot 10^{10}$
$H + O_2^- = HO_2^-$	$2 \cdot 10^{10}$
$H + H = H_2$	$7.8 \cdot 10^9$
$HO_2 + O_2^- = O_2 + HO_2^-$	$9.6 \cdot 10^7$
$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$8.4 \cdot 10^5$
$HO_2 = H^+ + O_2^-$	$8 \cdot 10^5$
$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	$5 \cdot 10^{10}$
$H^+ + HO_2^- = H_2O_2$	$2 \cdot 10^{10}$
$H_2O_2 = H^+ + HO_2^-$	$3.56 \cdot 10^2$
$H^+ + OH^- = H_2O$	$1.43 \cdot 10^{11}$
$H_2O = H^+ + OH^-$	$2.6 \cdot 10^5$
$O_2^- + O_2^- = HO_2^- + O_2 - H^+$	$1.8 \cdot 10^9$
$H_2O_2 = H_2O + O$	$1 \cdot 10^{-3}$
$O + O = O_2$	$1 \cdot 10^9$

**Tabla 5**  
Reacciones cinéticas que emulan el proceso de difusión del  $H_2$ ,  $O_2$  y  $H_2O_2$  en el sistema (véase apartado 2.2.3).

Reacciones	Ctes. Cinéticas ( $s^{-1}$ )
$O_2 = O_2D$	$4.25 \cdot 10^3$
$H_2 = H_2D$	$1.00 \cdot 10^2$
$H_2O_2 = H_2O_2D$	$3.25 \cdot 10^3$

**Tabla 6**  
Reacciones cinéticas de alteración y recombinación que afectan la matriz del combustible o los productos de oxidación de la misma (aproximación "conservadora").

Reacciones	Ctes. Cinéticas ( $M^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$UO_2 + OH = HUO_3$	$4 \cdot 10^8$
$UO_2 + HO_2 = HUO_3 + H_2O_2 - H_2O$	$2 \cdot 10^8$
$UO_2 + O_2^- = HUO_3 + HO_2^- - H_2O$	$2 \cdot 10^8$
$HUO_3 + HUO_3 = UO_3 + UO_2 + H_2O$	3
$HUO_3 + OH = UO_3 + H_2O$	$8 \cdot 10^8$
$HUO_3 + E^- = UO_2 + OH^-$	$5 \cdot 10^8$
$HUO_3 + O_2^- = UO_3 + HO_2^-$	$2 \cdot 10^8$
$HUO_3 + O_2^- = UO_2 + OH^- + O_2$	$4 \cdot 10^8$
$HUO_3 + HO_2 = UO_3 + H_2O_2$	$4 \cdot 10^8$
$UO_3 + E^- = HUO_3 + OH^- - H_2O$	$5 \cdot 10^7$
$UO_3 + O_2^- = UO_3^- + O_2$	$4 \cdot 10^6$
$UO_3^- + H_2O = HUO_3 + OH^-$	10
$HUO_3 + H = UO_2 + H_2O$	$4.5 \cdot 10^6$
$UO_3 + H = HUO_3$	$4.5 \cdot 10^5$
$UO_3 + HO_2 = HUO_3 + O_2$	$4 \cdot 10^6$
$UO_2 + O_2 = UO_3 + O$	$1.07 \cdot 10^4$
$UO_2 + H_2O_2 = UO_3 + H_2O$	$7.14 \cdot 10^6$
$UO_3 = UO_3D$	$4 \cdot 10^5$
$UO_2 = UO_2D$	$7 \cdot 10^3$
$UO_2D = UO_2$	$7 \cdot 10^9$

**Tabla 7**  
Reacciones cinéticas de oxidación de la matriz del combustible por  $O_2$  y por  $H_2O_2$  (aproximación "realista").

Reacciones	Ctes. Cinéticas ( $M^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$UO_2 + O_2 = UO_3 + O$	$1.07 \cdot 10^4$
$UO_2 + H_2O_2 = UO_3 + H_2O$	$7.14 \cdot 10^6$
$UO_3 = UO_3D$	$4 \cdot 10^5$

**Tabla 8**  
Reacciones cinéticas de los carbonatos.

Reacciones	Ctes. Cinéticas ( $M^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$OH + CO_3^- = CO_3^- + OH^-$	$4 \cdot 10^8$
$OH + HCO_3^- = CO_3^- + H_2O$	$1.5 \cdot 10^7$
$O_2^- + CO_3^- = CO_3^- + O_2$	$3.2 \cdot 10^8$
$H_2O_2 + CO_3^- = CO_3^- + O_2^- + H^+ + H^+$	$4.3 \cdot 10^5$
$HO_2^- + CO_3^- = CO_3^- + O_2^- + H^+$	$3 \cdot 10^7$
$H^+ + HCO_3^- = CO_2 + H_2O$	$1 \cdot 10^{10}$
$OH^- + HCO_3^- = CO_3^- + H_2O$	$1 \cdot 10^9$
$H_2O + CO_2 = HCO_3^- + H^+$	84.1
$H_2O + CO_3^- = HCO_3^- + OH^-$	$3.8 \cdot 10^3$
$H_2O + CO_4^- = CO_3^- + H_2O_2$	0.2
$CO_3^- + CO_3^- = CO_4^- + CO_2$	$7 \cdot 10^6$

### 2.1.7 Tiempos de evaluación

Se ha tomado como tiempo de partida " $t_0 = 1000$  años" correspondiente al tiempo de intrusión de agua en el sistema en caso de producirse un fallo en el mismo. A partir de este valor inicial se han considerado diferentes intervalos de tiempo con el fin de evaluar la evolución de la velocidad de oxidación y determinar cuando se alcanza el estado estacionario. Para ello se han propuesto los tiempos iniciales de estudio de la [Tabla 9](#). En cada tiempo inicial de estudio se ha variado la tasa de dosis de acuerdo con la [Tabla 1](#). Para cada tiempo de estudio se ha seguido la evolución del sistema hasta llegar a un estado estacionario, el cual se alcanzaba normalmente en unas horas.

## 2.2 Hipótesis de partida y limitaciones del modelo

Las hipótesis conceptuales del modelo se resumen a continuación:

- El sistema es cerrado (no existe flujo de materia).
- Se considera un sistema monofásico donde la concentración de especies gaseosas en solu-

ción en la capa ionizada no debe superar su solubilidad.

- La concentración total de U(VI) en disolución vendrá dada por su contenido en la capa ionizada.
- El proceso de precipitación es instantáneo.
- Cuando la masa de U(VI) difundido a la capa externa supera el de la capa ionizada, el U(VI) precipita formando una fase secundaria.
- La formación de la fase secundaria no tiene efecto protector sobre la alteración del combustible.
- La masa extraída se refleja como  $UO_3D$ , es decir, la cantidad de pastilla que ha sido disuelta y ha podido precipitar formando una fase secundaria.
- No se considera retrodifusión.
- Todas las especies difundidas fuera de la capa ionizada no afectan al proceso de alteración de la pastilla de combustible.

Estas hipótesis suponen unas limitaciones "conservadoras" del modelo. A continuación se describen otras hipótesis del modelo que en algunos casos han sido objeto de un análisis más elaborado.

Tabla 9  
Tiempos de entrada en el ejercicio de evaluación.

Instante inicial (años)	Tiempo de evaluación	
	Años	s
1000	1500	$4.73 \cdot 10^{10}$
2500	2500	$7.88 \cdot 10^{10}$
5000	5000	$1.58 \cdot 10^{11}$
10000	15000	$4.73 \cdot 10^{11}$
25000	25000	$7.88 \cdot 10^{11}$
50000	50000	$1.58 \cdot 10^{12}$
100000	400000	$1.26 \cdot 10^{13}$
500000	500000	$1.58 \cdot 10^{13}$
1000000		

### 2.2.1 Efecto del $H_2$

En trabajos previos se ha estudiado el efecto que podía tener el hidrógeno generado por corrosión del acero. Suponiendo una concentración inicial de  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , Quiñones et al. (1999) demostraron que la tasa de disolución de la pastilla de combustible tan sólo se veía alterada en los primeros 300 s de la simulación.

A partir de este instante, no existen diferencias significativas respecto al caso en que se considera una concentración inicial nula de  $H_2$ .

Teniendo en cuenta que la simulación en el presente ejercicio es hasta los  $10^6$  años, se ha decidido tomar  $[H_2]_0=0$  en todos los casos con el fin de simplificar el sistema.

### 2.2.2 Velocidad de flujo del agua

Debido a la velocidad de flujo tan baja que cabe esperar en el sistema del repositorio (Cera et al., 2000), se ha considerado que la velocidad de flujo es cero con el fin de simplificar los cálculos.

Por otra parte, esta suposición es consecuencia directa del hecho de considerar un sistema cerrado en el modelo que aplicamos.

### 2.2.3 Efecto de la difusión de las especies radiolíticas

La difusión de algunas de las especies existentes en el sistema puede influir en la oxidación del combustible gastado. Dicho proceso se ha considerado en los cálculos para las tres especies radiolíticas de mayor relevancia en este estudio:  $H_2$ ,  $O_2$  y  $H_2O_2$ . Los valores de difusión de agua de las especies radiolíticas  $H_2$ ,  $O_2$  y  $H_2O_2$  son  $6 \cdot 10^{-5}$ ,  $2.5 \cdot 10^{-5}$  y  $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente (Christensen, 1997). Siguiendo la metodología de Christensen (1998), se han calculado las constantes cinéticas a partir de los coeficientes de difusión y la geometría del sistema. Dichas constantes se dan en la Tabla 5. Cabe destacar que sólo se ha considerado la difusión de las especies radiolíticas de la capa de agua ionizada hacia el resto del hueco.

### 2.2.4 Variación de la densidad de puntos de coordinación, $\rho$

Un aspecto que merece una discusión es la influencia en la velocidad de oxidación al considerar la concentración de puntos de coordinación,  $\{>UO_2\}$ , constantes o variables en función del tiempo. No obstante, el considerar una concentración de puntos de coordinación variable en función del tiempo

significa asumir que solamente existe una determinada concentración inicial de puntos de coordinación disponibles para ser oxidados de forma que al oxidarse un punto de coordinación, este no se regenera. Considerar esta aproximación sería tratar un sistema poco realista, por lo que la concentración de puntos de coordinación del  $UO_2$  se ha considerado constante durante toda la simulación, es decir, se ha considerado que los puntos eran regenerados a medida que se iban oxidando y disolviendo.

Implícitamente, al considerar la concentración inicial de puntos de coordinación constante durante todo el tiempo de evaluación, se asume que no existe pasivación de la superficie oxidada por la precipitación de fases secundarias, tomando de esta forma la hipótesis más conservativa para los cálculos.

Como se ha comentado anteriormente, los dos procesos que alterarán en mayor grado la matriz del combustible y que consecuentemente se han tratado con más detenimiento son la oxidación por oxígeno y por peróxido de hidrógeno.

De acuerdo con la expresión de la ley de velocidad (ec. 3) y de la igualdad dada en la ecuación 5, podemos escribir la ley de velocidad como:

$$r_{ox} = k_{O_2}/\rho \cdot \{>UO_2\} \cdot [O_2] + k_{H_2O_2}/\rho \cdot \{>UO_2\} \cdot [H_2O_2] \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1} \quad (6)$$

Por otro lado, la concentración de puntos de coordinación se ha calculado a partir de la siguiente expresión:

$$\{>UO_2\} = \rho \cdot SA/V \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \quad (7)$$

donde  $\rho$  se refiere a la densidad de puntos de coordinación ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-2}$ ),  $SA$  es el área superficial total de la pastilla en  $\text{dm}^2$ ,  $V$  es el volumen de agua afectado por radiólisis en  $\text{dm}^3$ .

Sustituyendo la expresión (7) en la ley de velocidad (6) podemos ver que en el caso de considerar la concentración inicial de puntos de coordinación constantes durante todo el tiempo de la evaluación ( $\{>UO_2\}$ ), la velocidad de oxidación del combustible no depende de la densidad de puntos de coordinación ( $\rho$ ), por lo tanto será independiente del parámetro inicial que se considere.

### 2.2.5 Condiciones de contorno: presión y temperatura

Los cálculos se han realizado considerando una presión de 0.1 MPa y una temperatura de 298 K. Se han considerado estas condiciones de contorno al no existir información bibliográfica sobre constantes cinéticas para los procesos que en este ejercicio se consideran a presiones y temperaturas superiores representativas de las condiciones de repositorio.



### 3. Matriz de casos a evaluar

### 3. Matriz de casos a evaluar

En la **Tabla 10** se muestra la matriz de casos a evaluar en el presente trabajo.

El código cinético utilizado ha sido el Macksima Chemist (Carver *et al.*, 1979). Cabe destacar que en estos cálculos no se ha contemplado explícitamente la precipitación de fases secundarias que limiten la concentración de uranio en disolución en el sistema.

Los procesos de precipitación que limiten las concentraciones en disolución se tienen en cuenta en el desarrollo del modelo matemático de alteración del combustible tomando como partida los datos generados y recogidos en este documento (Cera *et al.*, 2000).

En la **Tabla 11** se presentan los cuatros casos considerados con sus características más definitorias.

**Tabla 10**  
Matriz de casos con los valores de entrada para el estudio en agua desionizada y bicarbonatada.

Parámetro	GTI01	GTI02	GTI03	GTI04
Temperatura (K)	298	298	298	298
Presión (MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1
Material	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>
Masa pastilla (g)	7.38	7.38	7.38	7.38
Superficie específica (cm <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	72	72	72	72
Puntos de coordinación (mol/dm <sup>2</sup> )	2.94·10 <sup>-5</sup>	2.94·10 <sup>-5</sup>	2.94·10 <sup>-5</sup>	2.94·10 <sup>-5</sup>
Moles iniciales (puntos coordinación)	1.56·10 <sup>-4</sup>	1.56·10 <sup>-4</sup>	1.56·10 <sup>-4</sup>	1.56·10 <sup>-4</sup>
V total agua por pastilla (dm <sup>3</sup> )	3·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-2</sup>
V huelgo-pastilla (dm <sup>3</sup> )	3.91·10 <sup>-5</sup>	3.91·10 <sup>-5</sup>	3.91·10 <sup>-5</sup>	3.91·10 <sup>-5</sup>
V capa ionizada (dm <sup>3</sup> )	2.07·10 <sup>-5</sup>	2.07·10 <sup>-5</sup>	2.07·10 <sup>-5</sup>	2.07·10 <sup>-5</sup>
{>UO <sub>2</sub> } <sup>a</sup> inicial (M)	7.55	7.55	7.55	7.55
Tasa dosis	Tabla 1	Tabla 1	Tabla 1	Tabla 1
Valores G	Tabla 2	Tabla 2	Tabla 2	Tabla 2
Tiempo inicial (años)	1000	1000	1000	1000
Tiempos de evaluación	Tabla 9	Tabla 9	Tabla 9	Tabla 9
Composición química del agua:				
pH	Tabla 3	Tabla 3	Tabla 3	Tabla 3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	No	Tabla 3	No	Tabla 3
[H <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	0	0	0	0
Reacciones cinéticas	Tablas 4 y 6	Tablas 4, 6 y 8	Tablas 4 y 7	Tablas 4, 7 y 8
Difusión	Tabla 5	Tabla 5	Tabla 5	Tabla 5

<sup>a</sup> {>UO<sub>2</sub>} representa la concentración superficial inicial de UO<sub>2</sub>.

Tabla 11  
Descripción de los casos sujetos a estudio.

Denominación	Aproximación	Influencia de carbonatos
GTI01	Conservadora	No
GTI02	Conservadora	Sí
GTI03	Realista	No
GTI04	Realista	Sí

## 4. Resultados y discusión

## 4. Resultados y discusión

Para facilitar la comprensión y la discusión de los resultados obtenidos en las distintas simulaciones llevadas a cabo, tanto en la aproximación conservadora (GTI01 y GTI02), como en la realista (GTI03 y GTI04), éstos se han presentado de manera conjunta y de forma comparativa. Los resultados así como la discusión de los mismos se ha realizado en dos subapartados.

En el primero de ellos se incluyen los resultados obtenidos en los cuatro casos en estudio para el primer período de evaluación, es decir de 1000 a 2500 años, considerando que es a los 1000 años cuando se produce un fallo en el sistema de almacenamiento y entra en contacto el agua con el combustible. En este período se han estudiado y discutido de forma exhaustiva los resultados obtenidos con el fin de analizar las diferencias obtenidas en función de las dos aproximaciones consideradas, conservadora y realista y en función de considerar el sistema con o sin carbonatos.

En el segundo subapartado se han discutido los resultados obtenidos durante todo el tiempo de evaluación, de 1000 a  $10^6$  años, periodo de interés para el ejercicio de evaluación del comportamiento

Enresa2000, poniendo más énfasis en los distintos resultados obtenidos en función de la tasa de dosis  $\alpha$  considerada.

## 4.1 Resultados obtenidos entre los 1000 y 2500 años

En la **Figura 2** se muestran los resultados obtenidos en las distintas simulaciones en cuanto a la concentración de uranio presente en la capa ionizada de acuerdo con el modelo conceptual planteado para un tiempo de reacción de 1000 a 2500 años. Como se puede ver en este gráfico, la concentración de uranio oxidado y disuelto en función del tiempo es mayor en el caso de considerar la aproximación realista durante todo el tiempo de la evaluación, no obstante la tendencia es la misma independientemente de la aproximación considerada. La diferencia de concentraciones de uranio en la capa ionizada obtenida en ambas aproximaciones es aproximadamente de un orden de magnitud durante todo el intervalo de tiempo.

Por otro lado cabe destacar de la comparación simultánea de las distintas simulaciones llevadas a

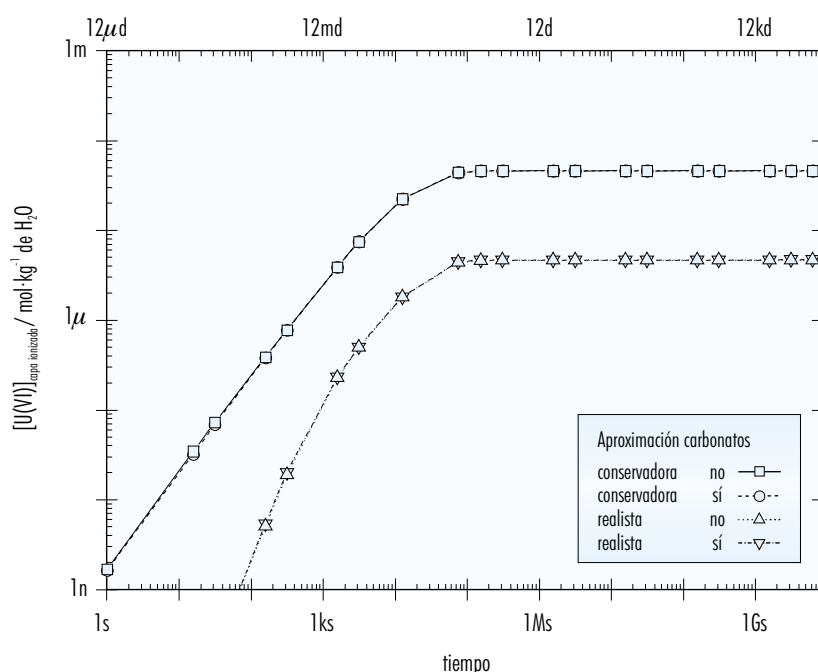


Figura 2. Evolución de la concentración de U(VI) en la capa ionizada durante la lixiviación de una pastilla de combustible en presencia de un campo de radiación  $\alpha$ . Tiempo de reacción entre 1000 – 2500 años.

cabo que para estos tiempos de reacción, no se observa una influencia clara en la concentración de U(VI) en solución, entre considerar o no la existencia de carbonatos en el sistema.

La mayor oxidación y disolución de uranio en función del tiempo en los supuestos conservadores (GT101 y GT102) se traduce en unas tasas de alteración mayores, un orden de magnitud aproximadamente, con respecto a las obtenidas en los supuestos realistas (GT103 y GT104) (Figura 3). Por otro lado no se observa ninguna dependencia de la tasa de alteración de la matriz del combustible con la existencia de carbonatos, en concordancia con los resultados obtenidos de concentración de uranio en la capa ionizada para los distintos casos estudiados. Cabe destacar por otro lado que para tiempos superiores a un día se alcanza el estado estacionario, es decir, la tasa de alteración (oxidación y disolución del combustible gastado) es constante.

En las Figuras 4 a 6 se recogen las concentraciones calculadas de peróxido de hidrógeno, oxígeno e hidrógeno respectivamente tanto en la capa ionizada ( $H_2O_2$ ,  $O_2$  y  $H_2$  en los gráficos) como las difundidas al resto del volumen existente entre la pastilla y la vaina, Fase II en la descripción de la geometría del

sistema considerado ( $H_2O_2D$ ,  $O_2D$  y  $H_2D$  en los gráficos). En las mismas gráficas se presentan los resultados correspondientes a las cuatro aproximaciones consideradas y definidas anteriormente.

Como se puede observar en las figuras anteriores, el hecho de considerar una aproximación u otra, conservadora frente a realista, no tiene efecto alguno en el hidrógeno (Figura 6) generado por procesos de radiólisis ya que se obtienen resultados iguales y el mismo comportamiento a partir de ambas aproximaciones. Por otro lado, la concentración de peróxido de hidrógeno (Figura 4) obtenida en ambos supuestos es ligeramente distinta, obteniendo una concentración algo menor en la capa ionizada y en el estado estacionario en el caso de considerar el supuesto realista. Sin embargo sí que tiene un efecto más importante en la concentración de oxígeno (Figura 5). En la Figura 5 se puede ver que la generación de oxígeno en el caso de considerar la aproximación realista conduce a una concentración de oxígeno constante a partir de los  $3 \cdot 10^3$  s (una hora aproximadamente) en la capa ionizada un orden de magnitud mayor que al considerar la aproximación conservadora. A pesar del distinto rango de concentraciones, la evolución de la concentración de oxígeno en el sistema es la misma en el in-

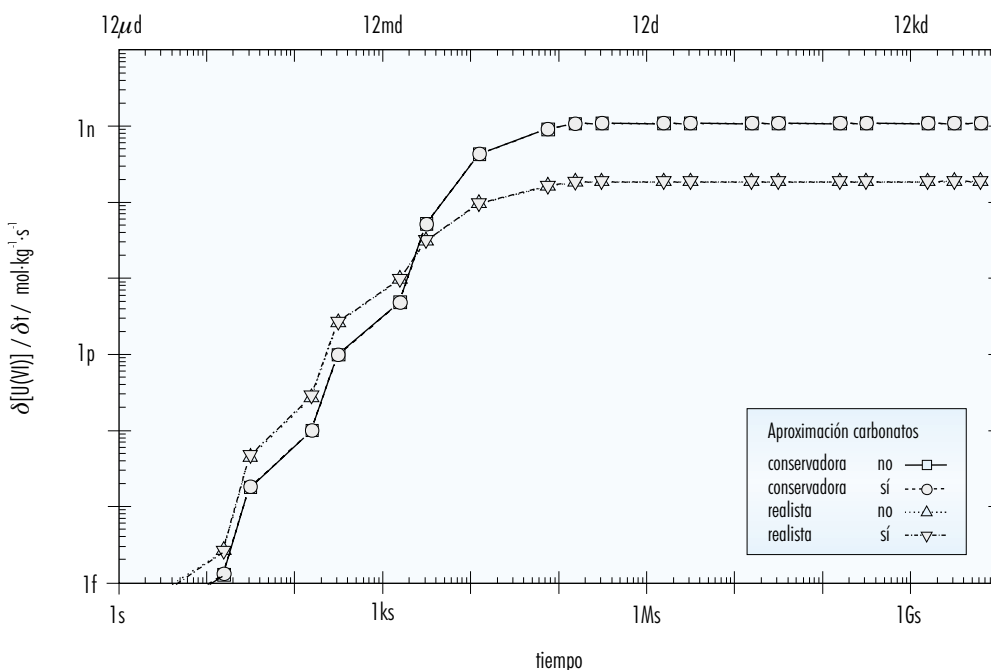


Figura 3. Evolución de la tasa de alteración de la pastilla de combustible. Tiempo de reacción entre 1000 – 2500 años.

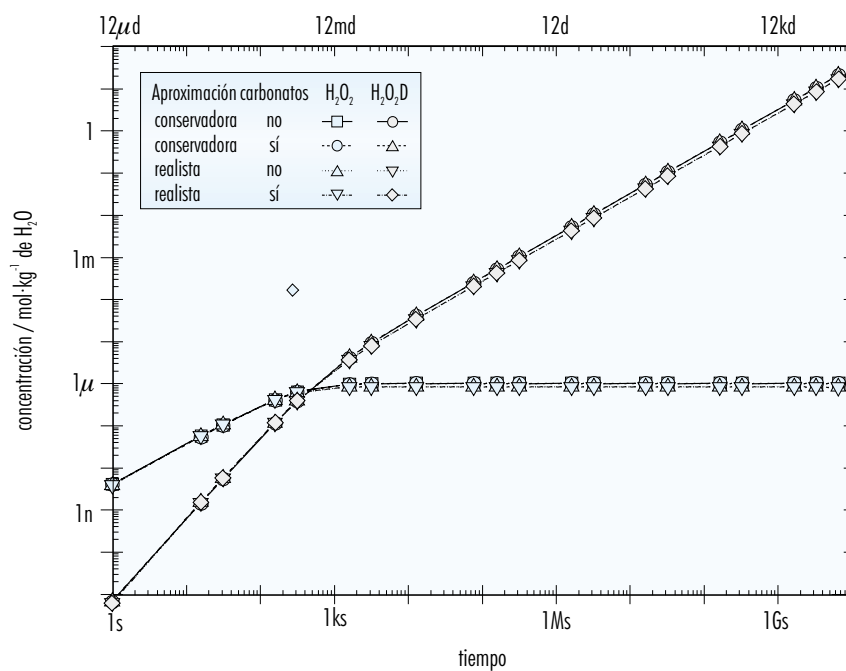


Figura 4. Evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno para tiempos de reacción entre 1000 – 2500 años.

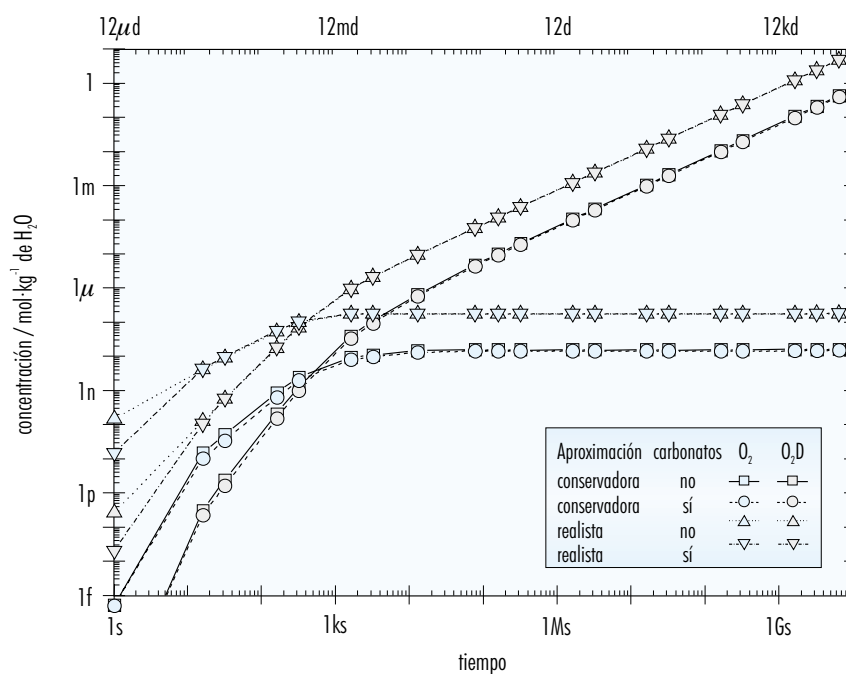


Figura 5. Evolución de la concentración de O<sub>2</sub> en solución y difundido fuera de la capa ionizada. Tiempos de reacción entre 1000 – 2500 años.

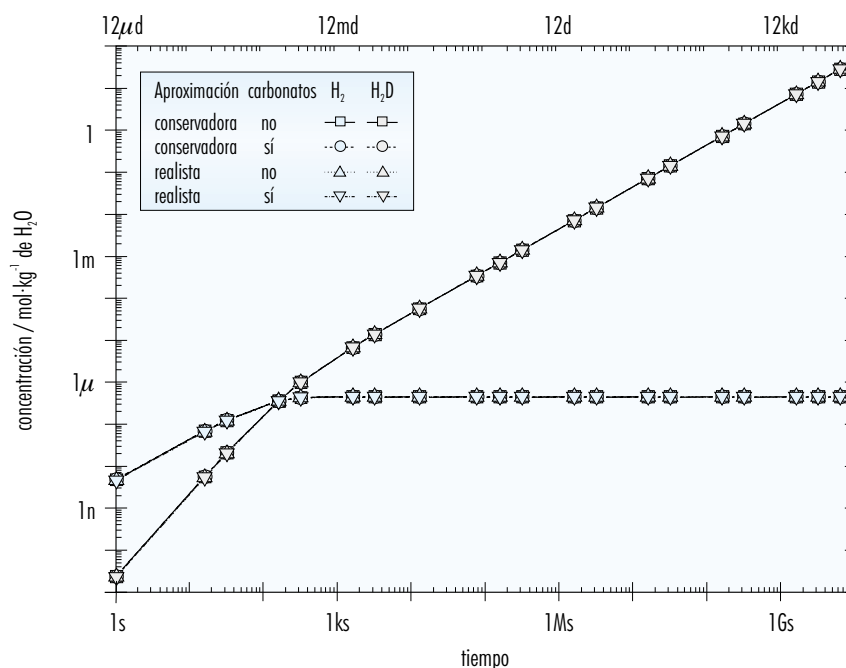


Figura 6. Evolución de la concentración de H<sub>2</sub> en solución y difundido fuera de la capa ionizada durante la disolución de una pastilla combustible en presencia de radiación  $\alpha$ . Tiempos de reacción de 1000 a 2500 años.

tervalo de tiempo contemplado independientemente de la aproximación considerada. La distinta concentración de oxígeno en la capa ionizada se transfiere en una concentración distinta, del mismo orden de magnitud, de este oxidante difundida al resto del volumen existente entre la pastilla y la vaina en función de la aproximación considerada.

La diferencia en la concentración de oxígeno en función de la aproximación considerada y así mismo a la distinta alteración de la pastilla como hemos visto anteriormente se debe al hecho de considerar o no el paquete de reacciones de recombinación dados en la Tabla 6. Las reacciones del uranio presente en la superficie del combustible sean en forma oxidada o sin oxidar con otras especies radiolíticas, así como del uranio oxidado con O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, provoca una mayor alteración del mismo, supuesto conservador. La mayor alteración de UO<sub>2</sub> provocará un consumo de oxígeno y peróxido de hidrógeno mayor y en consecuencia una disminución de sus concentraciones en el estado estacionario. No obstante, tan sólo en el caso del O<sub>2</sub> hay una diferencia importante y más apreciable en las dos aproximaciones, poniendo de manifiesto la mayor sensibilidad del sistema respecto a este oxidan-

te. En el caso del peróxido de hidrógeno como se puede observar en la Figura 4 este efecto es contrario, aunque cabe esperar un mayor consumo debido a la mayor alteración del combustible, el efecto neto es un ligero incremento en la concentración de este oxidante al considerar este paquete de reacciones de recombinación en el supuesto conservador, tal y como hemos comentado anteriormente. Este hecho pone nuevamente de manifiesto la mayor sensibilidad del sistema considerado al oxígeno frente al peróxido de hidrógeno.

Por otro lado, teniendo en cuenta los paquetes de reacciones considerados en cada supuesto no se ha observado ningún efecto en la generación de las principales especies radiolíticas generadas por el hecho de considerar el sistema con o sin carbonatos.

La cantidad de masa alterada para el tiempo de reacción se ha calculado teniendo en cuenta las hipótesis de partida, es decir, la concentración de U(VI) en la capa externa contigua a la capa ionizada nunca puede ser mayor que la de la capa ionizada; cuando esta concentración sea mayor se producirá la precipitación instantánea del exceso de concentración existente en dicha capa. Así pues, como consecuencia del proceso de lixiviación si-

mulado mediante estas cuatro aproximaciones, y para tiempos de reacción correspondientes a un combustible gastado con enfriamientos comprendidos entre 1000 y 2500 años, se alteraría entre un 0.6 % y un 3.5 % de la pastilla combustible, aproximaciones realistas y conservadoras respectivamente (Figura 7).

Las discrepancias mostradas entre las aproximaciones conservadoras y realistas entran dentro de los límites de incertidumbre de los datos de que se parten. Consecuentemente se ha considerado realizar la evaluación de los cuatro casos hasta un millón de años.

## 4.2 Resultados obtenidos durante todo el tiempo de la evaluación

### 4.2.1 Evolución en función del tiempo

En las Figuras 8 y 9 se muestran los resultados obtenidos en las distintas simulaciones de la evolución de la concentración de U(VI) en la capa ionizada así como la tasa de alteración de la matriz del combustible respectivamente en función del tiempo. Los

cálculos de la evolución de la concentración de U (Figura 8) hasta tiempos de reacción de  $10^6$  años muestran un comportamiento similar a los resultados obtenidos en el estudio a 1000 años. Las concentraciones de uranio en la capa ionizada alcanzan un estado estacionario en un periodo muy corto de tiempo en cada estadio de la simulación realizada hasta un millón de años, consecuentemente, la tasa de alteración se hace rápidamente constante en cada periodo de la evaluación.

Como se puede ver en la Figura 8, la evolución de la concentración de uranio y consecuentemente de las tasas de alteración de la matriz (Figura 9) son similares tanto en la aproximación conservadora como en la realista, no obstante la diferencia inicial de aproximadamente un orden de magnitud determinada en el primer periodo de la evaluación entre ambos supuestos, va aumentando progresivamente en los siguientes períodos de evaluación. Es necesario destacar que, tanto para la aproximación conservadora como para la realista, no se encuentran diferencias significativas entre considerar o no la presencia de carbonatos en el sistema tal y como se ha visto y comentado en la discusión de los resultados obtenidos durante el primer periodo de la evaluación.

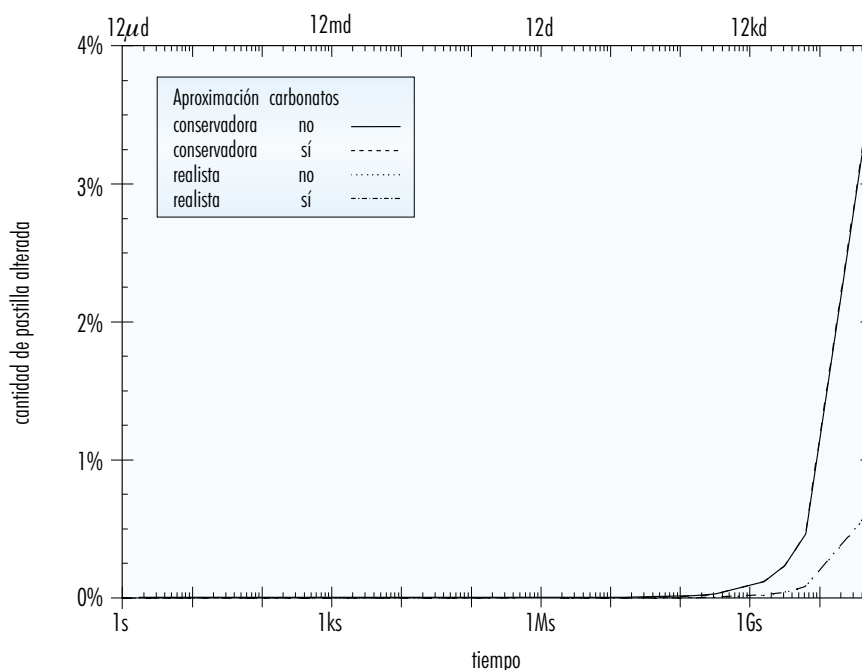


Figura 7. Porcentaje de pastilla combustible disuelta para tiempos de reacción comprendidos entre 1000 – 2500 años.

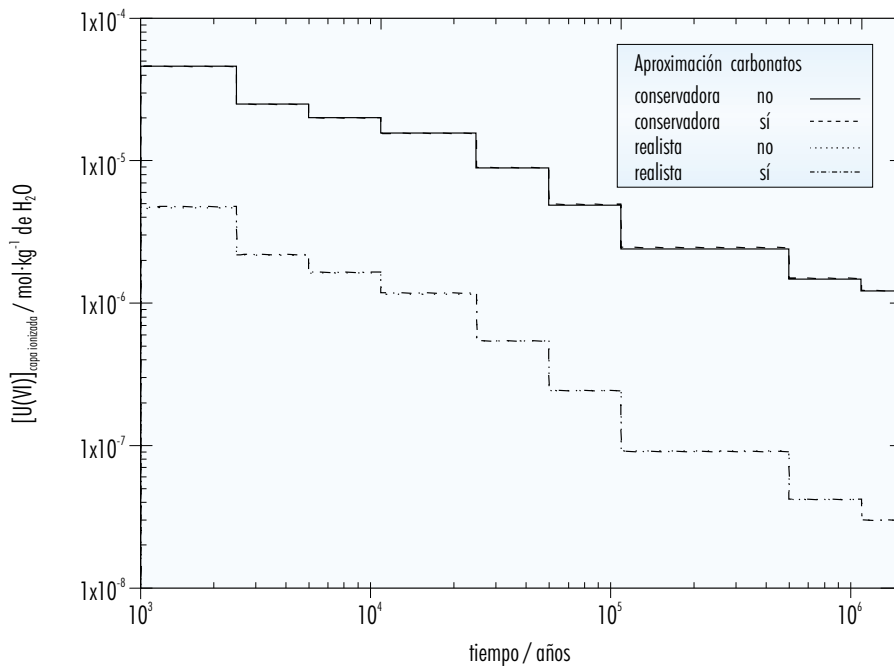


Figura 8. Evolución de la concentración de U(VI) en solución en la capa ionizada.

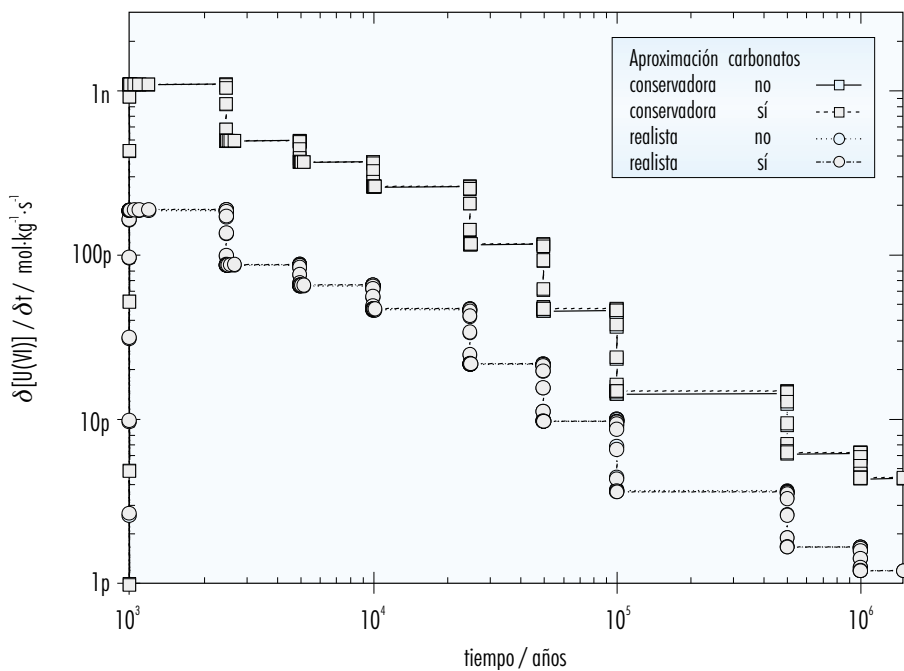


Figura 9. Evolución de la tasa de alteración de la pastilla combustible durante el proceso de lixiviación.

Los datos obtenidos muestran una clara dependencia de la concentración de uranio(VI) en la capa ionizada y de la tasa de alteración de la matriz del combustible con la tasa de dosis  $\alpha$  procedente del propio combustible. Esta dependencia se estudiará exhaustivamente en el siguiente subapartado.

Los valores de concentración obtenidos en el supuesto conservador varían entre  $4.7 \cdot 10^{-5}$  y  $1.2 \cdot 10^{-6}$  mol·dm<sup>-3</sup>, mientras que la tasa de alteración desciende desde un valor de  $1.0 \cdot 10^{-9}$  a  $4.1 \cdot 10^{-12}$  mol·dm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>. En el caso del supuesto realista, los valores de concentración de U(VI) en solución varían desde  $4.6 \cdot 10^{-6}$  mol·dm<sup>-3</sup> para tiempos de 2500 años, a partir del inicio de la disolución, hasta  $3 \cdot 10^{-8}$  mol·dm<sup>-3</sup> para el caso de  $10^6$  años. Los valores de tasa de alteración varían desde  $1.8 \cdot 10^{-10}$  a  $1.2 \cdot 10^{-12}$  mol·dm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>, para  $10^3$  y  $10^6$  años, respectivamente.

#### 4.2.2 Evolución en función de la tasa de dosis $\alpha$

Como se ha comentado anteriormente, los resultados obtenidos en las distintas simulaciones hechas hasta un millón de años muestran una dependencia

con la tasa de dosis  $\alpha$ . Si se comparan los valores de concentración de U(VI) en el estado estacionario tanto en la capa ionizada como en la capa más externa en función de la tasa de dosis existente en el sistema (Figura 10) se observa que existe una proporcionalidad directa entre estos valores y la tasa de dosis. Las constantes de proporcionalidad, que se muestran en la Tabla 12, han sido calculadas mediante regresiones lineales, obteniendo en todos los casos un coeficiente de correlación superior a 0.99. Cabe destacar que, para una correcta y completa interpretación de los resultados, la tasa de dosis disminuye al aumentar el tiempo de la evaluación.

Como se ha comentado en las hipótesis de partida del modelo, el uranio difundido se ha considerado que precipitaría en forma de una fase secundaria cuando dicha concentración superara la concentración de U(VI) en la capa ionizada.

Los términos independientes calculados a partir del ajuste matemático no se contraponen a las hipótesis de partida del modelo. Los valores tan bajos obtenidos están en concordancia con las premisas del modelo, que consideran un contenido inicial de U(VI) en el sistema nulo.

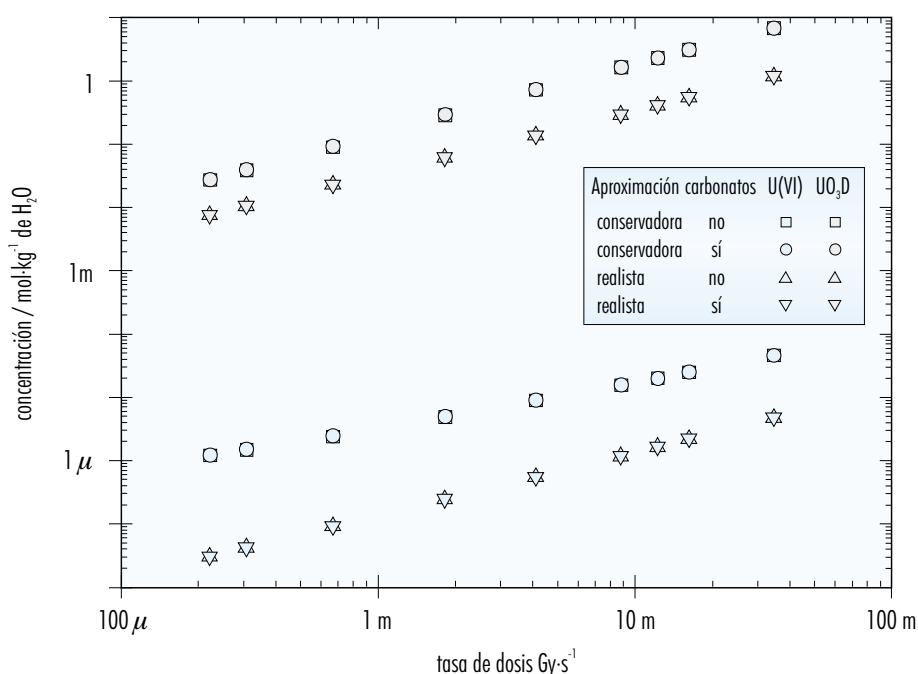


Figura 10. Evolución de la concentración de U(VI) en la capa ionizada y de la concentración de U(VI) difundido a la capa más externa en función de la tasa de dosis  $\alpha$  del sistema.

**Tabla 12**  
Parámetros del ajuste lineal que relaciona la concentración de U(VI) en la capa ionizada con la tasa de dosis  $\alpha$ , según la ecuación:  $[U(VI)] = A + B \cdot (\text{tasa de dosis } (Gy \cdot s^{-1}))$ .

Caso	A (mol·dm <sup>-3</sup> )	(mol·dm <sup>-3</sup> ·s·Gy <sup>-1</sup> )	R
GTI01	-1.06·10 <sup>-11</sup>	3.16·10 <sup>-8</sup>	0.9998
GTI02	-1.02·10 <sup>-11</sup>	3.16·10 <sup>-8</sup>	0.9998
GTI03	-3.58·10 <sup>-11</sup>	5.40·10 <sup>-9</sup>	0.9999
GTI04	-4.40·10 <sup>-13</sup>	5.46·10 <sup>-9</sup>	0.9999

La diferencia obtenida en el parámetro dependiente de aproximadamente un orden de magnitud entre la aproximación conservadora y la realista indica nuevamente el distinto grado de alteración de la pastilla en función de considerar la recombinación de las especies radiolíticas producidas con la superficie del combustible oxidado o sin oxidar, o bien el considerar solamente la oxidación del combustible por los dos oxidantes mayoritarios producidos radiolíticamente en el sistema. Como se puede observar en la misma tabla los valores obtenidos al considerar el sistema con o sin carbonatos son los mismos, indicando nuevamente que no existe una influencia de los carbonatos en el proceso de alteración de la pastilla combustible tal y como están consideradas las reacciones incluidas en el modelo, como se ha avanzado con anterioridad. Esta es una incertidumbre que será necesario desvelar a partir de trabajos posteriores en los que se comparen resultados experimentales con los datos obtenidos de la modelización.

La proporcionalidad observada entre la tasa de dosis y las concentraciones de U(VI) disuelto existentes tanto en la capa ionizada como en la capa más externa, se debe a que cuando se alcanza el estado estacionario tanto la tasa de alteración del combustible como la concentración de U disuelto es función directa de la tasa de producción de especies radiolíticas, o de manera equivalente, de la tasa de dosis.

En la [Figura 11](#) se muestra la evolución de la tasa de alteración de la pastilla de combustible en función nuevamente de la tasa de dosis  $\alpha$ . Como es de esperar, la evolución y por lo tanto la tendencia es exactamente la misma para los cuatro supuestos considerados que los obtenidos a partir de los datos de concentración de U(VI) en la capa ionizada.

De acuerdo con los resultados obtenidos, cabe destacar que tanto la evolución de la concentración de

U en la capa ionizada como la tasa de disolución de la pastilla no parecen verse directamente afectadas por la evolución geoquímica del agua en contacto con el sistema.

En la [Figura 12](#) se muestran los resultados obtenidos para las principales especies producidas radiolíticamente en los distintos supuestos en función de la tasa de dosis  $\alpha$  del sistema.

Cabe destacar que, si bien disminuye su concentración en la capa ionizada con el descenso de la tasa de dosis  $\alpha$ , estas tres especies muestran un comportamiento diferente. El valor obtenido de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en la capa ionizada es prácticamente independiente de la aproximación que se emplee (conservadora o realista) y no muestra un cambio significativo como consecuencia de la evolución geoquímica del agua, sino que parece depender únicamente de la tasa de dosis  $\alpha$  del sistema.

Para el caso de la concentración de O<sub>2</sub> en la capa ionizada se observa un comportamiento distinto en función de la aproximación empleada, siendo el valor de la concentración mayor siempre en el de la aproximación realista, como se ha discutido anteriormente. El valor de la concentración en solución de oxígeno se ve afectado como consecuencia de la evolución geoquímica del agua en el caso de considerar el supuesto conservador. Este cambio en el comportamiento coincide con un cambio de aproximadamente un orden de magnitud en el pH del agua considerada ([Tabla 3](#)). El aumento de la alcalinidad en el sistema (tasas de dosis bajas) produce un aumento en la generación de oxígeno radiolíticamente debido a los procesos de recombinación considerados en el supuesto conservador. Este aumento en la generación radiolítica de este oxidante no se aprecia en los resultados obtenidos a partir del supuesto realista por lo que se atribuye este cambio en el comportamiento del sistema al

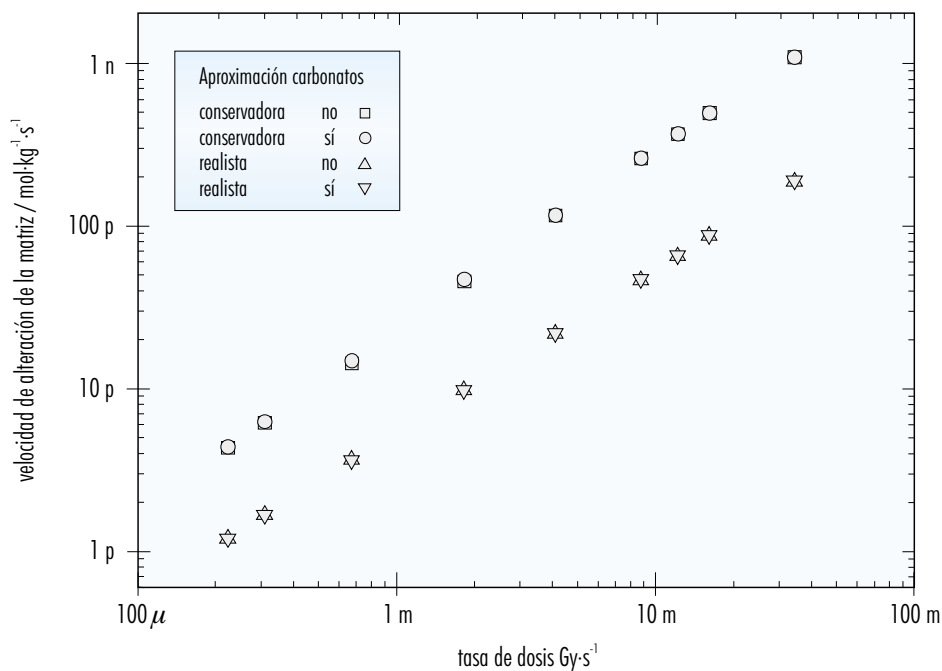


Figura 11. Evolución de la tasa de alteración de la pastilla combustible en función de la tasa de dosis  $\alpha$  del sistema.

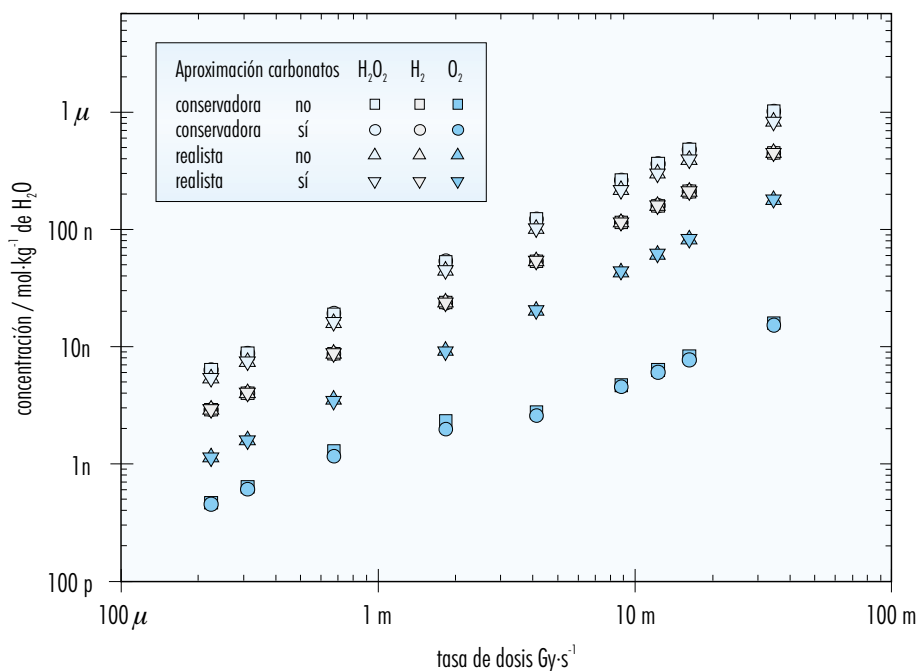


Figura 12. Concentración de los productos radiolíticos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>) en la capa ionizada en el estado estacionario en función de la tasa de dosis  $\alpha$  del sistema.

paquete de reacciones de recombinación considerado en el supuesto conservador. No obstante, este cambio en la concentración de este oxidante en el sistema debido a la evolución geoquímica del agua que entra en contacto con el combustible no parece afectar el proceso de alteración de la pastilla combustible de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente (Figuras 10 y 11).

De los resultados obtenidos podemos deducir que tanto la generación de los productos generados radiolíticamente como la oxidación y consecuentemente la disolución de la matriz del combustible dependen linealmente de la tasa de dosis aplicada al sistema, de forma que tanto los oxidantes y el hidrógeno generado como el uranio liberado y por lo tanto la tasa de alteración de la pastilla combustible, disminuyen al disminuir la tasa de dosis  $\alpha$  y por lo tanto al aumentar el tiempo de evaluación.

Por otro lado el único parámetro que se ve afectado por la evolución geoquímica del agua que entre en el sistema será el oxígeno generado radiolíticamente, los demás parámetros de interés no se ven afectados significativamente por dicha evolución de acuerdo con el modelo planteado.

De los datos obtenidos y considerando que cuando la concentración de U(VI) en la segunda capa es superior a la de la capa ionizada se produce la precipitación instantánea del exceso de masa correspondiente, se puede extrapolar y definir el porcentaje de masa de la pastilla combustible que se ha visto alterada debido al proceso de lixiviación en presencia de la radiación  $\alpha$  procedente del combustible.

Considerando esta aproximación se observa que tanto en la aproximación conservadora como la realista se produce un incremento en el porcentaje de pastilla alterada, siendo éste mayor para el caso de la aproximación conservadora (Figura 13).

En el caso de la aproximación conservadora se obtiene un porcentaje de pastilla alterada del 52 % para un tiempo de reacción de  $10^6$  años, mientras que con la aproximación realista se obtiene un porcentaje de pastilla alterada del 11 %.

Como se ha ido comentando a lo largo de toda la discusión, no se han obtenido en los resultados diferencias significativas en función de considerar el sistema con o sin carbonatos.

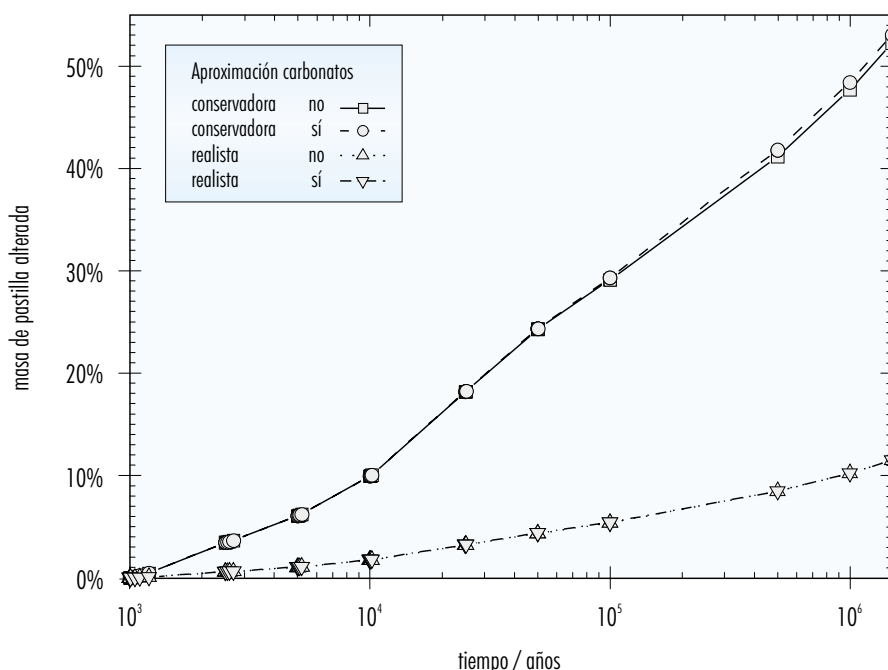


Figura 13. Porcentaje de pastilla combustible alterada en un millón de años en función de que se considere las aproximaciones conservadoras (GT101 y GT102) o las realistas (GT103 y GT104).

## 5. Conclusiones

## 5. Conclusiones

Se ha desarrollado y aplicado dos modelos de cálculo de la concentración de productos radiolíticos y su influencia en la alteración del combustible gastado, que responde al estado del arte del conocimiento de dichos procesos.

Se ha observado total concordancia en los valores y evolución temporal de las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$  calculados en los dos modelos.

El modelo que asume oxidación de la superficie del combustible por otros radicales (aproximación "conservadora") resulta en concentraciones de  $\text{O}_2$  de un orden de magnitud superiores a las calcula-

das a partir del modelo en que se produce la oxidación del combustible sólo por interacción con  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aproximación "realista").

Consecuentemente, las velocidades de alteración del combustible gastado son un orden de magnitud mayores a partir de los cálculos utilizados considerando la aproximación conservadora. Debido a que el presente estado del conocimiento no nos permite discernir cuál es el modelo que se ajusta mejor a la realidad que se pretende describir, se han utilizado ambos modelos y sus resultados en la aplicación del cálculo de velocidades de alteración del combustible gastado (Cera et al., 2000).



## 6. Referencias

## 6. Referencias

- Carver M.B., Hanley D.V., Chaplin K.R. (1979). Maksima Chemist. A program for mass action kinetics simulation by automatic chemical equation manipulation and integration by using Stiff techniques. AECL-6413.
- Cera E., Merino J., Bruno J., Quiñones J., Serrano J., Díaz Arocas P., Rodríguez Almazán J.L., Esteban J.A., Martínez-Esparza, A. (1999). Cálculo de la generación de productos radiolíticos en agua por radiación  $\alpha$ . Determinación de la velocidad de alteración de la matriz del combustible nuclear gastado.
- Christensen H. (1997). Calculations simulating spent fuel leaching experiments. Studvik Report STUDEVIK/M-97/5.
- Christensen H. (1998). Calculations simulating spent-fuel leaching experiments. Nuclear Technology 124, 165-174.
- Enresa (1998). Elemento combustible de referencia. Proyecto AGP 49-PA-O2-01-A.
- Enresa (1999). Inventario de radionucleidos e isótopos estables en el combustible para cálculos de liberación y transporte. Proyecto AGP 49-1PP-L-02-10.
- Eriksen T.E., Christensen H. y Bjergbakke E., (1987). Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 116, 13-25.
- Forsyth R. (1995). Spent nuclear fuel. A review of properties of possible relevance to corrosion processes. SKB Technical Report TR 95-23.
- Quiñones, J., Serrano, J.; Díaz-Arocas, P., Rodríguez Almazán, J.L., Esteban, J.A. y Martínez-Esparza, A. (1999). Influencia de la generación de productos radiolíticos en la velocidad de alteración de la matriz del combustible gastado. Parte I: Agua desionizada. Ciemat DFN/RA-08/SP-99.
- Rodríguez Almazán J.L., Díaz P., Serrano J., Cobos J., Quiñones J., Cuñado M.A., Esteban J.A. (1998). Estimación de la generación de gases y otros productos radiolíticos en el agua del campo próximo en un almacén geológico profundo, a partir del cálculo de la tasa de dosis alfa ( $\alpha$ ) y gamma ( $\gamma$ ). Ciemat DFN/RA-01/SP98.

PUBLICACIONES TECNICAS

1991

- 01 REVISION SOBRE LOS MODELOS NUMERICOS RELACIONADOS CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIOACTIVOS.
- 02 REVISION SOBRE LOS MODELOS NUMERICOS RELACIONADO CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. 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 FUJA.
- 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 RADIOACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD EN GRANITOS, SALES Y ARCILLAS.
- 07 COEFICIENTES DE DISTRIBUCION ENTRE RADIONUCLEIDOS.
- 08 CONTRIBUTION BY CTN-UPM TO THE PSACON LEVEL-S 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 RADIOACTIVOS. UTILIZACION DE METODOS PROBABILISTAS.
- 12 METODOLOGIA CANADIENSE DE EVALUACION DE LA SEGURIDAD DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIOACTIVOS.
- 13 DESCRIPCION DE LA BASE DE DATOS WALKER.

1993

- 01 INVESTIGACION DE BENTONITAS COMO MATERIALES DE SELLADO PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIOACTIVOS 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 RADIOACTIVOS 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 RADIOACTIVAS 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 PREDICCIÓN DE FENOMENOS DE TRANSPORTE EN CAMPO PRÓXIMO Y LEJANO. Interacción en fases 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 RADIOACTIVOS.
- 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 INFORMatico 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 3ºS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGIAS DE GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. Posters descriptivos de los proyectos de I+D y evaluación de la seguridad a largo plazo.
- 09 FEBEX. ETAPA PREOPERACIONAL. INFORME DE SINTESIS.

## Títulos publicados

- 10 METODOLOGIA DE GENERACION DE ESCENARIOS PARA LA EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 11 MANUAL DE CESARR V.2. Código para la evaluación de seguridad de un almacenamiento superficial de residuos radiactivos de baja y media actividad.

1998

---

- 01 FEBEX. PRE-OPERATIONAL STAGE. SUMMARY REPORT.
- 02 PERFORMANCE ASSESSMENT OF A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY IN GRANITE. March 1997.
- 03 FEBEX. DISEÑO FINAL Y MONTAJE DEL ENSAYO "IN SITU" EN GRIMSEL.
- 04 FEBEX. BENTONITA: ORIGEN, PROPIEDADES Y FABRICACION DE BLOQUES.
- 05 FEBEX. BENTONITE: ORIGIN, PROPERTIES AND FABRICATION OF BLOCKS.
- 06 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGIAS DE GESTION DE RESIDUOS RADIACTIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. Volumen I.
- 07 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGIAS DE GESTION DE RESIDUOS RADIACTIVOS. 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.
- 11 DISOLUCION DEL  $UO_2$  (s) EN CONDICIONES REDUCTORAS Y OXIDANTES.
- 12 FEBEX. FINAL DESIGN AND INSTALLATION OF THE "IN SITU" TEST AT GRIMSEL.

1999

---

- 01 MATERIALES ALTERNATIVOS DE LA CAPSULA DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD.
- 02 INTRAVAL PROJECT PHASE 2: STOCHASTIC ANALYSIS OF RADIONUCLIDES TRAVEL TIMES AT THE WASTE ISOLATION PILOT PLANT (WIPP), IN NEW MEXICO (U.S.A.).
- 03 EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO Y DE LA SEGURIDAD DE UN ALMACENAMIENTO PROFUNDO EN ARCILLA. Febrero 1999.
- 04 ESTUDIOS DE CORROSION DE MATERIALES METALICOS PARA CAPSULAS DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD.
- 05 MANUAL DEL USUARIO DEL PROGRAMA VISUAL BALAN V. 1.0. CODIGO INTERACTIVO PARA LA REALIZACION DE BALANCES HIDROLOGICOS Y LA ESTIMACION DE LA RECARGA.

- 06 COMPORTAMIENTO FISICO DE LAS CAPSULAS DE ALMACENAMIENTO.
- 07 PARTICIPACION DEL CIEMAT EN ESTUDIOS DE RADIOECOLOGIA EN ECOSISTEMAS MARINOS EUROPEOS.
- 08 PLAN DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA GESTION DE RESIDUOS RADIACTIVOS 1999-2003. OCTUBRE 1999.
- 09 ESTRATIGRAFIA BIOMOLECULAR. LA RACEMIZACION/EPIMERIZACION DE AMINOACIDOS COMO HERRAMIENTA GEOCRONOLOGICA Y PALEOTERMOMETRICA.
- 10 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 1: VERIFICATION EXERCISES.
- 11 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 2: VALIDATION EXERCISES AT LABORATORY SCALE.
- 12 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 3: VALIDATION EXERCISES AT LARGE "IN SITU" SCALE.

2000

---

- 01 FEBEX PROJECT. FULL-SCALE ENGINEERED BARRIERS EXPERIMENT FOR A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY FOR HIGH LEVEL RADIOACTIVE WASTE IN CRYSTALLINE HOST ROCK. FINAL REPORT.

## PUBLICACIONES NO PERIODICAS

1992

---

PONENCIAS E INFORMES, 1988-1991.

SEGUNDO PLAN DE I+D, 1991-1995. TOMOS I, II Y III.

SECOND RESEARCH AND DEVELOPMENT PLAN, 1991-1995, VOLUME I.

1993

---

SEGUNDO PLAN DE I+D. INFORME ANUAL 1992.

PRIMERAS JORNADAS DE I+D EN LA GESTION DE RESIDUOS RADIACTIVOS. TOMOS I Y II.

1994

---

SEGUNDO PLAN I+D 1991-1995. INFORME ANUAL 1993.

1995

---

TERCER PLAN DE I+D 1995-1999.

SEGUNDAS JORNADAS DE I+D. EN LA GESTION DE RESIDUOS RADIACTIVOS. TOMOS I Y II.

1996

---

EL BERROCAL PROJECT. VOLUME I. GEOLOGICAL STUDIES.

EL BERROCAL PROJECT. VOLUME II. HYDROGEOCHEMISTRY.

EL BERROCAL PROJECT. VOLUME III. LABORATORY MIGRATION TESTS AND IN SITU TRACER TEST.

EL BERROCAL PROJECT. VOLUME IV. HYDROGEOLOGICAL MODELLING AND CODE DEVELOPMENT.

**Cálculo de la generación  
de productos radiolíticos  
en agua por radiación  $\alpha$ .  
Determinación de la  
velocidad de alteración de  
la matriz del combustible  
nuclear gastado**

*PUBLICACIÓN TÉCNICA 02/2000*

Para más información, dirigirse a:

**enresa**

Unidad de Soportes de la Comunicación  
C/ Emilio Vargas, 7  
28043 MADRID

<http://www.enresa.es>

*Febrero 2000*