

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1.1. Antecedentes</b>  | <b>21</b> |
| Situación en España   | 21        |
| <b>1.2. Almacén Geológico Profundo (AGP).</b>                                   | <b>22</b> |
| Ejercicio para la evaluación de la seguridad del repositorio                    | 25        |
| <b>1.3. Término fuente.</b>   | <b>27</b> |
| 1.3.1. La Química del uranio  | 27        |
| 1.3.2. Análogos químicos para el estudio del combustible nuclear gastado        | 29        |
| 1.3.3. Combustible gastado  | 30        |
| Distribución de los elementos en el combustible gastado                         | 32        |
| Estado químico de los elementos presentes en el CG                              | 33        |
| Mecanismos de liberación de los elementos del CG                                | 34        |
| <b>1.4. Modelos para estudiar la alteración de la matriz (MAM)</b>              | <b>34</b> |
| 1.4.1. Modelo de solubilidad  | 34        |
| 1.4.2. Modelos radiolíticos.  | 35        |
| 1.4.3. Modelos experimentales   | 35        |
| Mecanismo de corrosión determinado mediante métodos electroquímicos.            | 35        |
| <b>1.5. Modelo de la alteración de la matriz del combustible según Enresa</b>   | <b>37</b> |
| 1.5.1. Modelo conceptual  | 37        |
| Procesos que contempla  | 38        |
| Descripción del residuo   | 38        |
| Geometría del sistema   | 38        |
| Esquema del modelo conceptual   | 39        |
| 1.5.2. Modelo radiolítico   | 41        |
| Hipótesis de partida  | 42        |
| Resultados del modelo   | 43        |
| 1.5.3. Carencias para implementar el modelo conceptual en el modelo matemático. | 44        |
| <b>1.6. Referencias</b>   | <b>46</b> |



## 1.1. Antecedentes

Según lo dispuesto recientemente por la Unión Europea, los países miembros deberán haber seleccionado un emplazamiento para la construcción del Almacén Geológico Profundo (AGP) para la gestión final de los residuos radioactivos de alta actividad (RAA) en el año 2008, para que este pueda estar operativo en el año 2018.

Esta decisión es la consecuencia al consenso existente a nivel internacional en relación a la gestión definitiva de estos residuos radioactivos de alta actividad. Por un lado, se considera al AGP una opción científicamente segura. Mientras que por otro lado, estudios enfocados a reducir la cantidad y peligrosidad de los mismos, como la separación y transmutación, que se encuentran en un estadio inicial y por tanto no pueden ser un proceso a escala industrial, no podrían conseguir una eliminación total de los mismos [Miner, 1999], haciendo igualmente necesaria una solución definitiva para su gestión. Por tanto, el AGP se puede considerar como la única alternativa viable para la gestión definitiva de los RAA.

Los RAA constituyen la clase I según la clasificación de la Organización Internacional de la Energía Atómica (OIEA) [Baró et al., 2000]. La característica principal de los RAA es que contienen radionucleidos (RN) emisores alfa de vida larga en concentraciones apreciables por encima de 0.37 Gbq/t y, generalmente, presentan una elevada producción de calor. Proviene, básicamente, del combustible nuclear gastado (CG) utilizado en las centrales nucleares para la producción de energía eléctrica.

Para evaluar la seguridad del AGP cada país está desarrollando su propio ejercicio de evaluación de la seguridad del repositorio (PA), Performance Assessment en terminología sajona. A pesar del consenso existente a nivel internacional los distintos modelos responden principalmente a que cada país adopta un distinto grado de conservacionismo. A lo largo de esta introducción, excepto mención especial, se describirá el modelo español para la evaluación de la seguridad del repositorio. [Enresa, 1995; Enresa, 1997]

### Situación en España

En España hay en la actualidad 7 centrales nucleares con 9 reactores en funcionamiento, todos de tipo Light Water Reactor (LWR) que engloba a los PWR y a los BWR, más la de Vandellós I que se encuentra en fase de desmantelamiento. Según lo dispuesto en el 5º plan general de residuos radiactivos [Miner, 1999], considerando una vida útil para las centrales nucleares de 40 años y operando con un ciclo abierto del combustible, el volumen de RAA que se tendrán que gestionar es de unos 10.000 m<sup>3</sup>, correspondientes a la disposición de 19.680 elementos de CG. Una excepción la constituyen los vidrios (80 m<sup>3</sup>) correspondientes al reprocesado del combustible de la central nuclear de Vandellós I, así como un pequeño porcentaje de residuos que no pueden ser tratados como residuos de baja y media actividad (RMBA) en el centro del Cabril, Córdoba. Pero debido al escaso volumen del resto de RAA, los ejercicios para la

evaluación de la seguridad del repositorio se centran en el estudio del comportamiento del combustible nuclear sin reprocesar.

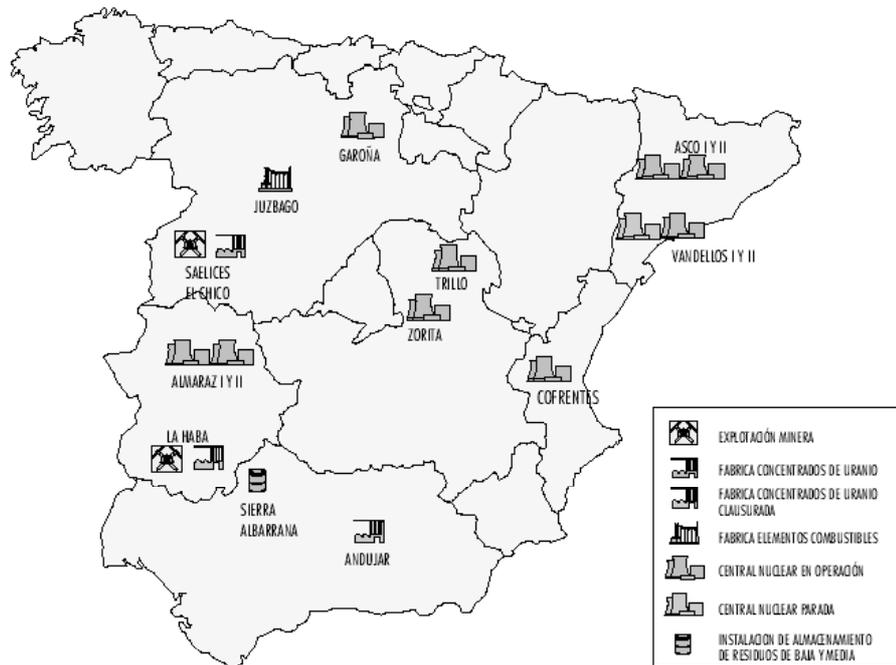


Figura 1.1. Parque nuclear español. Reproducido de Baró et al., (2000)

## 1.2. Almacén Geológico Profundo (AGP).

El objetivo principal del AGP es proteger al hombre y a su entorno de los riesgos inducidos por los RAA y limitar las cargas sobre generaciones futuras. [Enresa, 1995]

En España, el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) siguiendo los principios 5 y 6 de la Organización Internacional de la Energía Atómica (OIEA) Safety series 99, fija que la dosis máxima que puede llegar proveniente del repositorio no puede superar los  $0.1 \text{ y } 10^{-5} \text{ mSV} \cdot \text{año}^{-1}$  para un individuo del grupo crítico y para un individuo de la población en general, respectivamente. [Enresa, 1995]

Básicamente un AGP consiste en la construcción de un gran almacén subterráneo, entre los 400 y los 1000 metros, donde los RAA estarán separados de la biosfera mediante una serie de barreras naturales y artificiales. El diseño de las barreras artificiales y la caracterización de las barreras naturales se ha realizado para garantizar el aislamiento de los residuos durante un período mínimo de 1000 años y posteriormente retardar el transporte de los RN residuales hasta la biosfera.

En el caso español, se están considerado como candidatas a albergar el repositorio tres tipos de formaciones geológicas: graníticas, arcillosas y salinas. Aunque en otros países también se están contemplando otras opciones, como pueden ser las tobas volcánicas de Yucca Mountain en los EEUU.

En la tabla 1.1 se enumeran las cinco barreras previstas en el diseño genérico de un AGP [Enresa, 1995], mientras que en la Figura 1.2 se observa una ilustración esquemática de estas barreras en el seno de un AGP según el concepto de repositorio Sueco.

Tabla 1.1. Barreras de un AGP.

|               |                                 |
|---------------|---------------------------------|
| Campo próximo | Forma fisicoquímica del residuo |
|               | Cápsula de almacenamiento       |
|               | Materiales de llenado y sellado |
|               | Formación geológica alojante    |
| Campo lejano  | Formación geológica circundante |

Las ventajas de utilizar un sistema multibarrera se describen a continuación:

- Las deficiencias en una de las barreras no perjudicaran considerablemente el comportamiento global del repositorio.
- Los cambios esperables en las condiciones del repositorio afectarán sólo de forma parcial al sistema de barreras.

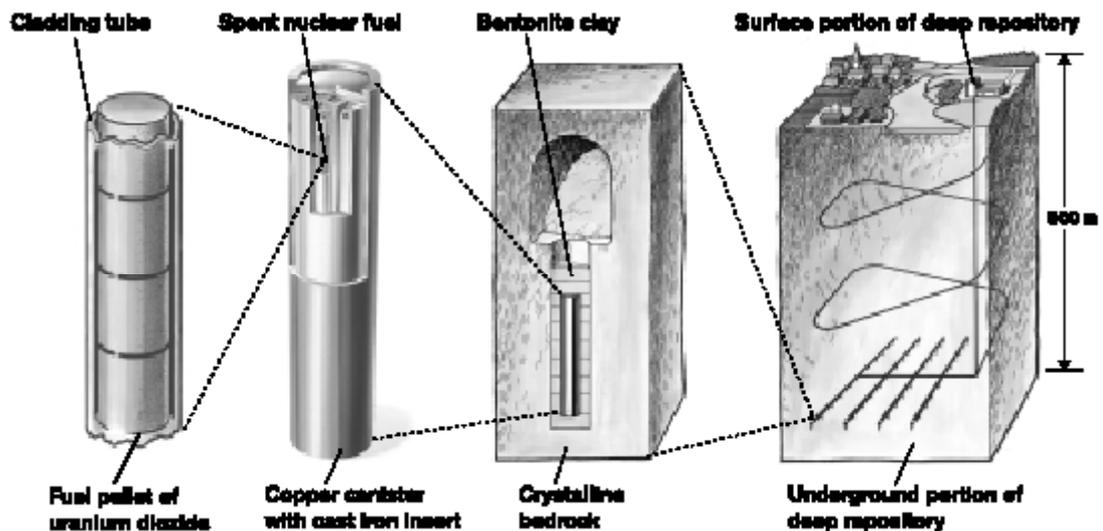


Figura 1.2. Esquema de un Almacén Geológico Profundo (AGP). Reproducido de [SKB-SR97].

Consecuentemente, para poder evaluar el comportamiento general del AGP, es necesario el estudio de cada una de las barreras tanto a nivel individual como en su conjunto, puesto que la entrada de actínidos y PF en cada una de las barreras vendrá controlada por el transporte de los mismos desde la barrera inmediatamente anterior.

La primera barrera la constituye la forma fisicoquímica del residuo, al que también se denomina término fuente. Como se ha comentado anteriormente, proviene básicamente del CG, que en el caso español, al operar las centrales nucleares en proceso abierto, será CG sin reprocesar, del tipo reactor de agua presión (PWR) ó de agua en ebullición (BWR), en ambos casos de agua ligera, cuya matriz es dióxido de uranio ( $\text{UO}_2$ ) en aproximadamente un 98 %. Este óxido es un material cerámico muy estable, poco soluble, resistente tanto a la radioactividad como a las elevadas temperaturas [Krauskopf, 1986; Johnson, 1988].

La cápsula de almacenamiento, de acero al carbono en el concepto definido por Enresa, se ha diseñado para garantizar un aislamiento durante un periodo mínimo de 1000 años, aunque cálculos realistas indican que no se habrá degradado en su totalidad hasta pasados unos 10000 años. Para ello ha de ser capaz de soportar los procesos de corrosión y poder disipar el calor generado por los propios residuos. También es necesario destacar que los óxidos de hierro formados por la corrosión de la cápsula contribuirán a aumentar la seguridad del repositorio una vez falle este confinamiento, puesto que estas especies ayudan a mantener el carácter reductor de las aguas subterráneas, factor que estabiliza el  $\text{UO}_2$  como se discutirá en detalle más adelante, y tienen una elevada capacidad de retención de los RN por absorción.

Como material de sellado está previsto utilizar o bien bentonita o bien sal molida dependiendo del entorno geológico considerado. En el caso de un entorno salino se utilizaría como material de sellado la propia sal extraída durante el proceso de excavación del repositorio, con el fin de modificar en la menor medida posible las condiciones geológicas de la zona. En el caso de las bentonitas, que son arcillas que contiene mayoritariamente minerales del grupo de la esmectita, que es un tipo de filosilicato donde los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  se unen formando estructuras de tipo laminar presentan una doble función. Durante las primeras decenas de años protegen mecánicamente a las cápsulas dado su carácter plástico y a que son buenas disipadoras del calor. Esta protección mecánica es el resultado de la propiedad de hinchamiento de estas arcillas: a medida que se va saturando con el agua subterránea la bentonita se hincha, taponando fisuras y grietas [Grambow, 1987]. Una vez las cápsulas hayan perdido su integridad, empezará la segunda función, retardando la migración de los RN liberados, debido a la retención por absorción y a que el transporte de los RN a través de esta barrera es por difusión [Nagra, 1990]. Debido a todos estos factores, los modelos de transporte indican que es de esperar que los RN tarden decenas de miles de años en atravesar completamente esta barrera. [Astudillo, 2001]

Finalmente los RN llegarán a la biosfera a través de la formación geológica donde esté construido el repositorio. Primero a través de la formación geológica que aloja el repositorio, y que juntamente con las otras tres barreras forma el denominado campo próximo, y posteriormente a través de la formación geológica circundante, siendo ésta la barrera más importante a largo plazo.

Existen una serie de criterios que son comunes para las tres formaciones geológicas, debido a que han de satisfacer el siguiente concepto: han de ser capaces de aislar los residuos tanto de procesos naturales como de actividades humanas no deseadas.

Para ello, el entorno geológico seleccionado ha de presentar una baja permeabilidad y porosidad para que el flujo de agua hacia y desde el repositorio sea mínimo; una elevada conductividad térmica para poder disipar el calor generado por los residuos; suficiente estabilidad mecánica para la construcción del repositorio; una homogeneidad litológica, poca complejidad estructural y una potencia y profundidad suficientes como para albergar el repositorio según los diseños genéricos existentes.

Los tres tipos de formaciones geológicas presentan una serie de ventajas e inconvenientes, las más destacables se enumeran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Ventajas e inconvenientes de los distintos tipos de formaciones geológicas. [Astudillo, 2001]

| Formación | Ventajas   | Inconvenientes  |
|-----------|--|---|
| Granítica | Estabilidad geotécnica<br>Baja permeabilidad<br>Baja solubilidad de los minerales que contiene   | Elevada fracturación: existencia de corrientes de agua<br>Conductividad térmica moderada                  |
| Arcillosa | Muy baja permeabilidad<br>Plasticidad<br>Capacidad de retención                                  | Cantidad de agua presente (difusión)<br>Conductividad térmica baja<br>Deficientes propiedades geotécnicas |
| Salina    | Carácter autosellante<br>Carácter impermeable<br>Bajo contenido en agua<br>Conductividad térmica | Elevado carácter corrosivo<br>Baja capacidad de retención<br>Alta erosionabilidad y disolución            |

Una vez los RN hayan superado todas las barreras del AGP, aún habrá otro factor que contribuirá a aumentar la seguridad del repositorio, que es la dilución que sufrirían los RN residuales que lleguen a la biosfera a consecuencia del aumento del flujo de agua en las capas más superficiales de la geosfera. Por todo ello es de esperar que la concentración máxima que puedan llegar a tener en la biosfera sería tan pequeña que no alteraría significativamente el fondo de radiación natural.

### **Ejercicio para la evaluación de la seguridad del repositorio**

El ejercicio de evaluación de la seguridad del repositorio en el caso español, en terminología sajona Performance Assesment (PA), separa al AGP en tres subsistemas (campo próximo, campo lejano y biosfera). A continuación, se realiza un modelo conceptual para todos y cada uno de los componentes de cada subsistema, que contempla tanto los procesos más

relevantes, como los parámetros que intervienen y sus interrelaciones, para posteriormente desarrollar un modelo numérico que permitirá realizar un análisis cuantitativo del comportamiento de cada una de las barreras. En la Figura 1.3. se muestra un diagrama, reproducido de Astudillo (2001), donde se observan el conjunto de modelos y sus interrelaciones.

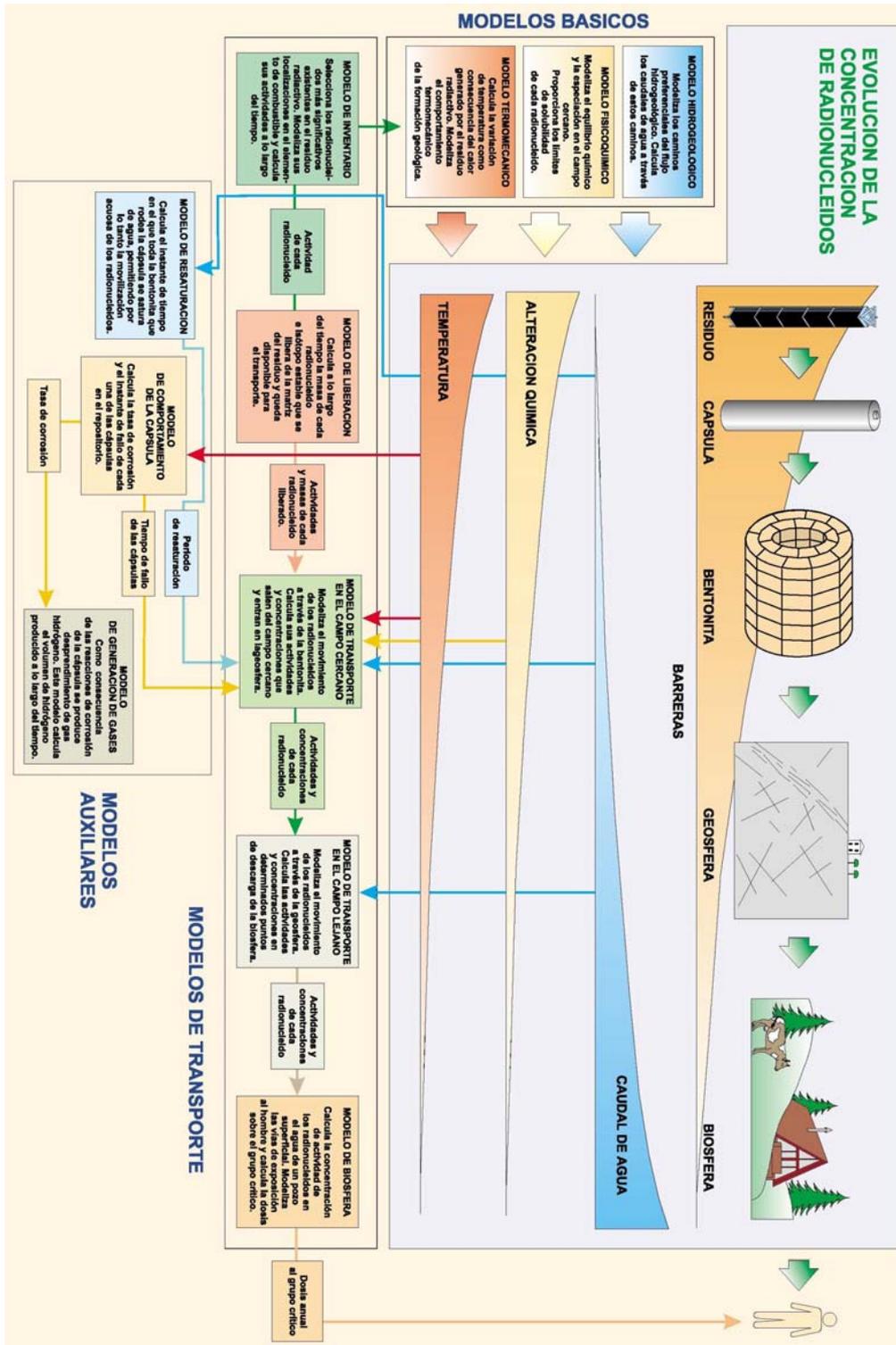


Figura 1.3. Integración de los modelos para la evaluación de la seguridad del repositorio según el modelo español. Reproducido de Astudillo, (2001)

En todos los PA de los distintos países se considera que la única vía probable de retorno de los residuos hasta la biosfera es a través de la lixiviación del CG y posterior transporte de los radionucleidos (RN) que contiene mediante el flujo de agua subterránea.

A partir de este punto se detallarán las características y los procesos que controlan la alteración del término fuente, así como el modelo de alteración de la matriz en el caso español, por ser el sistema de interés para la presente tesis.

### 1.3. Término fuente.

Como se ha comentado anteriormente, por término fuente entendemos, básicamente, el propio combustible nuclear gastado, ya que una vez deje de estar aislado por la cápsula del entorno y el agua subterránea entre en contacto con él, empezará un proceso de disolución y consecuente liberación de los actínidos y de los PF que contiene.

Para poder estudiar la alteración de la matriz del CG, al ser básicamente  $\text{UO}_2$ , es necesario conocer la química del uranio, dado que la velocidad de alteración de la matriz esta directamente relacionada con el comportamiento de los distintos óxidos de uranio.

#### 1.3.1. La Química del uranio

La química del uranio es una de las más complejas de la tabla periódica, tanto si nos centramos en su sistema de óxidos como en su química en disolución acuosa.

Respecto a los óxidos de uranio, en la bibliografía se hayan descritos 13, correspondientes a distintos grados de oxidación del uranio entre 4 y 6, entre los que se pueden destacar el  $\text{UO}_2$ , el  $\text{U}_4\text{O}_9$ , el  $\text{U}_3\text{O}_7$ , el  $\text{U}_3\text{O}_8$  y el  $\text{UO}_3$ .

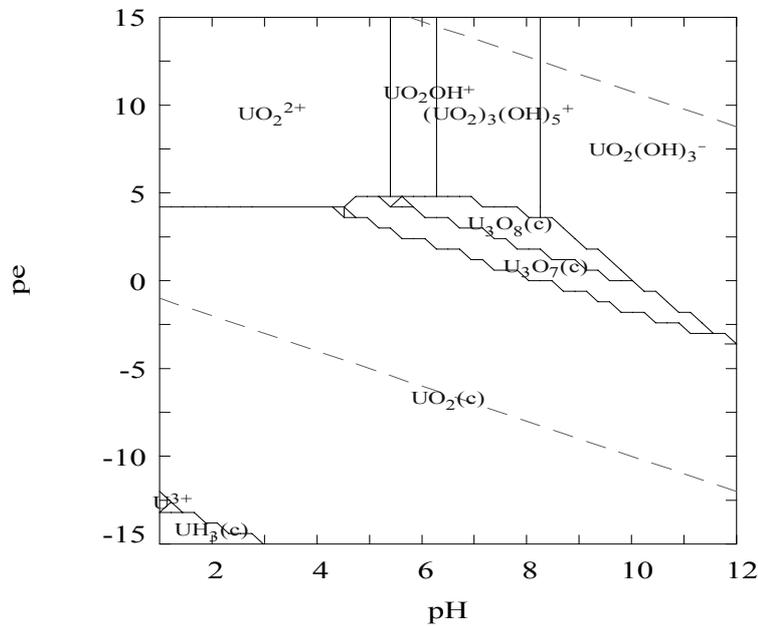
La estructura cristalina del  $\text{UO}_2$  (U(IV)) es cúbica, del tipo fluorita, estructura que es capaz de mantener mientras va incorporando oxígenos durante el proceso de oxidación hasta llegar a la estequiometría  $\text{U}_3\text{O}_7$  donde pasa a adoptar una estructura tetragonal. Finalmente, adopta una estructura ortorrómbica en el  $\text{UO}_3$ , que corresponde a un U(VI).

Respecto a la química del uranio en solución acuosa, en la Figura 1.4 se muestran los diagramas de predominancia para el uranio, sin carbonatos (a) y en presencia de carbonatos y sin que puedan formarse fases sólidas (b). Se ha incluido el efecto del carbonato por ser este el agente complejante estudiado en la presente tesis. Las constantes para los complejos se han obtenido de la Base Termodinámica del Uranio publicada por la NEA [Grenthe et al, 1992; Guillaumont et al., 2003].

Si observamos la Figura 1.4a, se observa que mientras que la fase más estable para el U(IV) es el óxido, para el U(VI) las fases que predominan están en disolución, bien como ión uranilo libre o formando hidroxocomplejos dependiendo del pH.

En medio carbonato, en la Figura 1.4b, donde se han retirado las fase sólidas del cálculo, se observa que predominan los hidroxocomplejos y los complejos carbonatados, entre pH 4.5 y 12, para el U(IV) y el U(VI) respectivamente.

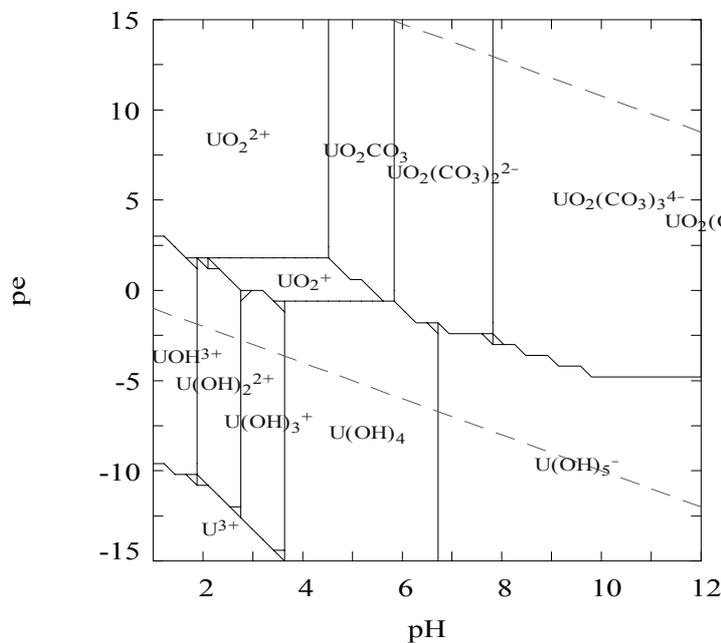
$$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \mu\text{M}$$



$t = 25^\circ\text{C}$

$$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \mu\text{M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$$



$t = 25^\circ\text{C}$

Figura 1.4. Diagramas de predominio del uranio a) Considerando las fases sólidas b) Sin carbonatos c) en presencia de carbonatos.

Así, en condiciones reductoras, que son las esperadas en aguas subterráneas profundas, el  $UO_2$  es la fase termodinámicamente estable y su disolución se puede explicar en términos de solubilidad [Parks y Pohl, 1988; Casas et al., 1988].

En cambio, en condiciones oxidantes, la fase termodinámicamente estable es el U(VI), que dependiendo del pH y de la presencia de carbonatos estará en solución formando un tipo u otro de complejos y por tanto la alteración del  $UO_2$  estará controlada por la cinética del proceso de disolución. [Shoesmith et al., 1989; Casas et al., 1994] Por esto, el potencial redox del entorno es el parámetro más crítico para la estabilidad de la matriz. [Bruno et al., 1998]

### 1.3.2. Análogos químicos para el estudio del combustible nuclear gastado

Por análogos se entienden los sistemas que pueden ser utilizados para estudiar algún proceso en particular, dado las similitudes con el sistema de interés, en nuestro caso el repositorio, pero que nunca podrán ser utilizados para resolver totalmente el problema tal y como se plantea en Miller et al., (1994); Côme and Chapman, (1986); McKinley, (1989).

Como cualquier otro modelo, para desarrollar y validar los PA, se ha de disponer del suficiente número de datos experimentales y que estos estén obtenidos en un rango amplio de condiciones experimentales. Para realizar estos estudios, en la bibliografía se han utilizado distintos materiales como análogos del CG para el estudio de la estabilidad de la matriz del CG, entre los que destacan el propio CG, el SIMUEL, los óxidos de uranio dopados, el  $UO_2$  no irradiado y las uraninitas naturales. A continuación se describen brevemente cada uno de estos análogos:

- El CG, en contra de lo que pueda parecer, no es el análogo perfecto, puesto que en la actualidad sólo se puede disponer de CG fresco y éste, debido al periodo de enfriamiento en un almacén temporal que oscilará en torno a los 40-50 años y al periodo de aislamiento por medio de la cápsula (mínimo 1000 años), como consecuencia de los procesos de descomposición radiolítica principalmente, presentará una serie de cambios en su composición que hace que los resultados obtenidos con CG fresco no sean extrapolables al comportamiento del CG en el seno del repositorio, como se comenta en Grambow (2001) o en el proyecto europeo Source-SFS [Grambow, 2000].
- El SIMFUEL está formado por una matriz de  $UO_2$  a la que, durante su fabricación, se le han añadido isótopos estables químicamente análogos a los RN presentes en el CG, para simular al CG con distinto grado de enfriamiento, y poder estudiar los distintos mecanismos de liberación, congruente o no, de los distintos elementos respecto a la matriz. Como principal inconveniente presenta un mayor carácter cerámico que el CG o que el  $UO_2$  y, consecuentemente, presenta unas propiedades morfológicas distintas. [Bruno, 1992] Además, según Oversby, (1999) las velocidades de disolución obtenidas con SIMFUEL no pueden ser comparadas con las de  $UO_2$  no irradiado o con CG debido principalmente al

desconocimiento del estado inicial de la superficie, a la posible formación de fases secundarias.

- $\text{UO}_2$  no irradiado: debido a la ausencia de radiación, la manipulación de este material es mucho más sencilla, y por ello ha sido ampliamente utilizado. Por un lado, permite separar la contribución de los efectos químicos de los efectos radiolíticos. Pero, por otro lado, utilizando fuentes de radiación externa, también puede ser utilizado para estudiar el efecto de la radiación en la disolución de la matriz del combustible. Este ha sido el material seleccionado para la realización de esta tesis.
- Los dopados son óxidos de uranio a los que se les han añadido agentes para simular los distintos tipos de radiación, aunque básicamente se han utilizado para el estudio del efecto de la radiación  $\alpha$ . Mediante la adición de distintos isótopos de Pu, o de U, o bien variando su concentración se han simulado CG correspondientes a distintos tiempos de enfriamiento.
- Uraninitas naturales: corresponden a óxidos de uranio con una estequiometría  $\text{UO}_{2+x}$ . En el caso especial de las uraninitas de Oklo, la presencia de otros elementos en la matriz ha permitido estudiar la liberación de estos elementos respecto a la matriz de  $\text{UO}_2$ . Las principales diferencias de este material con el  $\text{UO}_2$  es que contiene un mayor número de impurezas y que presenta unas características de cristalinidad diferentes y por tanto no siempre es fácil extrapolar los resultados obtenidos en este material al  $\text{UO}_2$  o al CG.

Discusiones más extensas sobre la validez y limitaciones en el uso de estos análogos se pueden encontrar en Bruno et al. (1992) o en Gray (1992). Debido a que el  $\text{UO}_2$  es el material seleccionado para realizar el trabajo contenido en esta tesis, es de destacar lo expuesto en Shoesmith (2000). Shoesmith y colaboradores señalan que el mecanismo de corrosión tanto de este material como del CG son los mismos y que, consecuentemente, las diferencias experimentales en las velocidades de corrosión son insignificantes. No obstante, en el mismo trabajo se destaca una de las diferencias significativas entre ambos materiales, y es que debido a la ausencia de radiación, no ha habido corrosión en los límites de grano de la matriz de  $\text{UO}_2$ , por lo que éstos están más fuertemente cohesionados impidiendo la entrada de agua al interior de la matriz.

### 1.3.3. Combustible gastado

La matriz del CG esta formada básicamente por dióxido de uranio, enriquecido en  $^{235}\text{U}$  entre el 2.6 y el 3.3 %. Este óxido, preparado mediante el proceso descrito en Krauskopf, (1986), se sinteriza para formar pastillas de 1 cm de diámetro por 1.4 cm de largo aproximadamente, que se introducen dentro de unas vainas de zircaloy. Estas vainas se unen mediante estructuras de acero inoxidable para constituir los elementos combustibles que se utilizan en los reactores nucleares comerciales para obtener energía eléctrica.

El combustible nuclear, debido a la irradiación a la que se ve sometido durante su vida útil, conocido como proceso de quemado, generará otros elementos por procesos de captura neutrónica y de fisión nuclear. Estos elementos generados en los reactores nucleares, que engloban la mayoría de los elementos de la tabla periódica, se pueden clasificar en tres grandes grupos según Savage, (1995).

Para cada uno de estos grupos, se han destacado los radionucleidos más relevantes en cuanto a su radiotoxicidad según lo descrito en Astudillo, (2001).

1. Productos de fisión: son elementos ligeros creados a través de la fisión de los componentes fisibles del combustible, principalmente  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  y descendientes. La mayoría suelen tener una vida media corta y ser emisores  $\beta$  y  $\gamma$ . Sin embargo, en algunos casos tienen una vida media larga, como es el caso del  $^{135}\text{Cs}$  y del  $^{129}\text{I}$ . A destacar: Be, C, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Tc, Pd, Ag, Sn, I, Cs, Sm y Ho.
2. Productos de activación: creados por la activación neutrónica de las vainas de zircaloy, de los aceros estructurales y de las propias impurezas contenidas en la matriz del  $\text{UO}_2$ . Al igual que en el caso anterior, suelen tener una vida media corta y ser emisores  $\beta$  y  $\gamma$ . Se pueden destacar el Be, C, Cl, Ni, Sr, Zr, Nb, Mo, Tc y Hf.
3. Actínidos: la mayoría son emisores  $\alpha$ . Al hablar de actínidos se entiende tanto a los elementos con número atómico mayor de 90 como a sus hijos producidos en la cadena de desintegración. Se forman por procesos de captura neutrónica del  $^{238}\text{U}$  y sucesivas transmutaciones. A destacar: U, Th, Np, Pu, Am, Cm, Ra y Pa.

En la Figura 1.5 se muestra la curva de decaimiento de la radiación en función del tiempo para un elemento combustible de referencia del tipo Pressure Water Reactor (PWR), donde se observa que el confinamiento ha de ser superior al millón de años, que es cuando la radioactividad de estos residuos se acerca al fondo de radiación natural, que corresponde a la línea U-238.

Como se desprende de la observación de la Figura 1.5, durante los primeros 200 años la radiación es debida principalmente a los Productos de Fisión (PF), que son emisores  $\beta$  y  $\gamma$  ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ). Hasta los 100000 años, la radiación estará controlada por los actínidos  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  que son emisores  $\alpha$  y, a partir de los 100000 años, es prácticamente constante y debida al  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$  y al  $^{234}\text{U}$ , que también son emisores de radiación  $\alpha$ .

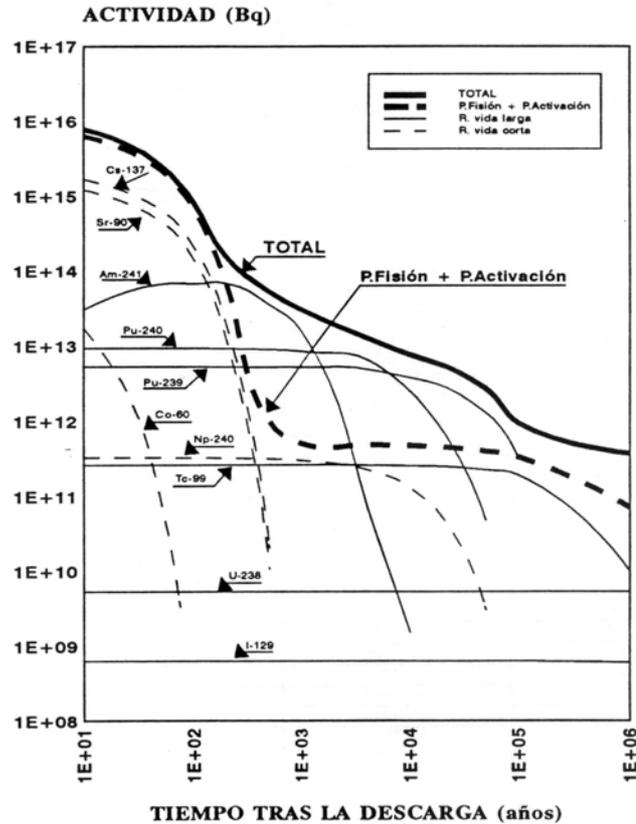


Figura 1.5. Curvas de actividad de los principales RN, en función del tiempo transcurrido desde la descarga del reactor para un elemento de combustible. (Reproducido de Enresa, 1997)

### Distribución de los elementos en el combustible gastado

La distribución de estos elementos dentro de las pastillas de CG no es homogénea, sino que esta distribución depende tanto del tipo de combustible, como de la historia de irradiación, de la potencia lineal o del grado de quemado del combustible [Grambow, 2001].

Por otro lado, debido a las elevadas presiones y temperaturas a las que se ve sometido el combustible, se modifican sus propiedades físicas iniciales, formándose fisuras, grietas y burbujas dejando una capa alterada en la superficie de las pastillas de combustible. Matzke, et al (1992) manifiestan que cuando el grado de quemado supera los 40 GWd/tU ya se puede observar esta capa alterada. Tradicionalmente, esta superficie alterada se ha conocido con el nombre de "RIM", aunque en la actualidad se tiende a denominarla zona de alto grado de quemado (EAQ), que en terminología sajona es High Burn-up Structure (HBS). Todos estos procesos modifican el área superficial del CG y, consecuentemente, también podrán modificar su velocidad de alteración/disolución.

Esta EAQ es la consecuencia de que la máxima absorción neutrónica tiene lugar en la superficie de las pastillas de combustible, pudiendo llegar a tener, respecto al interior de la matriz, un grado de quemado superior en un factor 2 ó 3. Esta zona alterada también se

caracteriza por presentar una relación Pu/U más elevada que en el resto de la pastilla, como consecuencia del refinamiento del grano y por la elevada porosidad que presenta.

El espesor de esta capa alterada depende en gran medida del grado de quemado, pudiendo llegar a ocupar la totalidad de la pastilla. Por ello, considerando que la aparición de esta capa conlleva indirectamente el aumento de la liberación de los gases contenidos en los poros, la tendencia actual de aumentar el grado de quemado de los combustibles, llevaría a un aumento de la liberación de los gases contenidos en él. Este es un efecto indirecto, debido a que la conductividad térmica del combustible disminuye con el grado de quemado y en consecuencia aumenta la temperatura del interior, que es la responsable directa del aumento de la liberación de gases.

### Estado químico de los elementos presentes en el CG

Debido a los procesos de desintegración radioactiva y la interacción con los materiales que constituyen los elementos combustibles, en el CG se pueden encontrar un gran número de los elementos de la tabla periódica, pero además, éstos se encuentran presentes en distinta forma química. Así podemos encontrar inclusiones metálicas segregadas de la matriz, como en el caso del Mo, Tc, Ru, Rb, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb y Te en lo que se denomina fase  $\epsilon$ . Mientras que el Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo, Te, junto a la mayoría de los actínidos se encuentran en forma de óxido. Por otro lado el Sr, Zr, Nb y los lantánidos se encuentran formando soluciones sólidas con la matriz de dióxido de uranio. Finalmente en forma gaseosa encontramos el Kr, Xe, Br, I.

En la Figura 1.6, se muestra una sección transversal de CG obtenida mediante microscopía electrónica de rastreo (SEM). En esta imagen se puede observar la formación de grietas y burbujas. En la imagen se ha incorporado la distribución de los elementos acumulados en las distintas zonas del combustible.

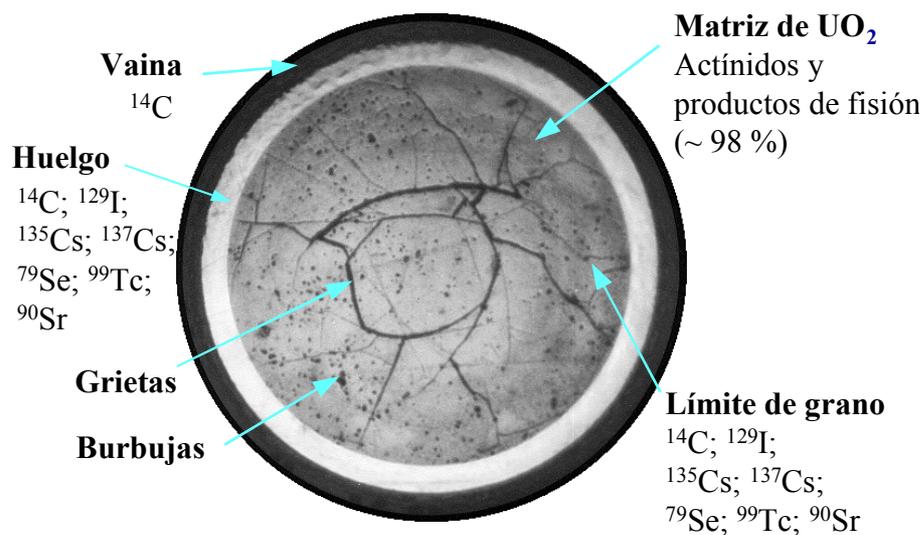


Figura 1.6. Sección transversal de una pastilla de CG donde se observa la distribución de los distintos elementos y el efecto de la radiación en la matriz de  $\text{UO}_2$ .

### **Mecanismos de liberación de los elementos del CG**

Dependiendo dónde se acumulan los distintos elementos se pueden diferenciar tres mecanismos de liberación, según la clasificación original de Jonson et al. (1985):

1. Liberación rápida de los productos de fisión volátiles, como el  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  y el  $^{129}\text{I}$ , contenidos tanto en el combustible como en el huelgo entre el combustible y la cápsula. Estos tres radioisótopos son críticos debido a que poseen largos períodos de semidesintegración, y a que son muy solubles y con escaso retardo en las barreras.
2. Disolución de los productos de fisión, como el  $^{135}\text{Cs}$ , el  $^{129}\text{I}$  y el  $^{99}\text{Tc}$ , contenidos en los límites de grano. En cierta medida su velocidad de disolución puede estar relacionada con la velocidad de la matriz.
3. Liberación lenta de los actínidos y PF contenidos en la matriz del CG debido a la disolución congruente con la matriz de  $\text{UO}_2$ .

Hay que tener presente que para algunos elementos, como el plutonio y el americio, a pesar de ser liberados congruentemente con la matriz, su disolución vendrá controlada por su propia solubilidad.

En el Proyecto Europeo SOURCE-SFS [SFS, 1999] dentro del 5º programa marco de la Comunidad Europea, se supone que la fracción de RN que se liberarán instantáneamente (IRF, Instant Release Fractions) será la que dominará el riesgo radiológico del repositorio durante los primeros 10.000 años, motivada principalmente por los isótopos  $^{135}\text{Cs}$  y  $^{129}\text{I}$ . Dentro del IRF se considera que están los RN presentes en el huelgo (4 %), en la zona RIM (10 % del total de RN) y en los límites de grano (6 %), el 80 % restante estaría contenido en la matriz.

No obstante, se ha comprobado que la liberación de los productos de fisión y de los actínidos contenidos en la matriz del CG será la principal fuente de radiotoxicidad y, consecuentemente, conocer cómo se disolverá esta matriz será un parámetro clave en el estudio de la seguridad de un AGP.

#### **1.4. Modelos para estudiar la alteración de la matriz (MAM)**

A continuación se describirán brevemente los distintos modelos de alteración de la matriz que se están utilizando por los respectivos países para sus ejercicios de evaluación de la seguridad del repositorio, a partir del trabajo de Bruno, (2002).

##### **1.4.1. Modelo de solubilidad**

Este modelo supone que las condiciones reductoras existentes en el entorno prevalecerán también en la superficie del CG porque desprecian la generación de oxidantes debido a la radiólisis del agua.

En estas condiciones reductoras, el  $\text{UO}_2$  es la fase termodinámicamente estable [Forsyth, 1986; Casas et al., 1988; Parks y Pohl, 1988] y por lo tanto, la velocidad de disolución de la matriz vendrá controlada por la solubilidad de esta fase.

#### 1.4.2. Modelos radiolíticos.

Muy superficialmente, un modelo radiolítico consiste en un conjunto de reacciones cinéticas, con sus constantes, con unas condiciones iniciales y de contorno bien definidas, que contemple la generación radiolítica y que esté implementado en un código de cálculo.

La radiólisis del agua producida por la propia radiación emitida por el CG, conlleva a la generación de la misma cantidad de especies oxidantes que de reductoras, que si nos centramos en las especies moleculares estaríamos hablando de oxígeno y peróxido de hidrógeno en el caso de especies oxidantes y de hidrógeno como principal especie reductora. No obstante, a causa de la limitada reactividad y de la elevada difusividad del hidrógeno, éste tiende a escaparse sin reaccionar dejando un exceso de oxidantes en la zona más próxima al combustible. [Christensen, 1991; Eriksen, 1995].

Por ello, los modelos radiolíticos, suponen que debido a la radiólisis del agua, aún estando en un entorno reductor, las condiciones oxidantes podrán prevalecer en la capa de agua en contacto con la superficie del combustible.

En estas condiciones oxidantes, el  $\text{UO}_2$  ya no es la fase termodinámicamente estable y la velocidad de alteración de la matriz vendrá controlada por la cinética de disolución, que dependerá en gran medida de la composición de las aguas subterráneas, principalmente de su potencial redox y de la presencia de agentes complejantes como los carbonatos o los fosfatos. La composición del agua subterránea también es la responsable de las distintas fases secundarias que se podrán formar. [Stroes-Gascoyne, 1985; Wang, 1981; Forsyth, 1986]

#### 1.4.3. Modelos experimentales

Finalmente, algunos PA, consideran una tasa de alteración derivada a partir de determinaciones experimentales de la velocidad de disolución o bien determinada mediante métodos electroquímicos.

En estos ejercicios la tasa de alteración es constante a lo largo del tiempo.

#### **Mecanismo de corrosión determinado mediante métodos electroquímicos.**

Antes de describir el modelo conceptual de alteración de la matriz utilizado en los ejercicios de evaluación de la seguridad en el caso español, se describirá la secuencia de alteración oxidativa del  $\text{UO}_2$  descrita por Shoosmith y colaboradores para el ejercicio de evaluación

Canadiense, realizada mediante estudios electroquímicos. En la Figura 1.7 se muestra el modelo propuesto. [Shoesmith et al., 1992, Shoesmith, 2000]

La principal diferencia entre un modelo electroquímico y un modelo no electroquímico se basa en que en el primer caso el ánodo y el cátodo están físicamente separados y el contacto electrónico se produce a través de la solución en que se realiza el experimento, mientras que en el segundo caso las dos reacciones ocurren simultáneamente en la misma posición.

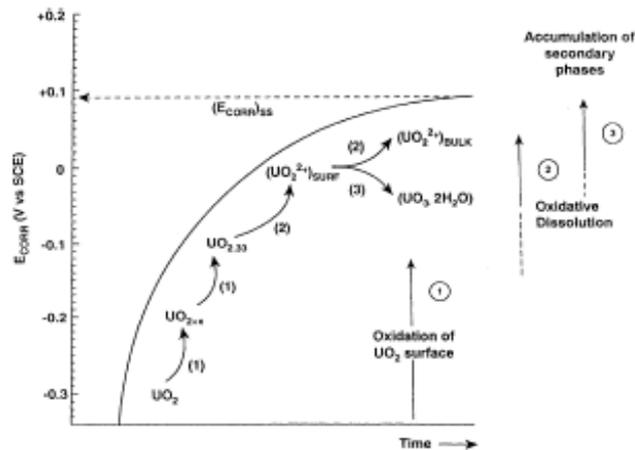


Figura 1.7. Esquema alteración/disolución del  $\text{UO}_2$  mediante técnicas electroquímicas.

Reproducido de Schoesmith, 2000

De la observación de este mecanismo, se puede observar que ha de existir un cierto grado de oxidación, hasta adoptar una estequiometría  $\text{UO}_{2.33}$ , previo al inicio de la disolución de la matriz. Consecuentemente, como ya se ha mencionado anteriormente, el potencial redox de las aguas subterráneas en el entorno inmediato será uno de los factores clave que controlará la velocidad de disolución.

Más detalladamente, a potenciales de -100 mV se encuentra que se ha formado una capa con estequiometría 2.3-2.4. Si el potencial es más oxidante, la disolución de  $\text{UO}_2^{2+}$  predomina sobre el ensanchamiento de esta capa, que se mantiene en un estado estacionario con unos 5-10 nm de espesor. La velocidad y la profundidad de la oxidación aumentan con el grado de hiperestequiometricidad ( $\text{UO}_{2+x}$ ) y por ende la oxidación es preferencial en los límites de grano. Otro factor a considerar es la temperatura, ya que si aumenta, también lo hace el espesor de esta capa.

A potenciales superiores a 300 mV, la disolución de la capa de  $\text{UO}_{2.33}$  es tan elevada que debido a la hidrólisis del uranilo, según la ecuación 1.1, se generan condiciones ácidas ( $\text{pH} < 5$ ) que provocan la disolución de la capa oxidada de  $\text{UO}_{2.33}$ , que a su vez evita el bloqueo de la disolución por precipitación de fases secundarias. En estas condiciones se produce un ataque de la superficie, penetración de los límites de grano y generación de hoyos.



La eliminación de la capa oxidada y la no formación de fases secundarias también se ha observado al trabajar en medio carbonato. [dePablo et al., 1999, Shoemith, 2000]

En los trabajos de Shoemith indican que este mecanismo de corrosión se ha podido determinar experimentalmente utilizando  $UO_2$  en sistemas abiertos al aire (oxígeno), en presencia de peróxido de hidrógeno, bajo radiación externa, tanto alfa como gamma; y también utilizando como fase sólida CG y SIMFUEL.

### 1.5. Modelo de la alteración de la matriz del combustible según Enresa

#### 1.5.1. Modelo conceptual

El objetivo del modelo es poder predecir la evolución temporal de la interfase entre el combustible gastado y el agua. En el caso español se ha definido para un entorno granítico dentro del ejercicio de evaluación ENRESA2000 [Cera et al. 2000; Quiñones et al. 2000] y recientemente para un entorno arcilloso dentro del ejercicio de evaluación ENRESA2003 [Cera et al. 2003 y Quiñones et al. 2003].

En ambos casos se ha considerado un modelo alfa-radiolítico. Esto es debido a que la radiación  $\alpha$  es el tipo de radiación predominante pasados 1000 años de la clausura del repositorio, ver Figura 1.8, momento en que el PA español considera que las cápsulas perderán su integridad. Además, debido al largo periodo de tiempo necesario para saturar completamente la barrera de bentonita, aún considerando un escenario de sellos prematuramente degradados, parece razonable simplificar, como mínimo en una primera etapa, el modelo a la radiación alfa.

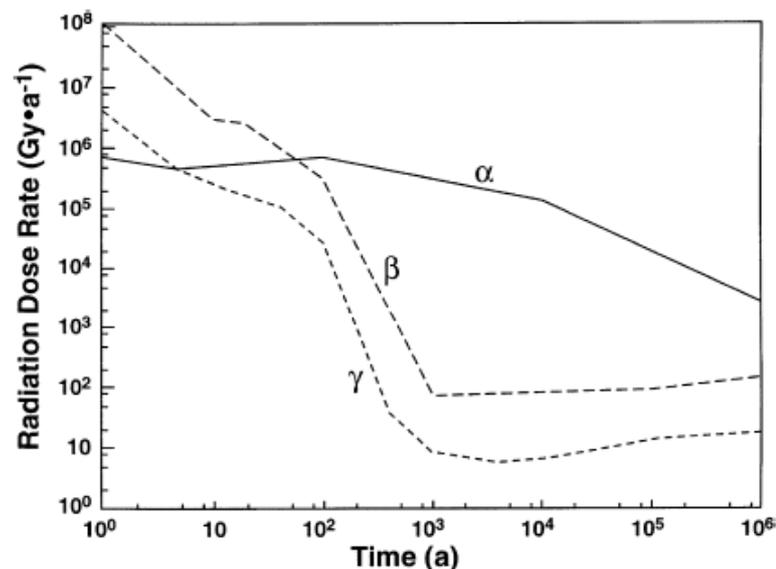


Figura 1.8. Evolución de la radiación  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en la capa de agua en contacto con una pastilla de combustible CANDU con un grado de quemado de 721 GJ/KgU en función del tiempo.

Reproducido de Schoemith, (2000).

**Procesos que contempla**

- Liberación instantánea de los elementos localizados en la superficie y en los bordes de grano que constituyen la fracción de liberación instantánea (IRF).
- Liberación de los radionucleidos contenidos en la matriz del combustible de forma congruente con el uranio, dado por un proceso cinético.
- La desintegración y acumulación radioactiva de los isótopos inestables, considerando la cinética del proceso. No obstante, sólo se considera la desintegración radiactiva en el CG, sin que se haya incluido en el modelo la desintegración radioactiva dentro de las fases secundarias formadas.
- Formación de fases secundarias controlada por la termodinámica de dichas fases. No se contempla la formación de coprecipitados, sino que sólo se considera la precipitación de fases puras.
- Por la existencia de un flujo advectivo se creará un flujo de agua en el hueco entre el CG y la vaina de zircaloy.
- La difusión de las especies disueltas es instantánea en todo el hueco, por lo que la concentración es uniforme en toda la capa.

**Descripción del residuo**

Como elemento combustible de referencia se considera un combustible del tipo PWR con un enriquecimiento inicial del 3.5 % en  $^{235}\text{U}$  y con un grado de quemado medio de  $40 \text{ Mwd}\cdot\text{KgU}^{-1}$ .

Cada elemento de PWR está formado por una malla cuadrada de 17x17 barras de combustible, y cada una de ellas contiene aproximadamente unas 270 pastillas de combustible, con un peso de 7.38 g.

En el caso del modelo para un entrono arcilloso, Cera et al., (2003) se considera que la vaina de zircaloy limita la cantidad de agua que entra en contacto con el residuo.

**Geometría del sistema**

El modelo conceptual supone que el sistema está formado por una pastilla de CG rodeada por una capa de agua subterránea. Para simplificar el modelo se considera que la separación entre las pastillas es equivalente a la separación entre la pastilla y la pared de la barra de combustible.

En la Figura 1.9 se muestra la geometría del sistema considerada en el modelo conceptual.

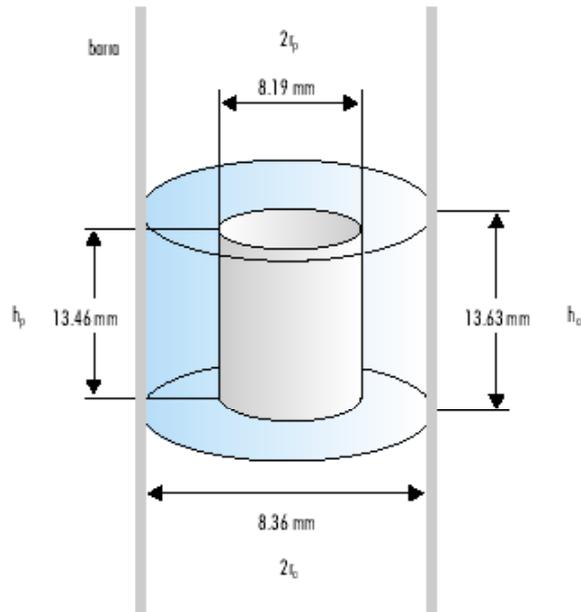


Figura 1.9. Geometría del sistema

**Esquema del modelo conceptual**

En la Figura 1.10 se muestra un esquema del modelo conceptual, donde se definen las interacciones del CG con el agua subterránea y la cápsula de almacenamiento. Esquema tomado de Cera et al. (2000)

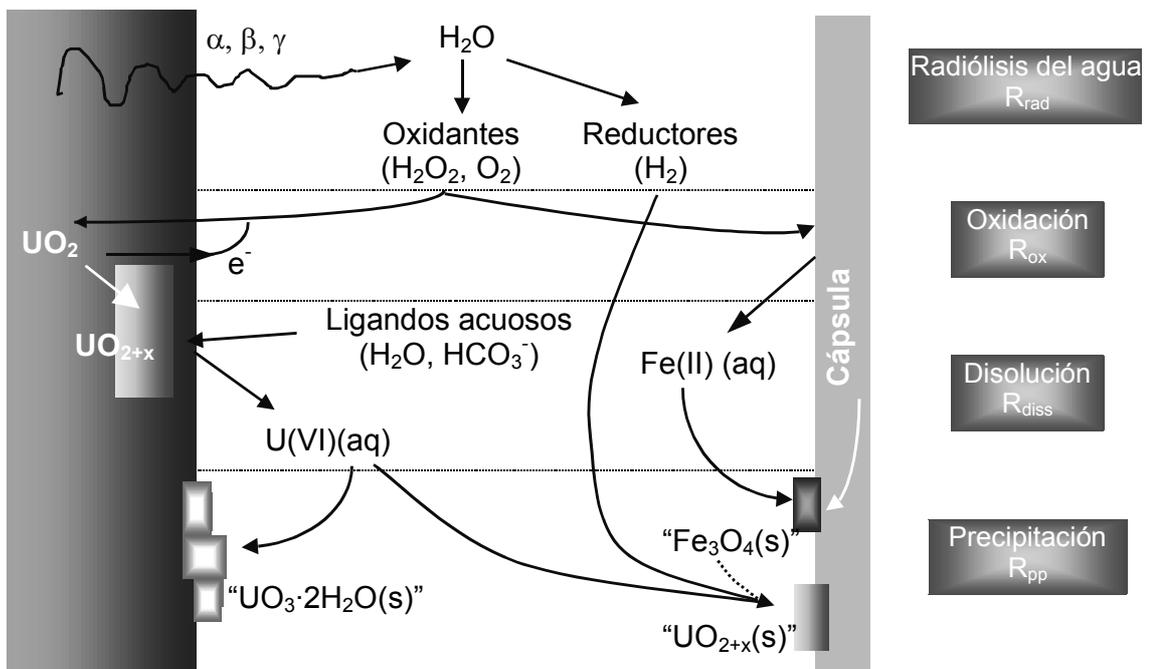


Figura 1.10. Modelo conceptual de alteración de la matriz del combustible. Reproducido de Cera et al.(2000)

Los procesos esquematizados en la Figura 1.10. se resumen a continuación:

1. Generación radiolítica de oxidantes: la radiólisis del agua genera especies oxidantes (radicales, oxígeno y peróxido de hidrógeno) a una velocidad  $R_{\text{rad}}$ .



2. Oxidación de la superficie del combustible: estas especies oxidantes son capaces de oxidar la matriz del CG a una velocidad  $R_{\text{ox}}$ , creando una capa superficial oxidada.

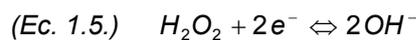
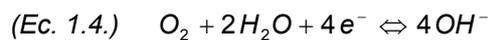


3. Reducción de los oxidantes generados radiolíticamente

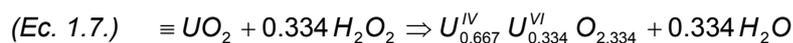
Las medidas experimentales indican que existe un déficit en la concentración de oxidantes respecto a la concentración de especies reductoras generadas radiolíticamente. Este déficit viene justificado por la captación de estas especies oxidantes por la superficie del CG.

En el modelo se consideran la oxidación de la matriz del CG por las dos principales especies moleculares oxidantes, el oxígeno y el peróxido de hidrógeno, porque son las especies en que la velocidad del proceso de oxidación está determinada experimentalmente.

Las reacciones de reducción del  $O_2$  y del  $H_2O_2$  se pueden expresar mediante las ecuaciones 1.4 y 1.5, respectivamente.

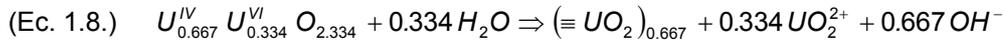


La combinación de los procesos 2 y 3 de la Figura 1.10 nos dará el proceso global de oxidación del combustible gastado por oxígeno y por peróxido de hidrógeno, ecuaciones 1.6 y 1.7.

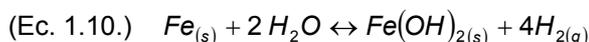
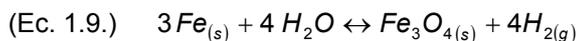


Aparte del uranio también se pueden oxidar otros elementos, como el Mo, Tc, Se, Np, Pu, que contribuirán al consumo de especies oxidantes. No obstante, como estos otros elementos se encuentran a nivel de trazas, el consumo de oxidantes por parte de ellos se considera despreciable y no se incluyen en el modelo.

4. Disolución del CG oxidado: esta capa oxidada se disuelve por efecto del contacto con el agua a una velocidad ( $R_{dis}$ ). La composición del agua juega un papel fundamental en este proceso, ya que la presencia de agentes complejantes como el bicarbonato podrá modificar considerablemente esta velocidad de disolución.



5. Precipitación de fases secundarias: Dependiendo de la relación S/V y del flujo de agua, la concentración de uranio en disolución puede llegar a superar la solubilidad de alguna de sus fases, precipitando bien en la superficie del CG con lo que se disminuiría la superficie de CG en contacto con el agua subterránea, o bien en la superficie de la cápsula. De momento, como aproximación conservadora y porque no se dispone de una base de datos acerca de las velocidades de precipitación de las distintas fases secundarias que se pueden formar, todos los modelos consideran una precipitación instantánea al sobrepasar la solubilidad.
6. Efecto del hidrógeno: se ha comentado que el hidrógeno tiende a escaparse sin reaccionar con el CG. No obstante, el hidrógeno generado puede recombinarse con otras especies oxidantes, reduciendo la concentración de dichos oxidantes, con lo que el potencial redox se hace más reductor con lo que disminuye la velocidad de alteración del CG.
7. Productos de corrosión de la cápsula: a partir de la corrosión anaeróbica del acero al carbono, los principales productos de corrosión formados son los óxidos e hidróxidos de hierro y el gas hidrógeno. Ecuaciones 1.9 y 1.10. Aunque si en el sistema está presente el  $CO_2$ , se generarán condiciones más ácidas y también se podrá formar siderita ( $Fe(CO)_3$ ). Estos óxidos de hierro son capaces de retener, por adsorción y/o por precipitación, a los elementos provenientes de la alteración del CG.



donde  $Fe_3O_4$  es magnetita.

### 1.5.2. Modelo radiolítico

El modelo radiolítico utilizado en el ejercicio de evaluación de la seguridad Enresa2000 y del que se alimenta el modelo conceptual de la alteración de la matriz se halla descrito en Quiñones et al. (2000)

En el modelo radiolítico se contemplan los procesos de generación y recombinación de productos radiolíticos así como la disminución de la tasa de dosis con el tiempo debido a la

desintegración radiactiva de los principales emisores alfa. Finalmente también contempla las reacciones de oxidación del CG por el oxígeno y por el peróxido de hidrógeno para contemplar el consumo de estos oxidantes en el sistema.

La geometría del sistema considerada en el modelo radiolítico se muestra en la Figura 1.11.

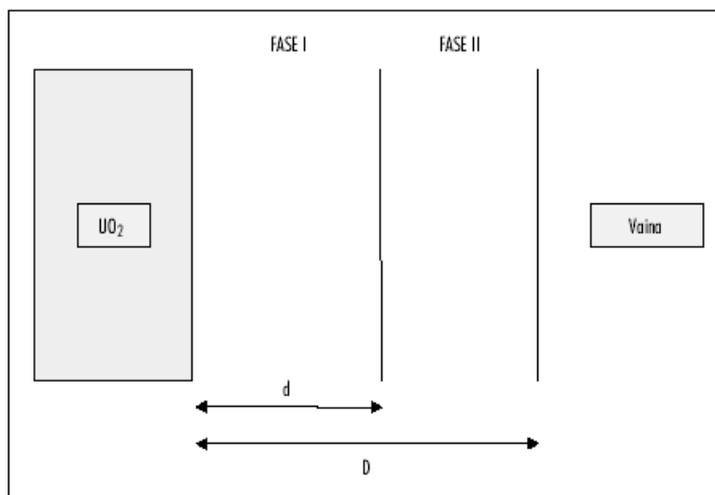


Figura 1.11. Geometría del sistema considerado para los cálculos de generación de productos radiolíticos.

La geometría considerada en el modelo radiolítico es que el sistema está formado por una sola pastilla de CG y la capa de agua existente entre la pastilla y la vaina de zircaloy del elemento combustible. La geometría del sistema se muestra representada en la Figura 1.11. La fase I corresponde a la capa de agua ionizada por la radiación  $\alpha$ , de  $45.4 \mu\text{m}$  de espesor, lo que supone un volumen de agua de  $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3$ . El conjunto de fases I y II corresponde al hueco pastilla-vaina, con un espesor de  $85 \mu\text{m}$ , lo que supone un volumen de agua de  $3.9 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3$ .

Para la modelización se ha considerado que el CG tiene un peso de 7.38 gramos, un área superficial específica de  $72 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y que la densidad de puntos de coordinación es de  $2.94 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2}$ . [Quiñones et al., 2000]

Las condiciones de contorno del modelo radiolítico suponen una presión de 0.1 MPa y una temperatura de 298 K.

### Hipótesis de partida

Las hipótesis de partida utilizadas se describen a continuación. Estas hipótesis implican en la mayoría de casos una limitación conservadora del modelo: [Quiñones et al., 2000]

- El sistema es cerrado, no existe renovación de agua.

- Se considera un sistema monofásico donde la concentración de especies gaseosas en solución 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.
- No se considera retrodifusión, sino que sólo se da difusión de la fase I a la fase II.
- Todas las especies difundidas fuera de la capa ionizada, fase I, no afectan al proceso de alteración de la pastilla de combustible.
- La densidad de puntos de coordinación se ha considerado constante durante todo el periodo de evaluación, sin considerar que la precipitación de fases secundarias limite el número de puntos de coordinación y que los puntos de coordinación oxidados son constantemente regenerados.
- Se ha despreciado que exista una concentración inicial de hidrógeno porque se ha observado que sólo influye en los primeros 300 segundos de la modelización.

### **Resultados del modelo**

Los resultados obtenidos mediante este modelo para el PA de ENRESA2000 indican que la alteración de la pastilla al cabo de un millón de años es del 52 y del 15 % utilizando respectivamente la aproximación conservadora y la realista. La diferencia es que en la aproximación realista sólo se considera la oxidación de la matriz por la reacción por el oxígeno o por el peróxido de hidrógeno, mientras que en la aproximación conservadora también se considera que puede haber oxidación de la superficie del CG por otros radicales presentes en el sistema.

A partir de los resultados obtenidos mediante este modelo, los distintos RN se pueden clasificar en tres grupos según sea el control de su concentración en el huelgo entre la pastilla y la barra de combustible.

- Para los elementos Zr, Tc, Pd, Ag, Sn, Sm, Np, Pu y Am, la fase que controla su concentración es muy insoluble, y por tanto están controlados por la termodinámica. En

este caso no hay diferencia entre los resultados obtenidos mediante las dos aproximaciones, conservadora y realista.

- En el segundo grupo, la concentración en el huelgo viene controlada por la cinética de disolución de la matriz, bien por no presentar fases secundarias insolubles o porque su concentración es tan baja que no se supera la solubilidad. En este grupo encontramos a los elementos C, Cl, Rb, Nb, I, Cs, Bi, Ra y Pa, observando una disminución de su concentración en la aproximación realista.
- Finalmente, el Ni, Se, Sr, Mo, Th, y Cm, presentan un comportamiento mixto, inicialmente están controlados por la termodinámica del sistema, pero a largo plazo evolucionan hacia un control cinético a partir de la redisolución de la fase secundaria formada inicialmente.

Una discusión más detallada acerca del inventario del CG, de la composición y evolución de las aguas subterráneas, de los valores G utilizados o de la evolución de la tasa de dosis queda fuera del alcance de esta tesis, pudiéndose encontrar en Cera et al., (2000), Quiñones et al., (2000 y 2003) y las referencias que contienen.

### 1.5.3. Carencias para implementar el modelo conceptual en el modelo matemático.

Para el desarrollo matemático del modelo de alteración/disolución del combustible irradiado es necesario disponer de todos los parámetros cinéticos arriba comentados ( $R_{rad}$ ,  $R_{ox}$ ,  $R_{dis}$ ). Estos parámetros necesarios deberían estar obtenidos a partir de resultados experimentales pero algunos aspectos presentan aún carencias o incertidumbres que necesitan ser resueltas mediante la aportación de nuevos datos.

Este es el caso de las velocidades de disolución del CG por las especies moleculares oxidantes producidas durante la radiólisis del agua, básicamente oxígeno y peróxido de hidrógeno.

Para el oxígeno existen numerosos estudios, e incluso está propuesto un mecanismo de disolución oxidativa del  $UO_2$  en función tanto de los carbonatos como del pH (de Pablo et al., 1999 y 2003), pero para poder incluir estos mecanismos en el código de cálculo que utiliza el modelo de alteración es necesario poder separar la contribución del proceso de oxidación de la matriz del proceso de disolución de la capa oxidada.

Actualmente la velocidad de oxidación implementada en el modelo, Cera et al., (2000), indicaría que la alteración del CG por el oxígeno es superior a la alteración por efecto del peróxido de hidrógeno, pero este hecho contradice a los resultados experimentales obtenidos tanto en presencia de carbonatos como en función del pH para los dos oxidantes moleculares.

Como consecuencia de que el sistema experimental entraña una mayor complejidad, el estudio del efecto del peróxido de hidrógeno en la alteración del dióxido de uranio se encuentra en un estadio más inicial respecto a la alteración por oxígeno.

Los estudios sobre la alteración del  $\text{UO}_2$  por el peróxido de hidrógeno existentes en la bibliografía son escasos [Shoemith, 1992, Giménez, 1996, Christensen, 1991, Hiskey, 1980, Ekeroth, 2003, Jonsson, 2003] y están realizados a concentraciones de peróxido de hidrógeno superiores, entre 3 y 7 órdenes de magnitud, al rango de concentraciones esperados en el seno del repositorio según las estimaciones realizadas a partir de los cálculos de generación radiolítica [Quiñones et al., 1998].

Otra de las incertidumbres encontradas en el modelo de alteración del combustible es el valor de la densidad de puntos de coordinación utilizado. El valor que se encuentra implementado en el modelo de alteración corresponde al único valor experimental que se ha podido encontrar en la bibliografía correspondiente al  $\text{UO}_2$ , obtenido por Forsgren (1988) mediante valoraciones ácido-base de una suspensión del sólido. A pesar de no disponer de otros datos experimentales, si se compara este valor con los valores habituales que se encuentran en la bibliografía para otros óxidos metálicos, se observa que el valor obtenido por Forsgreen es entre 200 y 900 veces el valor sugerido por Davis y Kent (1990) en una revisión de los métodos utilizados y valores obtenidos para la densidad de puntos de coordinación para distintos óxidos. Asimismo, a partir de cálculos cristalográficos, no se pueden justificar densidades superiores a 40 puntos de coordinación por  $\text{nm}^2$ , valor que sigue siendo muy inferior al determinando en el trabajo de Forsgreen. Estas comparaciones implican la necesidad de disminuir la incertidumbre asociada a ese valor.

La versión actual del modelo de alteración sólo considera el efecto de la radiación  $\alpha$ , tal y como se ha expuesto anteriormente. No obstante, en la bibliografía se encuentran algunos estudios del efecto de la radiación  $\gamma$  [Sunder, 1992], pero no así sobre el efecto de la radiación  $\beta$ , que serían necesarios para mejorar las bases de datos de los que se alimentan los modelos de alteración de la matriz, y poder entender los experimentos realizados con CG fresco o justificar la no inclusión de los efectos de este tipo de radiación en los MAM.

En la presente tesis doctoral se han intentado completar algunas de estas carencias que presenta el modelo radiolítico de alteración de la matriz del combustible y que se acaban de comentar.

Así, en el capítulo 4, se ha determinado la densidad de puntos de coordinación de dos óxidos de uranio ( $\text{UO}_2$  y  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) mediante valoraciones potenciométricas con la intención de aumentar la confianza en el valor de la densidad de puntos de coordinación utilizada en el modelo de alteración.

En el capítulo 5 se ha estudiado la velocidad de disolución del dióxido de uranio no irradiado por efecto del oxígeno, separando la contribución del procesos de oxidación del de disolución, estudiando el efecto tanto de la concentración de oxígeno como la de carbonato.

En el capítulo 6 se presentan estudios de velocidad de disolución en función del peróxido de hidrógeno, estudiando los siguientes factores: concentración del peróxido de hidrógeno y de la de bicarbonatos y en función del pH.

Finalmente, en el capítulo 7 se ha desarrollado una metodología para el estudio y se presentan los primeros resultados obtenidos del efecto de la radiación  $\beta$  en la velocidad de disolución del  $UO_2$ .

Dentro del capítulo 5 y 6 también se presentan estudios de disolución del  $UO_2$  a escala nanométrica utilizando la técnica de Microscopía de Fuerza (SFM), técnica que permite realizar cálculos de velocidad de disolución y precipitación a partir de la observación directa de la superficie de un material.

## 1.6. Referencias

Astudillo, J. "El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología". Editorial Enresa, 2001, pp. 200.

Baró, J., Echagüe, G., González, E., Herranz, R., Marcos, S., Martínez, M., Olivares, P., Cruz, M., Rodríguez, J.M. "Origen y gestión de residuos radiactivos". Ilustre Colegio Oficial de Físicos, 2000, pp. 205.

Bruno, J., Casas, I. Y Sandino A. "Static and dynamic SIMFUEL dissolution studies under toxic conditions". Journal of Nuclear Materials, Vol.190, 1992, pp. 61-69.

Bruno J., Cera E., Duro L., Jordana S., Pérez del Villar L., Casas I., Pérez I., de Pablo J. "Análogos naturales de la matriz del combustible. Lixiviación de uraninitas". En 3as Jornadas de I+D y Tecnologías de Gestión de Residuos Radiactivos. Volumen I. ENRESA Publicación Técnica 06/98, 1998, pp 246

Bruno, J. "Objectives of WP4. Conceptual and experimental requirements for the development of the MAM." In Workshop on Modelling the Behaviour of Spent Fuel Under Repository Conditions. June 5th-7th, 2002, Ávila. CIEMAT ISBN 84-7834-440-3.

Casas, I., Giménez, J., Martí, V., Torrero, M.E., de Pablo, J. "Kinetic studies of unirradiated  $UO_2$  dissolution under oxidizing conditions in batch and flow experiments". Radiochimica Acta. Vol. 66/67, 1994, pp. 23-27.

Casas, I., de Pablo, J., Rovira, R. "Disolución del  $UO_2(s)$  en condiciones reductoras y Oxidantes" Report interno UPC, 1998, pp. 71.

Cera E., Merino, J., Bruno, J. "Liberación de los radionucleidos e isótopos estables contenidos en la matriz del combustible. Modelo conceptual y modelo matemático del comportamiento del residuo". ENRESA Publicación Técnica 03/2000, 2000, pp. 110.

Cera, E., Merino, J., Bruno, J., Quiñones, J., Clarens, F., Giménez, J., de Pablo, J., Martínez-Esparza, A. "ENRESA2003. AGP arcilla. Modelo de alteración del combustible nuclear gastado. Borrador v2." Enviro, 2003, pp. 117 Cera et al 2003

Côme, B., Chapman, N.A. "Naturals analogues working group; First meeting, Brussels, November 1985. CEC Nuclear Science and Technology Report. EUR 10671, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1986.

Christensen, H. "Radiation induced dissolution of  $UO_2$ " In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV. Eds. Abrajano, T., Johnson, L.H. Materials Research Society Symposium Proceedings Materials Research Society Symposium Procedures. Vol. 212, 1991, pp. 213-220.

Davis, J.A., Kent, D.B. "Surface complexation modeling in aqueous geochemistry". In Review in Mineralogy: Mineral Water Interface Geochemistry, Ed. Hochella Jr, M.F., White, A.F. Mineralogical Society of America, Vol. 23 (5), 1990, pp. 177-260.

de Pablo, J., Casas, I., Jiménez, J., Molera, M., Rovira, M., Duro, L., Bruno, J. "The oxidative dissolution mechanism of  $UO_2$ . I The effect of temperature in hydrogen carbonate medium." Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63 (19/20), 1999, pp. 3097-3103.

de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Clarens, F., Duro L., Bruno J. "The Oxidative Dissolution Mechanism of Uranium Dioxide. The Effect of Ph and Oxygen Partial Pressure". In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII, edited by Oversby V.M. and Werme L.O. Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 807, Kalmar, Sweden 2004, pp. 83-88.

Edwards, J.O. Curci, R. "Catalitic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant.". Giorgio Strukul Kluwer Academic Publishers. 1992, pp. 283.

Ekeroth, E., Jonsson, M. "Oxidation of  $UO_2$  by radiolytic oxidants." Journal of Nuclear Materials. Vol. 322(2-3), 2003, pp. 242-248.

ENRESA. "Almacenamiento Geológico Profundo de Residuos Radiactivos de Alta Actividad (AGP). Diseños conceptuales genéricos". ENRESA Publicación Técnica 11/95, 1995, pp. 105.

ENRESA. "Evaluación del comportamiento y de la seguridad de un almacenamiento geológico profundo en granito". ENRESA Publicación Técnica 6/97, 1997, pp. 179.

Eriksen, T.E., Eklund, U.B., Werme, L.O., Bruno, J. "Dissolution of irradiated fuel: a radiolytic mass balance study". Journal of Nuclear Materials, Vol. 227, 1995, pp. 76.

- Forsgren, G. "Development of a method for identification of the oxidation state of uranium oxide surfaces in aqueous media". Examensarbete TRITA-OKK-1022, 1988.
- Forsyth, R.S., Werme, L.O., Bruno, J. "The corrosion of spent UO<sub>2</sub> fuel in synthetic groundwater". *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 138, 1986, p. 1-15.
- Giménez, J., Baraj, E., Torrero, M.E., Casas, I., de Pablo, J. "Effect on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO<sub>4</sub> and Fe on the dissolution of unirradiated UO<sub>2</sub> in NaCl 5 mol·Kg<sup>-1</sup>. Comparison with spent fuel dissolution experiments". *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 238, 1996, pp. 64-69.
- Grambow, B., Loida, A., Martínez-Esparza, A., Díaz-Arocas, P., de Pablo, J., Paul, J.L., Marx, G., Glatz, J.P., Lemmens, K., Ollila, K., Christensen, H. "Source term for performance assessment of spent fuel as a waste form". European Commission, EUR 19140, 2000, pp. 355.
- Grambow, B. "Opinions on SKB's Safety Assessments SR97 and SFL 3-5 Review by SKI consultants. Review of Spent Fuel Related Issues in SKB's SR 97". SKI Technical Report <http://www.ski.se/publikationer/pdf/00-47.pdf>, 2001, pp. 45.
- Grauer, R. The chemical behaviour of montmorillonite in a repository backfill: Selected aspects. Nagra Technical Report 88-24E.
- Gray, W.J., Leider, H.R., Steward, S.A. "Parametric study of LWR spent fuel dissolution kinetics". *Journal of Nuclear Materials*, Vol 190, 1992, pp 46.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner H. "Chemical Thermodynamics Vol.1. Chemical Thermodynamics of Uranium". Eds. Wanner, H. and Forest, I. OECD-NEA. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1992, pp. 715.
- Guillaumont, R., Fanghänel, T., Neck, V., Fuger, J., Palmer, D.A., Grenthe, I., Rand, M.H. "Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium." Eds. Mompean, F.J., Illemassene, M., Doménech-Orti, C., Ben Said, K. OECD-NEA. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 2003, pp 919.
- Hiskey, J.B. "Hydrogen peroxide leaching of uranium in carbonate solutions". *Trans. Instn. Min. Metall. ( Sect C: Mineral Process Extr. Metall.)*, Vol. 89, 1980, pp. 145-171.
- Johnson, L.H., Garisto, N.C. Y Stroes-Gascoyne, S. "Used-fuel dissolution studies in Canada" in *Waste Managing Proceedings*. Vol. 85 (1), 1985, pp. 479-482.
- Johnson, L.H., Shoesmith, D.W. "Spent fuel". In book *Radiative waste forms for the future*. Eds. Lutzke, W., Ewing, R.C. Elsevier Science Publishers B.V., Chapter 11, Amsterdam 1988, pp. 635-698.

Jonsson, M., Ekeröth, E., Roth, O. "Dissolution of  $UO_2$  by one and two-electron oxidants". In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII, edited by Oversby V.M. and Werme L.O. Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 807, Kalmar, Sweden 2004, pp. 77-82.

Krauskopf, K.B. "Aqueous geochemistry of radioactive waste disposal". Applied Geochemistry, Vol. 1, 1986, pp. 15-23.

Matzke, H.J. "Radiation damage-enhanced dissolution of  $UO_2$  in water". Journal of Nuclear Materials, Vol.190, 1992, pp. 101-106.

McKinley, I.G. "Applying natural analogues in predictive performance assessment." Unpublished Nagra Internal Report, 1989]

Miller, W., Alexander, R., Chapman, N., McKinley, I., Smellie J. "Natural analogue studies in the geological disposal of radioactive wastes". Studies in Environmental Science 57, Elsevier Science B.V., 1994, pp. 395.

Ministerio de Industria y Energía "Quinto Plan General de Residuos Radiactivos". Ministerio de Industria y Energía (MINER), 1999, pp. 63.

Oversby, V.M., "Uranium dioxide, SIMFUEL, and spent fuel dissolution rates- a review of published data." SKB Technical Report TR 99-22, 1999, pp. 35.

Parks, G.A., Pohl, D.C. "Hydrothermal solubility of uraninite." Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 52, 1988, pp. 863-875.

Quiñones, J., García-Serrano, J., Serrano, J. A., Díaz-Arocas, P., Almazan, J. L. R. "SIMFUEL and  $UO_2$  solubility and leaching behaviour under anoxic conditions". Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 506, 1998, pp. 247-252.

Quiñones, J., Serrano, J., Díaz-Arocas, P., Rodríguez-Almazán, J.L., Bruno, J., Cera, E., Merino, J., Esteban, J.A., Martínez-Esparza, A. "Cálculo de la generación de productos radiolíticos en agua por radiación alfa. Determinación de la velocidad de alteración de la matriz de combustible gastado". ENRESA Publicación Técnica 2/2000, 2000, pp. 43.

Quiñones, J., González de la Huebra, A., Cera, E., Merino, J., Bruno, J., dePablo, J., Casas, I., Giménez, J., Rovira, M., Clarens, F., Martínez Esparza, A. "Enresa-2003. Modelo radiolítico de la alteración de la matriz combustible gastado en un medio arcilloso". Informe CIEMAT DFN/RA-05/SP-03. Madrid, España, 2003, pp. 14.

Savage, D. "The Scientific and Regulatory Basis for the Geological Disposal of Radioactive Waste". John Wiley and Sons ed., 1995, pp.437.

Shoesmith, D.W., Sunder, S. "The prediction of nuclear fuel (UO<sub>2</sub>) dissolution rates under waste disposal conditions". Journal of Nuclear Materials, Vol.190, 1992, pp. 20-35.

Shoesmith, D.W. "Fuel Corrosion Processes Under Waste Disposal Conditions.". Report prepared for the USDOE/YMSCO under the terms of the contract DE-AC08-95-NV11784. 1998, pp. 70.

Shoesmith, D.W. "Fuel corrosion processes under waste disposal conditions". Journal of Nuclear Materials, Vol. 282, 2000, pp. 1-31.

SKB. "Deep repository for spent nuclear fuel. Main Report Volume I." SR-97-Post-closure safety. SKB, Technical Report, TR-99-06, 1999, pp. 216.

Stroes-Gascoyne, S., Johnson, L.H., Beely, P.A., Sollniger, D.M. "Dissolution of used CANDU fuel at various temperature and redox conditions." In Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX. Edited by Werme, L.O. Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 50, Sweden 1985, pp. 317-326.

Sunder, S., Shoesmith, D.W., Christensen, H., Miller, N.H. "Oxidation of UO<sub>2</sub> fuel by the products of gamma radiolysis of water." Journal of Nuclear Materials, Vol.190, 1992, pp. 78-86.

Wang, R. "Spent-fuel special studies progress report: probable mechanisms for oxidation and dissolution of single-crystal UO<sub>2</sub> surfaces." Report from Pacific Northwest Laboratory, PNL-3566 (USA). 1981.

## **CAPÍTULO 2. OBJETIVOS**



Esa tesis ha sido financiada por Enresa, dentro del proyecto de colaboración UPC-DIQ-Enresa en los periodos 1999-2002 y 2003-2004, y por los proyectos Europeos SOURCE-SFS [FIKW-CT-2001-00192] y ACTAF [FIKW-CT-2000-00035]. En base a estos proyectos el principal objetivo de esta tesis se podría resumir de la siguiente forma:

Profundizar en el conocimiento del comportamiento del dióxido de uranio sin irradiar, como análogo del termino fuente, como soporte a los modelos de ejercicios de evaluación de la seguridad del repositorio.

Para satisfacer este objetivo general, y por tanto intentar completar o mejorar algunas de las lagunas existentes en los modelos para la alteración/disolución del combustible irradiado se han definido los siguientes objetivos:

- 1) Determinación experimental del pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) y de la densidad de puntos de coordinación para distintos óxidos de uranio.
- 2) Determinación de la velocidad de oxidación y de disolución del  $\text{UO}_{2(s)}$  por efecto del oxígeno en medio carbonato.
- 3) Determinación de las velocidades de oxidación y disolución del  $\text{UO}_{2(s)}$  por efecto del peróxido de hidrógeno en función de su concentración, del pH y de la concentración de bicarbonato.
- 4) Desarrollo del mecanismo de alteración del  $\text{UO}_2$  por el peróxido de hidrógeno.
- 5) Desarrollo de una nueva metodología que permita el estudio de la precipitación de fases secundarias y la determinación de su velocidad de precipitación.
- 6) Desarrollo de la metodología experimental y primeros estudios del efecto de la radiación beta en la alteración del  $\text{UO}_{2(s)}$  no irradiado.

