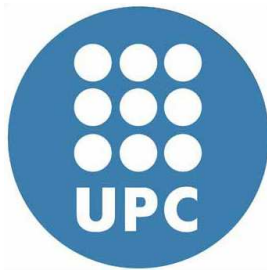


ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament d'Enginyeria Química

Programa de doctorat: Processos Químics

**DISOLUCIÓN DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR GASTADO EN UN
ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO. EFECTO DE LOS
PRODUCTOS RADIOLÍTICOS Y DE FORMACIÓN DE FASES
SECUNDARIAS**

Memòria de tesis presentada per Rosa Maria Sureda Pastor per a l'obtenció Del títol de Doctor per la Universitat Politècnica de Catalunya dins del programa d'Enginyeria de Processos Químics.

Barcelona, desembre 2011

Supervisors:

Dr. Francisco Javier Giménez Izquierdo

Dr. Ignasi Casas Pons

Als meus Pares i Padrins

Agraïments

En primer lloc vull agrair als meus directors, Javi e Ignasi, el suport i la confiança durant aquests anys de feina, sense els quals, molt sincerament, no hagués pogut tirar endavant aquesta tesis. Moltes gràcies.

També vull donar les gràcies de forma molt especial al Joan de Pablo per la seva ajuda i col·laboració en tot moment i les noves oportunitats. Gràcies de tot cor, Joan.

Dels tres mesos d'estada a Ann Arbor en guardo un record molt especial. I would like to thank Prof. Rod Ewing and Dr. Jiaming Zhang for giving me this research opportunity at the University of Michigan and the great experience of a field trip in New Mexico enjoying geology. I am also want to extend my greatest appreciation to my flatmate Lindsay Shuller.

Por otra parte, quiero agradecer al Dr. Javier Quiñones mi estancia en la capital y a todo el grupo de trabajo que me acogió en su laboratorio con los que pasé una semana muy divertida, incluyendo el trabajo duro y las comidas abundantes.

A tota la gent del departament d'Enginyeria química amb qui he viscut aquesta nova etapa a la planta 4 de la universitat, la Carme, la Maria Martínez, l'Adriana Ferran, l'Antonio Florido, la Núria Miralles, el Cesar, l'Oriol i el Vicenç. També als companys de patiment per les rialles a l'hora del dinar, el Mario, la Sandra Casas i la Neus. Al Frederic Clarens per tenir sempre una resposta i explicar-me els secrets ocults d'alguns aparells de laboratori. A tots els companys i amics del CTM, començant per el Miquel Rovira, Xavi Martínez, la Montse, la Cristina, la Neus, la Eli, la Sandra... i a la Isabel Rojo per les mesures de ICP-MS. També vull agrair al Josep Elvira de l'Institut Jaume Almera la seva disposició per realitzar les mesures de DRX.

A mi compañera de despacho, amiga, confidente... Sandra Rey, que te voy a contar que ya no sepas. Mil gracias.

A tota la gent que he conegut Barcelona que m'han fet companyia durant tots aquests anys. No em surten les paraules per descriure cada un dels moments que he compartit amb vosaltres i que d'alguna manera han ajudat a tirar endavant aquesta tesis, Vielen Dank!! Laura, Maria, Mónica Ruben, Gisela, Rosa Pla, Meri, Anna, Lluís, Judith, Natalia, Maria, Anabel, Lorena, Dani, Iavi, Joans, Virginia, Istar, Mayse, Ivan...

De l'Empordà, vull agrair a la millor companya de pis, la Maria Muni, per aguantar-me cada dia i donar-me sempre forces en els momenst no tan bons. La Cristina Mias, com a companya d'aventures i per les hores de conversa a distància.

A totes les meves amigues de Mallorca per el seu interés i sobretot, per demanar-me sempre: Quan vens per *sa* illa? A Na Laura, Na Marga i Na M^a Antònia i per suposat a tots es Miquels. També vull agrair a Na Laura i Na Neus, Na M^a José, Asbin i M^a Antònia les xerrades de tots aquests anys.

Als meus pares la possibilitat d'arribar fins aquí, al meu germanet, tiets, tietes, cosins i cosines que entre Palma-Barcelona, Barcelona-Palma, m'han ajudat sempre.

A l'Ernesto, el company amb qui vaig començar aquest projecte i que gràcies al seu suport màxim durant l'últim període, he pogut acabar aquest document per continuar a partir d'ara amb una nova etapa.

Quiero agradecer la financiación de Enresa para poder llevar a cabo este trabajo y personalmente, a Aurora Martínez-Esparza el interés demostrado.

Resumen

La gestión adecuada de los residuos radiactivos de elevada actividad es uno de los desafíos más complejos en nuestra sociedad industrializada y que suscita gran polémica social. La cantidad de residuos radiactivos producidos ha aumentado considerablemente debido principalmente a la creciente utilización de las centrales nucleares en la generación de energía eléctrica. El almacenamiento en formaciones geológicas profundas (AGP) se presenta como la opción más viable y definitiva para estos residuos. Para garantizar la seguridad del repositorio es necesario desarrollar modelos que predigan el comportamiento del combustible nuclear gastado (CNG) a largo plazo, así como la liberación y migración de radionucleidos (RN) al medio ambiente.

La alteración del CNG dependerá de una serie de procesos que tienen lugar una vez el agua subterránea entra en contacto con la superficie del combustible como son, la formación de productos radiolíticos, su efecto en la oxidación de la matriz de UO_2 y posterior disolución, y por último la precipitación de fases secundarias. El estudio de estas fases como productos finales del proceso de disolución oxidativa de la matriz es de gran interés ya que pueden afectar a la movilización de actínidos y productos de fisión, y al comportamiento a largo plazo del propio combustible. A parte de estos procesos, también hay que considerar la corrosión anóxica de la cápsula de acero que generará una gran cantidad de hidrógeno que puede influir en la disolución del CNG.

Con el objetivo de profundizar en algunos aspectos relacionados con los productos radiolíticos y fases secundarias en el entorno más cercano al residuo, el denominado campo próximo de un AGP, en esta tesis se han desarrollado una serie de estudios que se resumen a continuación.

En la primera parte, se ha estudiado la influencia de los productos radiolíticos: hipoclorito, clorito y clorato en la velocidad de disolución del UO_2 como análogo a la matriz de CNG. Las velocidades de disolución obtenidas en el caso del hipoclorito, siguiendo la misma metodología experimental, resultaron ser más elevadas que las velocidades obtenidas en presencia de los principales oxidantes, como el oxígeno o el peróxido de hidrógeno.

Una segunda parte se ha centrado en aumentar el conocimiento de las fases secundarias de U(VI) más representativas del proceso de alteración oxidativa del CNG. Concretamente, se ha estudiado la adsorción de cesio y estroncio sobre el peróxido de uranilo, studtita ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), en función de distintos parámetros como el tiempo de

contacto, la concentración de radionucleido en disolución y el pH. Los resultados muestran que la formación de esta fase secundaria sobre la superficie del CNG podría representar uno de los principales procesos de retención de radionucleidos. Por otra parte, la estabilidad de estas fases minerales se verá directamente afectada por dos de los variables más críticas en el campo próximo de un AGP que son la radiación y la temperatura. Los efectos a nivel atómico de la radiación ionizante sobre la estructura de los silicatos de U(VI): soddyíta $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ y uranofana $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se han investigado utilizando la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), permitiendo la observación *in situ* de los procesos de amorfización/nanocrystalización de estas fases. Los estudios térmicos llevados a cabo mediante termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) combinado con la caracterización por difracción de rayos X (XRD) han permitido evidenciar la importancia de los procesos de deshidratación en la integridad estructural de cada fase.

Finalmente, se ha estudiado la cinética de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el hidrógeno a temperatura ambiente y en ausencia de productos catalíticos. El seguimiento de la reacción se ha realizado a partir de la disminución de la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución con el tiempo, observándose un aumento en la velocidad de reacción a medida que la presión de hidrógeno aumenta. Estos resultados indican que el hidrógeno podría actuar como inhibidor de la disolución de la matriz de CNG consumiendo la principal especie responsable del proceso de alteración oxidativa.

Resum

La gestió adequada dels residus radioactius d'elevada activitat és un dels desafiaments més complexos en la nostra societat industrialitzada i que suscita gran polèmica social. La quantitat de residus radioactius produïts ha augmentat considerablement degut principalment a la creixent utilització de les centrals nuclears en la generació d'energia elèctrica. L'emmagatzematge en formacions geològiques profundes (MGP) es presenta com a opció més viable i definitiva per aquests residus. Per tal de garantir la seguretat del repositori es necessari desenvolupar models que prediguin el comportament del combustible nuclear gastat (CNG) a llarg termini, així com l'alliberament i migració de radionúclids (RN) al medi ambient.

L'alteració del CNG dependrà d'una sèrie de processos que tenen lloc un cop l'aigua subterrània entri en contacte amb la superfície del combustible com són, la formació de productes radiolítics, el seu efecte en l'oxidació de la matriu de UO_2 i posterior dissolució, i per últim la precipitació de fases secundàries. L'estudi d'aquestes fases com a productes finals del procés de dissolució oxidativa de la matriu es de gran interès ja que poden afectar a la mobilització d'actínids i productes de fissió, i al comportament a llarg termini del propi combustible. A part d'aquests processos també s'ha de considerar la corrosió anòxica de la càpsula d'acer, la qual generarà una gran quantitat d'hidrogen que pot influir en la dissolució del CNG.

Amb l'objectiu de profunditzar en alguns aspectes relacionats amb els productes radiolítics i fases secundàries en l'entorn més proper al residu, l'anomenat camp pròxim d'un MGP, en aquesta tesis s'han desenvolupat una sèrie d'estudis que es resumeixen a continuació.

En la primera part, s'ha estudiat la influència dels productes radiolítics: hipoclorit, clorit i clorat en la velocitat de dissolució del UO_2 com a anàleg a la matriu de CNG. Les velocitats de dissolució obtingudes en el cas del hipoclorit, seguint la mateixa metodologia experimental, varen resultar ser més elevades que les velocitats obtingudes en presència dels principals oxidants, com l'oxigen o el peròxid de hidrogen.

Una segona part s'ha centrat en augmentar el coneixement de fases secundàries de U(VI) més representatives del procés d'alteració oxidativa del CNG. Concretament, s'han estudiat l'adsorció de cesi i estronci sobre el peròxid d'uranil, studtita ($UO_2O_2 \cdot 4H_2O$), en funció de diferents paràmetres com són el temps de contacte, la concentració de radionúclid en dissolució i el pH. Els resultats mostren que la formació d'aquesta

fase sobre la superfície del CNG podria representar un dels principals processos de retenció de radionúclids. Per altre banda, l'estabilitat d'aquestes fases minerals es veurà directament afectada per dues de les variables més crítiques en el camp pròxim d'un (MGP) que son la radiació i la temperatura. Els efectes a nivell atòmic de la radiació ionitzant sobre l'estructura dels silicats de U(VI): soddyíta $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ i uranofana $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, s'han investigat utilitzant la tècnica de microscopia electrònica de transmissió (TEM), que permet l'observació *in situ* dels processos d'amorfització/nanocrystalizació d'aquestes fases. Els estudis tèrmics s'han realitzat mitjançant les tècniques de termogravimetria (TG) i calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) combinat amb la caracterització per difracció de raigs X (XRD) que han permès evidenciar la importància dels processos de deshidratació en la integritat estructural de cada fase.

Finalment, s'ha estudiat la cinètica de la reacció entre el peròxid de hidrogen i el hidrogen a temperatura ambient i en absència de productes catalítics. El seguiment de la reacció s'ha realitzat a partir de la disminució de la concentració de peròxid de hidrogen en dissolució amb el temps. S'ha observat un augment en la velocitat de reacció a mesura que la pressió de hidrogen augmenta. Aquests resultats indiquen que el hidrogen podria actuar com a inhibidor de la dissolució de la matriu de CNG consumint la principal espècie responsable del procés d'alteració oxidativa.

Abstract

Adequate management of High-activity radioactive waste is one of the most complex challenges in our industrialized society, which generates a lot of social controversy surrounding this issue. The amount of radioactive waste produced has increased considerably due, mainly, to the increased use of nuclear energy in generating electricity. Storage in deep geological formations is presented as the most viable option for a final disposal of these wastes. To ensure the safety of the repository it is necessary to develop models that predict the behavior of spent nuclear fuel (SNF) in the long-term storage, as well as the release and migration of radionuclides to the environment.

The alteration of SNF under expected representative repository conditions will depend on a number of processes that take place once the groundwater come in contact with the surface of the fuel, such as the formation of radiolytic products, its effect on the matrix oxidation and subsequent dissolution, released of radionuclides contained in the fuel matrix and finally, precipitation of secondary phases. The study of these phases as end products of the oxidative dissolution process is of major interest due to the fact that they may affect the mobilization of actinides and fission products by geochemical processes such as adsorption. A part of these processes, we must also consider the anoxic corrosion of the steel capsule that will generate a large amount of hydrogen which can influence in the dissolution of SNF.

In order to get deeper into some aspects of radiolytic products and secondary phases in the near-field of a High-level Nuclear Waste (HLNW) repository, in this thesis we have developed a series of studies which are summarized below.

In the first part, the influence of hypochlorite, chlorite and chlorate in the dissolution rate of UO_2 as a chemical analogue of the spent fuel matrix, has been studied experimentally. The dissolution rates obtained in this work are found to be higher than the rates determined in the presence of either oxygen or hydrogen peroxide obtained with same experimental methodology.

A second part is focused on increasing the knowledge of the most representative secondary phases of U(VI) formed during the oxidative alteration of SNF. Specifically, the adsorption of cesium and strontium onto uranyl peroxide, studtite ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), has been studied as a function of time, radionuclide concentration in solution and pH. The results show that this secondary solid phase formation on the SNF surface could be an important mechanism involved in the retention of radionuclides. On the other hand,

the stability of these mineral phases will be directly affected by two of the most critical variables in the near-field of HLNW are radiation and temperature. Atomic-level effects of ionizing radiation on the structure of U(VI) silicates: soddyite $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ and uranophana $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ have been investigated using electron beam irradiation in a transmission electron microscope (TEM), which allows in situ observation of amorphization/nanocrystallization processes of these phases. Thermal studies carried out by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) combined with X-ray diffraction (DRX) have demonstrated the importance of dehydration processes in the structural integrity for each phase.

Finally, the reaction between aqueous hydrogen peroxide solutions and hydrogen has been studied at room temperature and in the absence of catalytic products. The reaction evolution has been determined by the decrease of hydrogen peroxide concentration with time. A clear effect has been observed, and the rate of reaction is found to be enhanced as the hydrogen pressure is increased. These results indicate that hydrogen could act as an inhibitor of spent fuel matrix dissolution through the consumption of the main species responsible for the oxidative alteration process.

Acrónimos	19
-----------	----

CAPITULO 1

Introducción	21
1.1. El combustible nuclear	21
1.2. Características físicas y químicas del combustible nuclear gastado	26
1.2.1. Características físicas	26
1.2.2. Características químicas y localización de los radionucleidos	27
1.3. Alteración del combustible nuclear gastado	28
1.4. Factores que afectan la disolución de la matriz de UO_2	31
1.4.1. Condiciones redox	32
1.4.2. Efectos físicos	32
1.4.3. Composición de las aguas subterráneas	33
1.4.4. Efecto de los productos de radiólisis en la disolución del UO_2	34
1.4.5. Efecto de la presencia de H_2	36
1.5. Fases secundarias de U(VI)	38
1.5.1. Efectos de la radiación y la temperatura	42
1.5.2. Retención de radionucleidos	44
1.5.2.1. Procesos de adsorción	46
1.5.2.2. Características de los productos de fisión: ^{90}Sr , ^{137}Cs	50

CAPITULO 2

Objetivos	53
-----------	----

CAPITULO 3

Experimental	55
--------------	----

3.1. Técnicas Instrumentales -----	55
3.1.1. Análisis térmico TG-DSC-----	55
3.1.2. Microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) ---	55
3.1.3. Análisis mediante quimioluminiscencia -----	56
3.2. Metodología experimental-----	57
3.2.1. Cinéticas de disolución de UO_2 (s) en presencia de hipoclorito, clorito y clorato (<i>Artículo I</i>)-----	57
3.2.2. Adsorción de cesio y estroncio sobre studtita (<i>Artículos II y III</i>):-----	60
3.2.2.1. Síntesis de la studtita -----	60
3.2.2.2. Estudios de adsorción-----	60
3.2.2.3. Valoraciones potenciométricas de la studtita -----	63
3.2.3. Efecto de la radiación ionizante y la temperatura sobre los silicatos de uranilo: soddyíta y uranofana (<i>Artículo IV</i>)-----	65
3.2.3.4. Procedimiento de síntesis de los silicatos de uranilo-----	65
3.2.3.5. Descripción estructuras cristalinas: soddyíta y uranofana -----	66
3.2.3.6. Irradiación electrónica por TEM-----	70
3.2.3.7. Análisis térmico -----	72
3.2.4. Estudio cinético del consumo de peróxido de hidrógeno a diferentes presiones de H_2 (<i>Artículo V</i>)-----	74

CAPITULO 4

Resultados y discusión -----	77
4.1. Cinéticas de disolución de UO_2 (s) en presencia de hipoclorito, clorito y clorato (<i>Artículo I</i>)-----	77
4.2. Adsorción de cesio y estroncio sobre studtita (<i>Artículo II y III</i>):-----	80
4.2.1. Cinéticas de adsorción-----	80
4.2.2. Isotermas de adsorción: influencia de la fuerza iónica-----	81
4.2.3. Efecto del pH en el proceso de adsorción-----	82
4.2.4. Valoraciones potenciométricas -----	83

4.3. Efecto de la radiación ionizante y la temperatura sobre los silicatos de uranilo: soddyíta y uranofana (<i>Artículo IV</i>) -----	88
4.3.1. Irradiación electrónica por TEM -----	88
4.3.2. Proceso de amorfización -----	89
4.3.3. Estabilidad térmica-----	93
4.3.4. Proceso de nanocrystalización de UO ₂ -----	98
4.4. Cinética de descomposición del peróxido de hidrógeno a diferentes presiones parciales de hidrógeno (<i>Artículo V</i>) -----	100

CAPITULO 5

Conclusiones-----	107
-------------------	-----

CAPITULO 6

Bibliografía-----	111
-------------------	-----

CAPITULO 7

Artículo I

Artículo II

Artículo III

Artículo IV

Artículo V

Acrónimos

- AGP:** almacenamiento geológico profundo.
- BET:** método Brunauer, Elmett y Teller.
- BGW:** agua granítico-bentonítica.
- BWR:** reactor de agua en ebullición.
- CCM:** modelo de capacitancia constante.
- CIEMAT:** Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas.
- CNG:** combustible nuclear gastado.
- DIW:** agua desionizada.
- DLM:** modelo de capa difusa.
- dpa:** desplazamientos por átomo.
- DRX:** difracción de rayos X.
- DSC:** calorimetría diferencial de barrido
- DTG:** termogravimetría diferencial.
- EDS:** espectroscopía de dispersión de rayos X.
- ENRESA:** empresa nacional de residuos sociedad anónima.
- ENUSA:** empresa nacional del uranio sociedad anónima.
- FIA:** flow injection analysis.
- HRTEM:** microscopía de transmisión electrónica de alta resolución.
- ICP-MS:** espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplado inductivo.
- IRF:** fracción de liberación instantánea.
- LWR:** reactor de agua ligera.
- MOX:** combustible de mezcla de óxidos.
- PWR:** reactor de agua a presión.
- TEM:** microscopía de transmisión electrónica.
- TG:** termogravimetría.
- TLM:** modelo de triple capa.

CAPITULO 1

Introducción

1.1. El combustible nuclear

La energía nuclear representa el 30% de la electricidad generada en Europa, con una capacidad total instalada en el 2007 de 135000 MWe generando 915 TWh (IAEA, 2008). En España, el parque nuclear está compuesto por ocho reactores de agua ligera (LWR), de los cuales seis son reactores de agua a presión (PWR) como es el caso de Almaraz, Ascó I y II, Vandellós II y dos son reactores de agua en ebullición (BWR) como el de Garona y Cofrentes. Dichos reactores generan, aproximadamente, el 20% de la electricidad consumida y representan el 8% (7796 MW) del total de potencia instalada, aportando la regulación necesaria para el funcionamiento técnico estable y continuo del sistema eléctrico nacional. Actualmente, el futuro de la energía nuclear en España está siendo sometido a un extenso debate en todos los ámbitos de la sociedad. Una de las principales cuestiones a resolver, es la gestión adecuada de los residuos radioactivos, en particular, el combustible nuclear gastado (CNG). Independientemente del tipo de energía por la que se decida apostar en el futuro, el material radioactivo generado durante el período de operación de las centrales nucleares deberá ser almacenado de forma segura.

El combustible utilizado en las centrales españolas es dióxido de uranio, debido a sus características: estabilidad, baja solubilidad, resistencia a la radiación y a las altas temperaturas, siendo su punto de fusión de 2865 °C (Krauskopf, 1986). El proceso industrial de fabricación consiste en una primera etapa de separación isotópica por difusión gaseosa, para obtener el UO_2 en polvo que posteriormente será prensado y sintetizado, obteniéndose las pastilla cilíndricas que componen el elemento combustible. El enriquecimiento en ^{235}U fisible varía entre 0.7-3.5%.

Las pastillas de UO_2 , con un diámetro que varía entre 8-10 mm y una de altura de 9-15 mm, se introducen en unas vainas de zircaloy formando las barras de combustible. Las vainas de Zircaloy están compuestas por una aleación de hierro, cromo, níquel y zirconio, cuyo porcentaje varía en función del diseño del reactor (Choppin *et al.*, 2002). Por último, las barras de combustible se ensamblan mediante estructuras de acero inoxidable dando lugar a los elementos combustibles que son introducidos en los reactores nucleares comerciales para producir energía (Choppin *et al.*, 2002).

Durante el período de operación en el reactor, el átomo de ^{235}U , como consecuencia de los procesos de fisión, captura neutrónica y decaimiento β , genera gran cantidad de energía en forma de calor así como productos de fisión y elementos transuránicos; dentro de estos últimos, el plutonio es mayoritario y el americio, curio y neptunio los minoritarios. Además, por captura neutrónica de las vainas de zircaloy y demás componentes estructurales asociados, se originan los productos de activación como el ^{93}Zr , ^{94}Nb , ^{14}C , ^{59}Ni y ^{60}Co . El proceso de quemado puede durar de 3 a 5 ciclos (cada ciclo dura entre 12 y 24 meses), momento en cual el combustible es reemplazado debido al incremento de los productos de fisión que compiten con la fisión del ^{235}U . El grado de utilización del combustible se denomina grado de quemado y representa el número de fisiones acumuladas por tiempo de irradiación, expresado normalmente en MWd/kgU (Chopin *et al.*, 2002).

Al final de la vida útil del combustible en el reactor nuclear, el CNG constituye una mezcla compleja de isótopos estables y radioactivos en la cual, alrededor del 95% sigue formado por UO_2 . El análisis de su composición es complejo debido a la gran variedad de elementos químicos presentes, aunque, existen modelos matemáticos por ejemplo el código Origen (ORIGEN-ARP, 2000), a partir de los cuales se puede calcular la composición y evolución química del CNG con el tiempo en función de las condiciones de operación en el reactor.

En la Figura 1.1, se puede observar cómo varía la actividad relativa del CNG en función del tiempo de enfriamiento una vez extraído del reactor. Así pues, transcurridos 500 años, la actividad total del CNG representa aproximadamente el 1 % respecto a la inicial después de la descarga del reactor, mientras que para períodos de tiempo más elevados, como 10.000 años, habrá disminuido hasta el 0.01% (Hedin *et al.*, 1997). Durante los primeros 200 años, la radioactividad es debida principalmente a los productos de fisión que son emisores β y γ (^{137}Cs , ^{90}Sr) y responsables de la generación de calor. Sin embargo, a largo plazo la actividad en el CNG es principalmente debida a los actínidos (^{239}Pu , ^{237}Np), fundamentalmente emisores α y con tiempos de vida media más

elevados, por lo que la radiación α será la que predomine a largo plazo (Ewing *et al.*, 1995).

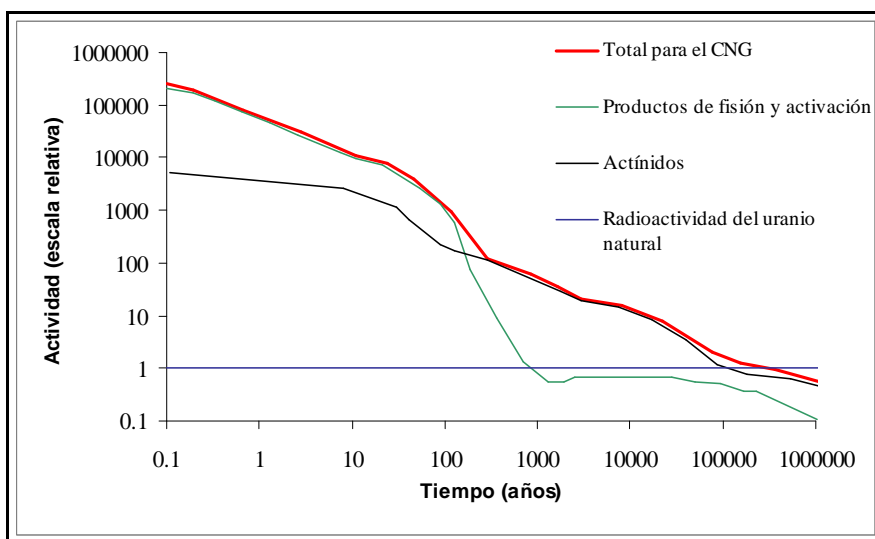


Figura 1.1. Evolución de la actividad en un CNG con un grado de quemado de 38 MWd/kgU. Reproducido de Bruno y Ewing, (2006).

En definitiva, la radiactividad emitida por el CNG llegará a alcanzar niveles comparables con los valores de referencia del uranio natural, pasados varios cientos de miles de años desde su descarga del reactor. Este período de tiempo, constituye un dato importante en el tratamiento y la gestión de los residuos nucleares ya que se debe asegurar su aislamiento y confinamiento durante períodos de tiempo suficientemente elevados para garantizar que no implique ningún riesgo para el hombre y el medioambiente (ENRESA, 1995).

Debido a los importantes retrasos en la ejecución de los programas de almacenamiento definitivo por parte de la mayoría de los estados miembros, se está generando un aumento en la cantidad de CNG a almacenar, así como una prolongación en el tiempo de permanencia del CNG en instalaciones temporales (húmedo o seco) que conllevarán a su saturación en un futuro no muy lejano.

En estudios recientes (Fukuda *et al.*, 2010) se ha calculado que la generación mundial de CNG en el 2010 crecía a una tasa de 11500 toneladas de elemento combustible por año (t_{EC} /año), teniendo en cuenta que al menos un tercio es reprocesado, una media de 8000 t_{EC} /año eran almacenados en instalaciones temporales. Estas proyecciones indican una cantidad total acumulada de 340000 t_{EC} para el año 2020, fecha en la cual la mayoría de las centrales en funcionamiento habrán completado su tiempo de vida útil.

En la actualidad, las opciones básicas para la gestión del CNG son:

- El ciclo cerrado, que consiste en reprocesar el combustible gastado para extraer los materiales fisibles, principalmente plutonio y uranio, generados durante la operación del reactor, para ser reciclados en forma de nuevos elementos combustibles. En este caso, los residuos líquidos de alta actividad generados en las operaciones de reproceso se estabilizan en una matriz de borosilicato (vidrio). Esta es la opción, total o parcialmente, elegida por países como China, Francia, India, Japón, Reino Unido y Rusia.
- El ciclo abierto, en el que tras un período de decaimiento el combustible gastado se acondiciona para su almacenamiento geológico profundo. Esta es la opción que se ha elegido en España entre otros países como por ejemplo Canadá, Suecia, Finlandia, etc.

El concepto general, en Europa, de almacenamiento geológico profundo (AGP) consiste en aislar y confinar los residuos en formaciones geológicas profundas, siempre que éstas cumplan determinadas características de estabilidad, espesor, ausencia de vías preferentes de migración y capacidad de retención. Para ello es necesario interponer un sistema de barreras de ingeniería en torno a los residuos que aseguren que el tiempo de tránsito hasta la biosfera de cualquier radionucleido almacenado que pudiera liberarse, sea lo suficientemente largo como para evitar un impacto no deseable en el hombre y en el medio ambiente (Astudillo, 2001).

Las barreras consideradas en este sistema se muestran esquematizadas en la Figura 1.2 e incluyen:

- La solubilidad de la propia matriz de combustible (UO_2), que constituye la primera barrera química.
- Las cápsulas metálicas, que deben ser resistentes a la corrosión. Tienen la función de albergar los residuos y permitir la operación del repositorio. Según el concepto de referencia de la empresa nacional de residuos s.a. (ENRESA), se utilizaría una cápsula de acero al carbono que asegure una integridad mínima de 1000 años en los análisis de seguridad, si bien los ensayos de corrosión aseguran que serían necesarios más de 10000 años para que se produjera su corrosión completa (ENRESA 2008)

- Los materiales de relleno y sellado: la arcilla compactada (bentonita) se colocaría rodeando la cápsula con el combustible. Estas arcillas se caracterizan por tener una baja permeabilidad así como, una relativa elevada capacidad de retención de radionucleidos debido a su contenido en minerales como la montmorillonita y/o smectita. que determinaran su capacidad de retención de radionucleidos.
- La propia formación rocosa constituye la barrera geológica. Cuando los radionucleidos migren, después de atravesar las sucesivas barreras de ingeniería, estos viajarán a través del flujo hidráulico por fracturas y por difusión a través del macizo rocoso. En España, así como en la mayor parte de Europa, las opciones más extendidas son: granitos (Cera *et al.*, 2000; Quiñones *et al.*, 2000), arcillas (Cera *et al.*, 2003; Quiñones *et al.*, 2003) y, como en el caso especial de Alemania, en un entorno salino. En la actualidad, esta última opción está replanteándose.

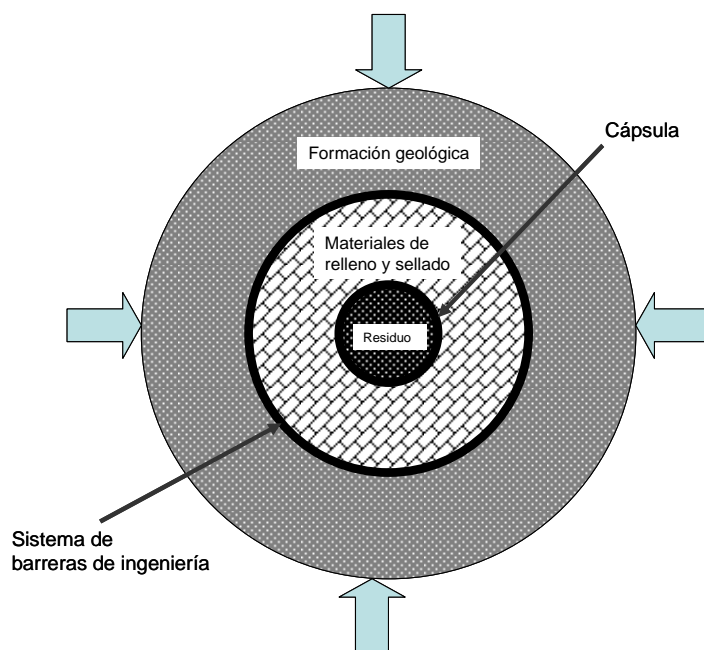


Figura 1.2. Representación esquemática del concepto multibarrera en un AGP.

El conocimiento del comportamiento futuro de los componentes de un sistema de AGP para los residuos nucleares y del comportamiento integrado del sistema en su conjunto constituye una parte fundamental para la evaluación de su seguridad a largo plazo. En este sentido, se distingue entre tres subsistemas: el campo próximo, el campo lejano (formación geológica) y la biosfera. Se define como campo próximo a la zona comprendida entre el residuo y la barrera geológica (combustible-cápsula-barrera de

arcilla) donde se producirán las perturbaciones térmicas, hidráulicas, químicas y mecánicas más importantes. En el ejercicio de evaluación de la seguridad del repositorio se considera que la única vía probable de migración de radionucleidos a la biosfera es a través de la lixiviación del CNG y posterior transporte mediante el flujo de las aguas subterráneas.

En este trabajo se estudia la interacción del agua subterránea que podría acceder al combustible gastado almacenado una vez superadas las diferentes barreras de ingeniería, con el fin de predecir y determinar algunos de los mecanismos de alteración del combustible a largo plazo. El estudio cuantitativo de estos mecanismos es necesario para poder ser integrados en los modelos de predicción en la alteración del combustible nuclear gastado a la hora de realizar una evaluación de riesgo de un AGP.

1.2. Características físicas y químicas del combustible nuclear gastado

El CNG está sujeto a condiciones extremas de operación durante el proceso de irradiación en el reactor, produciéndose una serie de transformaciones a nivel físico y químico. Por otro lado, las modificaciones químicas son debidas a la generación de productos de fisión, gases y actínidos minoritarios.

1.2.1. Características físicas

Las transformaciones físicas, originada principalmente por los huecos creados durante el proceso de fisión, conllevan a importantes cambios a nivel macroestructural y microestructural en el CNG (Giménez *et al.*, 2003; Ferry *et al.*, 2005).

Desde un punto de vista macroscópico, por una parte, se puede observar la formación radial de fracturas en la superficie del CGN como consecuencia del gradiente de temperatura así como, un incremento de la porosidad (debido a la densificación y al hinchamiento sólido y gaseoso) y la eliminación del huelgo existente entre la vaina de Zircaloy y el CNG (figura 1.3).

A nivel microscópico es posible diferenciar tres regiones concéntricas dependiendo del grado de quemado del CNG, figura 1.3 b). Teniendo en cuenta que la relación $r/r_0=1$ representa el exterior de la pastilla y $r/r_0=0$ el centro de la misma, dichas zonas se pueden describir como (Ferry *et al.*, 2005):

- $0 < r/r_0 < \sim 0.5$: formación de burbujas de tamaño micrométrico localizadas en los límites de grano.

- $0.5 < r/r_0 < 0.96$: se conserva la estructura inicial, sin embargo, los límites de grano son más accesibles a un posible ataque químico.
- $0.96 < r/r_0 < 1$: formación de poros y granos finos. Esta microestructura es observada solo en el caso de CNG con un grado de quemado superior a 40 MWd/kgU (Matzke *et al.*, 1989). Esta región es generalmente conocida como, estructura de alto grado de quemado o zona “rim”.

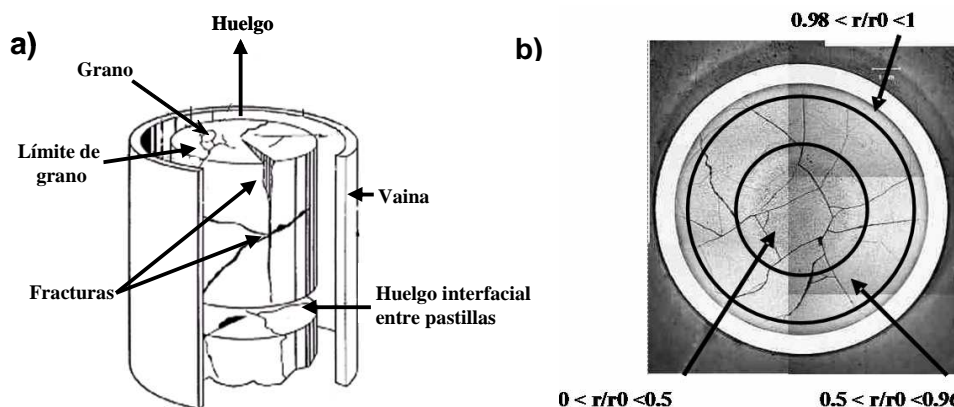


Figura 1.3. a) Esquema de la sección longitudinal de una barra de combustible en la que se representan los defectos típicos de post irradiación. b) Sección transversal de una pastilla de CNG de tipo UO_2 para LWR con un grado de quemado de 66GWd/t

1.2.2. Características químicas y localización de los radionucleidos

Los fuertes gradientes de temperatura y los elevados campos de radiación, en el reactor pueden conllevar a la reestructuración de la matriz de UO_2 y provocar la segregación de aquellos productos de fisión insolubles en dicha matriz hacia los límites de grano. La disposición final de los radionucleidos así como, el grado de segregación de cada fase dependerá en gran medida de la relación inicial O/U, las condiciones de operación y de la historia de irradiación del combustible (Bruno y Ewing, 2006)

Estudios experimentales en CNG han permitido tener un conocimiento extenso del estado químico de los radionucleidos consistente con las predicciones termodinámicas. Según la clasificación de Kleykamp (1985), la mayoría de los productos de fisión y actínidos generados quedan retenidos en la propia matriz de UO_2 como es el caso del Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Te, Cs, Ba, La, Ce. Los elementos más volátiles o incompatibles con la estructura de la uraninita (tipo fluorita) como el Br, Kr, Rb, I, Xe, Cs, Te, tienden a migrar al hueco entre la vaina-combustible. Por último, existe otro grupo de productos de fisión que se pueden encontrar formando óxidos precipitados en los límites de grano (Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Se, Te, Cs, Ba) o precipitados metálicos, las denominadas

partículas-ε como el Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb (Bramman *et al.*, 1968; Cui *et al.*, 2004).

En definitiva, la forma química, la capacidad de movilidad y la distribución espacial (huelgo vaina-combustible, límites de grano, grietas o en la matriz) son factores que condicionaran la liberación de los radionucleidos contenidos en el CNG.

1.3. Alteración del combustible nuclear gastado: modelo de alteración de la matriz (MAM)

Los procesos que controlan la disolución del CNG y la consecuente liberación de radionucleidos se pueden agrupar en dos etapas claramente diferenciadas en el tiempo (Johnson *et al.*, 1985).

En un primer lugar se espera una rápida liberación de los radionucleidos, denominada fracción de liberación instantánea (IRF), localizados en las microestructuras más externas y accesibles (inventorio del huelgo, fracturas y límites de de grano). La segunda etapa se refiere a la liberación a largo plazo asociada a la propia matriz de combustible. Debido a las grandes escalas de tiempo necesarias para alcanzar esta última contribución, se hace imprescindible desarrollar modelos que predigan el comportamiento del CNG a largo plazo.

El objetivo de la modelización es poder predecir la evolución temporal de la interfase CNG-agua. En el caso español se ha definido para un entorno granítico, dentro del ejercicio de evaluación ENRESA 2000 (Cera *et al.*, 2000; Quiñones *et al.*, 2000) y para un entorno arcilloso dentro del ejercicio ENRESA 2003 (Cera *et al.*, 2003; Quiñones *et al.*, 2003). En ambos casos se considera un modelo α -radiolítico, puesto que la radiación α será la que predomine a largo plazo (figura 1.4).

El MAM se puede describir como una secuencia de procesos que tienen lugar al entrar en contacto el agua con el CNG (Cera *et al.*, 2000) que afectan y controlan la disolución del UO_2 en el mismo. Estos procesos se encuentran esquematizados en la figura 1.5 y se pueden explicar como una secuencia de etapas que se detallan a continuación:

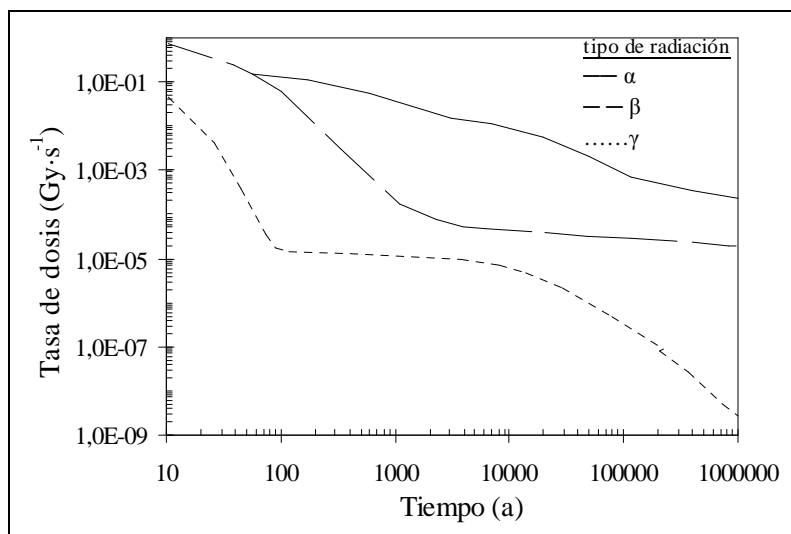


Figura 1.4. Evolución de la radiación en función del tiempo de descarga del reactor en años (a) de un combustible de referencia con un grado de quemado de 40 MWd/kg U y con un enriquecimiento de 3.5% ^{235}U . Reproducido de Martínez-Esparza *et al.*, 2004.

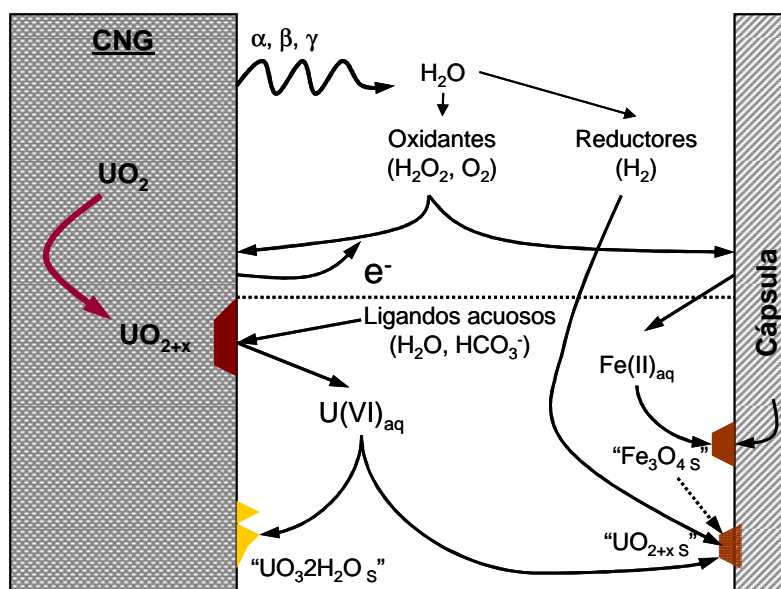


Figura 1.5. Principales procesos que afectan a la disolución de la matriz del CNG: 1. Radiólisis del agua, 2. Oxidación de la matriz de combustible, 3. disolución de la matriz, 4. Precipitación de fases secundarias. Reproducido de Cera *et al.*, 2000.

1. Generación/consumo de oxidantes y reductores: radiólisis del agua. La radiólisis del agua genera una cantidad equivalente de especies reductoras y oxidantes que pueden influir en la disolución del UO_2 reaccionando directamente con el CNG y/o con otras especies presentes en las aguas subterráneas que a su vez reaccionan con el CNG.

En la figura 1.6 puede verse el esquema de las reacciones primarias de radiólisis. El conjunto global incluye alrededor de 80 reacciones (Pastina y Laverne, 2001) a través de las cuales, radicales, moléculas de agua e iones reaccionan entre sí. La producción de cada especie radiolítica en agua dependerá del tipo de radiación a la que es expuesta y se define mediante los valores-G (número de moléculas formadas por cada “Joule” de energía absorbida). El valor G de algunos de los productos de la radiólisis del agua se indican en la tabla 1.1. Para el caso de disoluciones acuosas diluidas (< 0.1 M) irradiadas, la mayor parte de la energía es depositada en las moléculas de agua y la producción de especies primarias prácticamente no varía por la presencia de otras especies disueltas (Choppin *et al.*, 2002). Sin embargo, el balance final de productos radiolíticos puede verse afectado por las reacciones con las especies disueltas como el caso del cloro, como se explicará en mayor profundidad en el apartado 1.4.4.

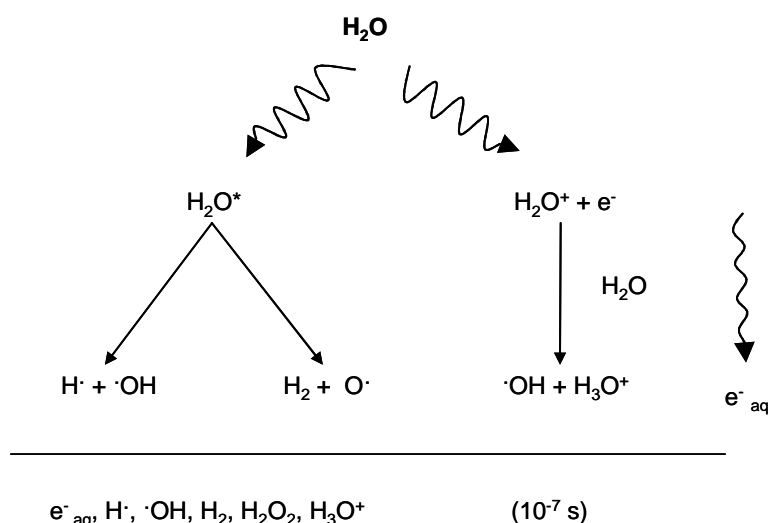
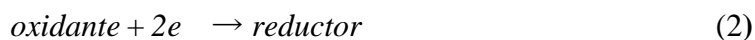


Figura 1.6. Esquema de las reacciones primarias de la radiólisis del agua pura por el cual se generan, en un tiempo aproximado de 10^{-7} s, especies oxidantes y reductoras muy reactivas.

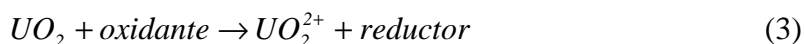
Tabla 1.1. Producción radiolítica en agua desionizada según el tipo de radiación, valores G ($\mu\text{mol/J}$)

Radiación	G($\cdot\text{OH}$)	G(e^-_{aq})	G($\text{H}\cdot$)	G(H_2)	G(H_2O_2)	G($\cdot\text{HO}_2$)	G($-\text{H}_2\text{O}$)
γ y e^- rápidos	0.28	0.28	0.062	0.047	0.073	0.0027	0.43
12 MeV He^{2+} (α)	0.056	0.0044	0.028	0.0115	0.0112	0.007	0.294

2. Oxidación de la superficie del CNG: La cantidad de especies oxidantes formadas en la interfase mediante los procesos de radiólisis, serán capaces de oxidar la superficie del CNG. El proceso que tiene lugar es la oxidación del UO_2 , como U(IV), a U(VI). El proceso puede ser descrito por las dos siguientes semi-reacciones (Shoosmith, 2007):



La suma de estas dos semi-reacciones, (1) y (2), constituye el proceso general de oxidación (3) y, la velocidad del mismo, vendrá determinada por la cinética de reacción más lenta (Shoesmith, 2007):



Este proceso introduce un exceso de oxígenos intersticiales en la estructura del UO_2 , hasta llegar a la saturación de la red cristalina, lo que conllevará a la rotura de la estructura cúbica típica de la uraninita. La estequiometría de la superficie del CNG pasará de UO_2 a UO_{2+x} ($x < 0.33$).

3. Disolución del CNG oxidado: El U(VI) generado en la superficie del combustible se disuelve por efecto de los agentes complejantes presentes en el agua subterránea. La especiación del uranio en disolución dependerá de la composición de las aguas, en particular, condiciones redox, pH y concentración de carbonatos.

4. Precipitación de fases secundarias: El aumento de la concentración de uranio en disolución, puede alcanzar la saturación con respecto a alguna fase sólida de uranio, produciéndose la formación de una fase secundaria. La fase secundaria más estable dependerá de la composición química del agua, la temperatura, y su precipitación se puede considerar instantánea con lo que su control será termodinámico. La formación de fases secundarias (que se detallará en el apartado 1.5) ha sido observada en numerosos experimentos de lixiviación de CNG, así como en sistemas análogos naturales.

1.4. Factores que afectan la disolución de la matriz de UO_2

La fuente más importante de liberación de radionucleidos procede de la propia disolución de la matriz de UO_2 . Por tanto, cualquier estimación de su estabilidad a largo plazo en condiciones de repositorio requiere un buen conocimiento de los parámetros que pueden influir en la disolución del UO_2 . De entre todos ellos, se destacan a continuación los relacionados con esta tesis.

1.4.1. Condiciones redox

Aunque las propiedades redox de las aguas subterráneas en el campo próximo de un AGP son reductoras, con potenciales entre -200 y -350 mV (Rosborg y Werme, 2008), estas condiciones pueden cambiar debido a la generación de oxidantes por el fenómeno de la radiólisis en las inmediaciones del CNG (como se ha visto en el apartado anterior.

La característica más relevante de la corrosión del CNG es que la composición de su superficie varía con el potencial redox y por tanto, este es uno de los aspectos más críticos en la estabilidad de la matriz de UO_2 . En condiciones reductoras, la fase sólida termodinámicamente estable es el $\text{UO}_{2(s)}$, por lo que la disolución de la matriz se puede explicar en términos de solubilidad (Parks y Pohl, 1988; Casas *et al.*, 1998). Por el contrario, en medios oxidantes, el $\text{UO}_{2(s)}$ es termodinámicamente inestable y su alteración estará controlada por la cinética del proceso de disolución. (Shoesmith *et al.*, 1989; Casas *et al.*, 1994)

Las condiciones redox locales dependerán del flujo de entrada de oxidantes vía las aguas subterráneas, de la descomposición radiolítica del agua y, de la reactividad de estos oxidantes con el resto de especies procedentes de los materiales de sellado o del contenedor. Todos estos factores lo transforman en un sistema dinámico y de gran complejidad (Bruno *et al.*, 2004).

1.4.2. Efectos físicos

Otro de los factores que afecta a la disolución del UO_2 está relacionado con propiedades físicas como el grado de cristalinidad y los defectos originados, a escala atómica, en la estructura cristalina debidos a la radiación.

En el UO_2 cristalino, los átomos de uranio y el oxígeno forman una estructura tipo fluorita con el uranio ocupando las posiciones $\{000\}$, $\{1/2\ 1/2\ 0\}$ $\{1/2\ 0\ 1/2\}$ y $\{0\ 1/2\ 1/2\}$ y el oxígeno ocupa las posiciones $\{1/4\ 1/4\ 1/4\}$. Esta estructura confiere al UO_2 una elevada estabilidad y resistencia a la radiación aunque después del proceso de irradiación se producirá un aumento en el parámetro de red debido a la acumulación de radiación que inducirá a la formación de defectos puntuales (vacantes y defectos intersticiales) (Weber *et al.*, 1981, 1984; Janeczek *et al.*, 1996).

En estudios de solubilidad con diferentes muestras de uraninita natural, se observó una correlación entre el producto de solubilidad y la dosis absorbida calculada en cada caso. El aumento de solubilidad se atribuyó a los efectos de la radiación en la microestructura de la uraninita. Además, el elevado grado de desorientación entre los distintos granos

con una estructura muy alterada y la presencia de zonas amorfas pueden producir la segregación de elementos a los límites de grano facilitando su liberación (Casas *et al.*, 1998).

Aunque existen ciertas discrepancias en las constantes de solubilidad obtenidas para el dióxido de uranio no cristalino, debido a la difícil caracterización del sólido amorfo, las velocidades de disolución de los materiales amorfos son por lo general siempre mayores que las fases cristalinas debido a su estructura imperfecta. En el caso del $UO_2(s)$, con un grado de cristalinidad elevado, la constante de solubilidad ($\log K_{s0}$) es igual a -4.85, según la reacción 4:



Sin embargo, para las fases amorfas los valores oscilan entre -1.6 (Casas *et al.*, 1998) y 1.5 (Guillaumont *et al.*; 2003). Esta variación en los resultados experimentales sugiere que los efectos físicos tienen un gran impacto en la alteración del UO_2 y, en extensión, en las fases secundarias formadas en la superficie del combustible.

1.4.3. Composición de las aguas subterráneas

Otro de los aspectos de gran importancia es la composición química del agua subterránea que dependerá del almacén geológico considerado, debido a las reacciones de hidrólisis y complejación con el ion uranilo, UO_2^{2+} . La composición del agua granítica bentonítica (BGW) de referencia considerada en el caso del repositorio español se presenta en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Composición del agua BGW (Fernández *et al.*, 2005)

Especies	Concentración (mM)
Cl^-	93.9 ± 9.4
SO_4^{2-}	45.2 ± 4.5
HCO_3^-	0.9 ± 0.1
Na^+	117.9 ± 11.8
K^+	1.1 ± 0.1
Ca^{2+}	15.4 ± 1.5
Mg^{2+}	17.3 ± 1.7
pH	7.6 ± 0.2

Uno de los sistemas más estudiados ha sido el uranio-carbonato, ya que el ion carbonato forma especies solubles muy estables con el U(VI). El mecanismo de la disolución oxidativa del UO_2 en medio carbonato⁻ ha sido descrito en detalle por de Pablo *et al.*, (1999).

Las concentraciones de U(VI) a partir de las cuales se formarán las fases secundarias sobre la superficie del CNG, dependerán también en gran medida de la composición del agua en contacto. La presencia del ión fosfato en diversos ambientes puede ser considerable (Finch y Ewing, 1992) formando fases estables, como la chernikovita $\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ a concentraciones de 10^{-4} M (Rey *et al.*, 2008).

La composición del agua subterránea contiene iones cloruro que llegará a ser muy elevada si se opta por un entorno salino. Las constantes de complejación de los iones cloruros con uranio (VI) son varios órdenes de magnitud inferiores a las de los iones carbonato (Grenthe *et al.*, 1992). La importancia de estas especies reside, principalmente, en las reacciones que tiene lugar con los productos de radiólisis, dando como resultado la formación de especies cloradas de elevado poder oxidante, como se explica en el siguiente apartado.

1.4.4. Efecto de los productos de radiólisis en la disolución del UO_2

El agua, como consecuencia de la radiación emitida por el CNG, producirá una serie de productos radiolíticos que pueden influir en la disolución del mismo, como se ha visto en el apartado anterior. Las principales especies moleculares responsables de la alteración oxidativa del combustible son el H_2O_2 y el O_2 (Eriksen *et al.*, 1995; Grambow *et al.*, 1997).

El efecto del O_2 en la corrosión de la matriz de UO_2 del CNG ha sido ampliamente estudiado mediante diversas técnicas experimentales (Gray y Wilson, 1995; Torrero *et al.*, 1997; Shoesmith, 2000), a partir de los cuales, se han desarrollado modelos semiempíricos de disolución (de Pablo *et al.*, 1999; de Pablo *et al.*, 2004). El efecto del H_2O_2 también ha sido analizado en profundidad (Diaz-Arocas *et al.*, 1995; Giménez *et al.*, 1996; Erkeroth *et al.*, 2003), destacando el trabajo llevado a cabo por Clarens *et al.*, (2005a) en presencia y ausencia de carbonatos, a concentraciones de H_2O_2 comprendidas entre 5×10^{-4} y 5×10^{-6} M.

La presencia de especies disueltas en el agua, como el anión Cl^- , que pueden reaccionar con los productos formados radiolíticamente afectará a la química del sistema creando un gran número de especies transitorias y radicales libres (Gray, 1988). Las reacciones

de radiólisis que predominan en entornos con una concentración en Cl^- 0.1 M y valores de pH comprendidos entre 4-10, son las siguientes:



El ión HCl^- da lugar a la formación de un radical Cl^\bullet al reaccionar con el catión H^+ :



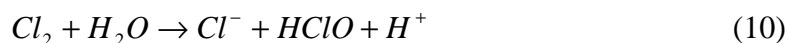
el radical Cl^\bullet formado, es una especie muy inestable y reacciona con el resto de especies presentes en disolución, siendo la reacción predominante:



el radical aniónico transitorio Cl_2^- produce, a su vez, el estable Cl_3^- :



El cual está en equilibrio con otras especies oxidantes dependiendo del pH y de la concentración de cloruro:



Las especies Cl_3^- , Cl_2 , HClO , ClO^- y Cl^- crean un sistema estable de elevado poder oxidante, incluso mayor que el del propio H_2O_2 en el caso de salmueras (NaCl) (Büppelmann *et al.*, 1988). La recombinación de estas especies por medio de reacciones de radiólisis y dismutación generan especies más estables y de carácter más oxidante, en particular: clorito (ClO_2^-), clorato (ClO_3^-), e hipoclorito (ClO^-) (Gray, 1988).

Existen diversos estudios que demuestran la formación de estas especies en presencia de radiación y cloruros. Kelm *et al.*, (1999) en experimentos con concentraciones de cloruro comprendidas entre 1 y 5 M, expuestas a una dosis de ^{238}Pu de entre 20 y 444 GBq/L demostraron que la concentración de hipoclorito crece a lo largo del tiempo hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual, se mantiene constante. El valor de $[\text{ClO}^-]_{\text{max}}$ depende de la concentración de cloruros y de la dosis de radiación. El mecanismo de reacción que propusieron cambia si la concentración de cloruro es

inferior a 2 M, cuando la formación de clorito e hipoclorito se detiene en favor de la formación de clorato y oxígeno.

En otras líneas de experimentación, se realizaron estudios en salmueras multicomponentes (salmuera G) de elevada concentración salina que demuestran la existencia de otros parámetros que parecen influir en la concentración de ClO^- formado, uno de ellos es la presencia de constituyentes metálicos de corrosión, que pueden llegar a catalizar las reacciones de descomposición de los productos radiolíticos como el ClO^- (Hartmann *et al.*, 2003).

El efecto del ión ClO^- ha sido estudiado en términos de solubilidad del uranio para la schoepita amorfa, en medio 0.1 M NaCl, a 25 °C y en atmosfera libre de carbonatos. Se observó que la solubilidad del uranio aumentaba en un orden de magnitud en presencia de una concentración de ClO^- de 10^{-3} M y valores de pH comprendidos entre 6 y 9.8 (Kim *et al.*, 1994). Se ha demostrado que estos productos oxidantes afectan de una manera significativa a la química de disolución del Am (III), formando especies más solubles como AmO_2^- y el AmO_2^{2-} (Büppelmann *et al.*, 1985) En experimentos con disoluciones concentradas de NaCl (6 M) sometidas a una fuente de radiación externa γ , los principales productos de radiólisis generados fueron H_2 , O_2 y ClO_3^- . El HClO y el ión ClO_2^- se encontraron a concentraciones del orden de $10\mu\text{mol/L}$, mientras que el ClO_3^- alcanzó concentraciones entre, $8.1 \cdot 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ y $1.89 \cdot 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a 35°C. En los experimentos a temperaturas más elevadas (90°C), se obtuvieron valores de concentración un orden de magnitud más bajos (Kelm y Bonhert, 2005).

Existen numerosos estudios que demuestran la formación del ión hipoclorito, clorito y clorato por el efecto indirecto de la radiación. Sin embargo, los estudios centrados en el efecto de estos oxidantes en la alteración oxidativa del CNG o alguno de sus análogos son escasos (Giménez *et al.*, 1996). Por tanto, se hace necesario determinar la cinética del proceso de disolución del UO_2 en función de cada una de estas especies para poder ser comparadas con el resto de oxidantes.

1.4.5. Efecto de la presencia de H_2

El H_2 es un producto de la radiólisis del agua que también se puede generar en cantidades considerables (50 bar) por efecto de la corrosión anaeróbica del hierro del contenedor (Spahiu *et al.*, 2000), según la reacción:



En el rango de temperaturas esperado para el repositorio, no se espera que el H₂ disuelto sea reactivo y que pueda influir en las condiciones redox de las aguas subterráneas (Jonshon, 1988). No obstante, algunos estudios que demuestran que el H₂ tendría un efecto inhibitor sobre la disolución de la matriz del CNG aunque el mecanismo por el cual ocurre se desconoce.

Tanto en experimentos realizados con CNG (Spahiu *et al.*, 2000; Röllin *et al.*, 2001; Loida *et al.*, 2005; Carbol *et al.*, 2009a), UO₂ dopado con partículas alpha (Carbol *et al.*, 2009b; Muzeau *et al.*, 2009) y UO₂ natural (King y Shoemith, 2004) se observa claramente una disminución en la corrosión oxidativa del UO₂ que se traduce en una disminución en la liberación de los radionucleidos. Las concentraciones de U y de otros radionucleidos en disolución llegan a disminuir alrededor de dos órdenes de magnitud debido a la presencia de H₂ en comparación con los valores obtenidos en presencia de Ar.

Existen diversas hipótesis que podrían explicar este efecto, como la reducción catalítica del U(VI) en el sólido o en la superficie. En este sentido, las partículas ε, formadas por metales nobles, desempeñan un papel importante ya que pueden actuar de catalizador entre la fase sólida y la superficie de reducción, así como, en la activación del H₂. Estudios electroquímicos muestran que en presencia de H₂ se alcanzan potenciales de corrosión (E_{corr}) inferiores para el UO₂ que cuando se usa un UO₂ dopado con nanopartículas de estos metales nobles (Broczkowski *et al.*, 2005)

El H₂ disuelto también puede reaccionar con las especies oxidantes producidas radiolíticamente haciendo disminuir la velocidad de disolución del CNG, como se explicó en el esquema de radiolisis del agua (figura 1.6). Este hecho ha sido demostrado mediante la utilización de modelos radiolíticos, a partir de los cuales, es posible calcular una tasa de consumo de oxidantes en disoluciones con H₂ en función del tipo de radiación, α, β o γ. (Erikssen *et al.*, 1986).

Haciendo referencia a los experimentos realizados y modelos aplicados, se puede constatar el hecho de la presencia de H₂ molecular y la formación radiolítica de peróxido de hidrógeno. La reacción entre ambas especies produce dos moléculas de agua. El mecanismo de reacción entre el H₂O₂ y el H₂, ha sido ampliamente estudiado desde los años 50 (Forst, 1958; Hoare *et al.*, 1958; Baldwin *et al.*, 1965) debido a su importancia en procesos de combustión de mezclas con O₂ a temperaturas elevadas, pero en general en condiciones que no son aplicables en el contexto del repositorio.

En resumen, los estudios realizados no determinan la capacidad de reacción entre estas dos especies moleculares en ausencia de catálisis y a temperatura ambiente. Por tanto, es imprescindible estudiar su comportamiento cinético para poder ser valorado en el MAM.

1.5. Fases secundarias de U(VI)

Existen numerosos estudios que demuestran la formación de un gran número de fases secundarias en condiciones oxidantes tanto en la superficie del CNG como sobre el UO_2 y, desde el punto de vista geológico, en sistemas naturales utilizados como análogos donde, en algunos casos, se ha observado una gran similitud en la secuencia de formación de estas fases en diferentes ambientes. Los minerales de uranio muestran una extraordinaria variabilidad química y estructural, debido a su formación bajo diferentes condiciones químicas. Existen alrededor de 200 minerales que contienen uranio como elemento principal principal (Finch y Murakami, 1999), de los cuales, una gran parte está formada por aquellos que contienen U(VI) en su estructura. Un mejor conocimiento de la mineralogía del uranio da una idea aproximada sobre la evolución de los depósitos de uranio, así como de los posibles mecanismos de retardo en el transporte del uranio y de los radionucleidos asociados a la corrosión del CNG.

Wronkiewicz *et al.*, (1992, 1996) estudiaron la formación de un gran número de fases secundarias sobre UO_2 durante un período de experimentación de más de 10 años utilizando un agua de referencia para el repositorio de Yucca Mountain, (EJ-13) que contiene como componentes mayoritarios: HCO_3^- , Na, Si y Ca. Estas fases se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Tipos de fase secundarias

	Schoepita	$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Hidróxidos de uranilo	Schoepita deshidratada	$\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$
	Compregnacita	$\text{K}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
	Becquerelita	$\text{CaU}_6\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Silicatos de uranilo que incluyen cationes alcalinos y alcalinotérreos	Uranofana	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Boltwoodita	$\text{K}(\text{H}_3\text{O})\text{UO}_2(\text{SiO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Skłodowskita	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Silicatos de uranilo	Soddyita	$(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$

Alguna de las fases, indicadas en la tabla 1.3, también han sido observadas en entornos naturales, formadas a partir de la alteración de la uraninita, UO_{2+x} , durante millones de años en un entorno oxidante. En algunos casos, los hidróxidos de uranilo formados incluyen cationes alcalinos y alcalinotérreos presentes en las aguas subterráneas, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ , dando lugar a fases como la becquerelita, boltwoodita y Na-boltwoodita (Fron del *et al.*, 1958).

La secuencia de alteración de la uraninita pasa, generalmente, por varias etapas desde la formación inicial de los óxidos hidratados de uranilo, como la schoepita (Finch y Ewing., 1992; Finch *et al.*, 1996) hasta la posterior formación de otras fases de U(VI) más estables, debido a la presencia de silicio disuelto, como la uranofana y la soddyíta. En particular, el silicato de uranilo uranofana, resultó ser la fase de uranio predominante en el depósito de Nopal I (Méjico), representando más del 95% del total de los minerales de uranio formados (Smith y Comans, 1984; Finch y Ewing, 1991; Pearcy *et al.*, 1994; Pérez *et al.*, 2000).

Los silicatos de uranilo son menos solubles que los óxidos hidratados de uranilo (O'Hare *et al.*, 1988), sin embargo, la formación de estos últimos está favorecida cinéticamente en la mayoría de condiciones de alteración superficial. La formación de una u otra fase, dependerá de las condiciones específicas en el entorno geológico. Estas condiciones quedan reflejadas en el diagrama de predominio calculado por Chen *et al.*, (1999) mostrado en la figura 1.7. Se puede observar que tanto la uranofana como la soddyíta son las fases termodinámicamente más estables en aguas con elevada concentración de silicio disuelto y entre ellas, su formación depende de la cantidad de calcio presente.

Algunas de estas fases también han sido identificadas en experimentos de lixiviación con CNG, como en los llevados a cabo por Wilson, (1990a, 1990b) utilizando agua del tipo J-13. En los experimentos realizados a mayor temperatura (85°C), observaron mediante difracción de rayos X (DRX) la formación de cristales de uranofana, soddyíta y posiblemente haiwaíta $Ca(UO_2)_2Si_5O_{12}(OH)_2 \cdot 3H_2O$. Finch *et al.*, (1999) también observaron productos de alteración formados utilizando el mismo tipo de agua y vapor de agua, para dos CNG de tipo PWR con distintos grados de quemado ($30MWd \cdot kg^{-1} U$ y $43MWd \cdot kg^{-1} U$) a 90°C. En los experimentos utilizando caudales suficientemente bajos (0.15mL/semana) las fases identificadas incluían schoepita, además de silicatos de uranilo, como soddyíta y Na-boltwoodite. En los experimentos con flujos más elevados se pudieron identificar por DRX, Na-boltwoodite (aprox. 80% v/v) y β -uranofana (aprox. 20% v/v).

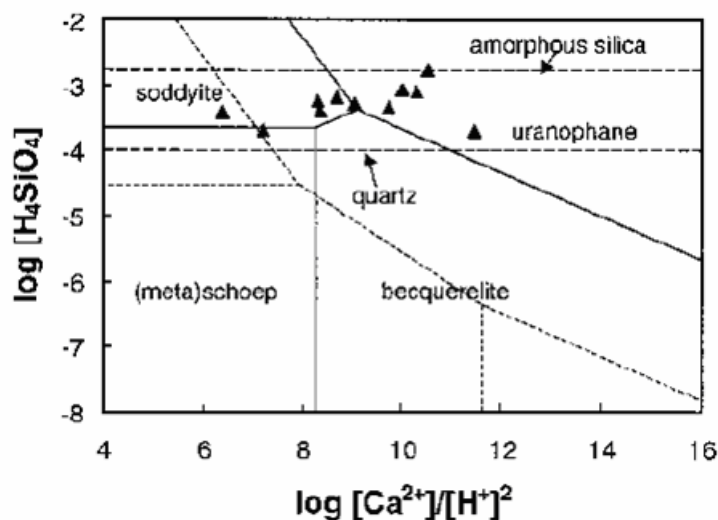


Figura 1.7. Diagrama de predominio del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-UO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Las líneas discontinuas representan los valores obtenidos por Finch, (1997). Los triángulos indican la composición de varias aguas subterráneas según la clasificación de Freeze y Cherry (1979). reproducido de Chen *et al.*, (1999).

Stroes-Gascoyne *et al.*, (1997) realizaron ensayos de lixiviación en aguas con concentraciones de carbonatos diferentes. Estos estudios pusieron de manifiesto que la presencia de carbonatos evita la formación de schoepita sobre la superficie del combustible mientras que en experimentos con agua desionizada (DIW) se formaba schoepita deshidratada (Forsyth y Werme, 1992).

Por otra parte, Jégou *et al.*, (2004) llevaron a cabo experimentos de disolución utilizando distintas muestras de CNG tipo UO_2 y de mezcla de óxidos (MOX) con agua carbonatada. El análisis de la muestra con un grado de quemado mayor ,60 MWd/kgU, reveló la presencia de Si, U, P y Na en la superficie del CNG indicando una posible precipitación de fosfatos y silicatos de uranio, como la uranofana. McNamara *et al.*, (2003) y Hanson *et al.*, (2005) llevaron a cabo un estudio con 1 g de CNG, con un grado de quemado de 32 MWd/kgU, y 8 ml de DIW durante un período de 6 semanas. Las muestras se almacenaron durante un largo período a 28°C y se analizaron. Sobre las muestras secas se había depositado una mezcla de schoepita y metaschoepita mientras que en aquellas parcialmente hidratadas, las fases secundarias formadas eran los peróxidos de uranio (VI), studtita y metastudtita.

Por lo que se refiere a la formación de estos peróxidos de uranio, la studtita ($\text{UO}_2\cdot\text{O}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$) y metastudtita ($\text{UO}_2\cdot\text{O}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$) son las únicas fases con el grupo peróxido que se encuentran en la naturaleza y su estructura cristalina hace relativamente poco que se conoce con exactitud, figura 1.8, (Burns y Hugues 2003).

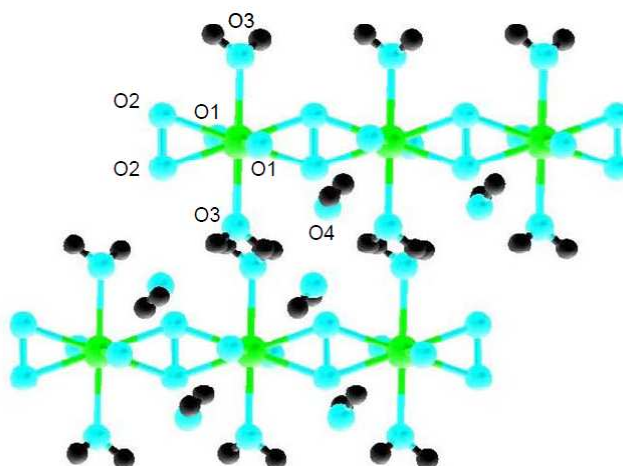
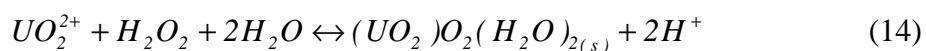
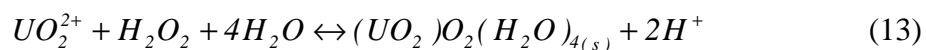


Figura 1.8. Estructura cristalina de la studtita proyectada a lo largo del plano [101]. Consta de cuatro tipos de oxígenos, dos de los cuales (O3 y O4) corresponden a los grupos de H₂O. El U(VI) está fuertemente unido a los dos O1 que forma la estructura lineal del ion uranilo. Los O2 corresponden a los dos grupos peróxido.

La influencia de los peróxidos en las propiedades redox ha sido estudiada en profundidad, sin embargo esta especie también puede reaccionar con el ion uranilo para formar peróxidos de uranilo estables según las siguientes reacciones:



El interés en estas fases es creciente ya que su formación ha sido demostrada en numerosos experimentos de lixiviación de CNG o UO₂ en presencia de H₂O₂ formado directamente de la radiólisis del agua.

Sattonay *et al.*, (2001) irradiaron muestras de UO₂ mediante tasas de dosis elevadas, entre 3.3×10^{10} y $3.3 \times 10^{11} \alpha \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, generadas por la incidencia de un haz de partículas de He²⁺ provenientes de un ciclotrón. Durante el transcurso del experimento de lixiviación observaron el crecimiento de una capa de peróxido de uranio en la superficie, la cual identificaron como metastudtita, atribuyendo la formación de peróxido (H₂O₂) a la radiólisis del agua.

Clarens *et al.*, (2005b) llevaron a cabo experimentos de disolución de UO₂ bajo la influencia de una fuente externa de radiación β con una actividad de 2.6×10^8 Bq, siendo

la dosis alcanzada en la disolución de $1.45 \times 10^{-3} \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$. El sólido fue puesto en contacto con una disolución $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de NaClO_4 a diferentes pH. Los resultados obtenidos revelaron que, debido a la formación radiolítica de H_2O_2 , se produjo una oxidación en la superficie del sólido dando lugar a un incremento en la liberación de uranio en la disolución. Por otra parte, los estudios morfológicos de la superficie realizados al finalizar los experimentos, mostraron la precipitación de manera local de studtita.

En los experimentos de lixiviación realizados por Jégou *et al.*, (2005), con pastillas de UO_2 dopadas con emisores alpha $^{238/239}\text{Pu}$, sometidas a una fuente de irradiación externa y en condiciones atmosféricas, se demostró la presencia de studtita en la superficie de la pastilla mediante DRX.

La investigación de Kubatko *et al.*, (2003), tuvo por objeto el estudio de la estabilidad de la studtita con respecto a los productos de alteración del tipo uranilo más comunes. Los resultados obtenidos indicaron que la studtita es la fase termodinámicamente estable en presencia de peróxido y por tanto, directamente relacionada con la producción de especies radiolíticas. Además, Burakov *et al.*, (1997) hallaron studtita en material nuclear después del accidente ocurrido en la planta nuclear de Chernobyl, en las denominadas “lavas”. La studtita también ha sido identificada en depósitos naturales de diversas localidades: Shinkolobwe, Zaire (Čejka *et al.*, 1996) y en Menzenschwand, localizado en la Selva Negra, Alemania (Walenta, 1974).

A partir de la evidencia de la formación de estas fases como productos de la alteración del UO_2 del combustible nuclear gastado, es importante predecir su estabilidad frente a la radiación y la temperatura, en las condiciones esperadas en un AGP, ya que pueden influir significativamente en el sistema agua/combustible a través de diferentes mecanismos (Shoosmith, 2007):

- Minimizando el proceso de corrosión del UO_2 bloqueando la superficie del propio combustible
- Limitando el transporte por difusión de especies disueltas hacia la superficie del CNG
- Incorporación de radionucleidos

1.5.1. Efectos de la radiación y la temperatura

Aparte del efecto que tiene la radiación proveniente del propio CNG en la producción de oxidantes debido a la descomposición radiolítica del agua, también, hay que tener en

cuenta el efecto de su interacción directa con el resto de materiales en el repositorio. El efecto que produce la radiación sobre los materiales de relleno y la roca del repositorio no es elevada ya que el radio de exposición estará limitado a una pequeña área alrededor del CNG donde pueden precipitar las posibles fases secundarias de uranio formadas en el proceso de disolución.

Debido a la fuerte radiación que emite el CNG, las condiciones de irradiación en el campo próximo de un AGP de residuos radioactivos se espera que sean extremas. Las fuentes de radiación en el combustible son: α debida a los actínidos (ej: U, Np, Pu, Am and Cm), β emitida por los productos de fisión (e.j: ^{137}Cs y ^{90}Sr) y γ . En el caso de la radiación α , se emiten partículas mucho más energéticas ($^4_2\text{He}^{2+}$) que en la radiación de tipo α o β , con un valor que oscila entre 4.5 y 5.5 MeV, además, genera neutrones muy energéticos entre 70 y 100 keV. En ambos casos, el núcleo emite rayos γ , de naturaleza similar a los rayos x (Turner, 2007).

Las partículas nucleares interactúan con los materiales cristalinos pudiendo causar cambios en sus propiedades químicas y físicas a través de diferentes procesos. Principalmente, los daños provocados por la radiación en la materia se pueden separar en dos grupos según el tipo de interacción:

- Transferencia de energía, mediante interacciones coulombicas con los electrones atómicos (procesos de ionización y excitación electrónica)
- Transferencia de energía a un núcleo atómico a través de procesos balísticos asociados a colisiones elásticas.

En el caso de las partículas β y la radiación γ , los mecanismos de pérdida de energía se deben principalmente a procesos de ionización, mientras que para partículas pesadas cargadas positivamente (partículas α , protones e iones pesados energéticos), las colisiones elásticas son más importantes. Estos procesos balísticos pueden causar desplazamientos atómicos que son los responsables de la nueva configuración de la estructura a escala atómica. Las partículas más ligeras, como las partículas β y los rayos γ , por lo general no son suficientemente energéticas como para causar el desplazamiento (Weber, 1983). La radiación β de los productos de fisión en el CNG producen del orden de 0.1 dpa (desplazamientos por átomo) mientras que en el caso de la radiación α se producen aproximadamente 1500 dpa (Ewing *et al.*, 1995).

Por tanto, en los procesos de ionización, las partículas cargadas colisionan inelásticamente con los electrones del medio, perdiendo parte de su energía. Si esta energía transferida es mayor que la energía de enlace del electrón se origina la ionización del átomo que pueden provocar la rotura de enlaces iónicos y covalentes, defectos de carga, descomposición local (ej. formación de O₂) (Weber *et al.*, 1998). Si la radiación es suficientemente energética se produce la rotura permanente de los enlaces covalentes, separando la moléculas en sus átomos constituyentes y radicales causando un cambio sustancial en la composición química del material. La radiación también puede tener efectos físicos a nivel estructural producidos por la creación de defectos puntuales en la red cristalina. La acumulación de estos defectos pueden llegar a amorfizar el material. La amorfización de materiales sensibles a la radiación genera estructuras aperiódicas que pueden provocar cambios en sus propiedades (Knief, 1981).

El aumento de la temperatura como resultado de la generación de calor debida a la desintegración radioactiva también puede influir en el efecto de la radiación en el campo próximo del repositorio. Los procesos de amorfización de los materiales por efecto de la radiación y la temperatura se pueden considerar similares puesto que los dos causan el colapso de la estructura cristalina. Por tanto, las temperaturas elevadas pueden afectar a la respuesta de los materiales frente a la irradiación incrementando el daño causado en la estructura cristalina o bien mitigándolo mediante complejos mecanismos de templado. Como consecuencia, el proceso principal de amorfización puede variar con la temperatura (Gu *et al.*, 2000).

La temperatura en el repositorio, debido a la emisión de calor en el CNG, se espera que alcance niveles alrededor de 250°C e irá disminuyendo en los primeros cien años hasta temperaturas inferiores a 100°C (Jerden *et al.*, 2004). Por otra parte, la dosis acumulada de radiación β en el CNG puede alcanzar valores del orden de 10⁸ Gy pasados 10⁶ años después de su descarga (10¹⁰ Gy para el caso de la radiación α), figura 1.4. En estas condiciones, se hace necesario el estudio de la estabilidad frente a la temperatura y la radiación de las fases secundarias formadas sobre el CNG para consolidar su carácter protector frente a la liberación de radionucleidos contenidos en la matriz.

1.5.2. Retención de radionucleidos

La teoría más conservadora en la migración de radionucleidos asume que en el momento de la degradación de la cápsula, el agua alcanzará el combustible comenzando los procesos de disolución oxidativa citados anteriormente, liberándose los radionucleidos que una vez atraviesen los productos de corrosión de la cápsula

empezarán a interactuar con la bentonita y finalmente alcanzar el medio natural para ser transportados en la dirección de las aguas subterráneas. Uno de los problemas principales relacionados con la seguridad de un AGP son las elevadas escalas temporales para los que hay que realizar las predicciones (10^6 años). Una modelización realística del comportamiento a escala geológica requiere conocer en detalle los procesos de migración y retención de radionucleidos basados en mecanismos a nivel molecular: adsorción de esfera externa, adsorción de esfera interna, intercambio iónico, e incorporación estructural (solución sólida). Aunque estos fenómenos sean bastante comunes y extensivamente estudiados en sistemas naturales por lo general aún no son considerados en los análisis de seguridad. El método utilizado para cuantificar esta capacidad de retención es la realización de diferentes experimentos a escala de laboratorio con lixiviados y posibles adsorbentes de origen natural o artificial.

Existen numerosos estudios de la capacidad de retención de radionucleidos sobre arcillas, como kaolinita y montmorillonita, pues se trata del material de sellado en contacto con el contenedor y la última barrera antes de alcanzar el macizo rocoso (Mott, 1981; Sposito, 1984). sin embargo los datos en el caso de las fases secundarias son escasos. Burns *et al.*, (1997), estudiaron la capacidad de estas fases de U(VI) para incorporar actínidos representativos en el CNG, como el (Th(IV), U(IV,VI), Np(IV,V), Pu(III,IV,V,VI), Am(III), and Cm(III)). El estudio se realizó de manera teórica en base a las estructuras cristalinas de estos compuestos. En otros estudios más experimentales, la incorporación o adsorción de cesio en estas fases fue sugerida por Finn *et al.*, (1998) al obtener una disminución significativa en la relación de cesio en experimentos de lixiviación con CNG observándose la presencia de fases secundarias en la superficie del mismo. Análisis de los agregados de metastudtita formados en los experimentos de McNamara *et al.*, (2005) también indicaron elevadas concentraciones de los elementos ^{90}Sr , ^{137}Cs y ^{99}Tc .

El mecanismo de incorporación del cesio en boltwoodita, $\text{K}(\text{H}_3\text{O})\text{UO}_2(\text{SiO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Burns, 1999), compreignacita, $\text{K}_2\text{U}_6\text{O}_9\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Hoskins y Burns, 2003), y de estroncio en becquerelita $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6\cdot 8\text{H}_2\text{O})$ (Burns y Li, 2002) y agrinierita $(\text{K}_2(\text{Ca}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O})$ (Cahill y Burns, 2000) fue atribuido a procesos de intercambio iónico con el catión localizado en la posición interplanar. Douglas *et al.*, (2002) sintetizaron uranofana de forma que el Ca^{2+} era parcial o totalmente substituido por el Sr^{2+} o el Cs^+ . Los sólidos se analizaron por DRX obteniéndose espectros similares a los de la uranofana sintética cuando la sustitución era parcial o total en el caso del estroncio, aunque con distinta morfología. En el caso del

cesio los espectros de difracción resultaron distintos a la uranofana pero, al contrario que en el caso del estroncio, con similar morfología aunque con mezcla de fases.

En cualquier caso, las concentraciones a las se realizaron los anteriores experimentos no son representativas de la situación real de disolución del combustible en que las concentraciones son varios ordenes de magnitud inferior 10^{-6} - 10^{-7} mol·L⁻¹ (de Pablo *et al.*, 2008). Las reacciones de adsorción son generalmente las más importantes en el proceso de retraso durante el transporte de contaminantes en el campo lejano (Ames y Rai 1978).

1.5.2.1. Procesos de adsorción

El proceso de adsorción se define como la acumulación de radionucleidos en la interfase entre la superficie de un sólido y la solución acuosa, a través de mecanismos de adsorción superficial, absorción en la estructura del sólido, precipitación en la superficie, polimerización, etc. Muchas veces es difícil diferenciar entre estos mecanismos y por esta razón se utiliza el término general de adsorción. La adsorción en la superficie de los sólidos puede ser de distintos tipos dependiendo de las fuerzas de unión entre el adsorbente y el adsorbato. Por una parte, formando complejos superficiales de esfera externa unidos sólo mediante fuerzas físicas (van der Waals y enlaces iónicos) o mediante enlaces directos con la superficie y átomos mediante intercambio de ligandos, enlaces covalentes o puentes de hidrógeno (Sposito, 1984; Stumm 1992).

La cinética del proceso de adsorción y el comportamiento dinámico del sistema son factores importantes en la retención de radionucleidos. Los modelos más extendidos suponen la reacción superficial como etapa limitante de la velocidad. En este sentido, se han propuesto diferentes modelos para analizar las cinéticas de numerosos procesos de adsorción basados en el control de la etapa de reacción (Ho y McKay, 1999).

La adsorción puede ser evaluada mediante la utilización de modelos empíricos que describen el equilibrio del proceso a partir de las isothermas de Freundlich (1907) y de Langmuir (1916). En el modelo clásico de Langmuir, supone una saturación en monocapa de los centros activos de la superficie del material adsorbente. El modelo más realista de Freundlich, se utiliza para describir sistemas heterogéneos, considera que la adsorción es reversible y con posiciones de adsorción siguiendo una distribución exponencial, de forma que no está restringida a la formación de una monocapa. Las ecuaciones linealizadas para el modelo de Langmuir (15) y Freundlich (16) son, respectivamente:

$$\frac{C_e}{\Gamma} = \frac{C_e}{\Gamma_{max}} + \frac{I}{\Gamma_{max} \cdot K_L} \quad (15)$$

$$\log q = \frac{I}{n} \log C_e + \log K_F \quad (16)$$

Donde C_e es la concentración de metal en el equilibrio, Γ y q representan la cantidad de metal adsorbido ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$), Γ_{max} es el valor teórico para la saturación de la monocapa, es decir la cantidad máxima de metal que se puede adsorber ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$), n es un parámetro empírico relacionado con la intensidad del proceso de adsorción, K_L y K_F , son las constantes relacionadas con la capacidad de adsorción para el modelo de Langmuir y Freundlich, respectivamente. Aunque estos modelos sólo permiten hacer una descripción matemática de los datos experimentales sin dar información del tipo de mecanismo son bastante útiles a la hora de comparar capacidades de adsorción de distintos materiales.

Otro grupo de modelos incluyen una variable electrostática para evaluar los efectos del campo eléctrico generado por la distribución espacial de las cargas libres en la interfase sólido/líquido. La carga en la superficie de los sólidos puede generarse como consecuencia de reacciones químicas con grupos funcionales ionizables que incluyen el intercambio de protones, enlaces de cationes y aniones por medio de intercambio de ligandos en las posiciones $-\text{OH}$ superficiales, etc. La contribución de los diferentes tipos de densidad de carga superficial permiten definir la carga superficial total neta (σ_P), medida en $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ a partir de la ecuación 17 (Sposito, 1984):

$$\sigma_P \equiv \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad (17)$$

Donde σ_0 es la carga permanente estructural, σ_H es la carga debida a la unión de iones H^+ o OH^- a la superficie, σ_{IS} es la carga debida a la formación de complejos de esfera interna y σ_{OS} la carga debida a la formación de complejos de esfera externa o especies localizadas en la capa difusa. La densidad de carga superficial de protones, σ_H , se puede determinar experimentalmente mediante la realización de valoraciones ácido/base del sólido en suspensión como se verá en el apartado 2.2.2.3.

Las energías libres de las reacciones de complejación sobre una superficie cargada que crea un campo electrostático se pueden expresar de la forma:

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{int} + \Delta G_{coul} \quad (18)$$

$$\Delta G_{coul} = \Delta z F \Psi_0 \quad (19)$$

Donde ΔG_{tot} es el cambio en la entalpía libre de la reacción global de adsorción, $\Delta G_{int r}$ y ΔG_{coul} son los cambios en la entalpía libre debidos a la contribución intrínseca (enlace químico) y a la contribución electrostática, respectivamente. Δz es el cambio en la carga de las especies superficiales, F es la constante de Faraday (96485 C/mol) y Ψ es el potencial medio superficial (V). Teniendo en cuenta que:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (20)$$

Se obtiene la expresión de la constante de equilibrio aparente del proceso global de adsorción (K_{ap}):

$$K_{ap} = K_{int r} e^{-\frac{\Delta z F \Psi_0}{RT}} \quad (21)$$

Donde R es la constante de los gases (8.314 J/mol/K), T es la temperatura absoluta (K) y $K_{int r}$ no depende de la carga superficial.

La relación entre el potencial superficial y la densidad de carga, da lugar a los distintos modelos de complejación superficial (figura 1.9): el modelo de capacitancia constante (CCM), el modelo de capa difusa (DLM) y el modelo de triple capa o (TLM). La elección de un modelo u otro depende de la cantidad de datos experimentales disponibles para obtener las constante de equilibrio de las reacciones. En el modelo DLM, los iones adsorbidos forman complejos con la superficie y no tiene en cuenta la posible formación de complejos con los iones del electrolito de fondo presentes en la cap difusa. El modelo CCM es un caso particular del DLM y válido sólo para sistemas con elevada fuerza iónica El modelo de triple capa es el más complejo ya que además de las reacciones de protólisis que tienen lugar en la superficie inmediata del mineral (plano-0), tiene en cuenta las reacciones de formación de complejos de esfera externa con iones del electrolito en disolución (K_{Cat} y K_{An}) y crean una plano- β , con una carga σ_β y potencial Ψ_β . Es un modelo más realista que el CCM y DLM, puesto que tiene en cuenta las reacciones de complejación superficial de esfera externa e interna aunque su aplicación requiere del ajuste mínimo de 5 parámetros.

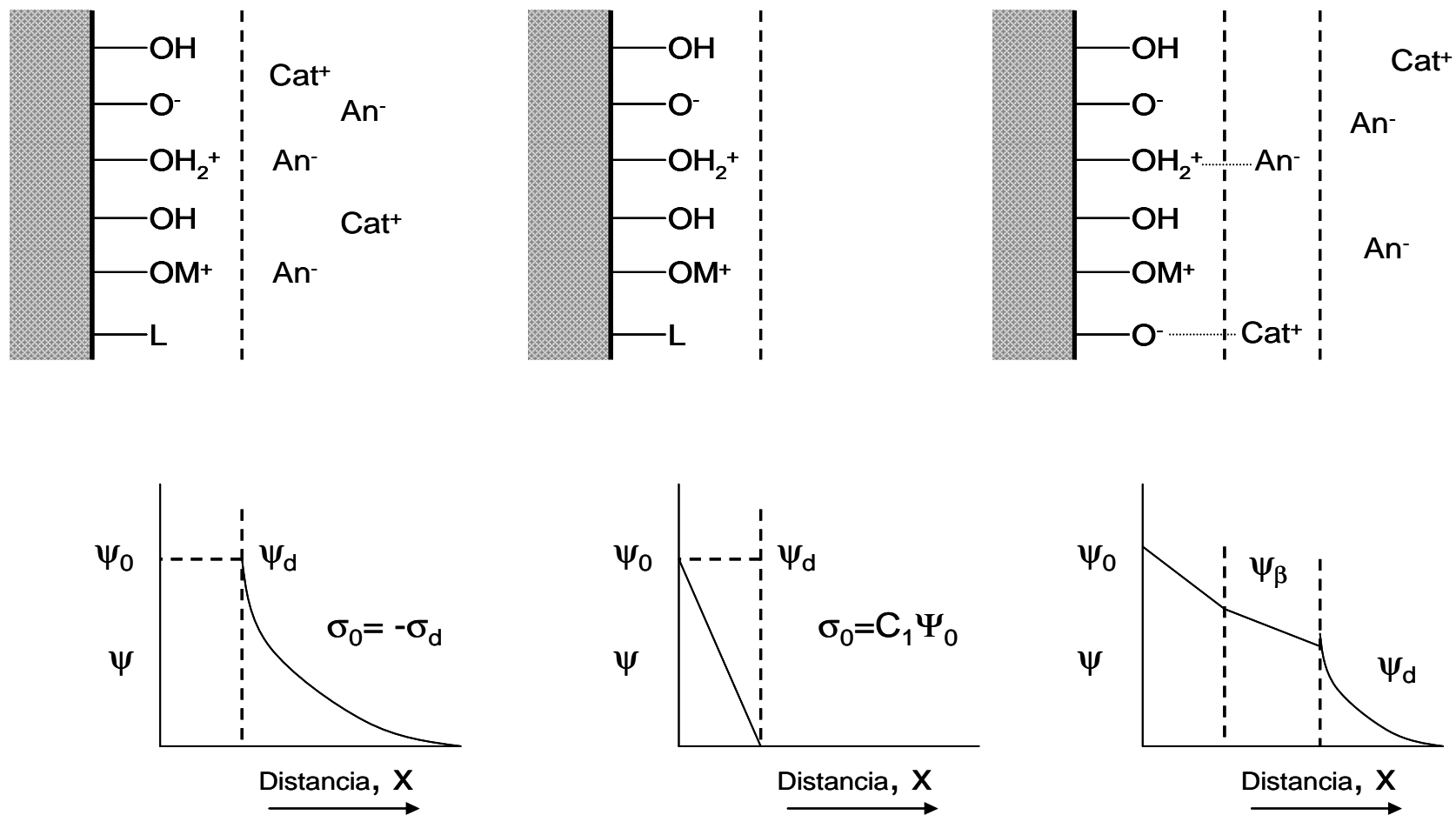


Figura 1.9. Representación esquemática de las propiedades eléctricas, relación carga/potencial, en la interfase sólido-disolución. Adaptado de Hayes *et al.*, 1990.

En nuestro caso se decidió utilizar el modelo simple de DLM para ajustar los datos obtenidos en las valoraciones del sólido, *studtita*. La principal razón es la falta de datos termodinámicos para esta fase a la hora fijar parámetros para su modelización mediante el programa de cálculo.

1.5.2.2. Características de los productos de fisión: ^{90}Sr , ^{137}Cs

Los radionucleidos más relevantes en la seguridad a largo plazo de un emplazamiento nuclear serán aquellos que poseen un elevado período de semidesintegración y elevada movilidad en entornos acuosos, así como el tipo de radiación y sus efectos fisiológicos sobre el cuerpo humano. Dentro de este grupo de interés se encuentran los productos de fisión: ^{90}Sr , ^{137}Cs y ^{135}Cs cuyas características se muestran en la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Propiedades nucleares de algunos radionúclidos de interés.

Radionuclido	Vida media (años)	Energía de decaimiento, β^- (Mev)	Producción en el reactor (%)	Actividad (TBq/t U)
^{79}Se	$< 6.5 \times 10^4$	0.1509	0.0443	0.0151
$^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$	28.5	0.5462+2.2815	5.772	2180
^{99}Tc	2.13×10^5	0.2936	6.074	0.484
^{107}Pd	6.5×10^6	0.033	0.147	0.0042
^{129}I	1.57×10^7	0.192	0.757	0.0012
^{135}Cs	3.0×10^6	0.205	6.536	0.0089
$^{137}\text{Cs} \rightarrow ^{137}\text{Ba}$	30	0.5134	6.183	3060

La movilidad de los radionucleidos en entornos acuosos será debida, principalmente, a las propiedades químicas del elemento. En particular, para el caso del cesio y el estroncio aparecen con un estado de oxidación único, I y II, respectivamente. El estroncio en disolución acuosa se encuentra como Sr^{2+} pero puede estar complejado con carbonatos a concentraciones altas (Amme *et al.*, 1978). La concentración de estroncio en disolución, generalmente esta controlada por procesos de adsorción y de intercambio iónico con los minerales arcillosos, *ilita*, *caolinita*, *zeolitas* (Sumrall y Middlebrooks, 1968; Goldsmith y Bolch, 1970).

Por lo que respecta al cesio, es un ácido de lewis débil por lo que tiene poca tendencia a interaccionar con la materia orgánica y ligandos inorgánicos (Hugues y Pool 1989), por tanto en disolución acuosa el catión dominante es el Cs^+ . Generalmente la retención en

suelos también esta dominada por procesos de adsorción/desorción y reacciones de intercambio iónico, estas últimas sobretudo en las posiciones interplanares de materiales arcillosos. También puede formar complejos superficiales con la superficie hidroxilada de óxidos y silicatos. La capacidad de intercambio iónico es el factor dominante que controla la movilidad del cesio, como es el caso de ilitas, esmectitas y versiculitas (Douglas, 1989; Smith y Comans 1996). Su migración en suelos y sedimentos es limitada debido a que el cesio es adsorbido rápidamente sobre estas superficies (Bergman, 1994; Rühm *et al.*, 1996; Panin *et al.*, 2001).

CAPITULO 2

Objetivos

El propósito principal de este trabajo es el de aumentar el conocimiento sobre el comportamiento a largo plazo, en el campo próximo, del combustible nuclear gastado con el fin de establecer mejor la seguridad de los emplazamientos geológicos profundos.

De acuerdo con lo expuesto en la introducción, la interfase agua/combustible forma un sistema complejo que implica una serie de procesos que son imprescindibles conocer y comprender a la hora de modelizar la alteración de la matriz de combustible (MAM). Concretamente, este trabajo se centra en productos radiolíticos y fases secundarias formadas en el repositorio, su influencia en la disolución del combustible y liberación de radionucleidos.

Los objetivos específicos de este estudio son:

- Determinar la velocidad de disolución del $UO_{2(S)}$ en presencia de hipoclorito clorito y clorato.
- Estudiar los procesos de adsorción de cesio y estroncio en studtita.
- Estudiar el efecto de la radiación y la temperatura sobre las fases secundarias: uranofana y la soddyíta
- Estudiar la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno en función de la presión de hidrógeno.

A continuación se detalla el plan de trabajo desarrollado y que contempla los artículos publicados durante este período.

Con el fin de estudiar el efecto de los aniones hipoclorito clorito y clorato, presentes en las aguas subterráneas, en la velocidad de disolución del UO_2 se llevaron a cabo una serie de experimentos en continuo que permitieron proponer una ley cinética en las condiciones

estudiadas para estimar la velocidad de disolución del UO_2 , así como para poder comparar su efecto con el resto de oxidantes generados radiolíticamente.

Artículo I: *Kinetics of $UO_2(s)$ dissolution in the presence of hypochlorite, chlorite, and chlorate solutions*, R. Sureda, I. Casas, J. Giménez, J. de Pablo

Dentro de los estudios con fases secundarias de U(VI), en una primera etapa se evaluó la capacidad de adsorción de radionucleidos sobre el peróxido de uranilo, studtita, bajo diferentes condiciones de experimentación. Se seleccionaron dos radionucleidos relevantes en la lixiviación del CNG, el cesio y el estroncio.

Artículo II: *Cesium sorption on studtite ($UO_2O_2 \cdot 4H_2O$)*, J. Giménez, X. Martínez-Lladó, M. Rovira, Joan de Pablo, I. Casas, R. Sureda, A. Martínez-Esparza.

Artículo III: *Sorption of strontium on uranyl peroxide. Environmental implications in a high-level nuclear waste repository*. R. Sureda, X. Martínez-Lladó, M. Rovira, J. de Pablo, I. Casas, J. Giménez.

Como se ha comentado en la introducción, las condiciones en el campo próximo serán extremas en términos de radiación y temperatura. Aunque existe un conocimiento extenso de los procesos de radiólisis del agua y del impacto de la radiación en los materiales de relleno y sellado en el repositorio, el estudio de los efectos sobre estas fases secundarias es relativamente reciente. Por ello, en una segunda etapa se decidió estudiar el efecto de la radiación y la temperatura en la estabilidad de los silicatos de uranilo: uranofana y soddyíta.

Artículo IV: *The effects of ionizing radiation and temperature on uranyl silicates: soddyite ($(UO_2)_2(SiO_4)(H_2O)_2$) and uranophane $Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2 \cdot 5H_2O$* . R. Sureda, I. Casas, J. Giménez, J. de Pablo, J. Quiñones, J. Zhang, R. Ewing.

Finalmente, y debido al interés creciente del hidrógeno, como producto de la corrosión del contenedor, en la inhibición de la disolución del CNG, se realizaron una serie de experimentos a las presiones de hidrógeno esperadas de un AGP. El objetivo principal era estudiar la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el hidrógeno para poder cuantificar, a nivel empírico, la descomposición del peróxido de hidrógeno como principal especie oxidante por efecto del hidrógeno.

Artículo V: *Kinetics of hydrogen peroxide consumption in aqueous phase at different hydrogen partial pressures*. J. Giménez, I. Casas, R. Sureda, J. de Pablo.

CAPITULO 3

Experimental

3.1. Técnicas Instrumentales

En esta sección se explicarán brevemente las técnicas instrumentales más novedosas utilizadas durante esta tesis para la caracterización de sólidos y para el análisis químico de disoluciones.

3.1.1. Análisis térmico TG-DSC

El análisis térmico engloba una serie de técnicas analíticas que estudian distintas propiedades de los materiales, en una determinada atmósfera y en función del tiempo a una temperatura controlada. Mediante la utilización de estas técnicas es posible seguir los cambios de estructura y composición química a los que se puede ver sometido el sólido.

Los métodos utilizados en este estudio han sido la calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TG) y simultáneamente termogravimetría diferencial (DTG). Con el propósito de identificar las fases intermedias en los procesos de transformación se utilizó un método a temperatura constante. Este método consiste en la combinación de rampas de calentamiento e isotermas para cada reacción de descomposición. Las diferentes fases sólidas fueron identificadas mediante Difracción de Rayos X.

3.1.2. Microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM)

El microscopio de transmisión electrónica (TEM) es una herramienta muy útil para caracterizar materiales a escala nanométrica y analizar defectos en sólidos a nivel atómico. A su vez, es posible obtener imágenes de alta resolución de muestras (amorfas y cristalinas), nanodifracción y realizar análisis químicos en regiones de hasta 1 nm de

diámetro. Las muestras deben tener la característica de ser transparentes al haz de electrones, con un espesor del orden de nanómetros.

En el estudio realizado, pequeños fragmentos de las muestras fueron previamente diluidos en ~2 ml de etanol y depositados sobre una rejilla de malla perforada con recubrimiento de carbón apta para el TEM.

En este trabajo esta técnica se ha utilizado para irradiar muestras de soddyíta y uranofana con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme y a una energía fija. El microscopio utilizado, estaba provisto de un sistema de microanálisis mediante espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS) mediante el cual se podía analizar la composición sobre el área seleccionada a nivel cualitativo. Esta herramienta fue de gran utilidad en los experimentos de estabilidad de la soddyíta para identificar la presencia de impurezas en la zona de estudio.

Estos análisis fueron realizados en el departamento de Geología de la Universidad de Michigan (Ann Arbor, Michigan, E.E.U.U.) con la asistencia del Dr. Zhan y supervisado por el Prof. Rod Ewing.

3.1.3. Análisis mediante quimioluminiscencia

En una reacción de quimioluminiscencia se forma un intermedio en estado de excitación que posteriormente se relaja emitiendo un fotón:



La intensidad de esta emisión es directamente proporcional a la concentración de los analitos por lo que permite determinar cuantitativamente la concentración, en nuestro caso del peróxido de hidrógeno. Para ello se hace reaccionar mediante un sistema en continuo (tipo FIA, *Flow injection analysis*) una disolución de luminol ($4 \cdot 10^{-3}$ M) y cobalto ($5 \cdot 10^{-5}$ M) como catalizador que son transportados mediante una bomba peristáltica a un caudal constante (0.17 ml/min) hacia la celda del detector donde son mezclados produciéndose la reacción quimioluminiscente.

En esta tesis se ha utilizado la celda comercial de los equipos Campspec modelo CL-1 y Microbeam siguiendo el procedimiento descrito por Price *et al.*, (1994) y adaptado por Clarens *et al.*, (2004).

3.2. Metodología experimental

A continuación se presenta la metodología seguida en la realización de los experimentos a que hacen referencia los artículos publicados.

3.2.1. Cinéticas de disolución de UO_2 (s) en presencia de hipoclorito, clorito y clorato (*Artículo I*)

Con el fin de estudiar el efecto de cada oxidante: ClO_2^- , ClO_3^- y ClO^- ; en la disolución del UO_2 se han llevado a cabo varios experimentos siguiendo una metodología en continuo utilizada en estudios anteriores (Giménez *et al.*, 2005).

El material utilizado fueron pastillas de combustible fresco de UO_2 suministradas por la empre nacional de uranio s.a. (ENUSA) (figura 3.1). Las fracciones de combustible se molturaron con la ayuda de un molinillo para posteriormente ser tamizadas en seco para un tamaño de partícula entre 100-320 μm (figura 3.2). El área superficial se determinó mediante el método BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938) obteniéndose un valor de $0.010 \pm 0.001 \text{ m}^2/\text{g}$.

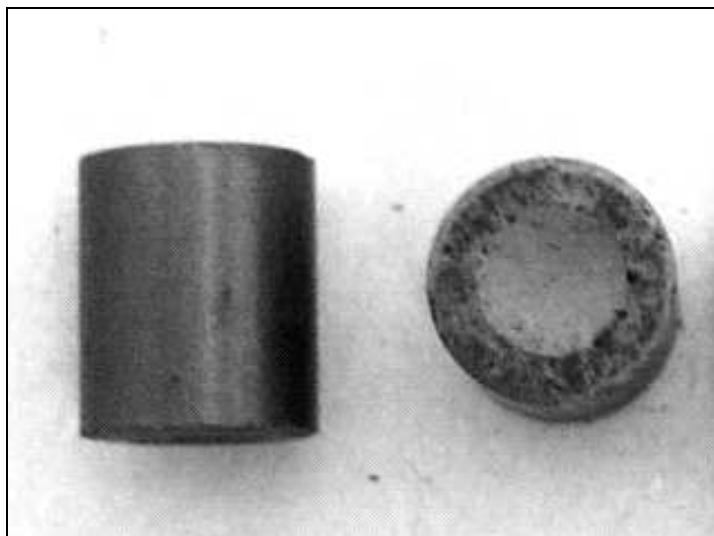


Figura 3.1. Pastillas de combustible nuclear fresco.

Los experimentos se realizaron para tres concentraciones, 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M, de cada oxidante a partir de los reactivos NaClO (PANREAC), NaClO_2 80% (Acros Organics) y NaClO_3 (Scharlau). El pH de la disolución lixiviante se mantuvo constante (8-9) ajustado mediante la adición de HClO_4 y NaHCO_3 y a un medio iónico 0.1M NaClO_4 .

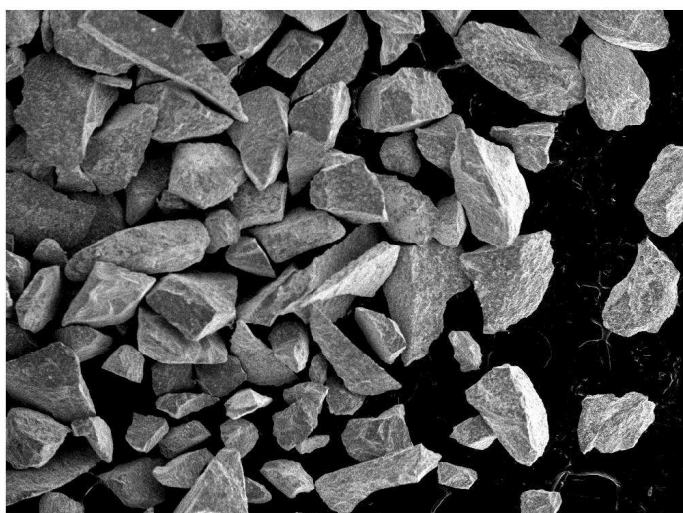


Figura 3.2. Imagen tomada por SEM del UO_2 utilizado en los experimentos una vez moltrurada la pastilla.

En la figura 3.3 se puede observar un esquema del diseño experimental. La disolución se inyectaba en la columna. El procedimiento experimental consiste en hacer circular, mediante una bomba peristáltica cada una de las disoluciones a través del UO_2 sólido contenido en el interior de la columna cromatográfica (Columna chromafex Kontes, k-420415). En la disolución de entrada se hacía burbujear N_2 purificado mediante una amalgama Hg-Zn en medio ácido para minimizar las interferencias causadas por el oxígeno atmosférico. Se utilizó un sistema de agitación magnético para mantener la disolución en el depósito de alimentación homogénea en todo momento.

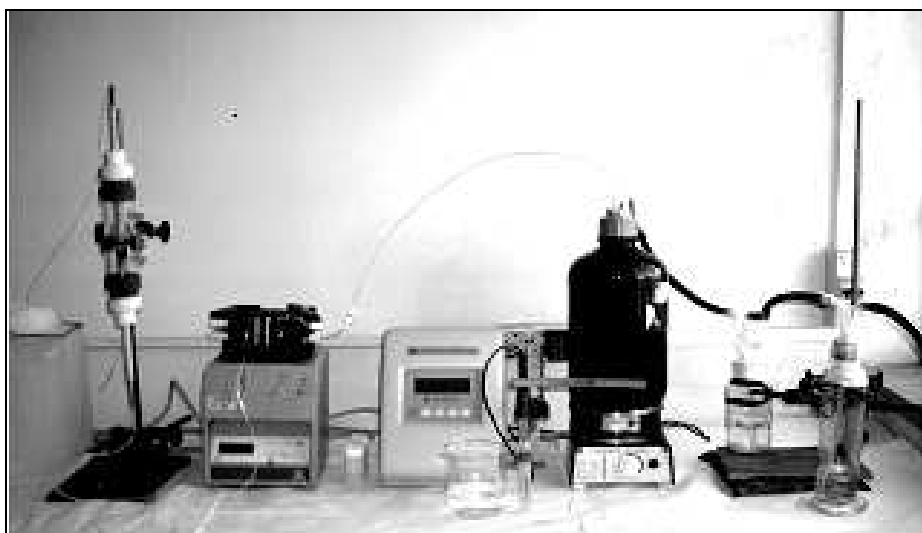


Figura 3.3. Imagen del sistema experimental utilizado en los experimentos de dinámico

La columna de 1 cm de diámetro era regulable en altura desde 0 hasta 10 cm. En nuestro caso, para minimizar los procesos de difusión se ha ajustado la altura al volumen que ocupa el aproximadamente un gramo de UO_2 no irradiado utilizado en los experimentos, que corresponde a un espesor de unos 2-3 mm.

El primer paso para cada experimento era dejar durante un mínimo de 24 horas la disolución con agitación y con el flujo de nitrógeno burbujeando la disolución inicial. Transcurrido este tiempo, se hacía circular la disolución ajustando el caudal mediante la bomba peristáltica, se ha observado con anterioridad que existen ciertas restricciones en el valor de la velocidad. Para experimentos similares se recomienda trabajar a caudales comprendidos entre 0.18 y 0.21 ml/min como intervalo óptimo porque en esas condiciones aseguramos que las concentraciones finales que estamos midiendo son las del estado estacionario y no debidas a que se haya alcanzado la saturación de la fase acuosa (Casas *et al.*, 1994). Como condición de estado estacionario se escogió una concentración constante de uranio, asumiendo una dispersión de valores inferior a un 10%.

De forma periódica se recogían durante un tiempo cronometrado, alícuotas de la solución a la salida de la columna, que eran pesadas para determinar el caudal exacto de cada muestra. Seguidamente, estas muestras líquidas eran filtradas con filtros de acetato con un diámetro de poro de 0.22 μm y acidificadas con unas gotas de HNO_3 concentrado para evitar la adsorción de uranio en el tubo de polipropileno, para su posterior análisis mediante espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplado inductivo (ICP-MS).

Las primeras etapas de un experimento de disolución, normalmente corresponden a la lixiviación de las partículas más finas, seguido de la rápida disolución de la capa oxidada del UO_2 hasta alcanzar el estado estacionario del sistema, en que la concentración total de uranio disuelto $[U]$ se mantiene constante (Casas *et al.*, 1994). Alcanzado este punto, la velocidad de disolución se puede calcular según la ecuación:

$$r(mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}) = \frac{Q(dm^3 \cdot s^{-1}) \times [U](mol \cdot dm^{-3})}{A_{S,Total}(m^2)} \quad (23)$$

Donde, Q , es el caudal utilizado y $A_{S,Total}$ el área superficial total.

La ventaja de este tipo de experimentación, es que una vez alcanzado el estado estacionario, se puede determinar la influencia de un parámetro: variándolo y

observando como llega al nuevo estado estacionario facilitando la medida de la velocidad. De esta forma, los resultados obtenidos en este tipo de experimentos, nos permitirán expresar una ley de velocidad empírica para la disolución del UO_2 en función de la concentración de oxidante.

3.2.2. Adsorción de cesio y estroncio sobre studtita (Artículos II y III):

Con el objetivo de estudiar la capacidad de retención de radionucleidos, en particular cesio y estroncio, en fases secundarias como la studtita se han realizado una serie de experimentos de adsorción en función de los parámetros más importantes, como el pH, tiempo, fuerza iónica y concentración del radionucleido. Asimismo, se realizaron una serie de valoraciones potenciométrica con studtita con el fin de dar información acerca de sus propiedades superficiales y poder relacionarla con los estudios de adsorción de radionucleidos.

3.2.2.1. Síntesis de la studtita

La studtita utilizada fue sintetizada en el laboratorio a partir de una disolución $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato de uranilo y una disolución concentrada de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 (30% v/v) a pH ácido. Después de homogeneizar la mezcla mediante un sistema de agitación orbital se dejó reposar durante una semana. El precipitado obtenido, inicialmente se separó de la fase líquida por simple decantación y posteriormente sometido a un sistema de filtrado al vacío. El sólido obtenido se dejó secar a temperatura ambiente y en sistema abierto. Una vez molturado, fue caracterizado e identificado por DRX como studtita pura (Figura 3.4).

El sólido utilizado durante los experimentos también fue analizado posteriormente con el fin de observar posibles transformaciones de studtita a metastudtita o cambios estructurales debidos a procesos de incorporación de los radionucleidos en cuestión. Los patrones de difracción confirman que el sólido es estable y que no existe ninguna transformación de fases durante el experimento (figura 3.5).

3.2.2.2. Estudios de adsorción

Los estudios de adsorción a diferentes pH, valores de fuerza iónica y tiempo se llevaron a cabo mediante experimentos en estático manteniendo constante la relación sólido/volumen de disolución. Las disoluciones iniciales de Cs y Sr se prepararon a partir CsCl y $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ de Merck. El procedimiento en todos los casos era similar: una vez pesada la cantidad exacta de studtita se ponía en contacto con 20 ml de disolución a

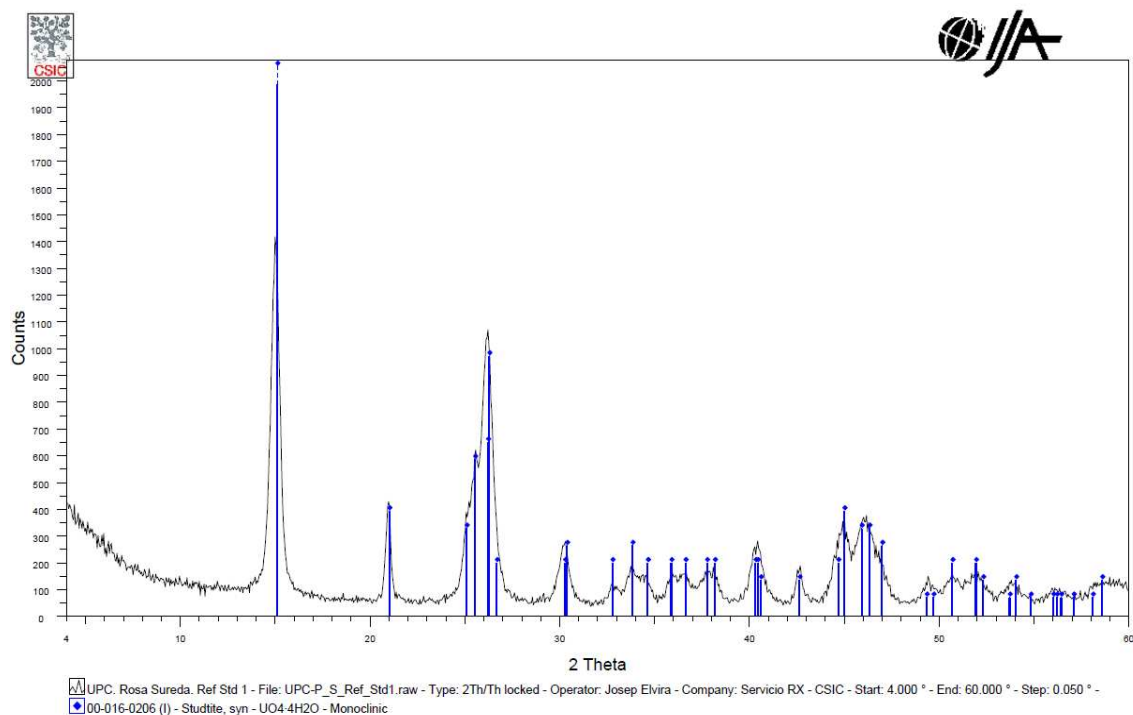


Figura 3.4. Difractograma obtenido de la studtita fresca sintetizada

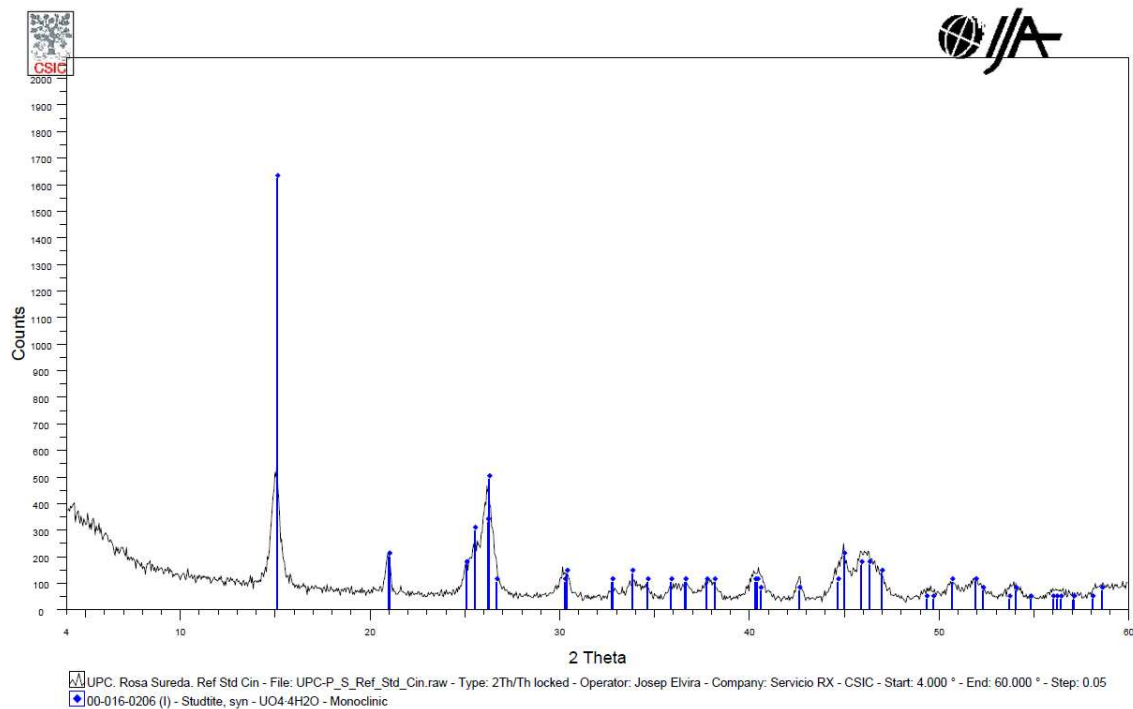


Figura 3.5. Difractograma obtenido de la muestra de studtita utilizada en los experimentos de adsorción

temperatura ambiente. Como medio iónico, en todos los casos, se utilizó el perclorato de sodio (NaClO_4). Las suspensiones se mantuvieron en agitación constante, en tubos de poliestireno (capacidad 30 ml) que posteriormente eran centrifugadas y filtradas con jeringa. Inmediatamente se acidificaban y se almacenaban hasta la determinación de Cs y Sr mediante ICP-MS).

La cantidad de radionucleido retenido en la fase sólida se obtuvo por diferencia entre la concentración inicial y la concentración residual en el sobrenadante. Para determinar con exactitud la concentración de radionucleido en disolución en cada experimento se realizaba un blanco en las mismas condiciones y de la misma disolución original pero sin fase sólida. De esta manera también se desestimaba un posible efecto de adsorción en las paredes de los tubos.

En una primera serie de experimentos se llevaron a cabo los estudios cinéticos con el fin de determinar la velocidad de retención de Cs y Sr sobre la studtita, así como determinar los tiempos de equilibrio del sistema necesarios en los experimentos de adsorción. Las condiciones utilizadas en esta serie de experimentos se muestran en la Tabla 3.1. Las muestras se iban tomando a diferentes tiempos de contacto, prestando especial atención durante las primeras horas de experimentación.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales para la cinéticas de adsorción de Cs y Sr en studtita.

Parámetro	Cs	Sr
pH	5	7-8
Relación S/L ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5	2.5
NaClO_4 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	0.01	
Concentración inicial de RN ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$1\cdot 10^{-6}$	$1\cdot 10^{-5}$

La metodología experimental para las isotermas de adsorción en función de la concentración de radionucleido en el equilibrio es similar a los experimentos cinéticos y para unas condiciones experimentales que se muestran en la tabla 2.2. Los experimentos se realizaron a dos fuerzas iónicas distintas (1 y $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaClO_4). Tanto en el caso de los experimentos cinéticos como para la isotermas de adsorción, el pH se fijó a partir de una concentración de $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaHCO_3 . Las disoluciones finales, con un rango de concentración de radionucleido variable, se prepararon a partir de la sucesiva dilución de una disolución madre de $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ para cada radionucleido. El rango de concentraciones seleccionado es representativo de las tasas de liberación en combustibles con un grado de quemado de 60 MWd/KgU (de Pablo *et al.*, 2008).

El uso de la fuerza iónica para estudiar la dependencia del proceso de adsorción y distinguir indirectamente entre la formación de complejos de esfera interna o esfera externa es un método ampliamente utilizado que puede dar una idea del tipo de

Tabla 3.2. Condiciones experimentales para las isotermas de adsorción en studtita.

Parámetro	Cs	Sr
pH	7	
Relación S/L (g·L ⁻¹)	2.5	
NaClO ₄ (mol dm ⁻³)	0.1, 0.01	
Concentración inicial de RN (mol dm ⁻³)	1 10 ⁻³ -1 10 ⁻⁸	
Tiempo de equilibrio (días)	1-2	

adsorción que se trata (Robertson *et al.*, 1997; Sigg *et al.*, 1997; Small *et al.*, 2001). Si el efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción no es significativo puede implicar la formación de complejos de esfera interna, mientras que una gran dependencia con la fuerza iónica significaría la formación de complejos de esfera externa mediante enlaces de tipo electrostático mucho más débiles que los de esfera interna.

En el estudio de las isotermas de adsorción en función del pH, las condiciones experimentales se muestran en la tabla 3.3. El pH se ajustó mediante la adición de 1 M HClO₄ o NaOH (calidad ultra pura) preparada libre de carbonatos. Durante el momento inicial de ajuste del pH se utilizó un sistema de agitación magnética, para homogeneizar la mezcla. Tanto el ajuste inicial de pH, como la toma de muestras se realizaron en una caja de guantes con atmosfera controlada de N₂. El pH fue medido por estabilidad mediante un electrodo combinado Crison, referencia 82-02 conectado a un pH-metro GLP-22 de la misma casa comercial.

Tabla 3.3. Condiciones experimentales para las isotermas en función del pH.

Parámetro	Cs	Sr
pH	3-10	
Relación S/L (g·L ⁻¹)	2,5	
NaClO ₄ (mol dm ⁻³)	0.01	
Concentración inicial de RN (mol dm ⁻³)	1 10 ⁻⁶	
Tiempo de equilibrio (días)	1-2	

3.2.2.3. Valoraciones potenciométricas de la studtita

Con el fin de obtener la carga superficial de la studtita, se llevaron a cabo valoraciones potenciométricas ácido/base de suspensiones de studtita sintetizada en disoluciones de

NaClO₄ a dos concentraciones distintas (0.05 y 0.01 mol·dm⁻³) y a temperatura ambiente.

Los experimentos se realizaron mediante un valorador automático PH-Burette 24. El sistema consiste en un pH-metro con una bureta acoplada y un sistema de inyección automática que puede hacer adiciones de hasta 10μL. Se utilizó un reactor batch de capacidad 100ml con varias aberturas en la parte superior para acoplar los siguientes elementos: termómetro, adición de la solución ácido o base, electrodo de pH (Crison, modelo 52-50) y una entrada y salida especial de gases para introducir una corriente de N₂ en el sistema con la finalidad de conseguir unas condiciones lo más anóxicas posibles. Para mantener el sistema en agitación se utilizó un agitador magnético.

Se prepararon suspensiones de studtita utilizando una relación sólido/líquido de 10 gL⁻¹ (0.5g/50ml). Una vez preparada la disolución a pH ácido (HClO₄), se añadía la studtita y se dejaba estabilizar durante aproximadamente una hora. Una vez el valor de pH de la suspensión era estable comenzaba la valoración mediante la adición de NaOH concentrado (previamente estandarizado). Se consideró que el pH permanece estable cuando la lectura variaba menos de ~0.01 unidades por minuto con un tiempo máximo de espera máximo de 5 minutos (valoración rápida). El electrodo de pH era calibrado cada vez al inicio de los experimentos utilizando tampones comerciales de pH 4 y 7 en el rango ácido y pH 7 y 9 en el rango básico. Asimismo, previamente a la valoración del sólido, se realizaron valoraciones del medio iónico para calibrar el sistema. La determinación del potencial estándar del electrodo y la acidez del medio se calculó mediante el método de Gran [Gran 1950]. Para controlar el efecto de la disolución de studtita en el balance de protones, se determinó la concentración de uranio en disolución al final del experimento para poder incluir su efecto en el modelo aplicado.

La carga superficial σ fue calculada a partir del método Stumm y Morgan (1992). Este método establece que para una valoración ácido/base de un sólido en un medio electrolítico inerte se cumple la siguiente expresión en cualquier punto de la curva de valoración:

$$C_A - C_B + [OH^-] - [H^+] = [\equiv SOH_2^+] - [\equiv SO^-] \quad (24)$$

Donde C_A y C_B (M) es la concentración de ácido o base añadidos, respectivamente. $[\equiv SOH_2^+] - [\equiv SO^-]$ representa la concentración de protones enlazados a la superficie del sólido, por tanto, esta carga superficial se puede calcular en función del pH como la

diferencia entre la base o ácido total añadidos y la concentración de OH^- y H^+ en el equilibrio, según la expresión:

$$\frac{C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{a} = \{ \equiv \text{SOH}_2^+ \} - \{ \equiv \text{SO}^- \} = Q \quad (25)$$

Donde a es la cantidad de sólido (kg/L) y $\{ \}$ indica la concentración de las especies superficiales en mol/kg, a partir de la superficie específica del sólido, S (m^2/kg), la carga superficial de protones σ_H (C/m^2) puede calcularse a partir de:

$$\sigma_H = QFS^{-1} = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \quad (26)$$

Donde F es la constante de Faraday (96490 C/mol) y Γ_{H^+} y Γ_{OH^-} (mol/m^2) la densidad de adsorción para los iones H^+ y OH^- , respectivamente.

3.2.3. Efecto de la radiación ionizante y la temperatura sobre los silicatos de uranilo: soddyíta y uranofana (*Artículo IV*)

El objetivo de este trabajo es el estudio de la estabilidad de las fases secundarias: soddyíta y uranofana frente a la radiación y la temperatura para poder evaluar el comportamiento de estas fases bajo el efecto de un campo de radiación β y γ . Una vez los silicatos de uranilo fueron sintetizados en el laboratorio se llevaron a cabo irradiaciones con un haz de electrones utilizando un TEM. El desarrollo de esta parte experimental se realizó en el departamento de Geología de la Universidad de Michigan (Ann Arbor, Michigan, E.E.U.U). A vista de los resultados obtenidos en este trabajo y los presentados por Utsunomiya *et al.* (2003), se decidió realizar los estudios de estabilidad térmica de ambas fases y estudiar las posibles transformaciones estructurales mediante DRX. Esta última parte, se desarrolló en el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) de Madrid.

3.2.3.4. Procedimiento de síntesis de los silicatos de uranilo

Se realizó la síntesis de ambos sólidos siguiendo un procedimiento similar (Nguyen *et al.*, 1992) a partir de nitrato de uranilo (Pérez *et al.*, 1996). Una vez obtenidos ambos sólidos se realizó un tratamiento térmico en una bomba de digestión ácida PARR para aumentar su cristalinidad. Los resultados de difracción de rayos X de ambas fases antes y después del tratamiento se muestran en las figuras 3.6-3.9. El procedimiento de síntesis de cada fase se detalla a continuación.

Síntesis de la uranofana

La síntesis se llevo a cabo haciendo reaccionar las siguientes disoluciones: nitrato de uranilo $4.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, metasilicato de sodio $4.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y acetato de calcio $2.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. El pH de reacción de la mezcla se ajusto a 8 mediante la adición de NaOH libre de carbonatos. La solución fue agitada durante 4h antes de realizarse un calentamiento a 363 K por reflujo durante 24 h. El sólido obtenido fue filtrado y homogeneizado para ser transferido a la bomba PARR, se hizo reaccionar con agua a una temperatura constante de 390 K en un horno SELECTA durante dos semanas. Finalmente, el producto fue separado por filtración al vacío y conservado en el desecador.

El área superficial específica obtenida mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938) para la uranofana fue de $21.8870 \pm 0.1302 \text{ m}^2/\text{g}$.

Síntesis de la soddyíta

En este caso, la síntesis se realizó a partir de una disolución de nitrato de uranilo, $2.7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a la que se añadió una disolución de metasilicato de sodio $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La mezcla ácida se ajustó a un valor de pH entre 4.5-5 mediante la adición de NaOH concentrado y preparado libre de carbonatos y se hizo reaccionar a temperatura ambiente durante 100 h. Pasado este tiempo, la solución se dejó en reflujo a una temperatura de 353 K por un período de 6 h. La mezcla obtenida fue filtrada y el precipitado se lavó varias veces con agua desionizada y se dejó secar en el horno a 383 K durante 24 h. De igual manera que en el caso de la uranofana se realizó un tratamiento en la bomba PARR, en este caso a 403 K y durante 4 semanas. Finalmente, el producto fue obtenido por filtración al vacío y conservado en el desecador.

El área de superficial específica medida obtenida mediante el método BET (Brunauer *et al.*, 1938) para la soddyita fue de $4.4057 \pm 0.0768 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.2.3.5. Descripción de las estructuras cristalinas de la soddyíta y la uranofana

El U(VI) en la mayoría de estructuras cristalinas se presenta en la forma lineal del ión uranilo, coordinado por los aniones en una configuración estable. El número de coordinación es generalmente cuatro, cinco o seis, formando una geometría tetra, penta o hexa bipiramidal alrededor del plano ecuatorial del catión. Las longitudes de enlace de los dos átomos de oxígeno en su posición axial son significativamente más cortas ($\sim 1.8 \text{ \AA}$) que las comparadas con su posición ecuatorial.

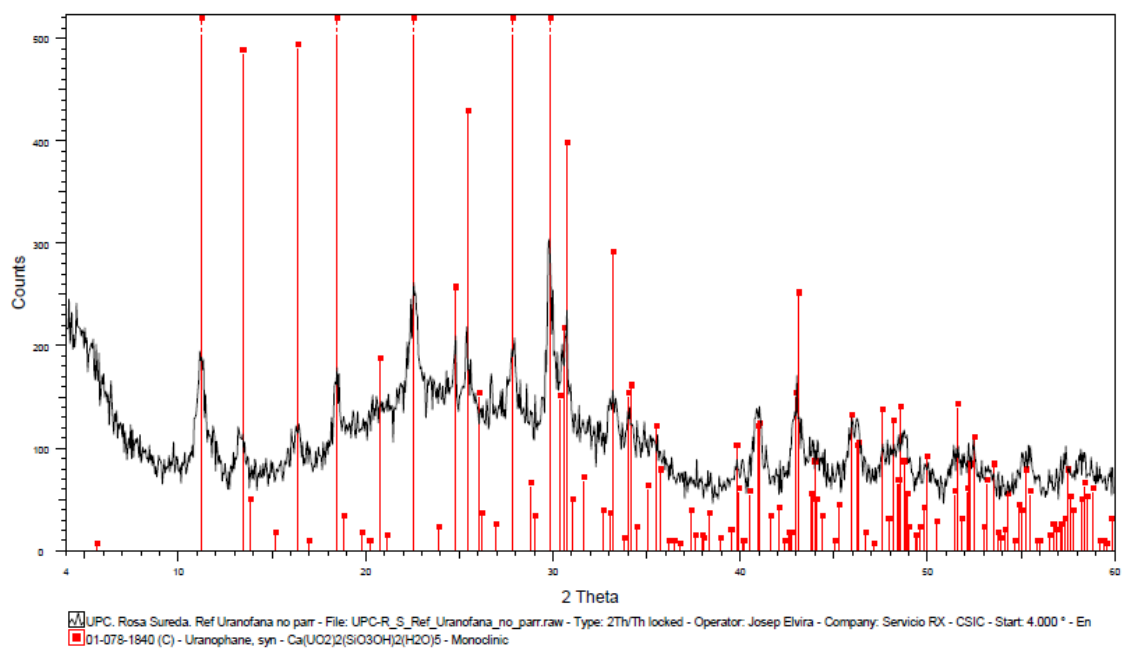


Figura 3.6. El espectro de difracción de rayos X para la uranofana previo al tratamiento térmico muestra la baja cristalinidad del sólido con picos de baja intensidad en las posiciones de difracción máxima.

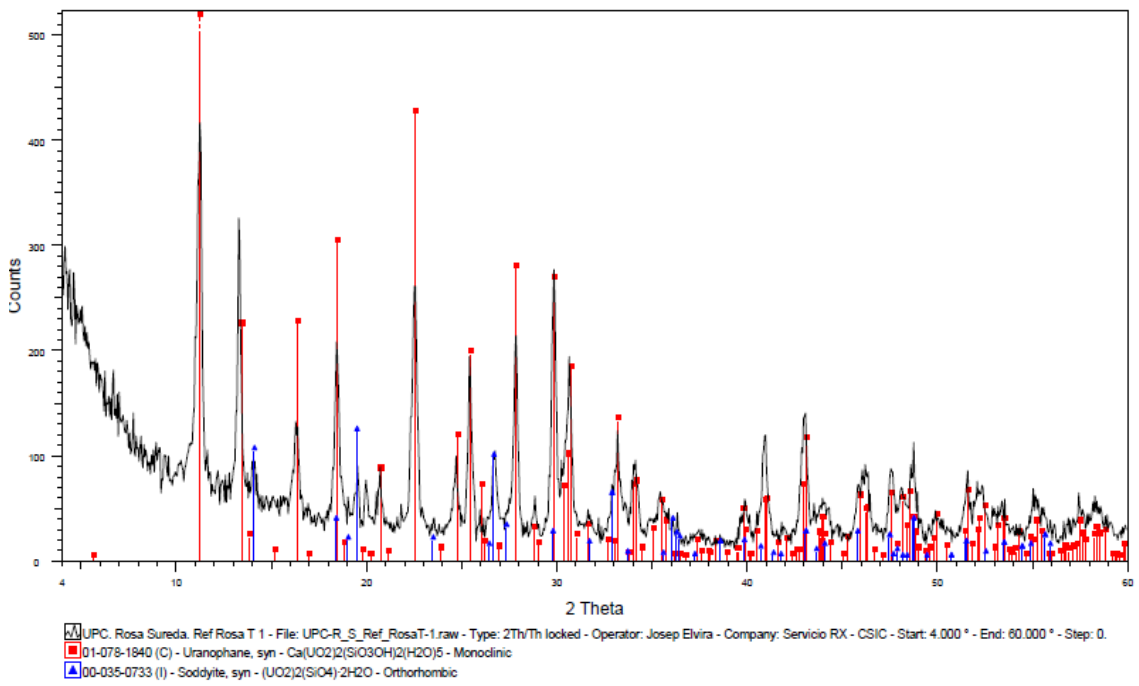


Figura 3.7. Muestra un aumento considerable en la cristalinidad con picos bien definidos característicos del patrón de uranofana así como una mínima presencia de soddyíta.

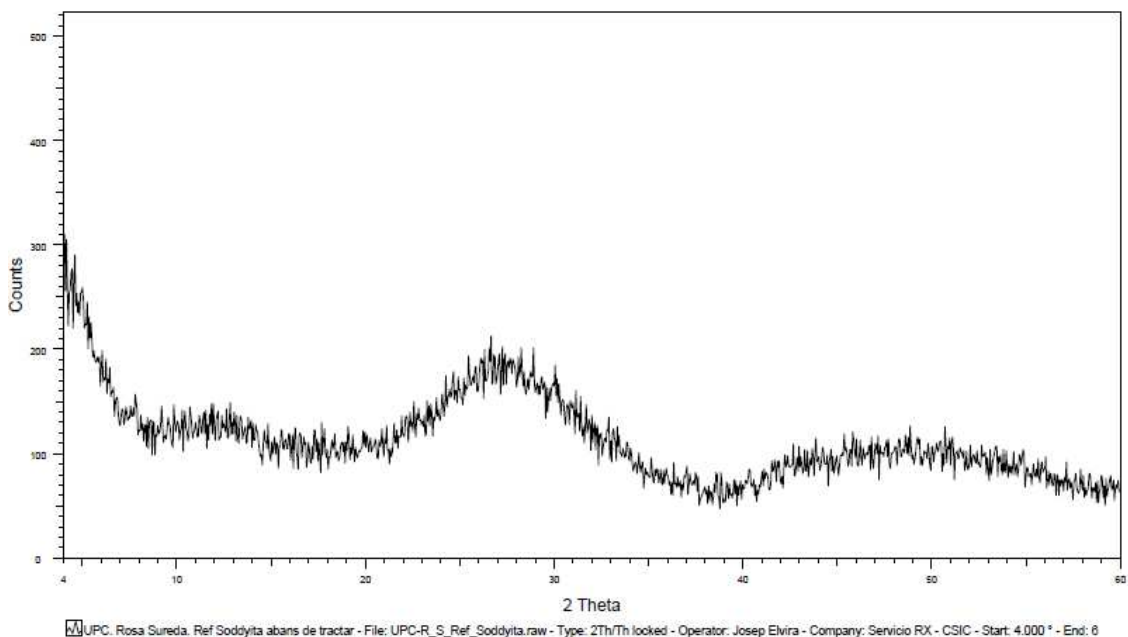


Figura 3.8. Espectro de difracción de rayos X corresponde a un material amorfo y muestra solamente una curva difusa con un pico de gran amplitud indicando la ausencia de planos cristalográficos y que se atribuye a un ordenamiento de corto alcance.

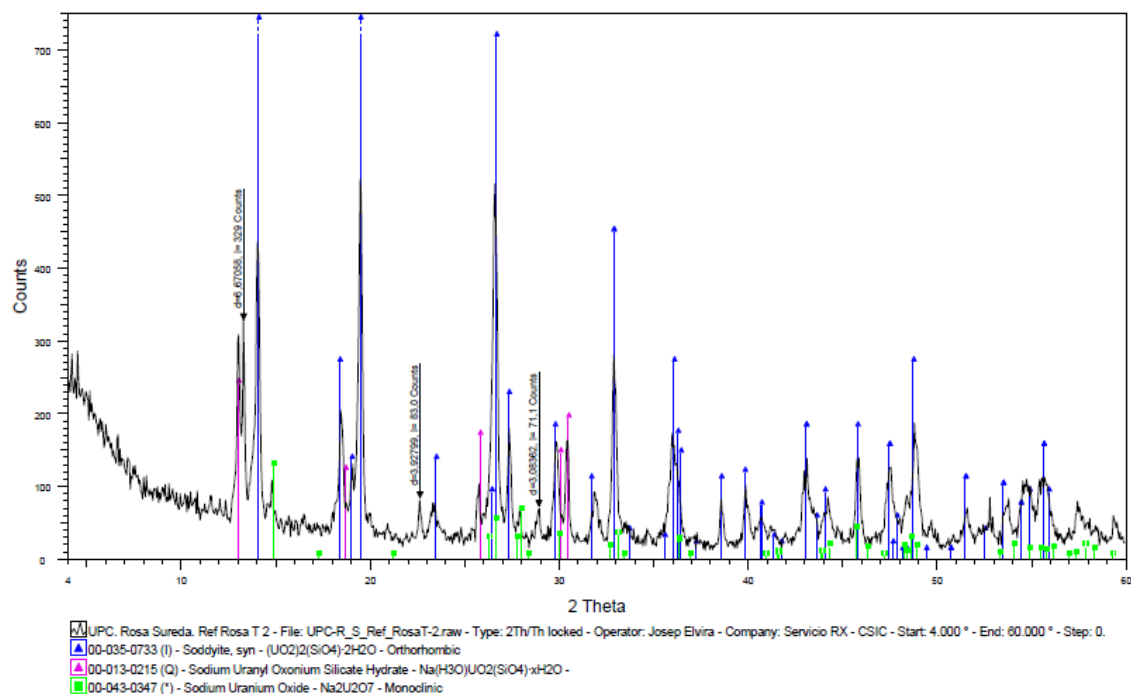


Figura 3.9. Espectro de rayos X después del tratamiento térmico para la soddyíta. Se puede observar la presencia de picos de difracción en las posiciones $2\theta=13^\circ$ y $2\theta=30.5^\circ$ que se pueden atribuir a fases menores de impurezas con calcio identificadas por el ICDD, probablemente formadas durante el ajuste inicial de pH en el procedimiento de síntesis.

En particular, la soddyíta y la uranofana contienen el ión uranilo UO_2^{2+} coordinado por cinco ligandos en una disposición aproximadamente planar dando lugar a una geometría de bipirámide pentagonal. De esta forma, la soddyíta está compuesta por cadenas infinitas de poliedros de uranio y tetraedros de SiO_4 compartiendo aristas y vértices formando una red tridimensional (figura 3.10). El grupo H_2O ocupa el vértice que queda sin compartir de la bipirámide pentagonal de uranilo y los puentes de hidrógeno sirven de unión entre las cadenas del silicato de uranilo.

Estructuralmente la uranofana ($\text{U}:\text{Si}=1:1$) es muy distinta a la soddyíta ($\text{U}:\text{Si}=2:1$) ya que se basa en una estructura por capas (figura 3.11). Cada plano está formado por bipirámides pentagonales de uranilo y tetraedros con el átomo central de silicio (SiO_3OH). El espacio interplanar contiene los cationes de calcio y los grupos de H_2O que se encuentran unidos al calcio o bien sujetos mediante puentes de hidrógeno (Burns, 2005).

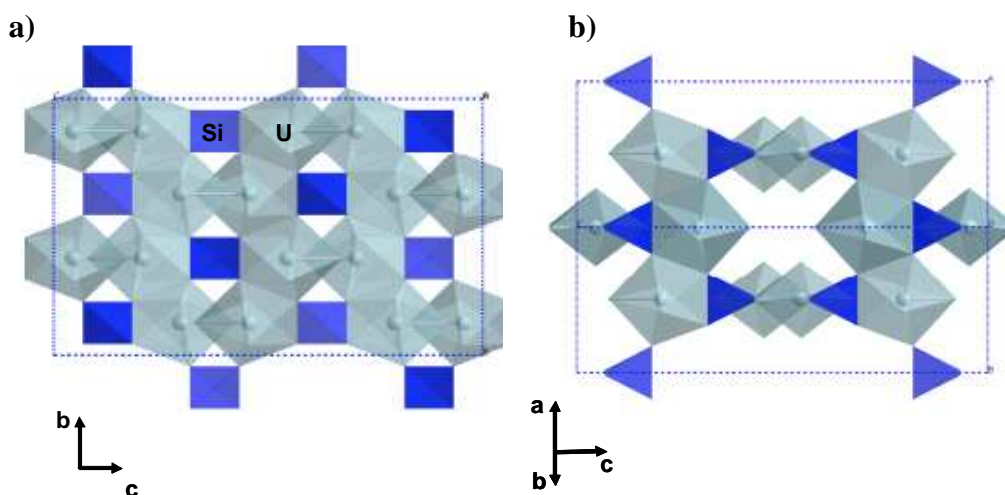


Figura 3.10. Estructura de la soddyíta proyectada a lo largo de la dirección [100] a) y [110] b). Los grupos H_2O no se encuentran representados aunque estarían localizados en los vértices ecuatoriales de la bipirámide pentagonal que forma el ión uranilo.

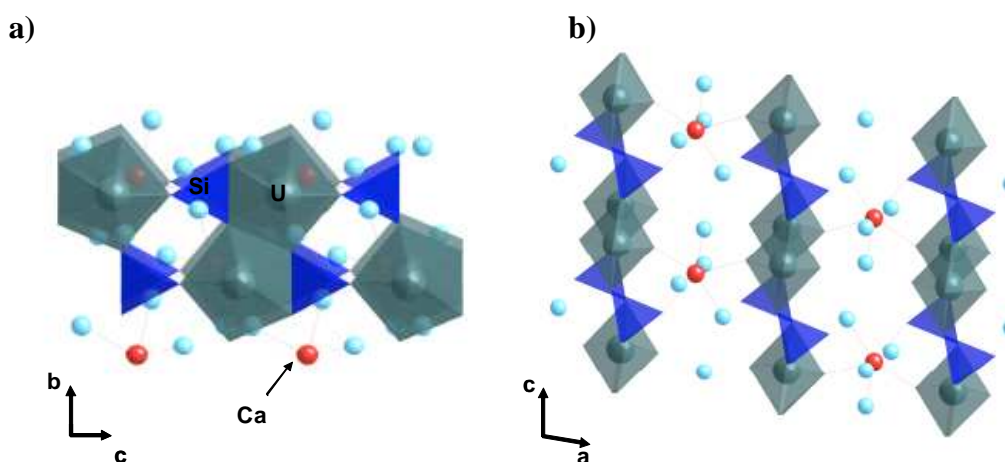


Figura 3.11. Estructura de la uranofana proyectada a lo largo de la dirección [100] a) y [010] b)

3.2.3.6. Irradiación electrónica por TEM

La mayoría de fenómenos que inducen a cambios en las propiedades físicas o químicas de los materiales, tienden a referenciarse en unidades de energía absorbida (depositada). En nuestro caso, el número de electrones que llega a la muestra por unidad de superficie, la fluencia electrónica (e^-/cm^2) se convierte a valores de dosis (D). La dosis absorbida por un material, generalmente se expresa en Grays ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$) en el sistema internacional (SI) de unidades. El procedimiento utilizado fue aplicado inicialmente por Utsunomiya *et al.*, (2003) y se describe a continuación.

La pérdida de energía específica de una partícula en la materia se define como poder de frenado “*stopping power*”. Esta cantidad se expresa respecto a la distancia atravesada por la partícula y generalmente, en términos de $\text{MeV}\cdot\text{cm}^{-1}$. En el caso de irradiación con un haz de electrones, estos pueden excitar e ionizar los átomos, además de radiar energía por medio de radiación *bremstrahlung*. El total de energía perdida será la suma de estas tres contribuciones según la ecuación (Turner, 2007):

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{tot} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{ion} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{rad} \quad (27)$$

El primer sumando es el predominante para partículas pesadas y electrones de baja energía ($\leq 1 \text{ MeV}$), mientras que el segundo es significativo con electrones de alta energía.

El poder de frenado debido a los procesos de ionización electrónica puede ser calculado a partir de la teoría de Bethe aplicando los parámetros de Turner, (2007). El poder de frenado de los electrones vendrá definido por la ecuación:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{ion} = \frac{4\pi k_0^2 e^4 n}{mc^2 \beta^2} \left[\ln \frac{mc^2 \tau \sqrt{\tau + 2}}{\sqrt{2I}} + F(\beta) \right] \times \frac{1}{1.60 \times 10^{-13}} \times \frac{1}{100} \quad (28)$$

Donde:

$k_0 = 1/4\pi\epsilon_0$, en la cual ϵ_0 es la constante de permitividad.

e , es la carga del electrón.

n , el número de electrones por unidad de volumen en el medio.

m , la masa del electrón.

c , la velocidad de la luz en el vacío

Y para un electrón:

$$F(\beta) = \frac{1-\beta^2}{2} \left[1 + \frac{\tau^2}{8} - (2\tau + 1) \cdot \ln 2 \right] \quad (29)$$

Aquí $\tau = E_{\text{kin}}/mc^2$ donde E_{kin} es la energía cinética de un electrón expresada en múltiplos de mc^2 . Por último, $\beta=V/c$, corresponde a la relación entre la velocidad de la partícula y la velocidad de la luz en el vacío.

El poder de frenado, aparte de depender de la carga y la velocidad del electrón incidente, también es función de la naturaleza del material absorbente. Estos efectos se evalúan con el término I , energía de excitación del medio que se expresa a partir de los siguientes valores empíricos

$$I \cong \begin{cases} 19.0eV, Z = 1 & (\text{hidrógeno}) \\ 11.2 + 11.7 \cdot ZeV, 2 \leq Z \leq 13 \\ 52.8 + 8.71ZeV, Z > 13 \end{cases} \quad (30)$$

Donde Z es el número atómico del elemento. Para el caso de una estructura compleja, el término I se puede calcular de la siguiente manera:

$$n \ln I = \sum_i N_i Z_i \ln I_i \quad (31)$$

Donde N_i , es la densidad atómica (átomos/cm³) para un elemento de número atómico Z_i y su energía de excitación I_i . Los valores calculados son, 310.5 eV para la uranofana y 412.8 eV en el caso de la soddyíta.

Finalmente, substituyendo cada término de la ecuación 27 se obtiene un poder de frenado por ionización de 3.404 MeV en el caso de la uranofana y de 7.71 MeV para la soddyíta.

Se ha comprobado que la importancia relativa del poder de frenado por radiación depende de la fracción atómica del material absorbente (Z) y de la energía total del electrón (E), tal que:

$$\frac{\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{rad}}{\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{ion}} \cong \frac{ZE}{800} \quad (32)$$

A partir de esta relación empírica se puede obtener un valor aproximado de poder de frenado por radiación para electrones, 0.036 MeV/cm para la uranofana (Utsunomiya *et al.*, 2003) y 0.1 MeV/cm para la soddyíta. Por tanto, en este caso, la contribución del término radiativo sólo representa entre un 1-2% del total de la capacidad de retención comparado con los procesos de ionización.

Finalmente, la dosis absorbida (D_c) se calcula a partir de la siguiente ecuación

$$D_c = \left(-\frac{dE}{dx}\right) \times 10^6 \times F_c \times 1.6022 \times 10^{-19} / \rho \times 1000 \quad (33)$$

Siendo ρ la densidad de la soddyíta ($4.63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y la uranofana ($3.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y F_c la fluencia electrónica (e/cm^2). Esta fluencia se calcula multiplicando la densidad de corriente utilizada en el TEM ($\text{pC}\cdot\text{s}^{-1}/\text{cm}^2$) por el tiempo de irradiación.

La variación en la dosis de amorfización con la temperatura para el caso de la soddyíta se realizó en condiciones similares a los estudios anteriores llevados a cabo por Utsunomiya *et al.*, (2003), con uranofana utilizando flujos del orden de $10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$ para poder ser comparados a modo cuantitativo y eliminar el efecto de la velocidad de irradiación. Por otra parte, con el fin de estudiar si la irradiación de estas fases tenía algún otro efecto más allá de la amorfización, se realizaron varios experimentos con flujos electrónicos más elevados $\sim 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$.

3.2.3.7. Análisis térmico

Los estudios termogravimétricos y la calorimetría diferencial de barrido se realizaron en atmósfera de nitrógeno con un flujo de gas de 50 ml/min a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Las cantidades de muestra utilizadas en cada análisis fueron, aproximadamente, 30 mg.

Las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X después de ser sometidas a un proceso isotérmico hasta alcanzar una pérdida de peso constante. Las temperaturas se seleccionaron a partir de los cambios de fase observados en la curva termogravimétrica y corresponden a 75, 120 160 370 530 y $600 \text{ }^\circ\text{C}$ en el caso de la uranofana y 65, 130, 470 y $740 \text{ }^\circ\text{C}$ en caso de la soddyíta. En este último caso, se añadieron dos isotermas a

250 y 300 °C para esclarecer los resultados obtenidos en los experimentos de irradiación y temperatura. Algunas de las curvas de los experimentos isotérmicos se muestran en las siguientes figuras a modo de ejemplo.

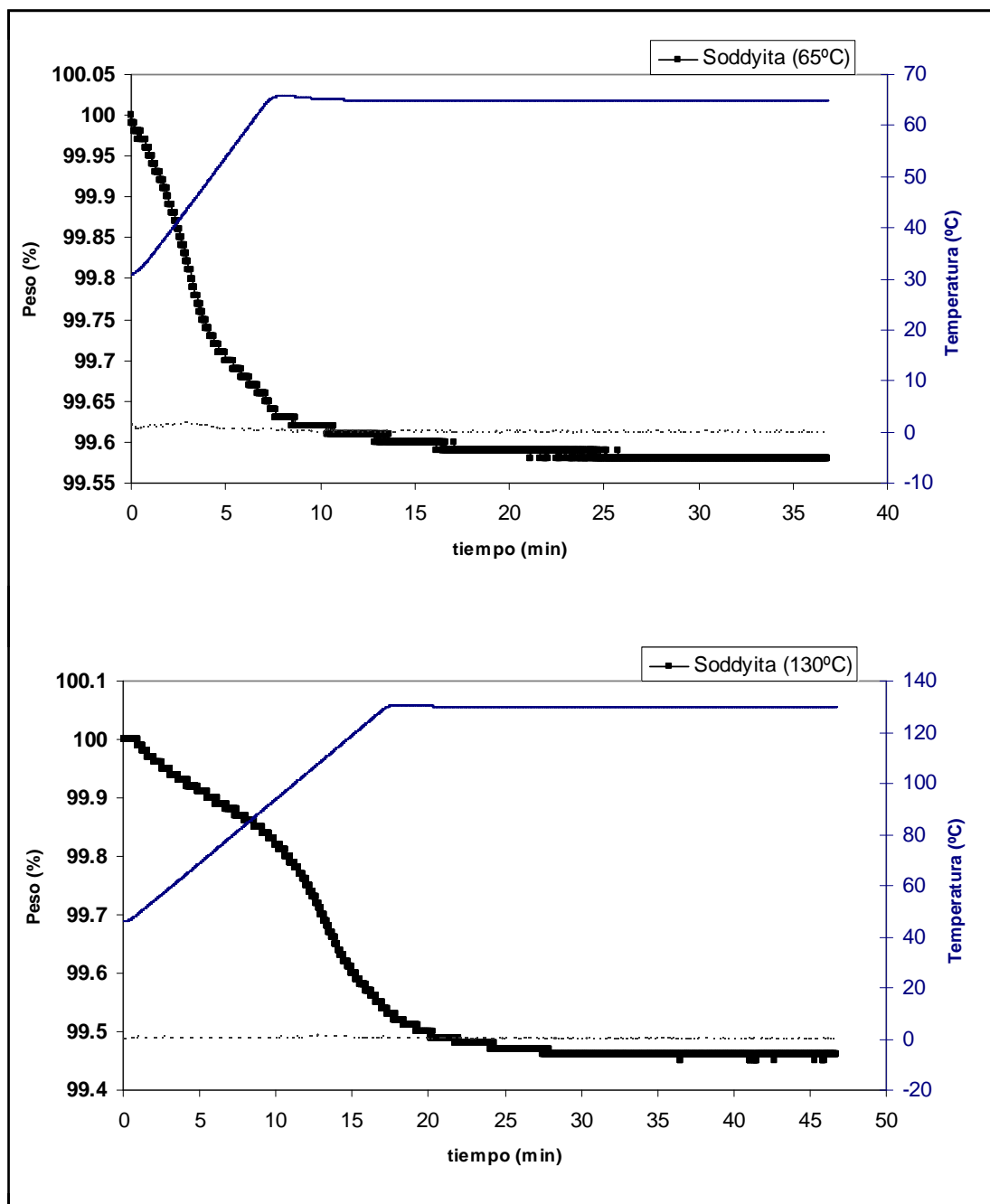


Figura 3.12. Curvas obtenidas en los experimentos isotermos realizados con soddyíta. Se ha representado la pérdida de peso porcentual y la temperatura en función del tiempo. La línea discontinua indica como varia la derivada de la curva de peso.

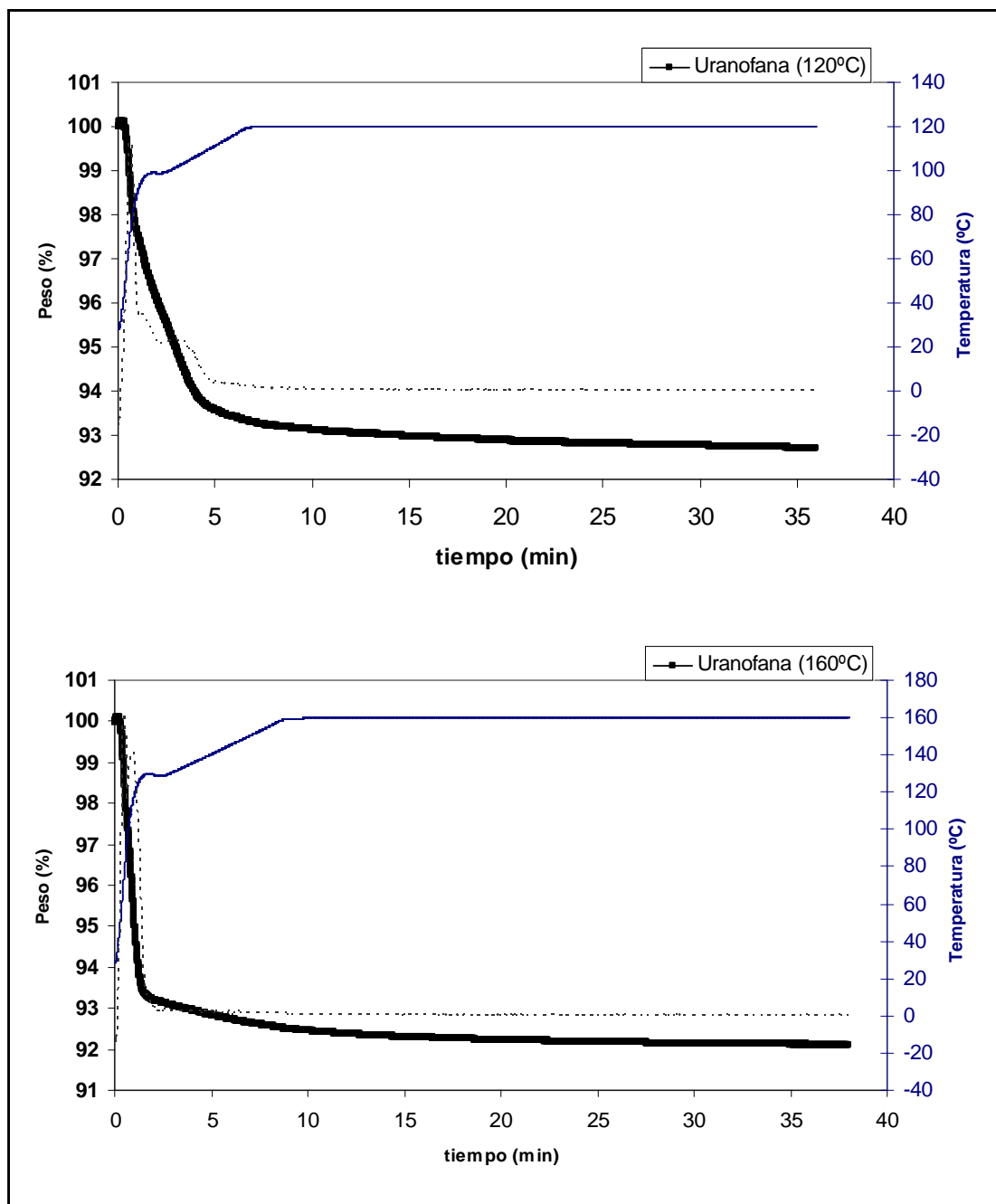


Figura 3.13. Curvas obtenidas en los experimentos isoterms realizados con la uranofana. Se ha representado la pérdida de peso porcentual y la temperatura en función del tiempo. La línea discontinua indica como varia la derivada de la curva de peso

3.2.4. Estudio cinético del consumo de peróxido de hidrógeno a diferentes presiones de H_2 (Artículo V)

Para el estudio experimental de la reacción entre el hidrógeno y el peróxido de hidrógeno en medio acuoso se utilizó un reactor atoclave CHEMIPRESS (figura 3.14) con un volumen útil de 170 ml y capaz de alcanzar hasta 70 bar de sobrepresión. El reactor estaba equipado con una entrada de gases mediante “enchufe rápido”,

manovacuómetro, válvula de seguridad ajustable, toma de muestras y sonda de temperatura interior teflonada. El vaso de reacción era de teflón así como el revestimiento interior de la tapa para evitar el contacto directo de la disolución con el acero. El manovacuómetro permite la purga del reactor antes de iniciar el ensayo y el dispositivo de toma de muestras con cono *luer* apto para jeringas permite la toma de muestras sin despresurización del sistema.

El procedimiento experimental consistía en introducir 120 mL de una disolución de peróxido de hidrógeno $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ preparada a partir de la disolución comercial 30% (v/v) estabilizada de la casa Merck. Todas las disoluciones se prepararon con agua Millipore y fueron protegidas de la luz en la medida de lo posible para evitar su descomposición. La disolución concentrada de H_2O_2 era analizada periódicamente por iodometría con el fin de comprobar su estabilidad. Para la determinación del H_2O_2 mediante iodometría, un exceso de KI es añadido a la muestra en medio ácido. Posteriormente se añade el almidón, en nuestro caso se utilizó una disolución comercial de Almidón con yoduro de zinc de calidad p.a. de Merck, y se valora con la disolución patrón de tiosulfato potásico (0.1N).



Figura 3.14. Reactor utilizado en los experimentos de sobrepresión con H_2 gas.

El gas H_2 utilizado fue suministrado por Air Liquide de pureza máxima (99.9%). En los experimentos con agitación externa se utilizó un agitador magnético de teflón

suspendido por cuatro barras con el fin de homogeneizar y evitar, al mismo tiempo, la formación de vortex. Una vez asegurada la estanqueidad del sistema se realizaba la purga del reactor y finalmente se presurizaba con el gas hidrógeno hasta la presión de trabajo. En este momento se marcaba el inicio de la reacción y se extraía la primera muestra (t_0). A continuación, se iban tomando muestras periódicamente hasta un máximo de 4000 min. En cada muestreo se descartaba el primer volumen de disolución (<1 ml) que pudiera quedar en el conducto de toma de muestras y posteriormente, se recogían 2 ml de muestra que eran analizados en el mismo instante para evitar la descomposición del peróxido. Siguiendo el mismo procedimiento experimental también se realizó una prueba con gas nitrógeno a 20 bar de presión para descartar cualquier otro tipo de descomposición que no sea por el efecto del hidrógeno.

CAPITULO 4

Resultados y discusión

En esta sección se presentan los principales resultados obtenidos agrupados en función de los objetivos de cada artículo.

4.1. Cinéticas de disolución de UO_2 (s) en presencia de hipoclorito, clorito y clorato (*Artículo I*)

El objetivo de este capítulo es el estudio del efecto sobre la disolución del dióxido de uranio, en las condiciones representativas de un AGP, de especies que se pueden formar radiolíticamente, en particular el hipoclorito clorito y clorato. Los únicos estudios previos del efecto de estos oxidantes en la velocidad de disolución del UO_2 (Giménez *et al.*, 1996) fueron realizados en salmueras ($5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), obteniéndose la relación $r=k\cdot[\text{ClO}^-]^{1.00\pm 0.04}$, en el rango de concentraciones de hipoclorito 10^{-5} - $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

En el presente trabajo se estudió en primer lugar la disolución oxidativa del UO_2 en función de la concentración del ion hipoclorito. Los resultados obtenidos del cálculo de las velocidades de disolución por efecto del ión hipoclorito se muestran en la figura 4.1 junto con los valores de velocidad obtenidos en condiciones similares para otros oxidantes importantes en la disolución del CNG.

Del ajuste lineal de los puntos experimentales se obtiene la siguiente ecuación empírica de velocidad en función de la concentración de hipoclorito:

$$r_{\text{diss}} = 10^{-8.7\pm 0.1}[\text{ClO}^-]^{0.78\pm 0.04} \quad (34)$$

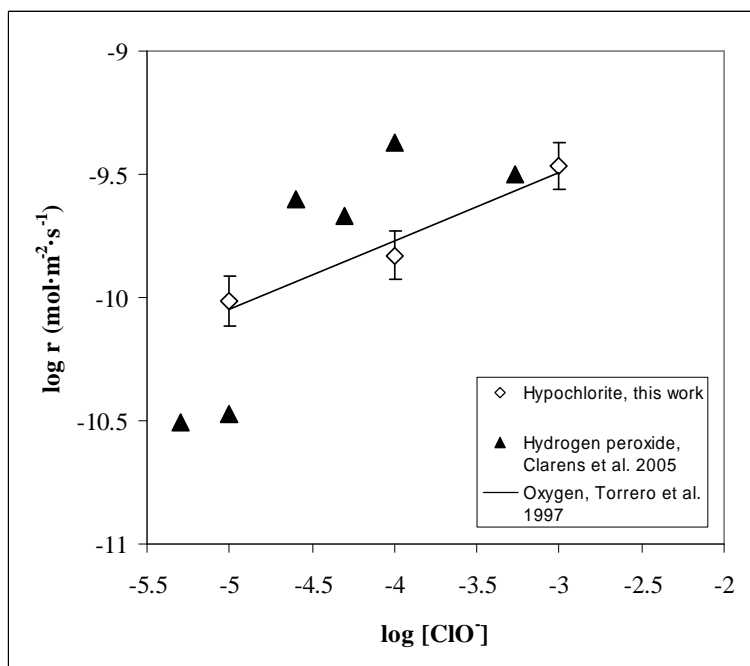


Figura 4.1. Variación de la velocidad de disolución del UO_2 en función de la concentración de cada oxidante.

Comparando las velocidades de disolución de UO_2 con el resto de oxidantes, se puede observar que los valores obtenidos a pH básico para el caso del peróxido de hidrógeno a concentraciones mayores de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Clarens *et al.*, 2005a) son del mismo orden que los obtenidos en este trabajo mientras que para concentraciones menores, la velocidad de disolución obtenida por el efecto del hipoclorito es mayor. Estos resultados indican la importancia de este ion en el mecanismo de disolución oxidativa del UO_2 en concentraciones elevadas de cloruros.

Los resultados obtenidos para el caso del clorito y clorato se muestran en las figuras 4.2. y 4.3., respectivamente. El resultado obtenido fue que estas dos especies no influyen en el proceso de disolución del UO_2 ya que las concentraciones de uranio en el estado estacionario son del mismo orden que en el experimento utilizado de blanco de disolución ($\sim 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Las elevadas concentraciones de uranio al principio de los experimentos se deben a la solubilización de una capa superficial oxidada de más rápida disolución que el UO_2 (s) y que al trabajar en un sistema en continuo es arrastrada del sistema por la fase acuosa al inicio del experimento. La facilidad de oxidación del UO_2 hace imposible evitar la formación de esta capa de oxidada al trabajar en un sistema abierto.

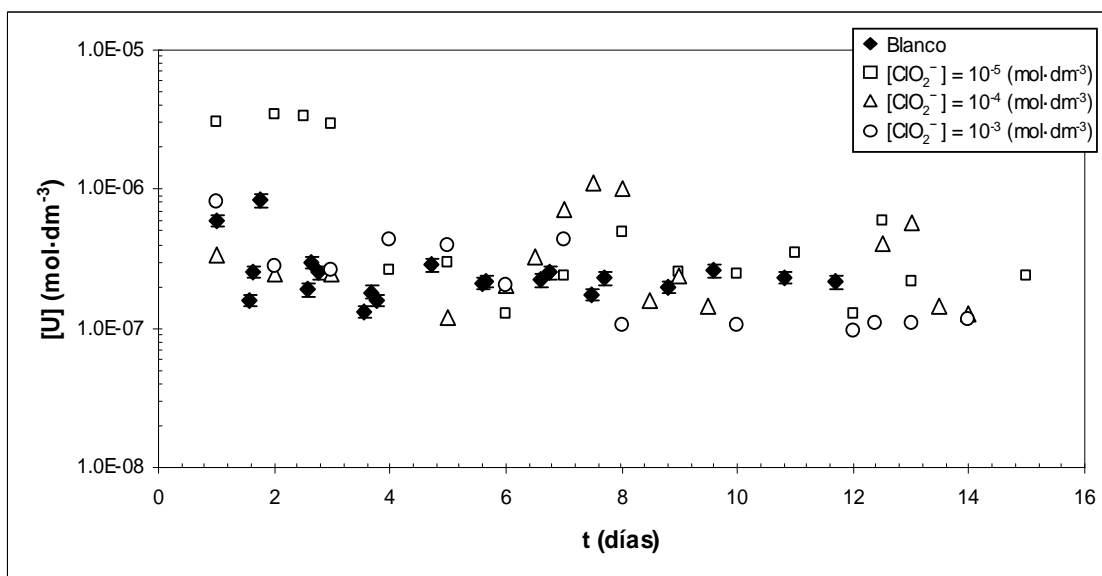


Figura 4.2. Concentración de uranio en función del tiempo para el ión clorito

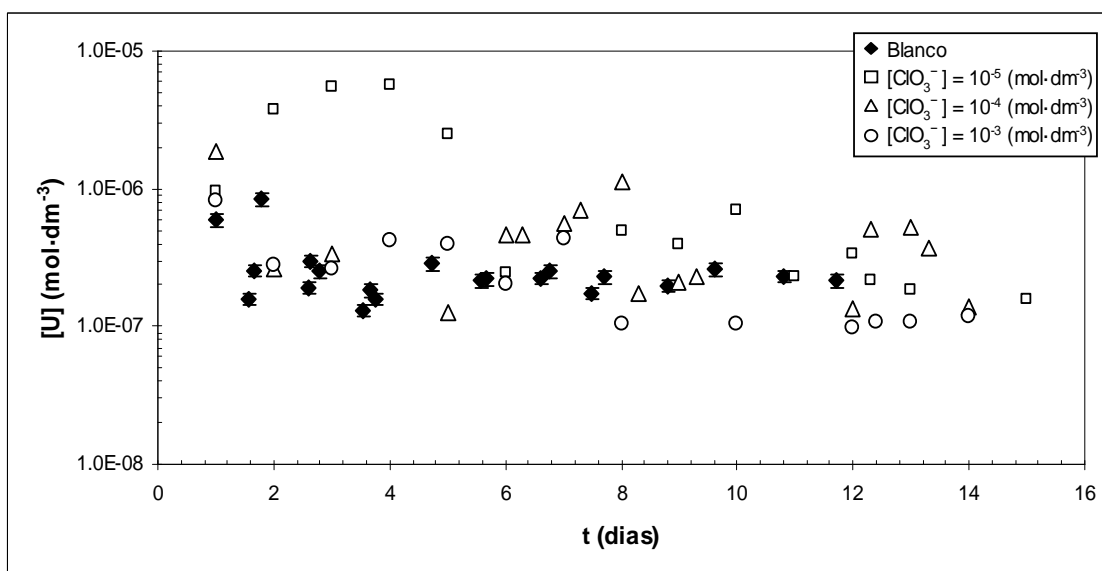


Figura 4.3. Concentración de uranio en función del tiempo para el ión clorato

Los resultados indican que el ión hipoclorito influye en la velocidad de disolución del UO₂ y por extensión, tendrá un efecto en la disolución oxidativa del combustible nuclear gastado, incluso a concentraciones relativamente bajas de hipoclorito. Por tanto, en el caso de aguas subterráneas con una elevada salinidad, el ión hipoclorito debe ser tenido en cuenta al llevar a cabo los distintos ejercicios de evaluación del comportamiento en el AGP. Por una parte, porque se ha demostrado que este ión se forma tras la radiólisis de las aguas con cloruro y porque en este trabajo se ha demostrado que influye en la disolución oxidativa del UO₂.

4.2. Adsorción de cesio y estroncio sobre studtita (*Artículo II y III*):

Por lo general los experimentos de adsorción se presentan en términos de porcentaje de radionucleido adsorbido o capacidad de adsorción en función de otros parámetros como el tiempo, pH, concentración de equilibrio i/o fuerza iónica. La cantidad de radionucleido (RN) adsorbido en la superficie de la studtita ($\{RN\}_s$), se puede calcular como la diferencia entre la concentración de radionucleido añadida inicialmente en la fase líquida ($[RN]_0$) y la concentración de radionucleido en el equilibrio en el estado final ($[RN]_{eq}$). Por lo general, la cantidad de metal adsorbida se presenta en moles y normalizada por la relación entre el área superficial (SA) y el volumen de disolución (V), según la siguiente ecuación:

$$\{RN\}_s = ([RN]_0 - [RN]_{eq}) \cdot \frac{V}{SA} \quad (35)$$

4.2.1. Cinéticas de adsorción

La cantidad de Cs y Sr adsorbido sobre studtita respecto al tiempo de contacto se representa en la figura 4.4. Como se puede observar, el comportamiento en ambos casos es similar y se caracteriza por una rápida retención del elemento en las primeras horas de experimentación.

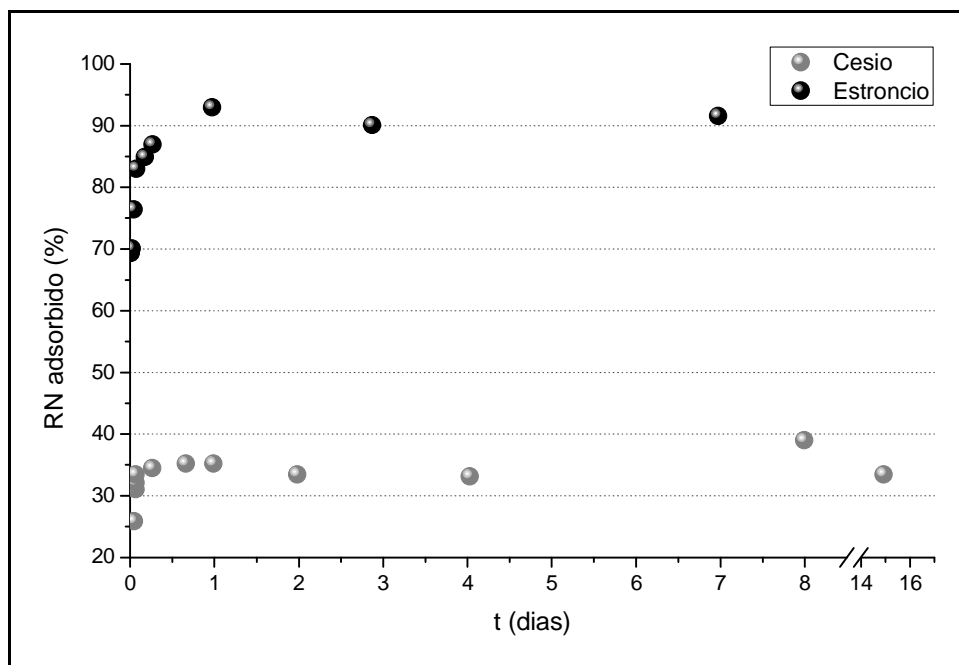


Figura 4.4. Variación de Cs y Sr adsorbido en studtita en función del tiempo de contacto

Los resultados obtenidos se describieron correctamente a través del modelo de pseudo segundo orden, el cual depende de la capacidad de adsorción en el equilibrio, según la expresión.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (36)$$

Integrando esta ecuación para las condiciones de contorno $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ y reajustando términos, se obtiene la forma linealizada (Ho y Ofomaja 2005):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (37)$$

Donde,

k ($m^2 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$): constante de velocidad de adsorción.

q_e y q_t ($mol \cdot m^{-2}$): representan la cantidad de soluto retenido en el equilibrio y a un tiempo t , respectivamente.

Los valores de k y q_e se calculan a partir de la pendiente y el corte de abscisas, respectivamente, al representar t/q_t frente al tiempo. A partir de estos valores se puede calcular la capacidad de adsorción para cualquier tiempo de contacto.

Las constantes cinéticas obtenidas en el proceso de adsorción de Cs y Sr sobre studdita para las condiciones de experimentación en este estudio se muestran en la tabla 4.1 junto con los coeficientes de correlación (R^2). Comparando las constantes cinéticas para los dos radionucleidos se puede observar que en el caso del cesio el proceso es significativamente más rápido.

Tabla 4.1. Constantes cinéticas obtenidas aplicando el modelo pseudo-segundo orden.

Radionucleido	Modelo de pseudo segundo orden	
	k ($m^2 mol^{-1} s^{-1}$)	R^2
Cs	$1.2 \pm 0.5 \cdot 10^4$	0.998
Sr	$3.3 \pm 0.2 \cdot 10^2$	0.999

4.2.2. Isotermas de adsorción: influencia de la fuerza iónica

La relación existente en el equilibrio entre la concentración del adsorbato en la fase líquida y la adsorbida en la superficie del adsorbente, se establece mediante una isoterma, con la que se puede representar la capacidad adsorbente del sólido frente a la

concentración de adsorbato. La adsorción de Cs por la studtita fue descrita adecuadamente por la ecuación de Freundlich mientras que para el caso del Sr el mejor ajuste correspondió a la ecuación de Langmuir. Los parámetros de dichas isothermas se muestran en la tabla 4.2, con coeficientes de correlación (R^2) mayores que 0.96.

Tabla 4.2. Parámetros de los modelos aplicados a la adsorción de cesio y estroncio en studtita

I (mol·L ⁻¹)	Langmuir			Freundlich		
	K _L	Γ _{max}	R ²	K _F (mol kg ⁻¹)·	n	R ²
0.01	(4.6 ± 0.2)·10 ⁴	(2.5 ± 0.1)·10 ⁻⁵	0.96	15 ± 1	1.1 ± 0.1	0.998
0.1	(1.3 ± 0.1)·10 ⁴	(7.28 ± 0.05)·10 ⁻⁶	0.97	12 ± 1	1.3 ± 0.1	0.997

A partir de los valores obtenidos de los parámetros característicos de cada isoterma, se observa que tanto el parámetro de máxima adsorción (Γ_{\max}) como el K_F de la isoterma de Freundlich varían con la composición de la fuerza iónica corroborando que los factores que afectan la adsorción tanto de cesio como de estroncio en studtita son de carácter electrostático. Aunque estos parámetros no se han podido comparar con otros datos publicados específicamente con esta fase secundaria, en estudios anteriores realizados con magnetita (Fe₃O₄) como producto de corrosión de la cápsula, se observó una capacidad de *adsorción* en el caso del cesio mucho menor, $K_F = 0.02$ (Rovira *et al.*, 2004). Este valor es significativo dada la elevada capacidad de adsorción superficial que se atribuye a estas fases en comparación con los productos de alteración de U(VI) formados sobre el CNG.

4.2.3. Efecto del pH en el proceso de adsorción

Como se puede observar en la figura 4.5, en ambos casos la adsorción es máxima a pH's básicos mientras que a pH's ácidos y en las condiciones experimentales de este trabajo la adsorción no es significativa. Cabe destacar la similitud en la gráfica de adsorción para ambos radionucleidos en el rango de pH's estudiado y que la relación de Sr absorbido es siempre mayor que la del Cs. Respecto a la cantidad máxima de radionucleido adsorbido en la studtita, se puede observar que a pH's superiores a 10, el 100% del Sr presente en la disolución es retenido y para valores a pH neutro, la retención de Cs y Sr alcanza ~ 30%. Estos valores son significativos y comparables con otras fases más estudiadas como, la magnetita (Ebner *et al.*, 2001; Filipská y Štamberg, 2006) y goethita (Sahai, 2000).

Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la carga superficial en las superficies de los sólidos y la necesidad de una buena caracterización para estudiar su

comportamiento en los diferentes sistemas. No existen estudios acerca de las propiedades ácido/base de la studtita y por esta razón se realizaron una serie de valoraciones potenciométrica con el objetivo de explicar, de forma preliminar, la adsorción de especies catiónicas como el cesio y el estroncio sobre studtita.

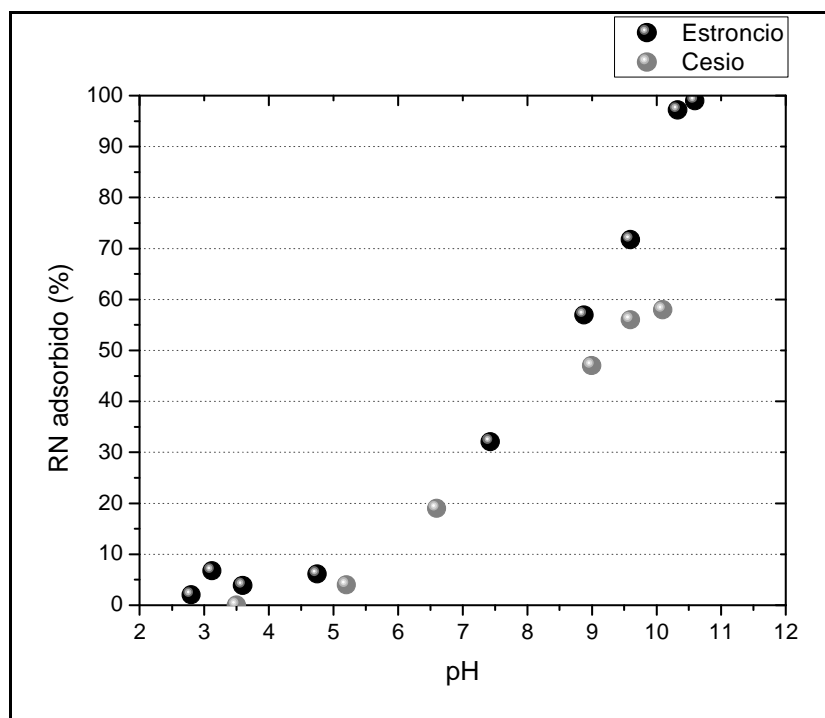
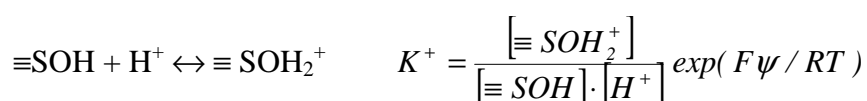


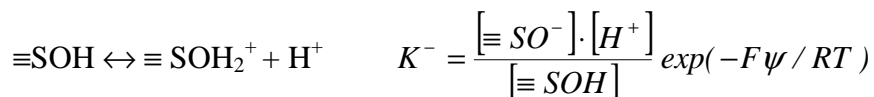
Figura 4.5. Cantidad de radionucleido adsorbido en función del pH.

4.2.4. Valoraciones potenciométricas

Los resultados experimentales de las valoraciones potenciométricas fueron modelizados mediante el programa FITEQL 4 (Herbelin y Westall, 1996) a partir del modelo DLM. Los parámetros ajustables que incluye este modelo son: las constantes de hidrólisis (K^+ y K^-) y los puntos de coordinación en la superficie $(\equiv\text{SOH})_T$.

La toma y liberación de protones por los sitios activos superficiales $(\equiv\text{SOH})$ durante la hidratación de los minerales puede describirse utilizando los principios del equilibrio ácido base y sus correspondientes constantes de equilibrio (Sturm y Morgan, 1996):





El programa FITEQL utiliza el método de optimización de mínimos cuadrados para ajustar los determinados parámetros a los datos experimentales obtenidos en las valoraciones del sólido. Para ello es necesario, inicialmente, el modelo de equilibrio químico multicomponente para cada ejercicio. El modelo considerado en nuestro caso consiste en un solo tipo de sitios superficiales y se ha añadido como componente el ión uranilo (UO_2^{2+}) para tener en cuenta la disolución de la studtita. De esta forma, las especies involucradas se muestran en el conjunto de reacciones de la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Especies acuosas incluidas en el modelo.

Especie	Log K	H ⁺	H ₂ O	UO ₂ ²⁺
(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	-5.62	-2	2	2
(UO ₂) ₂ OH ³⁺	-2.7	-1	1	2
(UO ₂) ₂ (OH) ₄ ²⁺	-11.9	-4	4	3
(UO ₂) ₂ (OH) ₅ ⁺	-15.55	-5	5	3
(UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	-32.2	-7	7	3
(UO ₂) ₄ (OH) ₇ ⁺	-21.9	-7	7	4
UO ₂ (OH) ₂ (aq)	-12.15	-2	2	1
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	-20.25	-3	3	1
UO ₂ OH ⁺	-5.25	-1	1	1

Los valores iniciales estimados para los parámetros ajustables fueron aleatorios ya que no existe bibliografía para la studtita. Los datos experimentales de entrada son la concentración total (de ácido-base) y libre (o medido) de $[\text{H}^+]$ en el sistema.

Para cada optimización convergente, el programa calcula la varianza entre los datos experimentales y el modelo, que sirve para comparar cuantitativamente el ajuste de los distintos modelos aplicados. El proceso consiste en minimizar la función diferencia en el balance de materia con respecto a los parámetros ajustables: $Y_R(m) = [\text{R}]_{\text{total}(m)} - [\text{R}]_{\text{tot exp}(m)}$ con el componente R para el cual se conoce la concentración total y libre. El criterio para un buen ajuste se obtiene a partir del valor de WSOS, que corresponde a la suma de los cuadrados de los residuos dividido entre los

grados de libertad. En principio, valores entre 0.1-20 se considera que el ajuste obtenido es bueno.

Los resultados obtenidos en las valoraciones potenciométricas para una fuerza iónica de 0.01 y 0.05 M de NaClO_4 se representa en la figura 4.6 junto con el modelo aplicado. El punto donde se cruzan las distintas curvas representa teóricamente el punto de carga zero (pzc) o punto isoeléctrico y se define como el valor de pH (pH_{pzc}) para el cual la carga superficial neta es cero. Como se puede observar en la figura 4.6, la superficie de la studtita presenta carga positiva a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ y negativa a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$. Por otra parte, en la zona básica, a medida que aumenta la fuerza iónica aumenta la carga superficial negativa de la studtita.

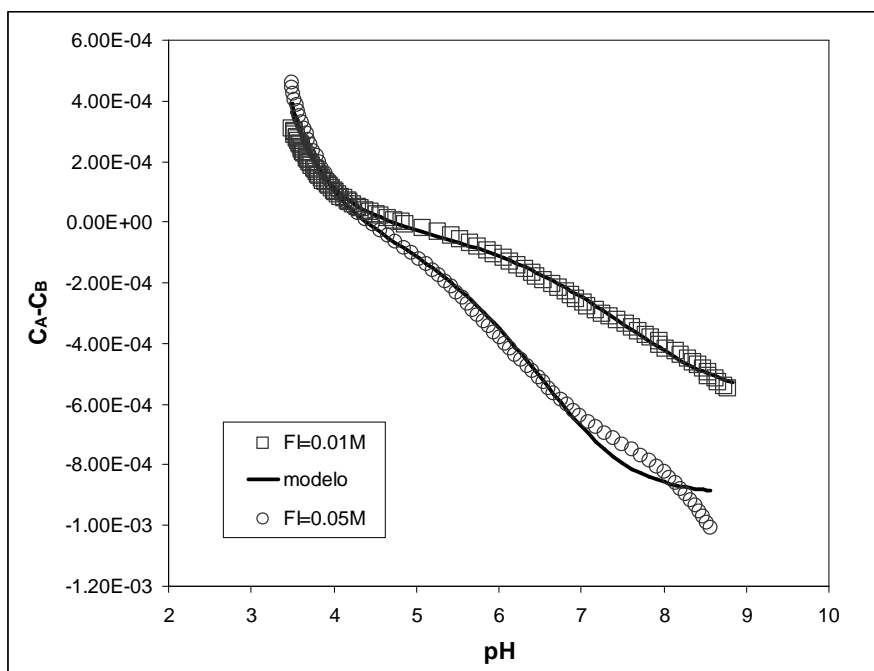


Figura 4.6. Datos experimentales de las valoraciones potenciométricas realizadas a distintas fuerzas iónicas. Las líneas sólidas corresponden al modelo DLM ajustado mediante el programa FITEQL.

En la tabla 4.4 se muestran un resumen de los resultados obtenidos en la modelización mediante FITEQL. Durante el proceso de optimización de los parámetros K^+ , K^- y $\equiv\text{SOH}$ el modelo no convergía y por eso se tuvo que variar manualmente el valor del área superficial específica. Usando esta metodología (Lützerkirchen, 1998), se obtuvieron resultados razonables para el parámetro WSOS utilizando un área superficial de $40\text{m}^2/\text{g}$. Este valor es significativamente mayor al obtenido experimentalmente mediante el método BET (Brunauer *et al.*, 1938) que fue de $1\text{m}^2/\text{g}$, y puede ser atribuido a las simplificaciones que conlleva el uso de modelos de cada difusa que

suponen una superficie plana e impenetrable, cargas distribuidas uniformemente en toda la superficie del sólido, disolución homogénea, etc. (Douch *et al.*, 2009). Este hecho da idea de la dificultad a la hora de describir el comportamiento químico de la studtita a partir de este tipo de modelos ideales, debido a su compleja estructura de peróxido. Similares hipótesis también fueron aplicadas en el estudio de Kaolinitas en los que el área superficial utilizada para el ajuste de los modelos electrostáticos era 20 veces mayor que la medida por BET (Kraepiel *et al.*, 1998). En cualquier caso, el efecto de la fuerza iónica que se observa en el gráfico 3.6 se puede considerar cualitativamente correcto, a pH's superiores a ~4 la superficie estaría más protonada a menor fuerza iónica aunque este efecto estaría sobrestimado. En el intervalo de pH 3.5-4 la influencia de la fuerza iónica en las reacciones de adsorción de protones es menor, lo que indica su baja afinidad con los cationes del electrolito de fondo en la zona ácida.

Tabla 4.4. Resultados obtenidos con el programa FITEQL para: las constantes de acidez y la densidad de puntos superficiales, aplicando el modelo DLM.

I(mol·L ⁻¹)	Log K ⁺	Log K ⁻	≡SOH(mM·g ⁻¹)	WSOS/DF
0.01	3.59 ± 0.02	-5.10 ± 0.01	0.0609 ± 4·10 ⁻⁶	18
0.05	3.90 ± 0.02	-4.21 ± 0.02	0.0874 ± 0.03	21

La distribución de especies en la superficie de la studtita fue calculada utilizando el programa MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991) a partir de los parámetros ajustados del modelo considerado en este estudio, los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.7.

Se observa que los sitios anfotéricos (sitios hidroxilos superficiales neutros) predominan entre pH=1 hasta alcanzar un valor próximo a 7.5. En este intervalo el porcentaje de lugares ≡SO⁻ van aumentando hasta llegar al 50% del total de los sitios activos, valor a partir del cual, la mayor parte de la superficie está cargada negativamente. Estos datos, aparentemente serían una primera aproximación para explicar el incremento de adsorción de Cs y Sr observado en la figura 4.7. En el rango de pH's estudiado (3-10), el Cs⁺ y el Sr²⁺ son las únicas especies en disolución y por tanto su adsorción estaría favorecida sobre una superficie cargada negativamente.

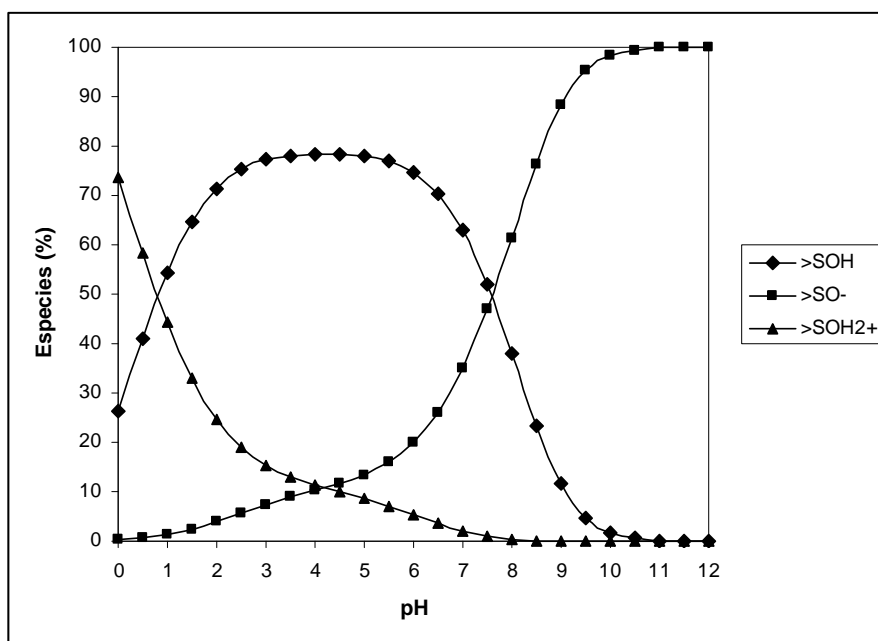


Figura 4.7. Diagrama de la especiación superficial de la studtita en función del pH calculado a partir de las constante de equilibrio optimizadas del modelo.

En general, estos resultados demuestran la importancia de las fases secundaria de U(VI) en la retención de radionucleidos a pesar de que en la bibliografía existen pocos trabajos experimentales que hagan referencia a estos procesos de adsorción. Como ya se ha comentado en la sección de introducción de esta tesis, existen diversos estudios (Finn *et al.*, 1996; Mcnamara *et al.*, 2005) de lixiviación de CNG que evidencian la capacidad de estas fases para inmovilizar distintos tipos de radionucleidos. Estas observaciones podrían tener su explicación en los mecanismos de adsorción ya que por lo general, las concentraciones en disolución de cesio y estroncio en disolución no alcanzan los niveles necesarios para que se produzca otro tipo de mecanismo, como el de solución sólida

Otra consideración importante en el caso del estroncio está relacionada con los diferentes ejercicios llevados a cabo en el análisis del comportamiento del CNG. En general, se considera que la liberación de ⁹⁰Sr viene determinada por el grado de alteración y disolución de la propia matriz, debido a su elevada solubilidad y su distribución homogénea en la misma (Grambow *et al.*, 1997). Por tanto, se puede asegurar que en el caso de existir procesos de adsorción, el estroncio no sería un buen indicador del resto de elementos disueltos en la matriz ya que su tasa de liberación se vería afectada por reacciones competitivas.

4.3. Efecto de la radiación ionizante y la temperatura sobre los silicatos de uranilo: soddyíta y uranofana (*Artículo IV*)

En esta parte de la tesis se investigó el efecto de la radiación ionizante sobre la soddyíta y la uranofana, así como la dosis de amorfización a las temperaturas representativas en un AGP. El estudio de irradiación de estos uranilos se ha llevado a cabo mediante la utilización de un TEM simulando un campo de radiación β y γ . A modo comparativo y con el fin de dar consistencia al procedimiento experimental seguido, se han utilizado los datos obtenidos con anterioridad para la uranofana y realizados por el mismo grupo de investigación (Utsunomiya *et al.*, 2003). A la vista de los resultados obtenidos, y debido a la falta de estudios térmicos realizados experimentalmente sobre estas fases, se decidió examinar por separado su estabilidad frente a la temperatura. El análisis térmico se realizó mediante las técnicas TG/DSC y la caracterización estructural por DRX de las muestras obtenidas después de tratamientos isoterms para identificar los cambios estructurales.

4.3.1. Irradiación electrónica por TEM

Las imágenes de TEM de soddyíta y uranofana sintetizadas muestran claramente distintas características morfológicas (figura 4.8): la soddyíta presenta cristales en forma de aceituna, mientras que la uranofana forma prismas alargados característicos del grupo de minerales que contienen como unidad estructural $\{[(\text{UO}_2)\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-}\}$ (Schindler *et al.*, 2004). En el caso de la soddyíta y con el fin de identificar la impureza en la muestra detectada por DRX, antes se realizó un análisis cualitativo de la composición en el área seleccionada (marcada en la figura 4.8, a) mediante la técnica EDS. Los resultados obtenidos en las tres zonas de estudio se muestran en la figura 4.9 donde destacan la presencia de sodio (EDS2) en las partículas manométricas distribuidas en el borde de la soddyíta. La presencia de cobre se debe al material de la rejilla utilizada en el análisis.

En el microscopio de transmisión se pueden formar imágenes mediante el uso de la difracción de electrones del área seleccionada (SAED). Para ello, una vez seleccionada una partícula aislada y con el microscopio en modo difracción se obtiene el correspondiente patrón de difracción que posteriormente es indexado. Las distancias interplanares d calculadas corresponden a la difracción en los planos (1 1 1), (1 1 3) y (1 1 5) propios de la soddyíta y (0 1 1), (0 1 2) y (0 2 0) de la uranofana como se muestran en el estado inicial (anterior al proceso de amorfización) en las figuras 4.10 y 4.11 a).

De esta forma, una vez seleccionada la orientación óptima del cristal, a partir de los patrones SAED se puede seguir el proceso de transición que experimenta la muestra durante el transcurso de la irradiación, como se verá en el siguiente apartado.

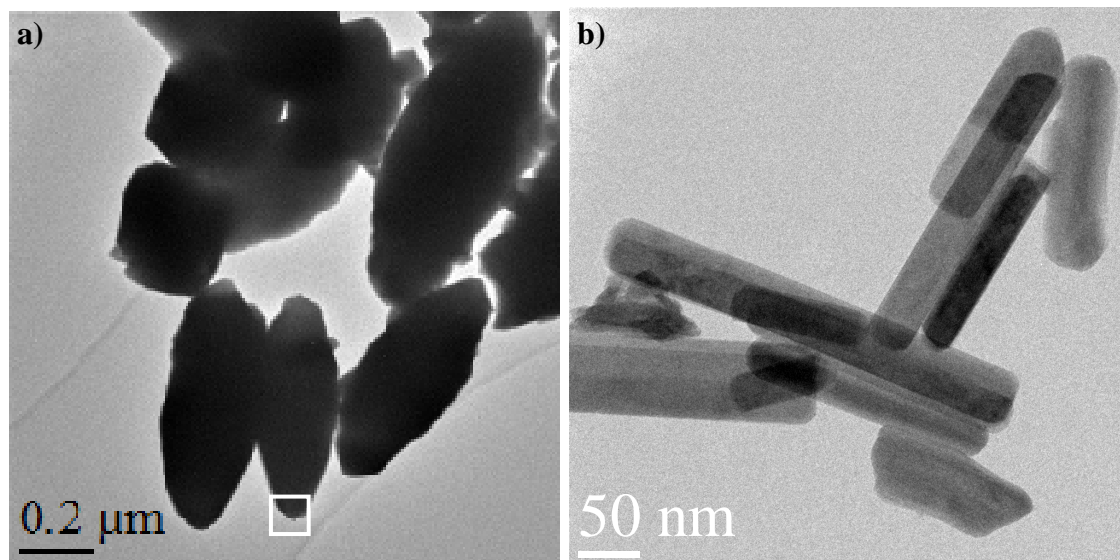


Figura 4.8. Imágenes TEM de a) soddyíta junto con la zona de estudio seleccionada para los análisis de EDS que se muestran en la siguiente figura y b) uranofana.

4.3.2. Proceso de amorfización

Durante el transcurso de la irradiación, el flujo de electrones a 200 keV se mantuvo prácticamente constante a una tasa $\sim 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. El comportamiento en ambos casos es el mismo, inicialmente el patrón difracción, figuras a), muestra claramente los puntos de difracción máxima que van desapareciendo a medida que aumenta la dosis acumulada hasta desaparecer completamente figura 4.10 y 4.11 d). En este punto se considera que el material ha perdido su estructura cristalina y se ha amorfizado por completo presentado un aro difuso alrededor del punto central. La dosis crítica acumulada a la que la soddyíta y la uranofana son totalmente amorfizadas son $6.32 \cdot 10^8$ y $1.95 \cdot 10^9$ Gy, respectivamente.

Los resultados obtenidos en estudios anteriores sobre el efecto de la radiación ionizante realizados con fases de U(VI) que comparten una estructura tipo laminar, muestran valores similares entre $1-4 \cdot 10^{10}$ Gy para el caso de la boltwoodita $(\text{Na,K})(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$, saleeíta $(\text{Na,K})(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$, carnonita $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_3$ y la uranofana, mientras que para la kasolita $\text{Pb}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)](\text{H}_2\text{O})$ (Utsunomiya *et al.*, 2003). En este estudio destaca la liebigita,

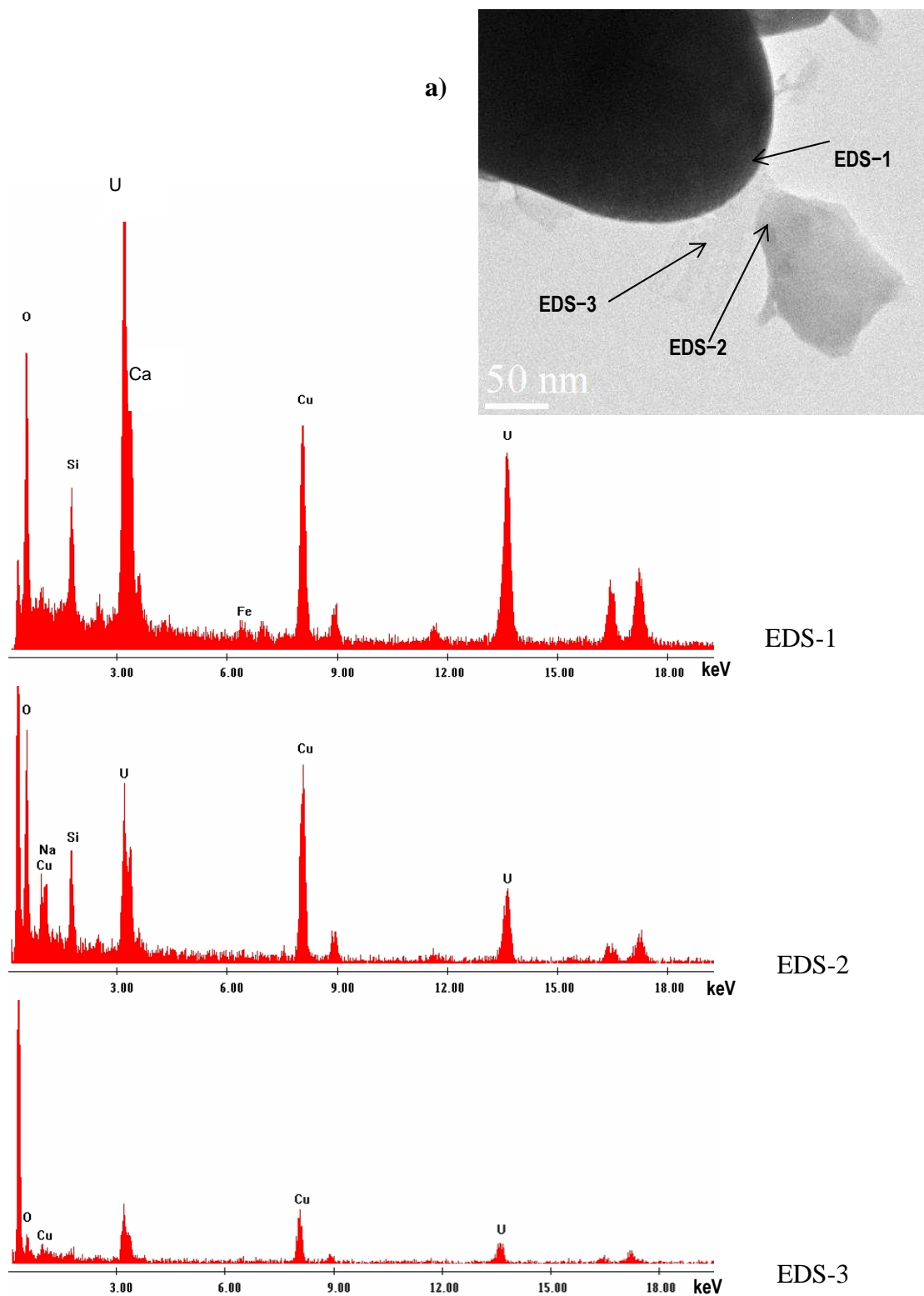


Figura 4.9. a) Imágenes TEM del área seleccionada indicada en la figure 4.5. b) Espectros EDS obtenidos, en tres puntos distintos, para discriminar las fases impuras observadas. El espectro EDS-1 corresponde al cristal de soddyíta mientras que el EDS-2 sería la fase rica en sodio. La fina capa observada en el espectro EDS-3 pudo ser identificada a partir de las distancias equivalentes de los patrones SAED como UO_2 .

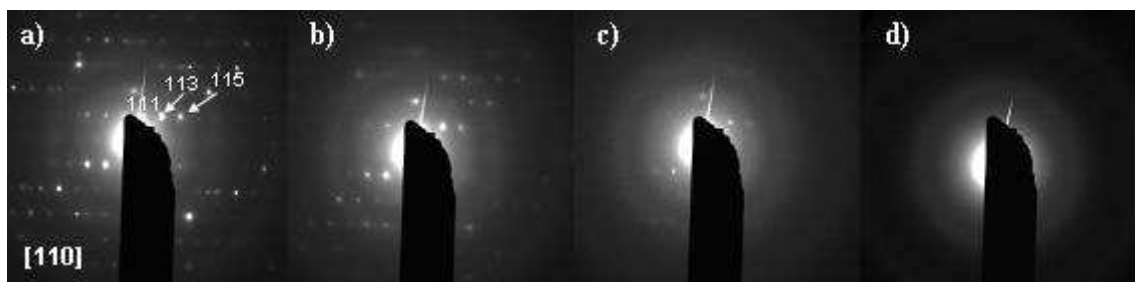


Figura 4.10. Imágenes SAED del proceso de amorfización de la sodita: a) no irradiada, b) $7.8 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; $0.33D_c$; c) $1.56 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; $0.67D_c$; d) $2.34 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ ($D_c=6.32 \cdot 10^8 \text{ Gy}$).

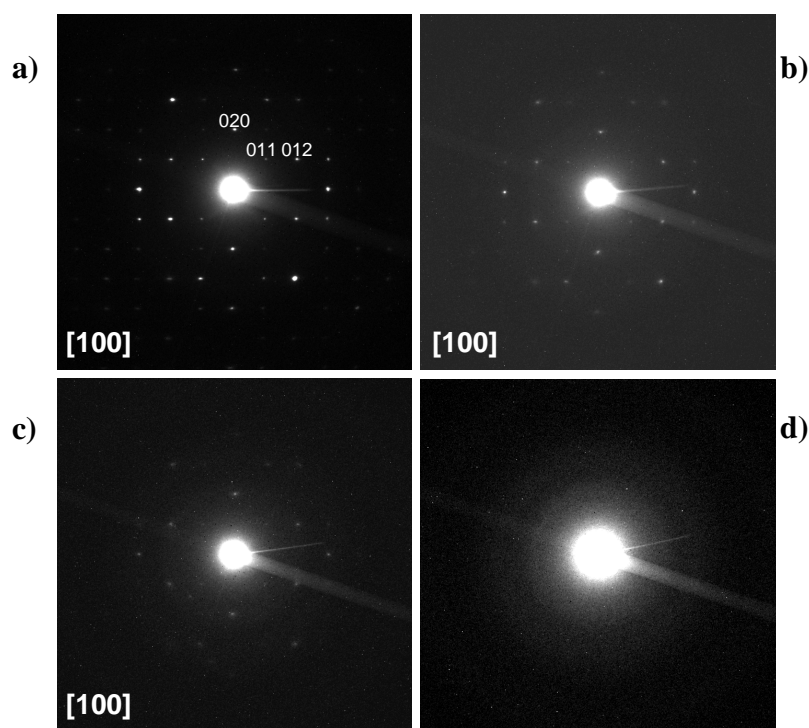


Figura 4.11. Imágenes SAED del proceso de amorfización de la uranopfana: a) no irradiada, b) $3.37 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; $0.5D_c$; c) $5.06 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; $0.75D_c$; d) $6.74 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ ($D_c=1.95 \cdot 10^9 \text{ Gy}$).

$\text{Ca}_2[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3] (\text{H}_2\text{O})_{11}$, que se amorfizaba prácticamente al inicio de la observación por TEM. Estas diferencias en las dosis de amorfización parecen tener relación con el tipo de estructura y los efectos que los procesos radilíticos producen en la red cristalina. En el caso de los peróxidos de uranilo, la amorfización parcial empezó a dosis muy inferiores $\sim 10^{-6} \text{ Gy}$, confirmando que estas fases son las más inestables en el proceso de irradiación en comparación con el resto (Rey *et al.*, 2009).

El efecto de la temperatura puede influir significativamente en el proceso de amorfización (Wang *et al.*, 2000). Por ello se decidió realizar nuevos experimentos de irradiación electrónica con soddyíta a las temperaturas representativas en el AGP. Los datos obtenidos fueron comparados con los valores obtenidos en estudios anteriores (Utsunomiya *et al.*, 2003) realizados en condiciones similares con uranofana. En estos estudios se pudo observar un claro cambio de tendencia a temperaturas superiores a 140 °C (figura 4.12), a partir de esta temperatura la dosis requerida para la completa amorfización aumenta considerablemente en más de un orden de magnitud (10^{11} Gy). Los resultados obtenidos con soddyíta se muestran en la figura 4.12 confirmando un aumento progresivo de la fluencia necesaria para la amorfización de la soddyíta con la temperatura en todo el rango de estudio.

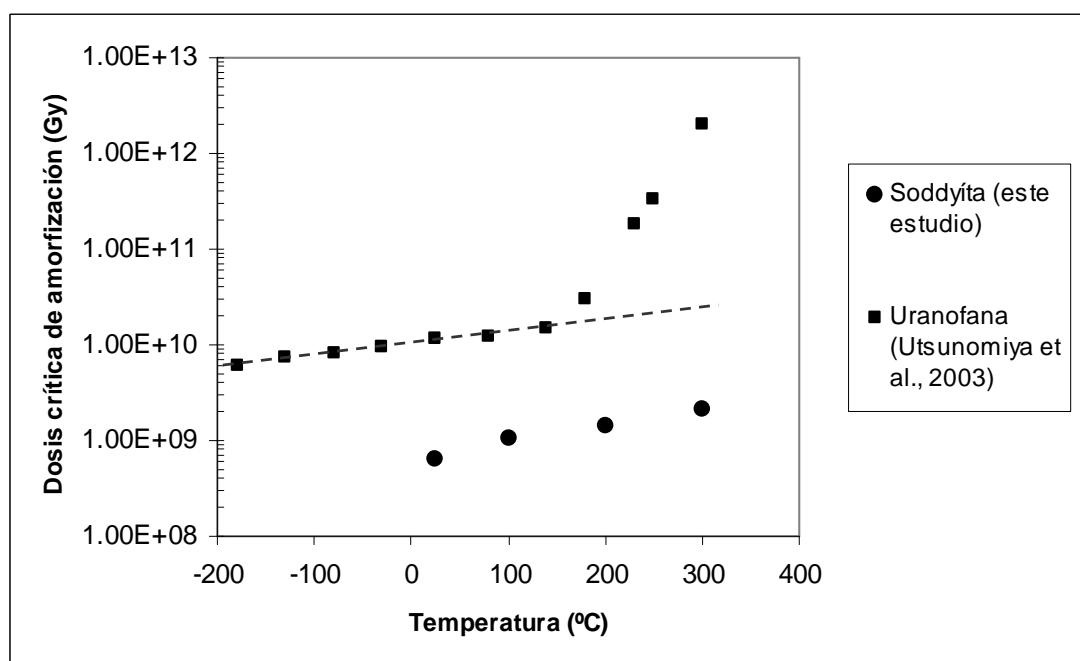


Figura 4.12. Dosis de amorfización de la soddyíta (este trabajo) y la uranofana (Utsunomiya *et al.*, 2003) en función de la temperatura.

Con el objeto de investigar el cambio brusco en el comportamiento de la uranofana a temperaturas mayores de 140 °C, a diferencia de lo observado en la soddyíta, se procedió a realizar los análisis térmicos de cada fase. Los estudios termogravimétricos y calorimétricos se completaron con la realización de isoterms y posterior análisis del sólido obtenido por DRX. Los procesos térmicos y de irradiación pueden considerarse similares ya que ambos causan el colapso de la red cristalina.

4.3.3. Estabilidad térmica

Los termogramas de la soddyíta y uranofana se presentan en las figuras 4.13 y 4.14, respectivamente. En el caso de la soddyíta la pérdida de peso tiene lugar en una etapa que empieza a 125 °C hasta 500 °C asociada a la pérdida de las dos moléculas de agua estructural (5.4 wt.%). La endoterma que se aprecia en la curva DSC (figura 4.13 b) corrobora que se debe a la pérdida de agua. Los dos picos que aparecen en la curva derivada (DTG), a temperaturas inferiores fueron atribuidas a la humedad de la muestra, con una pérdida no superior al 0.6% en peso.

En el caso de la uranofana, la descomposición térmica tiene lugar en varias etapas. La primera transición entre 40-75 °C, corresponde a una pérdida de masa de 2.4% la cual esta asociada con la pérdida de una molécula de agua. La segunda transición con un máximo de 101 °C, con una pérdida de masa de 4.2% se atribuye al desprendimiento de dos moléculas de agua. Hasta la temperatura de 120°C, en el proceso de deshidratación de la uranofana se producen las fases tetrahidratada y dihidratada, respectivamente. A partir de este punto, entre 120 y 500 °C la pérdida de peso avanza una velocidad menor y alrededor de los 400°C se produce una pérdida total de 10.5 wt.% que coincide con la pérdida de todas las moléculas de agua de la uranofana. A temperaturas superiores la pérdida es de sólo 2 wt. % y puede ser atribuida a la pérdida de la mitad de los grupos OH⁻ sugiriendo que en etapas anteriores se ha producido algún proceso de deshidroxilación. En la misma figura 4.14 se muestra la curva DSC del proceso de calentamiento donde se aprecian dos endotermas, una a 100 °C que coincide con la segunda pérdida de peso de la TG y otra a 150 °C, seguidas de otras dos menores a 320 y 510 °C. Estas transiciones se deben a que en la estructura de la uranofana existen moléculas de agua cristalograficamente diferentes. Dependiendo de cómo estos grupos H₂O interactúan con la estructura irán desapareciendo gradualmente con mayor o menor facilidad a medida que aumenta la temperatura.

Combinando los resultados obtenidos hasta ahora con los espectros de DRX de las muestras sometidas a temperatura, es posible seguir los cambios a nivel estructural de estos silicatos de uranilo y entender mejor los procesos de deshidratación de cada fase. Conocer el papel de las moléculas de agua en las fases de U(VI) es importante a la hora de predecir su estabilidad frente a la temperatura y a la radiación.

Los resultados de difracción después del tratamiento térmico a cada temperatura se muestran en la figura 4.15 en caso de la soddyíta y en la figura 4.16 para la uranofana.

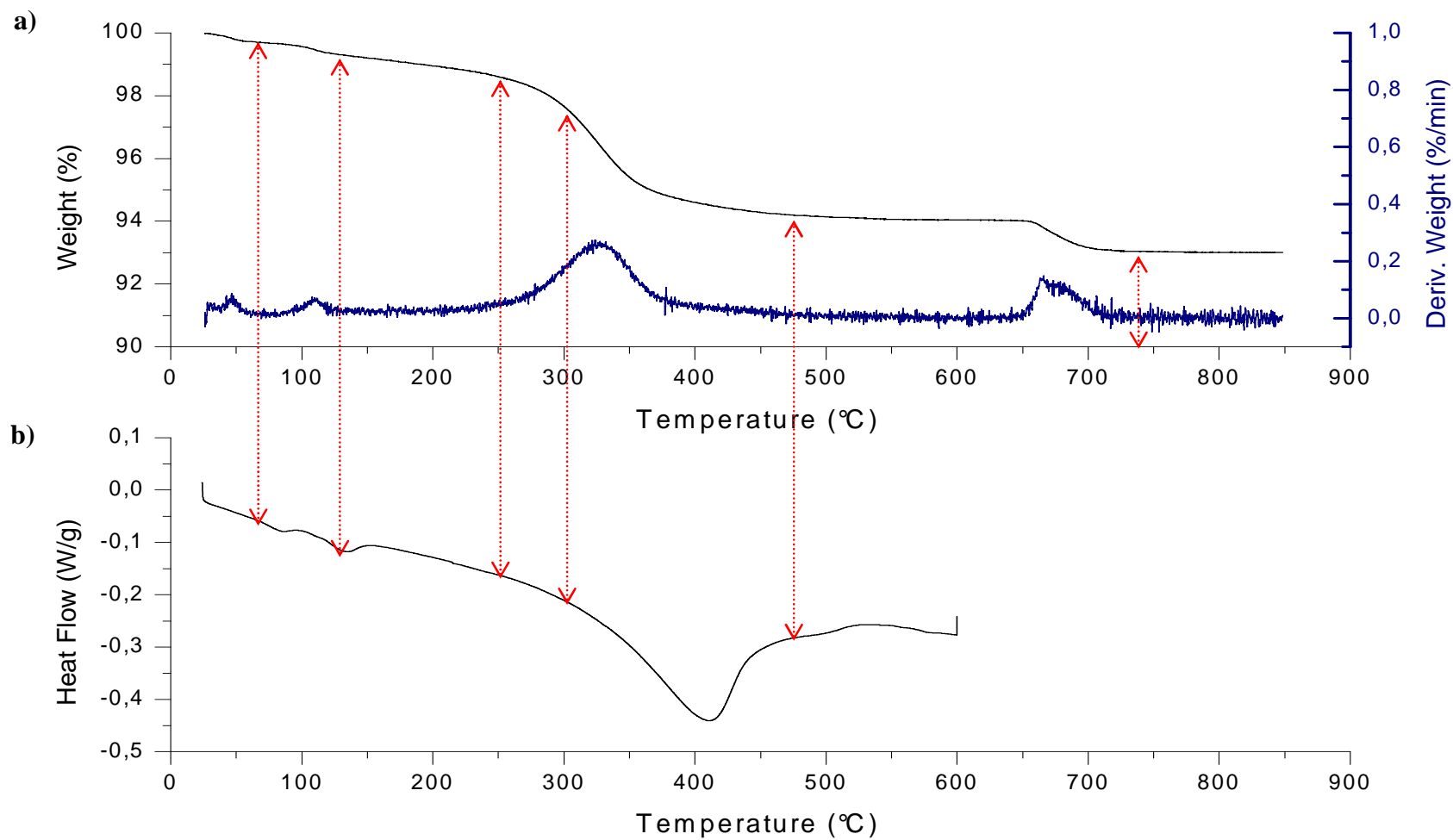


Figura 4.13. a) TG-DTG y b) DSC de la muestra de soddyíta. En los termogramas se marcan las temperaturas de interés a las que se realizaron los experimentos isotermos.

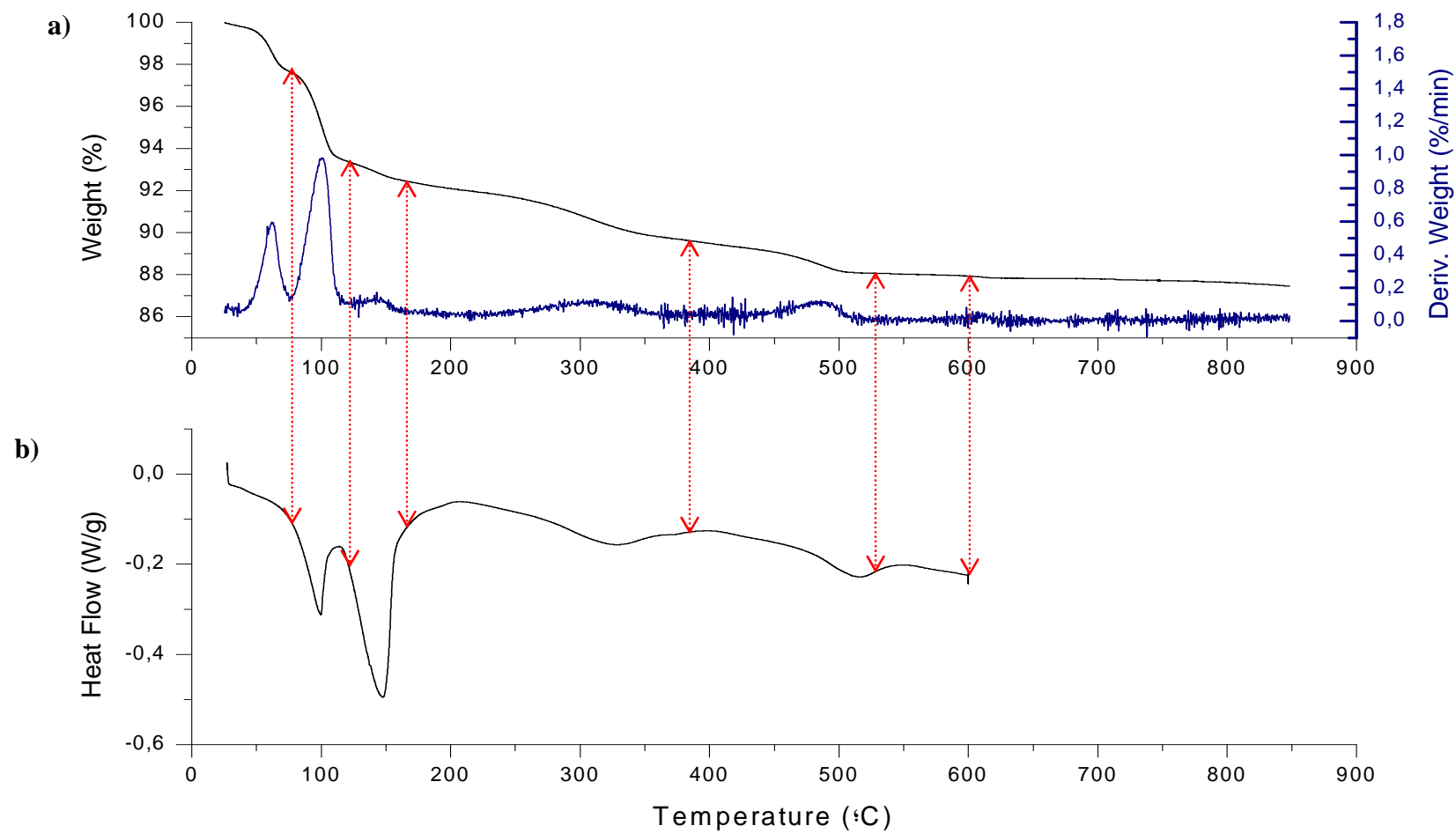


Figura 4.14. a) TG-DTG y b) DSC de la muestra de uranofana. En los termogramas se marcan las temperaturas de interés a las que se realizaron los experimentos isotermos.

Ambas series de espectros presentan una significativa pérdida de cristalinidad con un ensanchamiento y cambio de posición de picos entre 250 y 300 °C en la soddyíta y entre 120 y 160 °C en la uranofana que coincide con los procesos de deshidratación detectados por TG/DSC. La soddyíta pierde todas sus moléculas de agua en una sola etapa que finaliza alrededor de los 400°C, momento en que la estructura es destruida y la muestra se amorfiza completamente. El producto final es el U_3O_8 que aparece a 740 °C. La estructura de la uranofana es menos resistente a la temperatura ya que se vuelve inestable a partir de los 120 °C cuando pierde dos de las cuatro moléculas de agua localizadas en el espacio interplanar (4.2 %). La pérdida de la primera molécula de agua a (75 °C) reflejada en la curva TG (figura 4.14) parece no afectar al espectro de difracción de la uranofana. Estos resultados explican los obtenidos por calorimetría ya que por lo general, si el agua se encuentra unida intersticialmente el efecto en la curva DSC es muy progresivo y difícil de medir. El colapso de la estructura de la uranofana parece empezar a $T > 120^\circ\text{C}$, a partir de la pérdida de dos los cuatro grupos de agua estructural unidos al catión calcio. Considerando los resultados obtenidos se demuestra que la descomposición térmica de la soddyíta y la uranofana está íntegramente ligada a los procesos de deshidratación.

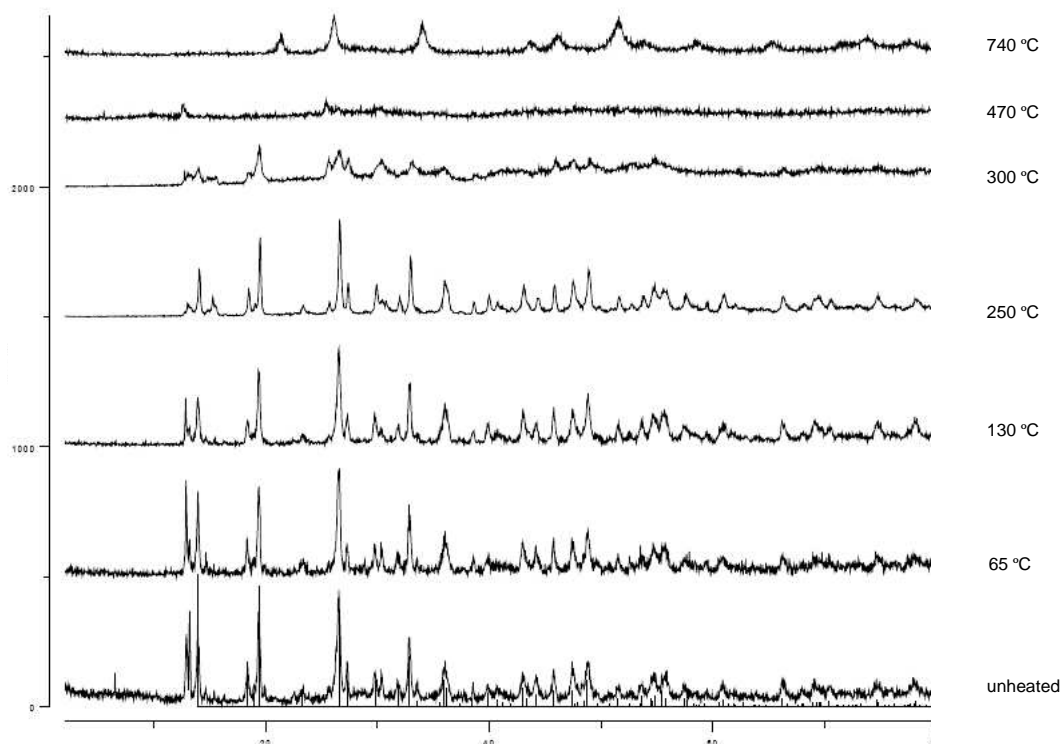


Figura 4.15. DRX de las muestra de soddyíta sintética antes y después de cada experimento isotérmico. La caracterización inicial, previa al tratamiento térmico es equivalente a la figura 2.9.

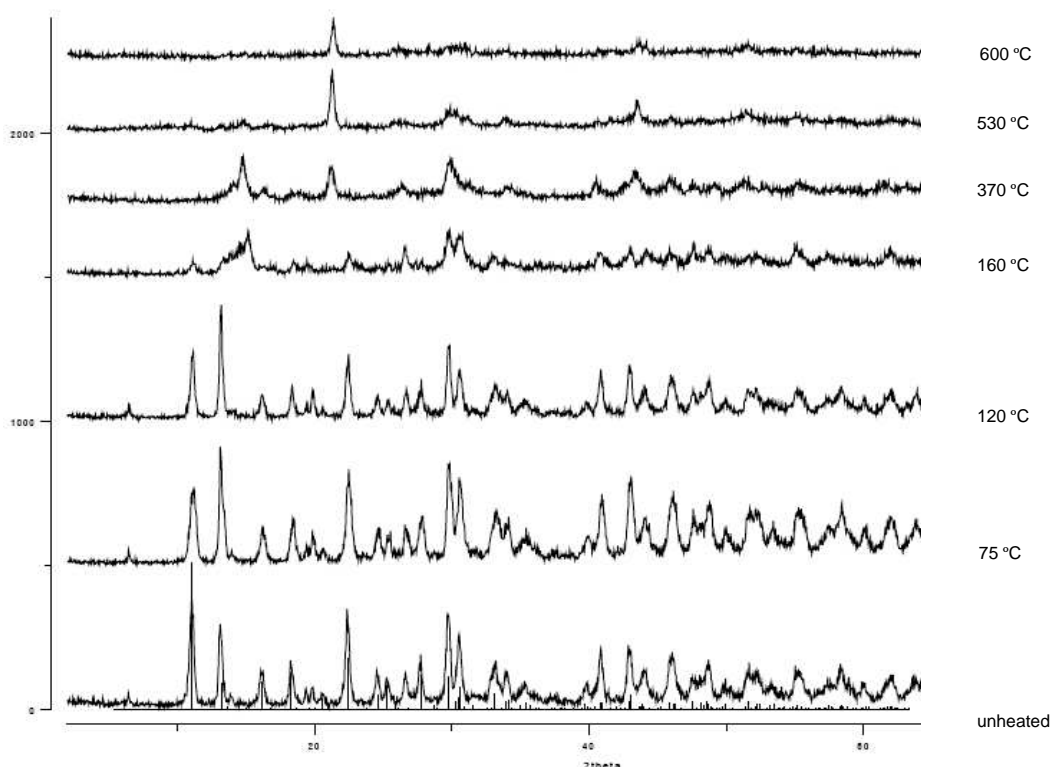


Figura 4.16. Difractograma de rayos X de las muestra de uranofana sintética antes y después de cada experimento isotérmico. La caracterización inicial, previa al tratamiento térmico es equivalente a la figura 2.7.

En estudios anteriores, realizados por Treacy y Newsam, (1987), se demostró la importancia de las moléculas de agua en la destrucción progresiva de la estructura cristalina a través de los procesos de radiólisis. Se observó que las zeolitas eran significativamente más estables frente a la radiación cuando el material se encontraba deshidratado (Bursill *et al.*, 1980). El mecanismo propuesto consiste en la formación de radicales durante el proceso de irradiación electrónica como $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, $(\text{OH})^+$, H^+ , que provocan la rotura de los enlaces en la estructura laminar (Wang *et al.*, 2000). Por tanto, las dosis requeridas para la amorfización serán mayores a medida que aumenta la temperatura debido a los procesos de deshidratación. Este comportamiento es aplicable a los resultados obtenidos para la soddyíta y, en la uranofana hasta 140 °C, donde se observa un aumento progresivo en la resistencia a la radiación (figura 4.12). El cambio en la tendencia de la dosis requerida para la amorfización de la uranofana a temperaturas mayores de 140 °C se puede atribuir a la inestabilidad térmica de esta fase que coincide el pico exotérmico observado en la curva DSC (figura 4.14 b)).

Otro factor que puede influir en el daño estructural causado por la radiación con una fuente de electrones es la presencia de cationes de intercambio unidos por enlaces débiles y con una elevada movilidad en la estructura (Van der Pluijijm *et al.*, 1988)

como es el caso del calcio en la uranofana. Se ha demostrado que en materiales como las esmectitas, el desplazamiento de los cationes ubicados en el espacio interlamilar provocan un desequilibrio en el balance de cargas que afecta a la estabilidad de este tipo de estructuras (Gu *et al.*, 2001). A medida que aumenta la temperatura, el espacio entre planos va disminuyendo, como refleja el ensanchamiento y el cambio de posición de los picos de máxima difracción (ángulos 2θ bajos) en el espectro DRX a 160 °C (figura 4.16).

4.3.4. Proceso de nanocrystalización de UO_2

Con el objetivo de evaluar el comportamiento frente a la radiación de las muestras de uranofana y soddyíta una vez amorfizadas, se realizaron una serie de experimentos utilizando flujos de electrones relativamente elevados ($2.7 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$). El estudio de la radiación a largo plazo fue determinado a nivel estructural y morfológico a partir de imágenes de HRTEM y patrones SAED obtenidos mediante el procesamiento de las imágenes obtenidas a través de la técnica llamada transformada de Fourier rápida (FFT). Este método permite extraer mayor información de las imágenes de TEM ya que se obtiene una información similar a la del patrón de difracción directo. Los patrones de difracción obtenidos a partir de este procesamiento de imágenes se utilizaron para el estudio de los procesos de nanocrystalización que se muestran en la figura 4.17.

La nanocrystalización de uraninita también fue observada en otros minerales de uranilo como la studtita ($0.39 \cdot 10^{11} \text{ Gy}$) (Rey *et al.*, 2008) y la schoepita ($0.78 \cdot 10^{11} \text{ Gy}$) (Utsunomiya y Ewing, 2006) con una composición similar. Cabe destacar que el intervalo de dosis encontrado para la formación de uraninita en los estudios anteriores es dos ordenes de magnitud inferior que el obtenido en este trabajo posiblemente debido a que las irradiaciones se realizaron a flujos electrónicos menores ($\sim 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$). El mecanismo sugerido en Rey *et al.*, (2008) para la formación de uraninita incluye; una primera etapa de acumulación de electrones, provocando la reducción del U(VI) a U(IV) por captura electrónica y finalmente el proceso de nucleación de los nanocrystalales de uraninita, iniciados por acumulación de defectos.

En el caso de la uranofana, no se pudo observar ningún fenómeno de nanocrystalización aún y haber alcanzado dosis suficientemente elevadas (figura 4.18), sugiriendo que el fenómeno de nucleación no está favorecido en la uranofana amorfa.

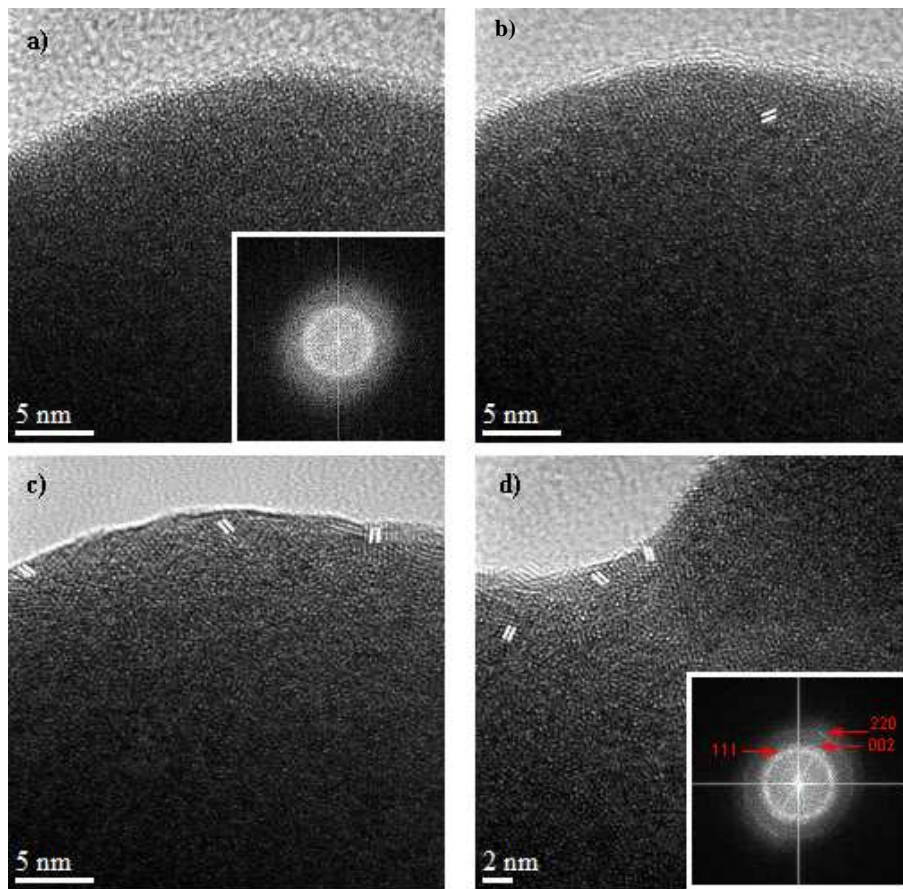


Figura 4.17. Imágenes HRTEM de la soddiyta inicialmente amorfa a una dosis de 1.09×10^{11} Gy a) mostrando la aparición de nanocristales ordenados aleatoriamente a medida que aumenta la dosis de radiación; b) $4.37 \cdot 10^{12}$ Gy ; c) $1.31 \cdot 10^{13}$ Gy and d) $1.62 \cdot 10^{13}$ Gy. A su vez se muestran las correspondientes FFT, con apariencia de un patrón de difracción, a partir del cual se pudo medir la distancia entre los puntos para identificar que se trataba de UO_2 .

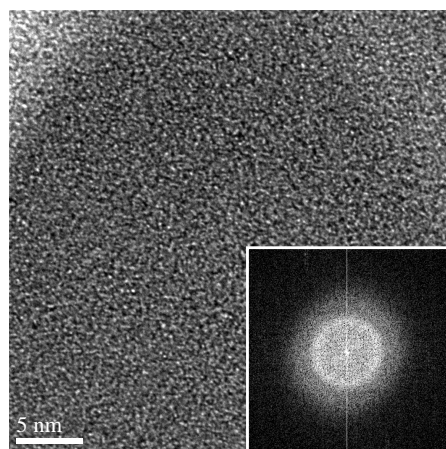


Figura 4.18. Imagen HRTEM y FFT de la uranofana a una dosis total acumulada de $\sim 10^{13}$ Gy

Los resultados del estudio realizado se pueden extrapolar a las condiciones de almacenamiento. Como se ha comentado en la introducción, la dosis de radiación β puede alcanzar valores de 10^8 Gy. Si bien la dosis requerida para la amorfización completa de la soddyíta, obtenida a temperaturas superiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$, era ligeramente mayor de 10^9 Gy, se puede esperar una amorfización parcial a temperaturas inferiores. En este caso, los daños causados por efecto de la radiación tendrían un mayor impacto en la estabilidad de la soddyíta en las condiciones de temperatura del repositorio. Lo contrario ocurre en el caso de la uranofana, a temperatura ambiente esta fase es más resistente a la radiación aunque los cambios estructurales suceden a temperaturas relativamente menores ($140\text{ }^\circ\text{C}$). Paralelamente al efecto de la temperatura, la pérdida de moléculas de agua de la estructura de la uranofana la hacen más resistente a los efectos de la radiación y le confieren cierta estabilidad a temperaturas elevadas. Todos estos factores deben ser considerados a la hora de evaluar el carácter protector de estas fases en la disolución del CNG y liberación de radionucleidos.

Como se ha podido demostrar en este estudio, el comportamiento de estos silicatos de uranilo, uranofana y soddyíta es distinto en cada caso y está íntegramente relacionado con su estructura. Teniendo en cuenta el gran número de fases secundarias de interés como productos de alteración del CNG en condiciones oxidantes, el conocimiento de su estabilidad en condiciones de repositorio es importante a la hora de evaluar el comportamiento del CNG a largo plazo en un repositorio y por ello es importante su investigación.

4.4. Cinética de descomposición del peróxido de hidrógeno a diferentes presiones parciales de hidrógeno (*Artículo V*)

En la figura 4.19 se muestra la evolución de la concentración de peróxido a diferentes presiones parciales de hidrógeno. Se ha representado la concentración normalizada de peróxido de hidrógeno ($[\text{H}_2\text{O}_2]/ [\text{H}_2\text{O}_2]_0$) en función del tiempo de reacción. La tendencia general es una disminución de la concentración de peróxido en función del tiempo, que se ve acentuada al aumentar la presión de hidrógeno. Los primeros 500 minutos de reacción la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/ [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ va disminuyendo y en el caso de los experimentos a presiones 10, 24 y 38 bar tienden a un valor estable a tiempos mayores.

Cabe mencionar que el reactor utilizado sólo permitía ser presurizado de forma manual y que, si bien durante las primeras 8 horas (primer día) de experimento se restauraba la presión de trabajo inmediatamente después de cada toma de muestra, al día siguiente la

presión había descendido sin poder asegurar una presión constante durante este período. En el caso de la serie a 48 bar, la bajada de presión no fue significativa y por tanto en este caso la reacción se pudo mantener constante hasta las 50 horas (figura 4.19), a partir de este punto, la concentración de peróxido era inferior al límite de detección de la técnica de quimioluminiscencia ($10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y no se pudo determinar.

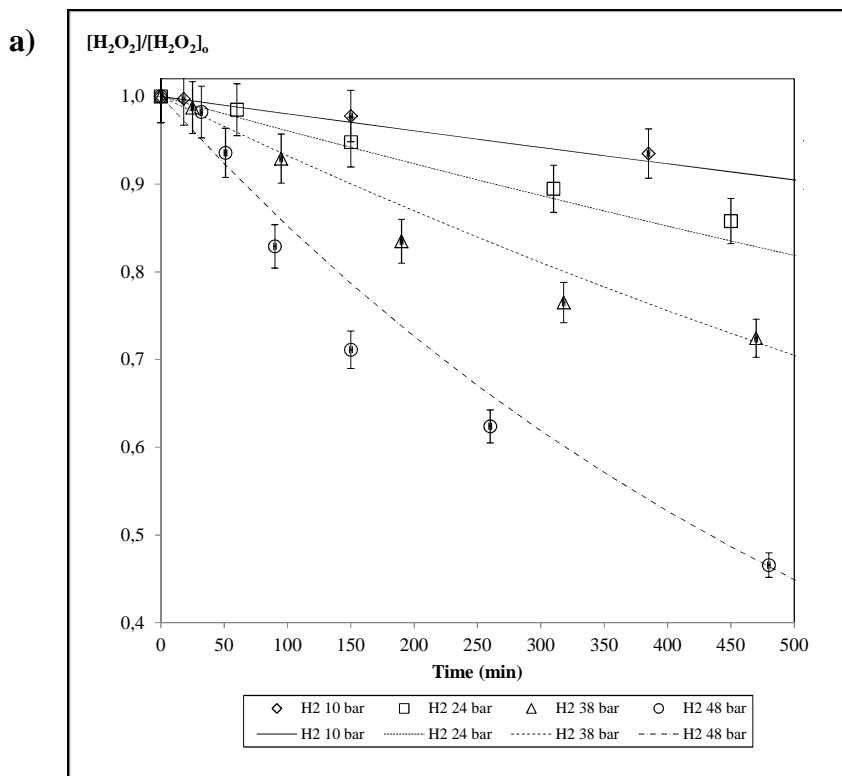


Figura 4.19. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno en función del tiempo de reacción a diferentes presiones totales de H_2 .

Así mismo, se realizaron varias series de experimentos con nitrógeno (20 bar) para comparar como variaba en este caso la concentración de peróxido en disolución. En la figura 4.20 se muestran los resultados obtenidos en función del tiempo junto con el experimento a 24 bar realizado con hidrógeno. Como se ha observado en la figura anterior (4.19) también se produce una disminución inicial de la concentración de peróxido en presencia de nitrógeno aunque se mantiene estable a lo largo del tiempo de experimentación, aun y considerando la despresurización del sistema. Comparando ambos experimentos, la concentración de peróxido de hidrógeno en presencia de hidrógeno disminuye en un 25% a tiempos elevados (3000 min) en comparación con las series en las mismas condiciones pero utilizando nitrógeno gas. Este hecho pone de manifiesto que no existe otro proceso que pueda influenciar la descomposición del peróxido de hidrógeno.

Con el fin de determinar la constante cinética de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el hidrógeno:

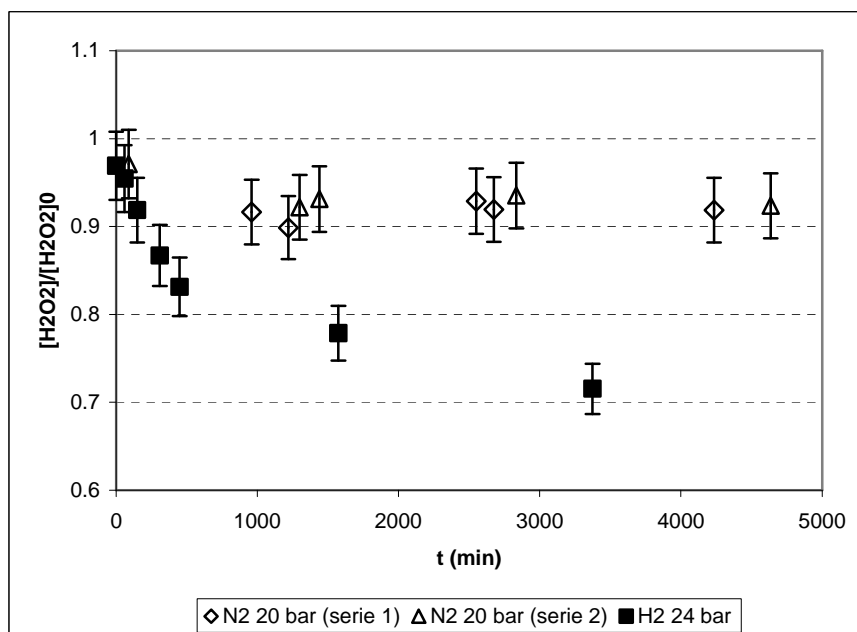


Figura 4.20. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución en varias series con nitrógeno a 20 bar de presión comparado con el experimento realizado a 24 bar con hidrógeno.

Suponiendo una reacción de segundo orden (orden 1 respecto al hidrógeno y orden 1 respecto al peróxido de hidrógeno), la velocidad de reacción se puede definir como:

$$r(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2] \quad (39)$$

Donde la concentración de hidrógeno en disolución se puede calcular aplicando la ley de Henry ($7.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$, at 298K).

La dependencia de la concentración de las especies en función de tiempo de una cinética de segundo orden se calcula a partir de la siguiente ecuación (Connors, 1990):

$$kt = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 [\text{H}_2]_0} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{H}_2]} \quad (40)$$

Si tenemos en cuenta sólo los valores iniciales (500 min) podemos suponer que la concentración de hidrógeno en el reactor se mantiene constante, además la concentración de hidrógeno es en todos los casos superior a la concentración de

peróxido de hidrógeno (aunque no siempre despreciable). Aplicando esta consideración, la ecuación 40 se simplifica a la siguiente expresión:

$$kt = \frac{1}{[H_2O_2]_0 - [H_2]_0} \ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} \quad (41)$$

Reajustando términos:

$$\ln[H_2O_2] = k't + \ln[H_2O_2]_0 \quad (42)$$

Donde k' representa:

$$k' = k'([H_2O_2]_0 - [H_2]_0) \quad (43)$$

Por tanto, de la representación gráfica del $\ln[H_2O_2]$ respecto al tiempo, se puede obtener el valor de la constante cinética, k, de la reacción (38) a partir de la pendiente de la recta ya que se conocen las concentraciones iniciales de cada especie. En la figura 4.21 se muestra el ajuste lineal obtenido de los datos experimentales junto con los valores del coeficiente de regresión (R^2). El valor obtenido de la constante cinética fue:

$$k = 0.029 \pm 0.009 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

El valor de esta constante se ha utilizado para modelizar los datos experimentales de la figura 4.19 observando un buen ajuste con el valor de la constante cinética de la reacción calculada

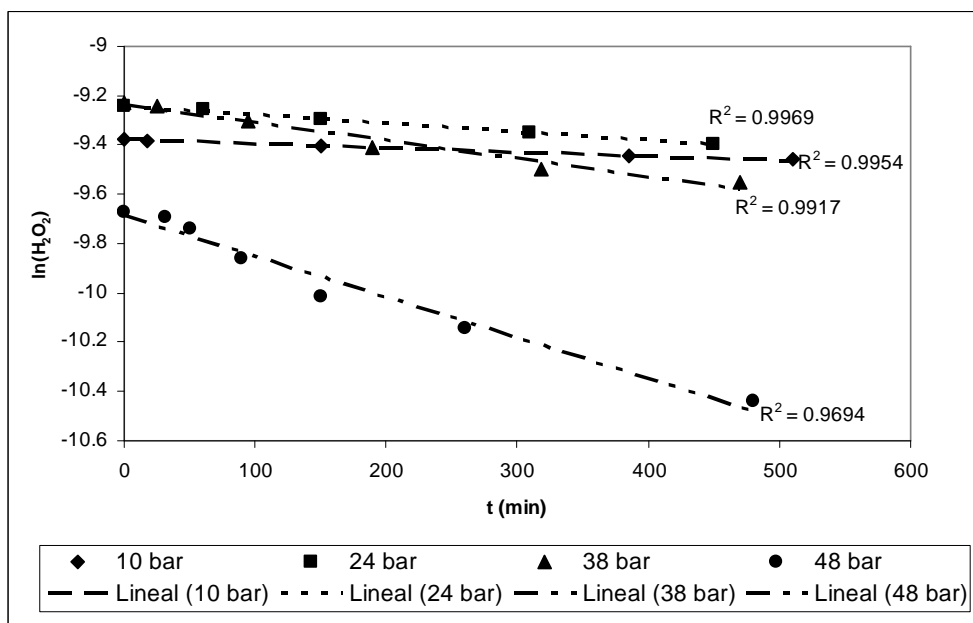


Figura 4.21. Representación del $\ln [H_2O_2]$ en función del tiempo de reacción (500 minutos) junto con los coeficientes de regresión lineal obtenidos en el ajuste de la recta.

En sistemas heterogéneos, y más concretamente para reacciones gas-líquido, hay que tener en cuenta que el factor determinante suele ser la transferencia de masa. Para evaluar este efecto, se realizaron una serie de experimentos sin agitación siguiendo la misma metodología experimental descrita anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.22. Se puede observar que los experimentos realizados a distintas presiones de H_2 siguen la misma tendencia en todos los casos y durante tiempos significativamente más elevados que para los experimentos con agitación. En este caso, las velocidades de descomposición del peróxido de hidrógeno se ven afectadas por el control difusional, con una migración de los reactivos relativamente más lenta si lo comparamos con el experimento a 48 bar de H_2 con agitación.

Por tanto, a partir de estas observaciones se puede demostrar la necesidad de facilitar el contacto entre los reactivos en este tipo de experimentos para que la etapa de reacción química sea la controlante del proceso global. El empleo de mezcladores estáticos permiten acelerar las reacciones limitadas por los fenómenos de difusión.

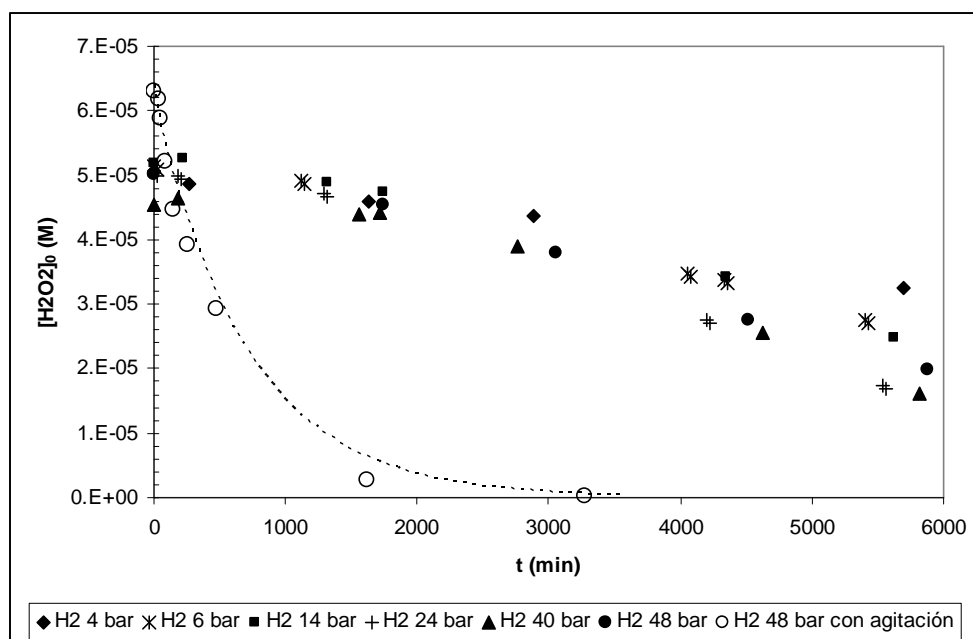


Figura 4.22. Representación de la concentración de peróxido de hidrógeno en función del tiempo en los experimentos sin agitación. A modo comparativo se han incluido los datos del experimento a 48 bar de H_2 con agitación. Las líneas representan el ajuste de la ecuación 42 con los datos experimentales, aplicando el valor de la constante cinética calculada en este trabajo

A partir de los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo se ha demostrado que la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el hidrógeno se debe tener en cuenta en los estudios de disolución del CNG en el campo próximo. Hasta ahora, los modelos radiolíticos se basaban en una serie de reacciones cuyas constantes eran determinadas a

partir de métodos de excitación electrónica sin incluir la reacción de estas dos especies en su forma molecular (Pastina y La Verne, 2001). Además los resultados obtenidos a presiones elevadas de hidrógeno (48 bar) en ausencia de productos oxidantes y/o catalíticos, muestran un rápido descenso de la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución transcurridas aproximadamente 40 horas de reacción.

Esta reacción podría dar una explicación, si bien parcial, a la disminución de la velocidad de disolución observada en experimentos de lixiviación de CNG realizados a elevadas presiones de hidrógeno. Cabe mencionar que la presencia de especies catalíticas (partículas ϵ) en el propio CNG haría aumentar de forma considerable este proceso, pudiendo llegar a competir con el proceso de oxidación e inhibiendo la disolución de la propia matriz de UO_2 del CNG.

Aunque sería necesario realizar más pruebas a distintas condiciones experimentales para poder determinar el mecanismo por el cual el peróxido se descompone, estos resultados indicarían la importancia del H_2 en el repositorio hasta ahora desestimada.

CAPITULO 5

Conclusiones

Se ha demostrado la influencia del ión hipoclorito en los proceso de alteración oxidativa del UO_2 como análogo a la matriz de CNG.

- La dependencia entre la velocidad de disolución y la concentración de hipoclorito, en el rango de concentraciones 10^{-3} - 10^{-5} M, se puede expresar según la ecuación:

$$\log r(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = 0,28(\pm 0,04) \times \log[\text{ClO}^-] - 8,74(\pm 0,15)$$

- En entornos con una elevada concentración del ión cloruro en disolución, donde la formación del hipoclorito estaría favorecida, la importancia de esta especie se podría equiparar a la de los principales oxidantes moleculares responsables de la disolución del combustible nuclear gastado.

La capacidad de retención de radionucleidos en fases secundarias de U(VI), peróxidos de uranilo, ha sido confirmada a través de diversos experimentos de adsorción.

- Los datos cinéticos muestran una adsorción rápida tanto de cesio como de estroncio, llegando al equilibrio al cabo de pocas horas de contacto.
- La modelización de las isotermas de adsorción muestran que los resultados experimentales en el caso del cesio se ajustan mejor al modelo de Freundlich, mientras que para el estroncio, la mejor regresión se obtuvo en el modelo de Langmuir. Basándose en las hipótesis que establecen estos

modelos se puede llegar a la conclusión de que la adsorción del cesio y estroncio en studtita se produce superficialmente y presumiblemente, formando complejos de esfera externa, debido a su dependencia con la fuerza iónica (tabla 4.2).

- La capacidad de adsorción de la studtita se ve drásticamente afectada en medio ácido ($\text{pH} < 4$) por efecto de la carga superficial, determinada mediante valoraciones potenciométricas. A pH's representativos de la mayoría de agua subterráneas, la adsorción de cesio y estroncio puede ser muy efectiva con un 40% de retención respecto al total libre en disolución.

Respecto a los resultados de la estabilidad térmica y resistencia a la radiación de los silicatos de uranilo: soddyíta y uranofana:

- Se ha demostrado que ambas fases son susceptibles de ser parcialmente amorfizadas por irradiación electrónica a valores calculados inferiores a $\sim 10^8$ Gy. La dosis necesaria para la amorfización de la soddyíta aumenta proporcionalmente con la temperatura.
- El súbito incremento en la dosis de amorfización que se observó en la uranofana a 140°C (Utsunomiya *et al.*) se pudo atribuir, mediante estudios térmicos, a la pérdida del agua estructural.
- Los resultados del análisis termal, combinado con los espectros de DRX, indican que la soddyíta presenta una estabilidad térmica superior con una descomposición en una sola etapa que empieza a los 270°C . El producto final obtenido se pudo caracterizar como U_3O_8 . El mecanismo de descomposición termal de la uranofana hasta 120°C se basa en dos procesos de deshidratación, a partir de los cuales se produce la pérdida total de su estructura.
- Considerando que la dosis acumulada de radiación β y γ en la superficie del CNG es del orden de 10^8 Gy pasados 100 años de almacenamiento, se espera que la estabilidad a largo plazo de la soddyíta sea más sensible a los efectos de la radiación que de temperatura. Por el contrario, las temperaturas a las que se produce la descomposición térmica de la uranofana son suficientemente bajas

para que la estabilidad de esta fase frente a la temperatura deba ser considerada en las condiciones de temperatura de un AGP, influyendo en los procesos de liberación y/o retención de radionucleidos.

Se han realizado estudios experimentales que demuestran la descomposición a nivel molecular del peróxido de hidrógeno por efecto del hidrógeno gas.

- Los resultados preliminares muestran que el mecanismo sigue una cinética de segundo orden con una constante de velocidad obtenida de $0.029 \pm 0.009 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- A la hora de evaluar los procesos que tienen lugar en las inmediaciones del CNG, se debería tener en cuenta la reacción de descomposición del peróxidos de hidrógeno por efecto del hidrógeno ya que, como se demostrado experimentalmente, puede influir considerablemente en la liberación.

CAPITULO 6

Bibliografía

Ames, L. L., y Rai, D. Radionuclide Interactions with Soil and Rock Media. Richland, Washington, E.E.U.U: Pacific Northwest Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, EPA 520/6-78-007, 1978.

Astudillo, J. El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. Madrid, España: ENRESA, 2001, pp. 200. ISBN: 84-931224-4-0.

Baldwin, R. R., Jackson, D., Walker, R. W., Webster, S. J. The use of the hydrogen-oxygen reaction in evaluating velocity constants. *Symposium (International) on Combustion*, 1965, vol. 10, no. 1, pp. 423-433.

Benjamin, M. M. Water chemistry. Nueva York, Nueva York, E.E.U.U: McGraw-Hill, 2002, pp. 668. ISBN: 0072383909.

Bergman, R. The Distribution of Radioactive Caesium in Boreal Forest Ecosystems. The Transfer of Radionuclides through Nordic Ecosystems to Man. Ed., Dahlgaard, H. Nueva York, Nueva York, E.E.U.U: Elsevier, *Studies in Environmental Science*, 1994, vol. 62, no. C, pp. 335-379.

Bramman, J. I., Sharpe, R. M., Thom, D., Yates, G. Metallic Fission-product inclusions in irradiated oxide fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 1968, vol. 25, no. 2, pp. 201-215.

Broczkowski, M. E., Noël, J. J., Shoesmith, D. W. The inhibiting effects of hydrogen on the corrosion of uranium dioxide under nuclear waste disposal conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, vol. 346, no. 1, pp. 16-23.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, no. 2, pp. 309-319.

Bruno, J., Arcos, D., Cera, E., Duro, L., Grivé, M. Modelling near- and far-field processes in nuclear waste management. *Geological Society Special Publication*, 2004, no. 234, pp. 515-528.

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 3^{as} Jornadas de I+D y Tecnologías de Gestión de Residuos Radiactivos. Volumen I. Madrid, España: ENRESA, Publicación Técnica, PT-06-98, 1998, pp. 246.

Bruno, J., y Ewing, R. C. Spent nuclear fuel. *Elements*, 2006, vol. 2, no. 6, pp.343-349.

Büppelmann, K., Kim, J. I., Lierse, C. The redox behaviour of plutonium in saline solutions under radiolysis effects. *Radiochimica Acta*, 1988, vol. 44-45, pp. 65-70.

Büppelmann, K., Magirius, S., Lierse, Ch., Kim, J. I. Radiolytic oxidation of americium (III) to americium (V) and plutonium (IV) to plutonium(VI) in saline solution. *Journal of the less-common metals*, 1985, vol. 122, pp. 329-336.

Burakov, B. E., Strykanova, E. E., Anderson, E. B. Secondary uranium minerals on the surface of Chernobyl 'lava'. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1997, vol. 465, pp. [d]1309-1311.

Burns, P. C. Cs boltwoodite obtained by ion exchange from singlecrystals: implications for radionuclide release in a nuclear repository. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, vol. 265, no. 1-2, pp. 218-223.

Burns, P. C. U⁶⁺ minerals and inorganic compounds: insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures. *Canadian Mineralogist*, 2005, vol. 43, no. 6, pp. 1839–1894.

Burns, P. C., Ewing, R. C., Miller, M. L. Incorporation mechanisms of actinide elements into the structures of U⁶⁺ phases formed during the oxidation of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 1997, vol. 245, no. 1, pp. 1-9.

Burns, P. C., Hughes, K. -A. Studite, [(UO₂)(O₂)(H₂O)₂](H₂O)₂: The first structure of a peroxide mineral. *American Mineralogist*, 2003, vol. 88, no. 7, pp. 1165-1168.

Burns, P. C., Li, Y. The structures of becquerelite and Sr-exchanged becquerelite. *American Mineralogy*, 2002, vol. 87, pp. 550-557.

Bursill, L. A., Lodge, E. A., Thomas J. M. Zeolitic structures as revealed by high-resolution electron microscopy. *Nature*, 1980, vol. 286, pp. 111-113.

Cahill, C. L., Burns, P. C. The structure of agrinierite: a Sr-containing uranyl oxide hydrate mineral, *American Mineralogy*, 2000, vol. 85, pp. 1294-1297.

Carbol, P., Fors, P., Van Winckel, S., Spahiu, K., (a). Corrosion of irradiated MOX fuel in presence of dissolved H₂. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, vol. 392, no. 1, pp. 45-54.

Carbol, P., Fors, P., Gouder, T., Spahiu, K., (b). Hydrogen suppresses UO₂ corrosion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, vol. 73, no. 15, pp. 4366-4375.

Casas, I., Giménez, J., Martí, V., Torrero, M. E., de Pablo, J. Kinetic studies of unirradiated UO₂ dissolution under oxidizing conditions in batch and flow experiments. *Radiochimica Acta*, 1994, vol. 66/67, pp. 23-27.

Casas, I., de Pablo, J., Giménez, J., Torrero, M. E., Bruno, J., Cera, E., Finch, R. J., Ewing, R. C. The role of pe, pH, and carbonate on the solubility of UO₂ and uraninite under nominally reducing conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, vol. 62, no. 13, pp. 2223-2231.

Čejka, J., Sejkora, J., Deliens, M. New data on studtite, UO₄·4H₂O, from Shinkolobwe, Shaba, Zaire. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 1996, no. 3, pp. 125-134.

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. Madrid, España: ENRESA, Publicación Técnica, PT- 03-00, 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. *Enviros*, 2003.

Chen, F., Ewing, R. C., Clark, S. B. The Gibbs free energies and enthalpies of formation of U⁶⁺ phases: An empirical method of prediction. *American Mineralogist*, 1999, vol. 84, no. 4, pp. 650-664.

Choppin, G. R., Liljezib J. -O., Rydberg, J. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. Third edition. Woburn, Massachusetts, E.E.U.U: Butterworth-Heinemann, 2002, pp. 710. ISBN: 0-7506-7463-6.

Clarens, F., de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Merino, J., Cera, E., Bruno, J., Quiñones, J., Martínez-Esparza, A. The oxidative dissolution of unirradiated UO₂ by hydrogen peroxide as a function of pH. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, vol. 345, no. 2-3, p. 225-231.

Clarens, F., Giménez, J., de Pablo, J., Casas, I., Rovira M., Díes, J., Quiñones, J., Martínez-Esparza, A. Influence of β radiation on UO_2 dissolution at different pH values. *Radiochimica Acta*, 2005, vol. 93, no. 9-10, pp. 533-538.

Connors, K. A. Chemical kinetics. The study of reaction rates in solution. Nueva York, Nueva York, E.E.U.U: VCH Publishers Inc, 1990, pp.480. ISBN: 1-50681-053.

Cui, D., Low, J., Sjöstedt, C. J., Spahiu, K. On Mo-Ru-Tc-Pd-Rh-Te alloy particles extracted from spent fuel and their leaching behaviour under Ar and H_2 atmospheres. *Radiochimica Acta*, 2004, vol. 92, no. 9-11, pp. 551-555.

Delegard, C. H., y Barney, G. S. Effects of Hanford High-Level Waste Components on Sorption of Cobalt, Strontium, Neptunium, Plutonium, and Americium of Hanford Sediments. Richland, Washington, E.E.U.U.: Rockwell Hanford Operations, RHO-RE-ST-1 P, 1983, pp. 68.

de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Clarens, F., Duro, L., Bruno, J. The oxidative mechanism dissolution of uranium dioxide. The effect of pH and oxygen partial pressure. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2004, vol. 807, pp. 83-88.

de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Clarens, F., González-Robles, E., Serrano-Purroy, D., Glatz, J.-P., Wegen, D., Christiansen, B., Martínez-Esparza, A. Contribution to leaching studies of high-burnup spent nuclear fuel. *American Nuclear Society - 12th International High-Level Radioactive Waste Management Conference 2008*: September 7-11, Las Vegas, Nevada, E.E.U.U, 2008, vol. 2, pp. 412-417.

de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Martí, V., Torrero, M. E. Solid surface evolution model to predict uranium release from unirradiated UO_2 and nuclear spent fuel dissolution under oxidizing conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, vol. 232, no. 2-3, pp. 138-145.

de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Molera, M.; Rovira, M., Duro, L., Bruno J. The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63, no. 19-20, pp. 3097-3103.

de Pablo, J., Rovira, M., Giménez, J., Casas, I., Clarens, F. Magnetite sorption capacity for strontium as a function of pH. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2008, vol. 1107, pp. 593-598.

Díaz-Arocas, P., Quiñones, J., Maffiotte, C., Serrano, J., García, J., Almazán, J. R., Esteban, J. Effect of secondary phases formation in leaching of UO_2 under simulated

radiolytic products. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1995, vol. 353, no. 1, pp. 641-646.

Douch, J., Hamdani, M., Fessi, H., Elaissari, A. Acid–base behavior of a colloidal clays fraction extracted from natural quartz sand: Effect of permanent surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, vol. 338, no. 1-3, pp. 51-60.

Douglas, L. A. Vermiculites. Minerals in Soil Environments. In: Dixon J. B. and Weed S. B., Editors, (2^a edición), Madison, Wisconsin, E.E.U.U.: Soil Science Society of America, 1989, pp. 635-674. ISBN: 0891187871.

Douglas, M., Clark, S. B., Utsunomiya, S., Ewing, R. C. Cesium and strontium incorporation into uranophane, $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2002, no. supplement 3, pp. 504-507.

Ebner, A. D., Ritter, J. A., Navratil, J. D. Adsorption of cesium, strontium, and cobalt ions on magnetite and a magnetite-silica composite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, vol. 40, no. 7, pp. 1615-1623.

Ekeroth, E., y Jonsson, M. Oxidation of UO_2 by radiolytic oxidants. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, vol. 322, no. 2-3, pp. 242-248.

Eriksen, T. E., Eklund, U. B., Werme, L. O., Bruno, J. Dissolution of irradiated fuel: a radiolytic mass balance study. *Journal of Nuclear Materials*, 1995, vol. 227, no. 1-2, pp. 76-82.

Eriksen, T. E., Christensen, H., Bjergbakke, E. Hydrogen production in a-irradiated bentonite. Estocolmo, Suecia: SKB, Technical Report, TR-86-04, 1986, pp. 18

Ewing, R., Weber, W. J., Clinard, W. Jr. Radiation Effects in Nuclear Waste Forms for High-Level Radiocative Waste. *Progress in Nuclear Energy*, 1995, vol. 29, no. 2, pp. 63-1127.

ENRESA. Almacenamiento Geológico Profundo de Residuos Radiactivos de Alta Actividad (AGP). Diseños conceptuales genéricos. Madrid, España: ENRESA, Publicación Técnica, PT-11-95, 1995, pp. 106.

Fernández, A. M. Preparación de una agua intersticial sintética bentonítica a diferentes salinidades (Preparation of a synthetic bentonitic interstitial water at different salinities). Madrid, España: CIEMAT, Informe DMA/M214213/05, 2005.

Ferry, C., Poinssot, C., Broudic, V., Cappealeare, C., Desgranges, L., Garcia, P., Jégou, C., Lovera, P., Marimbeau, P., Corbel, C., Miserque, F., Piron, J. P., Poulesquen, A., Roudil, D., Gras, J. M., Bouffioux, P. Référentiel Scientifique sur l'évolution a long terme des combustible usés, 2005. CEA/DEN/SAC/DPC/SECR-DO 48.

Filipská, H., Štamberg, K. Sorption of Cs(I) and Sr(II) on a mixture of bentonite and magnetite using SCM + IExM: A parametric study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2006, vol. 270, no. 3, pp. 531-542.

Finch, R. J. Thermodynamic stabilities of U(VI) minerals: Estimated and observed relationships. In Gray, W. J. and Triay, I. R., Eds., Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX, *Materials Research Society Proceedings*, 1997, vol. 465, pp. 1185–1192.

Finch, R. J., y Ewing, R. C. Alteration of natural UO₂ under oxidizing conditions from Shinkolobwe, Katanga, Zaire: a natural analogue for the corrosion of spent fuel, *Radiochimica Acta*, 1991, vol. 52-53, pp. 395–401.

Finch, R. J., y Ewing, R. C. The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 1992, vol. 190, no. C, pp. 133-156.

Finch, R. J., Hawthorne, F. C., Ewing, R. C. Schoepite and dehydrated schoepite. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 1996, vol. 412, pp. 361-368.

Finch, R. J.; Hawthorne, F. C.; Ewing, R. C. Structural relations among schoepite, metaschoepite and "dehydrated schoepite". *Canadian Mineralogist*, 1998, vol. 36, no. 3, pp. 831–845.

Finch, R.J. y Murakami, T. Systematics and paragenesis of uranium minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, *Mineralogical Society of America*, 1999, vol. 38, pp 91–180.

Fors, P., Carbol, P., Van Winckel, S., Spahiu, K. Corrosion of high burn-up structured UO₂ fuel in presence of dissolved H₂. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, vol. 394, no. 1, pp. 1-8.

Forst, W. Second-order unimolecular kinetics in the thermal decomposition of hydrogen peroxide vapor. *Canadian Journal of Chemistry*, 1958, vol. 36, no. 9, pp. 1308-1319.

Forsyth, R. S., Werme, L. O. Spent fuel corrosion and dissolution. *Journal of Nuclear Materials*, 1992, vol. 190, no. C, pp. 3-19.

- Freeze, R. A., y Cherry, A. J. Groundwater. Englewood Cliffs, New Jersey, E.E.U.U.: Prentice-Hall, Inc, 1979, pp. 604.
- Freundlich, H. Ueber Kolloidfällung und Adsorption. *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*, 1907, vol. 1, no. 11, pp. 321-331.
- Frondel, C. Systematic Mineralogy of Uranium and Thorium. Washington, Distrito de Columbia, E.E.U.U.: Geological Survey Bulletin 1064, 1958, pp. 400.
- Fukuda, K., Danker, W., Lee, J. S., Bonne, A., Crijns, M. J. IAEA Overview of global spent fuel storage. Viena, Austria: IAEA-CN-102/60, 2010.
- Giménez, J., Baraj, E., Torrero, M. E., Casas, I., de Pablo, J. Effect on H_2O_2 , NaClO_4 and Fe on the dissolution of unirradiated UO_2 in NaCl $5 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$. Comparison with spent fuel dissolution experiments. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, vol. 238, no. 1, pp. 64-69.
- Giménez, J., Clarens, F., Casas, I., Rovira, M., de Pablo, J., Bruno, J. Oxidation and dissolution of UO_2 in bicarbonate media: Implications for the spent nuclear fuel oxidative dissolution mechanism. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, vol. 345, no 2-3, pp. 232-238.
- Giménez, J., de Pablo, J., Casas, I., Quiñones, J., Cobos, J., Díaz Arocas, P. Descripción del Residuo (Combustible Nuclear Gastado). Madrid, Spain: CIEMAT, Informe DF/N/RA-02/OP-03, 2003.
- Goldik, J. S., Nesbitt, H. W., Noel, J. J., Shoesmith, D. W. Surface electrochemistry of UO_2 in dilute alkaline hydrogen peroxide solutions. *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, pp. 1699-1709.
- Goldsmith, W. A., y Bolch, E. W. Clay slurry sorption of carrier-free radiocations. *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, 1970, vol. 96, pp. 1115-1127.
- Grambow, B., Loida, A., Dressier, P., Geckeis, H., Gago, J., Casas, I., de Pablo, J., Giménez, J., Torrero, M. E. Chemical reaction of fabricated and high burn-up spent UO_2 fuel with saline brines. European Commission, Final Report EUR 17111, 1997, pp. 166.
- Gray, W. J. Effects of radiation on the oxidation potential of salt brine. *Materials Research Society Symposium*, 1988, vol. 112, pp. 405-413.

Gray, W. J., y Wilson, C. N. Spent fuel dissolution studies FY 1991 to 1994. Richland, Washington, E.E.U.U: Pacific Northwest National Laboratory. Technical Report, PNL - 10540, 1995, pp. 148.

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. y Forest, I. OECD-NEA. Amsterdam, Holanda: Elsevier Science Publishers B. V., 1992, pp. 715. ISBN: 0444893814.

Gu, B. X., Wang, L. M., Ewing, R. C. Effect of amorphization on the Cs ion exchange and retention capacity of zeolite-NaY. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, vol. 278, no. 1, pp. 64-72.

Gu, B. X., Wang, L. M., Minc, L. D., Ewing, R. C. Temperature effects on the radiation stability and ion exchange capacity of smectites. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, vol. 297, no. 3, pp. 345-354.

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., Amsterdam, Holanda: Elsevier B.V, 2003, pp. 919. ISBN: 0444514015.

Hanson, B., McNamara, B., Buck, E. C., Friese, J., Jenson, E., Krupka, K., Arey, B. Corrosion of commercial spent nuclear fuel. 1. Formation of studtite and metastudtite. *Radiochimica Acta*, 2005, vol. 93, no. 3, pp. 159-168.

Hartmann, T., Paviet-Hartmann, P., Wetteland, C., Lu, N. Spectroscopic determination of hypochlorous acid, in chloride brine solutions, featuring 5 MeV proton beam line experiments. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, vol. 66, no. 5, pp. 335-341.

Herbelin, A. L., y Westall, J.C. FITEQL: a program for the determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Department of Chemistry, Oregon State University. Corvallis, Oregon, E.E.U.U. Report 96-01, 1996.

Ho, Y. S., y McKay, G. Pseudo-second order models for sorption processes. *Process Biochemistry*, 1999, vol. 34, pp. 451-465.

Ho, Y. S., y Ofomaja, A. E. Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution. *Process Biochemistry* 2005, vol. 40, no 11, pp. 3455-3461.

Hoare, D. E., Protheroe, J. B., Walsh, A. D. Thermal decomposition of hydrogen peroxide vapour. *Nature*, 1958, vol. 182, no. 4636, p. 654.

Hoskin, P. W. O., y Burns, P. C. Ion exchange between aqueous fluid and spent nuclear fuel alteration products: implications for the mobility of Cs in the probable repository at Yucca Mountain. *Mineralogical Magazine*, 2003, vol. 67, no. 4, pp. 689-696.

Hughes M., y Pool, R. Metals and Microorganism. Londres, Reino Unido: Chapman and Hall, 1989, pp. 424. ISBN: 0412244004.

IAEA-International Atomic Energy. Nuclear Technology review. Viena, Austria, IAEA/NTR/2008, 2008.

Janeczek, J., Ewing, R. C., Oversby, V., Werme, L. O., Uraninite and UO₂ in spent nuclear fuel: A comparison. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, vol. 238, no. 1, pp. 121-130.

Jégou, C., Peugeot, S., Broudic, V., Roudil, D., Deschanel, X., Bart., J. M. Identification of the mechanism limiting the alteration of clad spent fuel segments in aerated carbonated groundwater. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, vol. 326, no. 2-3, pp. 144-155.

Jégou, C., Muzeau B., Broudic, V., Poulesquen, A., Roudil, D., Jorion, F., Corbel, C. Effect of alpha irradiation on UO₂ surface reactivity in aqueous media. *Radiochimica Acta*, 2005, vol. 93, no. 1, pp. 35-42.

Johnson, L. H., Garisto, N. C., Stroes-Gascoyne, S. Used fuel dissolution studies in Canada. In Waste Management'85, R.G. Post, ed., 1, 1985, pp. 479-481.

Kelm, M., y Bohnert, E. Gamma radiolysis of NaCl brine: Effect of dissolved radiolysis gases on the radiolytic yield of long-lived products. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, vol. 346, no. 1, pp. 1-4.

Kelm, M., Pashalidis, I., Kim, J. I. Spectroscopic investigation on the formation of hypochlorite by alpha radiolysis in concentrated NaCl solutions. *Applied Radiation and Isotopes*, 1999, vol. 51, no. 6, pp. 637-642.

Kim, W. H., Choi, K. C., Park, K. K., Eom, T. Y. Effects of hypochlorite ion on the solubility of amorphous schoepite at 25°C in neutral to alkaline aqueous solutions. *Radiochimica Acta*, 1994, vol. 66-67, pp. 45-49.

Knief, R. Nuclear Energy Technology: Theory and Practice of Commercial NuclearPower. Nueva York, Nueva York, E.E.U.U: McGraw-Hill, 1981, pp. 605. ISBN: 0070350868.

Krauskopf, K. B. Aqueous geochemistry of radioactive waste disposal. *Applied Geochemistry*, 1986, vol. 1, no. 1, pp. 15-23.

Kleykamp, H. The chemical state of the fission products in oxide fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 1985, vol. 131, no. 2-3, pp. 221-246.

Kubatko, K. -A. H., Helean, K. B., Navrotsky, A., Burns, P. C. Stability of peroxide-containing urnayl minerals. *Science*, 2003, vol. 302, no. 5648, pp. 1191-1193.

Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i: solids. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, vol. 38, no. 11, pp. 2221-2295.

Loida, A., Metz, V., Kienzler, B., Geckeis, H. Radionuclide release from high burnup spent fuel during corrosion in salt brine in the presence of hydrogen overpressure. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, vol. 346, no. 1, pp. 24-31.

Lützenkirchen, J. Comparison of 1-pK and 2-pK versions of surface complexation theory by the goodness of fit in describing surface charge data of (hydr)oxides. *Environmental Science and Technology*, 1998, vol. 32, no. 20, pp. 3149-3154.

Martínez Esparza, A., Cera, E., Andriambolona, Z., Bruno, J., Cáceres, J., Cachoir, C., Carbol, P., Casas, I., Cavedon, J. M., Clarens, F., Cobos, J., de Pablo J., Gago, J. A., Giménez, J., Glatz, J. P., González de la Huebra, A., Grambow, B., Iglesias, E., Jégou, C., Kelm, M., Kienzler, B., Lemmens, K., Loida, A., Merino, J., Metz, V., Miserque, F., Poinssot, C., Poulesquen, A., Quiñones, J., Rondinella, V. V., Rovira, M., Serrano, D., Spahiu, K., Wegen, D., Wiss, T. D13. Mathematical Model Development and Experiments Integration in the MAM. WP4: Matrix Model Construction. Contract N° FIKW-CT-2001-20192 SFS. In European Commission. 5th Euratom Framework Programme 1998-2002. Key Action: Nuclear Fission (ed. A. Martínez Esparza and E. Cera), (Deliverable D13), 2004.

Matzke, H., Blank, H., Coquerelle, M., Lassmann, K., Ray, I. L. F., Ronchi C., Walker C. T. Oxide fuel transients. *Journal of Nuclear Materials*, 1989, vol. 166, no. 1-2, pp. 165-178.

McNamara, B., Buck, E. C., Hanson, B. Observation of Studtite and Metastudtite on Spent Fuel. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2003, vol. 757, pp. 401-406.

Mott, C. J. B. Anion and Ligand Exchange: In The Chemistry of Soil Processes. eds. Greenland . D. J. and Hayes M. H. B., Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, 1981.

Muzeau, B., Jégou, C., Delaunay, F., Broudic, V., Brevet, A., Catalette, H., Simoni, E., Corbel, C. Radiolytic oxidation of UO₂ pellets doped with alpha-emitters (238/239Pu). *Journal of Alloy Compounds*, 2009, vol. 467, no. 1-2, p. 578-589.

Nguyen, S. N., Silva, R. J., Weed, H. C., Andrews Jr., J. E. Standard Gibbs free energies of formation at the temperature 303.15 K of four uranyl silicates: soddyite, uranophane, sodium boltwoodite, and sodium weeksite. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1992, vol. 24, no. 4, pp. 359-376.

O'Hare, P. A. G., Lewis, B. M., Nguyen, S. N. Standard molar enthalpy of formation at 298.15 K of dehydrated schoepite UO₃ · 0.9H₂O. Thermodynamics of (schoepite + dehydrated schoepite + water). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1988, vol. 20, no. 11, pp. 1287-1296.

ORIGEN-ARP Automatic Rapid Process For Spent Fuel depletion, Decay, And Source Term Analysis, "NUREG/CR-0200 Revision 6. Volume1, SectionD1, ORNL/NUREG/CSD-2/V1/R6, 2000.

Panin A. V., Walling, D. E., Golosov, V. N. The role of soil erosion and fluvial processes in the post-fallout redistribution of Chernobyl-derived caesium-137: a case study of the Lapki Catchment, central Russia. *Geomorphology*, 2001, vol. 40, no. 3-4, pp. 185-204.

Parks, G. A., y Pohl, D. C. Hydrothermal solubility of uraninite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, vol. 52, no. 4, pp. 863-875.

Pastina, B., y LaVerne, J. A. Effect of Molecular Hydrogen on Hydrogen Peroxide in Water. Radiolysis. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, vol. 105, no. 40, pp. 9316-9322.

Pearcy, E. C., Prikryl, J. D., Murphy, W. M., Leslie, B. W. Alteration of uraninite from the Nopal I deposit, Peña Blanca District, Chihuahua, Mexico, compared to degradation of spent nuclear fuel in the proposed U.S. high-level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada. *Applied Geochemistry*, 1994, vol. 9, no. 6, pp. 713-732.

Pérez, I., Casas, I., Martín, M., Bruno, J. The thermodynamics and kinetics of uranophane dissolution in bicarbonate test solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, vol. 64, no. 4, pp. 603-608.

Pérez, I., Casas, I., Torrero, M. E., Cera, E., Duro, L., Bruno, J. Dissolution studies of soddyite as a long-term analogue of the oxidative alteration of the spent nuclear fuel matrix. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1997, vol. 465, pp. 565-572.

Price, D., Worsfold, P. J., Mantoura, F. C. Determination of hydrogen peroxide in sea water by flow-injection analysis with chemiluminescence detection, *Analytica Chimica Acta*, 1994, vol. 298, no. 1, pp. 121-128.

Quiñones, J., González de la Huebra, A., Cera, E., Merino, J., Bruno, J., de Pablo, 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. Madrid, España: CIEMAT, Informe DFN/RA-05/SP-03, 2003.

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. Madrid, España: ENRESA, Publicación Técnica, PT-02-00, 2000, pp. 47.

Rey, A., Giménez, J., Casas, I., Clarens, F., de Pablo, J. Secondary phase formation on UO_2 in phosphate media. *Applied Geochemistry*, 2008, vol. 23, no. 8, pp. 2249-2255.

Robertson, A. P., y Leckie, J. O. Cation binding predictions of surface complexation models: Effects of pH, ionic strength, cation loading, surface complex, and model fit *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, vol. 188, no. 2, pp. 444-472.

Röllin, S., Spahiu, K., Eklund, U. -B. Determination of dissolution rates of spent fuel in carbonate solutions under different redox conditions with a flow-through experiment. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, vol. 297, no. 3, pp. 231-243.

Rosborg, B., y Werme, L. The Swedish nuclear waste program and the long-term corrosion behaviour of copper. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, vol. 379, no. 1-3, pp. 142-153.

Rovira, M., de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Clarens, F. Sorption of caesium on commercial magnetite with low silica content: Experimental and modelling. *Material Research Society Symposium Proceedings*, 2004, vol. 807, pp. 677-682.

Rühm, W., Steiner, M., Wirth, E., Dvornik, A., Zhuchenko, T., Kliastshorin, A., Rafferty, B., Shaw, G., Kuchma, N. Dynamic of Radionuclides Behaviour in Forest Soils, in eds A. Karaoglou, G. Desmet, G. N. Kelly and H. G., (eds.), *The Radiological Consequences of the Chernobyl Accident. Proceedings of the 1st International*

Conference, Minsk, Belarus, 18–22 March 1996. Luxembourg: European Commission, EUR 16544 EN, 1996, pp. 225–228.

Sattonay, G., Ardois, C., Corbel, C., Lucchini, J. F., Barthe, M. -F., Garrido, F., Gosset, D. Alpha radiolysis effects on UO₂ alteration in water. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, vol. 288, no. 1, pp. 11-19.

Schiewer, S., y Wong, M. H. Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. *Chemosphere*, 2000, vol. 41, no. 1-2, pp. 271-282.

Schindler, M., Mutter, A., Hawthorne, F. C., Putnis, A. Prediction of crystal morphology of complex uranyl-sheet minerals. I. Theory. *Canadian Mineralogist*, 2004, vol. 42, no. 6, pp. 1629-1649.

Serne, R. J., y Wood, M. I. Hanford Waste-Form Release and Sediment Interaction. A Status Report with Rationale and Recommendations for Further Studies. Richland, Washington, E.E.U.U.: PacificNorthwest Laboratory, PNL-7297, 1990.

Serrano-Purroy, D., Casas, I. , González-Robles, E., Glatz, J. P. , Wegen, D. H., Clarens, F. , Giménez, J., de Pablo, J., Martínez-Esparza, A. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, doi:10.1016/j.jnucmat.2011.03.020.

Shoesmith, D. W. Fuel corrosion process under waste disposal. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, vol. 282, no. 1, pp. 1-31.

Shoesmith, D. W. Used Fuel and Uranium dissolution studies - A review. Toronto, Ontario, Canadá: Nuclear Waste Management Organization, Technical Report, NWMO-TR-2007-03, 2007, pp.60.

Shoesmith, D. W., y Sunder, S. The prediction of nuclear fuel (UO₂) dissolution rates under waste disposal conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 1992, vol. 190, no. 2, pp. 20-35.

Shoesmith, D. W., Sunder, S., Bailey, M. G., Wallace, G. J. The corrosion of nuclear fuel (UO₂) in oxygenated solutions. *Corrosion Science*, 1989, vol. 29, no. 9, pp. 1115-1128.

Sigg, L., Goss, K. -U., Haderlein, S., Harms, H., Hug, S. J., Ludwig, C. Sorption phenomena at environmental solid surfaces. *Chimia*, 1997, vol. 51, no. 12, pp. 893-899.

Small, T. D., Warren, L. A., Ferris, F. G. Influence of ionic strength on strontium sorption to bacteria, Fe(III) oxide, and composite bacteria-Fe(III) oxide surfaces. *Applied. Geochemisrty*, 2001, vol. 16, no. 7-8, pp. 939-946.

Smith Jr., D. K. Uranium Geochemistry, Mineralogy, Geology, Exploration and Resources. In: B. DeVivo, F. Ippolito, G. Capaldi and P.R. Simpson, Editors, Londres, Reino Unido: British Institution of Mining and Metallurgy, 1984, pp. 43–88.

Smith, J. T., y Comans, R. N. J. Modelling the diffusive transport and remobilisation of ^{137}Cs in sediments: The effects of sorption kinetics and reversibility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60, no. 6, pp. 995-1004.

Spahiu, K., Werme, L., Eklund, U. -B. The influence of near field hydrogen on actinide solubilities and spent fuel leaching. *Radiochimica Acta*, 2000, vol. 88, no. 9-11, pp. 507-511.

Sposito, G. The surface chemistry of soils. Nueva York, Nueva York, E.E.U.U: Oxford University Press, 1984, pp. 234. ISBN: 019503421.

Stroes-Gascoyne, S. Johnson, L. H., Tait, J. C., McConnell, J. L., Porth, R. J. Leaching of used CANDU fuel: results from a 19-year leach test under oxidizing conditions. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1997, vol. 465, pp. 511-518.

Sumrall, C. L., y Middlebrooks, E. J. Removal of radio-isotopes from water by slurring with Yazoo and Zilpha clays. *Journal of the American Water Works Association*, 1968, vol. 60, no. 4, pp. 485-494.

Stumm, W. Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. Wiley, J. and Sons Inc.1992, pp. 448. ISBN: 978-0-471-57672-3

Torrero, M. E., Baraj, E., de Pablo, J., Giménez, J., Casas, I. Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH. *International Journal of Chemical kinetics*, 1997, vol. 29, no. 4, pp. 261-267.

Treacy, M. M. J., y Newsam, J. M. Electron beam sensitivity of zeolite L *Ultramicroscopy*, 1987, vol. 23, no. 3-4, pp. 411-419.

Turner, J. E. Atoms, Radiation, and Radiation Protection. 3rd edition, completely revised and enlarged. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GMBH & Co.KGaA ,2007, pp. 586. ISBN: 9783527406067.

Utsunomiya, S. y Ewing, R. C. Radiation-induced decomposition of U(VI) alteration phases of UO_2 . *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2006, vol. 932, pp. 465-472.

Utsunomiya, S., Wang, L. -M., Yudintsev, S., Ewing, R. C. Ion irradiation-induced amorphization and nano-crystal formation in garnets. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, vol. 303, no. 2-3, pp. 177-187.

Utsunomiya, S., Wang, L. -M., Douglas, M., Clark, S. B., Ewing, R. C. The effect of ionizing radiation on uranophane. *American Mineralogist*, 2003, vol. 88, no. 1, pp. 159-166.

van der Pluijm, B. A., Lee, J. H., Peacor, D. R. Analytical electron microscopy and the problem of potassium diffusion. *Clays Clay Mineralogy*, 1988, vol. 36, no. 6, pp. 498-504.

Walenta, K. On studtite and its composition. *American Mineralogist*, 1974, vol. 59, pp. 166-171.

Wang, S. X., Wang, L. M., Ewing, R. C. Electron and ion irradiation of zeolites. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, vol. 278, no. 2, pp. 233-241.

Weber, W. J., Ewing, R. C., Catlow, C. R. A., Díaz de la Rubia, T., Hobbs, L. W., Kinoshita, C., Matzke, H., Motta, A. T., Nastasia, M., Salje, E. K. H., Vance, E. R., Zinkle, S. J. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *Journal of Materials Research*, 1998, vol. 13, no. 6, pp. 1434-1484.

Weber, W. J. Thermal recovery of lattice defects in alpha-irradiated UO₂ crystals. *Journal of Nuclear Materials*, 1983, vol. 114, no. 2-3, pp. 213-221.

Weber, W. J., Ewing, R. C., Catlow, C. R. A., Díaz de la Rubia, T., Hobbs, L. W., Kinoshita, C., Matzke, H., Motta, A. T., Nastasi, M., Salje, E. K. H., Vance, E. R., Zinkle, S. J. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *Journal of Materials Research*, 1998, vol. 13, no. 6, pp. 1434-1484.

Weber, W. J., Pederson, L. R., Gray, W. J., McVay, G. L. Radiation effects on nuclear waste storage materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, 1984, vol. 1, no. 2-3, pp. 527-533.

Weber, W. J., y Morris, J. C. Kinetics of adsorption on carbon solution. *Journal Sanitary Engineering Division, Proceedings American Society of Civil Engineers*, 1963, vol. 89, pp. 31-59.

Weber, W. J., Wald, J. W., Gray, W. J. Radiation effects in crystalline high-level nuclear waste solids. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, 1981, vol. 3, pp. 441-448.

Wilson, C. N. (a). Results from NNWSI Series 2 bare fuel dissolution tests. Richland, Washington, E.E.U.U.: Pacific Northwest Laboratory Report, PNL-7169, 1990.

Wilson, C. N. (b). Results from NNWSI Series 3 spent fuel dissolution tests. Richland, Washington, E.E.U.U.: Pacific Northwest Laboratory Report PNL-7170, 1990.

Wronkiewicz, D. J., Bates, J. K., Gerding, T. J., Veleckis, E., Tani, B. S. Uranium release and secondary phase formation during unsaturated testing of UO₂ at 90°C. *Journal of Nuclear Materials*, 1992, vol. 190, no. C, pp. 107-127.

Wronkiewicz, D. J., Bates, J. K., Wolf, S. F., Buck, E. C. Ten-year results from unsaturated drip tests with UO₂ at 90°C: Implications for the corrosion of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, vol. 238, no. 1, pp. 78-95.

CAPITULO 7

Artículos

Artículo I

Kinetics of UO₂(s) dissolution in the presence of hypochlorite, chlorite, and chlorate solutions

Rosa Sureda¹, Ignasi Casas¹, Javier Giménez¹, Joan de Pablo^{1,2}

¹Dept. Chemical Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya, Avda. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain.

²Environmental Technology Area-CTM Centre Tecnològic, Avda. Bases de Manresa 1, 08242 Manresa, Spain.

ABSTRACT

The influence of hypochlorite, chlorite and chlorate in the UO₂ dissolution rate has been studied experimentally using a continuous flow-through reactor. Uranium concentration in each outflow solution was measured as a function of time and dissolution rates were determined once the steady-state was reached. The results obtained show that the influence of the hypochlorite anion concentration on the UO₂ dissolution rate can be expressed by the following empirical equation:

$$r_{\text{diss}} = 10^{-8.7 \pm 0.1} \cdot [\text{ClO}^-]^{0.28 \pm 0.04}$$

The dissolution rates obtained in this work were higher than those previously determined in presence of either oxygen or hydrogen peroxide using the same experimental methodology.

In contrast, neither chlorate nor chlorite had any significant effect on the UO₂ dissolution rates under the experimental conditions of this work.

INTRODUCTION

Different studies have been carried out concerning the UO₂ or spent nuclear fuel dissolution in the presence of the main molecular oxidants produced in the radiolysis of water: O₂ [1-6], and H₂O₂ [7-11]. However the effect of the oxidants produced in the radiolysis of groundwaters with a relatively high chloride concentration and brines has been much less studied, in spite of the fact that these ground waters (brines) are expected in saline geological environments. Radiation can alter the chemistry of the brine, producing many radiolytic products such as Cl₂⁻ and some oxychlorides [12,13], in particular ClO₂⁻, ClO₃⁻, and ClO⁻.

The hypochlorite ion (ClO⁻) was found to be formed after the α irradiation of a NaCl-brine due to the chloride ion oxidation [14,15] and the formation of ClO⁻ as a function of initial chloride concentration and alpha activity concentration was also studied [16,17]. It has been demonstrated that the formation of ClO⁻ in solution has an important influence on the chemistry of the actinides, for example, it was observed that the ClO⁻ formed was able to oxidize Am(III) and Pu(IV) in solution [14]. Kim et al. [18] studied the solubility of amorphous schoepite in solutions with and without ClO⁻, obtaining solubility values two orders of magnitude higher in the presence of the hypochlorite ion with a concentration of 10⁻³ mol·dm⁻³.

On the other hand, the formation of chlorate by gamma radiolysis from NaCl brines (6 mol·dm⁻³) at ambient temperature and dose rates between 0.1 and 1 kGy/h has been demonstrated by Kelm and Bohnert [19-21], ClO₃⁻ being formed proportionally to the dose. The authors could measure ClO₃⁻ concentrations between 8.1·10⁻⁵ mol·dm⁻³ and 1.89·10⁻⁴ mol·dm⁻³ at 35°C and doses between 3335 kGy (403 days) and 9094 kGy (415 days), when the temperature was

increased from 35°C to 90°C, the chlorate ion concentration obtained decreased more than one order of magnitude.

Although some studies have shown the influence of some of these oxychlorides on the chemistry of actinides in the near-field, the kinetics of dissolution of UO_2 or spent fuel in the presence of those oxidants has not to the best of our knowledge been reported.

In this sense, we can cite the study on the influence of the hypochlorite ion concentration on the non irradiated UO_2 dissolution, carried out in batch experiments at three different ClO^- concentrations [9]. The authors obtained the following relationship between dissolution rate and ClO^- concentration in solution $r=k \cdot [\text{ClO}^-]^{1.00 \pm 0.04}$ in the range of ClO^- concentrations $2 \cdot 10^{-5}$ - $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. We could not find more kinetic data on the influence of ClO^- , ClO_2^- , or ClO_3^- on the UO_2 dissolution.

The aim of this work was to determine the UO_2 dissolution rate in the presence of varying concentrations of hypochlorite, chlorite or chlorate by using a flow through reactor [5].

EXPERIMENTAL

UO_2 dissolution rates were determined by using the same continuous flow-through reactor as that previously used for UO_2 dissolution rate determinations under different conditions [5,22].

1g of UO_2 with a particle size of 100-320 μm was introduced in a KONTES column. The solid was previously washed with HClO_4 . The surface area of the solid, determined by the BET method (Flowsorb II 2300, Micrometrics), gave a value of $0.010 \pm 0.001 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Experiments were carried out with a flow rate of 0.18-0.21 mL/min at pH=8-9 in N_2 , and in NaClO_4 0,1M ionic medium. Three different concentrations of chlorate, chlorite, and hypochlorite were used: 10^{-3} , 10^{-4} , and $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Samples of the outflow solution were taken periodically (see Table I), filtered through 0.22 μm pore size filters and acidified with concentrated HNO_3 . During the collection of each sample the flow rate was measured by weight. Uranium concentration in solution was determined by ICP-MS.

UO_2 dissolution rates were determined as follows: the uranium concentration in solution was measured at given time intervals. Once the steady-state was reached, the dissolution rate was calculated according to the following equation:

$$r = q \cdot [\text{U}] / m \cdot S \quad (\text{eq.1})$$

where r ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) is the dissolution rate, q ($\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) is the flow rate, $[\text{U}]$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) is the steady-state uranium concentration of the output solution, m (g) is the mass of UO_2 , and S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) is the specific surface area of the solid.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of hypochlorite ion

Table I shows the uranium concentrations measured as a function of time for the three experiments performed with hypochlorite ion. From the uranium concentrations at the steady

state and using eq. 1, the dissolution rates were determined (Figure 1). The UO_2 dissolution rate values are $(9.7 \pm 1,8) \cdot 10^{-11}$, $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$, and $(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ at hypochlorite ion concentrations of 10^{-5} , 10^{-4} , and $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, respectively.

Table I. Uranium concentrations at the steady-state in the experiments in the presence of ClO^- . Concentrations given in $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$[\text{ClO}^-] = 10^{-5}$		$[\text{ClO}^-] = 10^{-4}$		$[\text{ClO}^-] = 10^{-3}$	
Time (d)	$[\text{U}]_t$	Time (d)	$[\text{U}]_t$	Time (d)	$[\text{U}]_t$
0.6	7.38E-07	1	3.09E-07	1	7.56E-07
0.7	6.22E-07	2	4.82E-07	2	1.02E-06
1.5	2.53E-07	3	5.30E-07	3	1.08E-06
1.7	2.85E-07	4	4.93E-07	5	8.89E-07
2.5	2.10E-07	5	6.01E-07	6	8.87E-07
2.7	2.97E-07	6	3.13E-07	6.5	8.96E-07
3.5	2.81E-07	7	4.18E-07	7	8.02E-07
3.7	3.83E-07	8	4.07E-07	8	7.51E-07
4.7	3.92E-07			9	8.24E-07
5.6	2.39E-07			10	8.04E-07
5.8	2.79E-07			11	8.01E-07
6.7	4.11E-07			12	7.72E-07
8.7	2.86E-07			13	1.04E-06
8.8	3.16E-07			14	1.06E-06
9.7	2.44E-07			15	9.68E-07
10.7	3.21E-07			16	1.03E-06
10.4	3.03E-07				
11.7	2.50E-07				
12.4	2.41E-07				

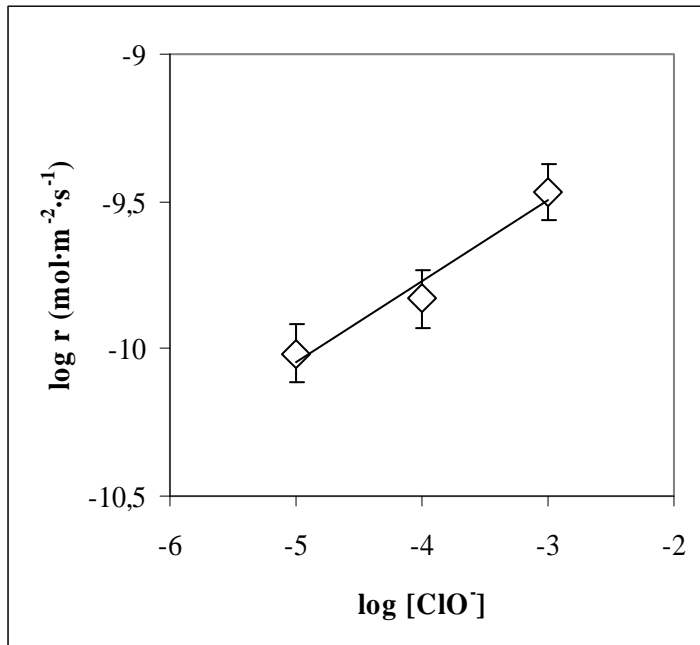


Figure 1. Variation of the UO_2 dissolution rate with hypochlorite ion concentration in solution.

In order to determine the oxidation capacity of the hypochlorite ion against UO_2 , the dissolution rates were compared with the dissolution rates obtained in the presence of other oxidants (see Figure 2). Previous studies have mainly used the oxidants oxygen and hydrogen peroxide, due to their formation through the radiolysis of water. UO_2 dissolution rates in the presence of oxygen in free-carbonate solutions have been found to be relatively low at neutral to alkaline pH values. Torrero et al. [23] deduced an empirical relationship between UO_2 dissolution rate and both proton and oxygen concentrations in solution. According to this equation, UO_2 dissolution rates at neutral to alkaline pH were lower than $10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, which is lower than the dissolution rates in the presence of hypochlorite ion determined in the current work.

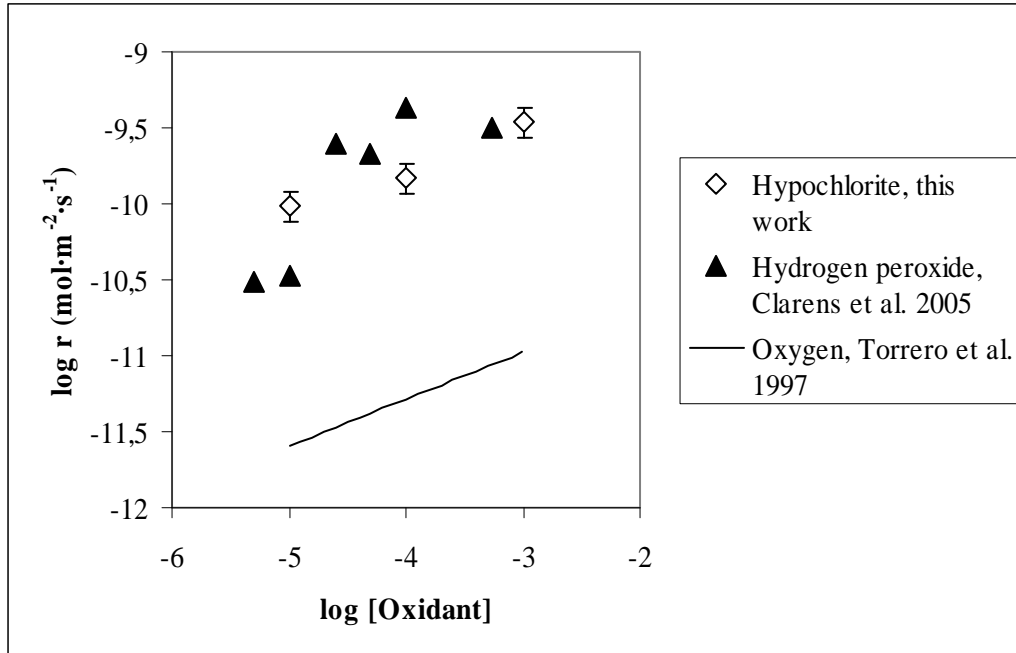


Figure 2. Variation of the UO_2 dissolution rate different oxidants (the straight line was obtained by using the model developed in Torrero et al. [23] for the UO_2 dissolution in the presence of oxygen).

On the other hand, the UO_2 dissolution rates in the presence of hydrogen peroxide have been found to be higher than in oxygen. In Clarens et al. [24] the variation of the dissolution rate with pH at a hydrogen peroxide concentration of $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ were determined using the same experimental methodology than in this work. The values obtained at alkaline pH were of the same order of magnitude than the rates determined in this work in the presence of the hypochlorite ion, indicating the importance of hypochlorite in the UO_2 oxidative dissolution mechanism in solutions with high chloride content.

From the dissolution rate values determined in this work, an empirical equation might be deduced for the influence of hypochlorite ion on the UO_2 dissolution rate:

$$r_{\text{diss}} = 10^{-8.7 \pm 0.1} \cdot [\text{ClO}^-]^{0.28 \pm 0.04}$$

Effect of chlorite and chlorate ions on the UO₂ dissolution

From the dissolution experiments carried out in the presence of variable concentrations of chlorite and chlorate the main result obtained was that uranium concentrations at the steady-state were not different from the ones determined in the 'blank' experiment (UO₂ dissolution in a solution containing only the ionic medium). This result implies that neither chlorite nor chlorate seem to significantly affect the UO₂ dissolution in the experimental conditions of this work.

CONCLUSIONS

Hypochlorite ion influences the UO₂ dissolution according to the following empirical equation:

$$r_{\text{diss}} = 10^{-8.7 \pm 0.1} \cdot [\text{ClO}^-]^{0.28 \pm 0.04}$$

The dissolution rates determined in the presence of hypochlorite ion are higher than the ones determined in oxygen and in hydrogen peroxide in similar experimental conditions. These relatively high dissolution rates point to the fact that hypochlorite ion should be considered when establishing the uranium and other radionuclides release from spent nuclear fuel in high-chloride concentration groundwaters. In contrast, neither chlorite nor chlorate caused any effect on the UO₂ dissolution rates in the experimental conditions of this work.

ACKNOWLEDGMENTS

Thanks are due to Aurora Martínez-Esparza for her valuable comments and suggestions. This work was financially supported by ENRESA (Spanish Radioactive Waste Management Co). Rosa Sureda thanks and the 'Cátedra ARGOS' (CSN-UPC collaboration) for financial support

REFERENCES

1. W.J. Gray and C.N. Wilson, Spent fuel dissolution studies: FY 1991 to 1994. Report PNL-10540, USA (1995).
2. D.W. Shoesmith, Fuel corrosion processes under waste disposal conditions, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1-31.
3. M.E. Torrero, E. Baraj, J. de Pablo, J. Giménez and I. Casas, Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH, *Int. J. Chem. Kinet.* 29 (1997) 261-267.
4. J. de Pablo, I. Casas, J. Giménez, M. Molera, M. Rovira, L. Duro and J. Bruno, The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 63 (1999) 3097-3103.
5. J. de Pablo, I. Casas, J. Giménez, F. Clarens, L. Duro and J. Bruno, The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. The effect of pH and oxygen partial pressure, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 807 (2004) 83-88.
6. J. Giménez, F. Clarens, I. Casas, M. Rovira, J. de Pablo, J. Bruno, Oxidation and dissolution of UO₂ in bicarbonate media: Implications for the spent nuclear fuel oxidative dissolution mechanism, *J. Nucl. Mater.* 345 (2005) 232-238.

7. J.B. Hiskey, Kinetics of uranium dioxide dissolution in carbonate solutions, *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C* 89 (1980) 145-171.
8. D.W. Shoesmith and S. Sunder, The prediction of nuclear fuel (UO₂) dissolution rates under waste disposal conditions, *J. Nucl. Mater.* 190 (1992) 20-35.
9. J. Giménez, E. Baraj, M.E. Torrero, I. Casas and J. de Pablo, Effect of H₂O₂, NaClO and Fe on the dissolution of unirradiated UO₂ in NaCl 5 mol kg⁻¹. Comparison with spent fuel dissolution experiments, *J. Nucl. Mater.* 238 (1996) 64-69.
10. E. Ekeröth and M. Jonsson, Dissolution of UO₂ by radiolytic oxidants, *J. Nucl. Mater.* 322 (2003) 242-248.
11. F. Clarens, J. de Pablo, I. Casas, J. Giménez, M. Rovira, J. Merino, E. Cera, J. Bruno, J. Quiñones, A. Martínez-Esparza, The oxidative dissolution of unirradiated UO₂ by hydrogen peroxide as a function of pH, *J. Nucl. Mater.* 345 (2005) 225-231.
12. W.J. Gray, Effects of radiation on the oxidation potential of salt brine, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 112 (1988) 405-413.
13. M. Kelm, E. Bohnert, Gamma radiolysis of NaCl brine: Effect of dissolved radiolysis gases on the radiolytic yield of long-lived products, *J. Nucl. Mater.* 346 (2005) 1-4.
14. K. Büppelmann, S. Magirius, Ch. Lierse, J.I. Kim, Radiolytic oxidation of americium(III) to americium(V) and plutonium(IV) to plutonium(VI) in saline solution, *J. Less-Common Metals* 122 (1986) 329-336.
15. K. Büppelmann, J.I. Kim, Ch. Lierse, The redox-behaviour of plutonium in saline solutions under radiolysis effects, *Radiochim. Acta* 44/45 (1988) 65-70.
16. M. Kelm, I. Pashalidis, J.I. Kim, Spectroscopic investigation on the formation of hypochlorite by alpha radiolysis in concentrated NaCl solutions, *Appl. Radiat. Isotopes* 51 (1999) 637-642.
17. Th. Hartmann, P. Paviet-Hartmann, Ch. Wetteland, N. Lu, Spectroscopic determination of hypochlorous acid, in chloride brine solutions, featuring 5 MeV proton beam line experiments, *Radiat. Phys. Chem.* 66 (2003) 335-341.
18. W.H. Kim, K.C. Choi, K.K. Park, T.Y. Eom, Effects of hypochlorite ion on the solubility of amorphous schoepite at 25°C in neutral to alkaline aqueous solutions, *Radiochim. Acta* 66/67 (1994) 45-49.
19. B.G. Ershow, M. Kelm, E. Janata, A.V. Gordeev, E. Bohnert, Radiation-chemical effects in the near-field of a final disposal site: role of bromine on the radiolytic processes in NaCl-solutions, *Radiochim. Acta* 90 (2002) 617-622.
20. M. Kelm, E. Bohnert, Radiation chemical effects in the near field of a final disposal site – I: Radiolytic products formed in concentrated NaCl solutions, *Nucl. Technol.* 129 (2000) 119-122.
21. M. Kelm, E. Bohnert, Radiation chemical effects in the near field of a final disposal site – II: Simulation of the radiolytic processes in concentrated NaCl solutions, *Nucl. Technol.* 129 (2000) 123-130.
22. J. Giménez, F. Clarens, I. Casas, M. Rovira, J. de Pablo, J. Bruno, Oxidation and dissolution of UO₂ in bicarbonate media: Implications for the spent nuclear fuel oxidative dissolution mechanism. *J. Nucl. Mater.* 345 (2005) 232-238.
23. M.E. Torrero, E. Baraj, J. de Pablo, J. Giménez, I. Casas, Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH. *Int. J. Chem. Kinet.* 29 (1997) 261-267.
24. F. Clarens, J. de Pablo, I. Casas, J. Giménez, M. Rovira, J. Merino, E. Cera, J. Bruno, J. Quiñones, A. Martínez-Esparza, The oxidative dissolution of unirradiated UO₂ by hydrogen peroxide as a function of pH. *J. Nucl. Mater.* 345 (2005) 225-231.

Artículo II

Cesium sorption on studtite ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

By J. Giménez^{1,*}, X. Martínez-Lladó², M. Rovira^{1,2}, J. de Pablo^{1,2}, I. Casas¹, R. Sureda¹ and A. Martínez-Esparza³

¹ Department of Chemical Engineering (ETSEIB-UPC), Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain

² CTM Centre Tecnològic, Av. Bases de Manresa 1, 08240 Manresa, Spain

³ ENRESA, Emilio Vargas 7, Madrid, Spain

(Received April 2, 2009; accepted in final form March 16, 2010)

Cesium / Studtite / Uranyl peroxide / Freundlich isotherm / Sorption

Summary. One of the mechanisms that may decrease the mobility of cesium released from spent fuel in a high level nuclear waste repository (HLNW) is its sorption onto uranyl-containing alteration phases formed on the spent fuel surface such as studtite ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). The results obtained in this work show that sorption is a very fast process; cesium in solution is sorbed in less than one hour at pH 5. Sorption as a function of initial concentration in solution was also studied between initial cesium concentrations ranging from $7.6 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ to $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. The data have been modelled considering a Freundlich isotherm, with K_F and n values of 10 ± 1 , and 1.4 ± 0.1 , respectively ($r^2 = 0.998$). Sorption is very dependent on ionic strength, suggesting that cesium sorbs onto studtite by forming an outer-sphere complex involving electrostatic interactions. Sorption is observed to be very low at acidic pH, while relatively high at alkaline pH (*i.e.*, almost 60% of the total cesium concentration in solution is sorbed at pH > 9). The results point to the importance of sorption processes on uranyl alteration phases on the retention of radionuclides.

1. Introduction

Cesium is a fission product present in radioactive wastes (*e.g.* spent nuclear fuel and high-level waste) with ¹³⁵Cs (half-life: 3×10^6 years) and ¹³⁷Cs (half-life: 30 years) considered harmful isotopes that contribute to the radiation hazard of nuclear waste. Cesium is also of concern due to the tendency of some of its radioisotopes to accumulate in biological systems [1, 2] in preference to the chemically similar, biologically essential nutrient potassium [3, 4]. The Cs⁺ ion is highly mobile in aqueous media [5], facilitating its involvement with the hydrological cycle [6, 7].

The incorporation or sorption of cesium onto spent nuclear fuel alteration products was suggested by Finn *et al.* [8], when considering trends in the amount of cesium released in spent fuel leaching experiments. The authors observed the formation of secondary solid phases on the surface of the spent nuclear fuel within two years, and over this time cesium fractional release decreased.

The retention of cesium by uranium secondary phases formed on spent nuclear fuel surfaces could be a consequence of the formation of new Cs-U solid phases, or an ionic exchange with K⁺ or Na⁺ if the secondary phase contains these cations. Regarding the latter mechanism, the incorporation of cesium into boltwoodite, $\text{K}(\text{H}_3\text{O})\text{UO}_2(\text{SiO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [9], compreignacite, $\text{K}_2\text{U}_6\text{O}_9 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [10], and uranophane, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [11] has been demonstrated. On the other hand, the formation of U-Cs solid phases has been observed in some cases, such as by Giammar and Hering [12] who studied the influence of cesium on metaschoepite solubility, and they observed the formation of a CsUOH phase in the presence of concentrated CsNO₃. In addition, Finch *et al.* detected a solid with the composition $\text{Cs}_{2x}\text{Ba}_{1-x}(\text{UO}_2)_5\text{MoO}_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_n$ in spent nuclear fuel leaching tests [13]. In the Cs-incorporation experiments, the cesium concentrations used were much higher than would be expected in a nuclear waste repository or in the environment in general, since for the formation of Cs-boltwoodite and Cs-compreignacite at 100 °C, the experimental cesium concentrations were 2 mol dm^{-3} [9, 10]. Another mechanism that might contribute to the decrease of cesium concentration in solution is sorption, which could take place at concentrations lower than the ones needed for either solid phases precipitation or ionic exchange with potassium or sodium.

The uranium peroxides studtite ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), and metastudtite ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) have been demonstrated to precipitate as secondary solid phases on spent nuclear fuel surface [14]. These phases might be formed due to the presence of hydrogen peroxide generated by radiolysis of the solution in contact with the fuel [15, 16] and, actually, they have been observed on spent fuel in contact with water [14, 17, 18]. At room temperature, the more stable uranyl peroxide is studtite [19]. Although studies concerned with the sorption capacity of the uranium peroxides are scarce, the work of Douglas *et al.* [20] shows that they have a relatively high sorption capacity at least for neptunium.

Considering the potential role of uranyl secondary phases, in particular uranium peroxides, in the retention of radionuclides, the sorption of cesium onto freshly precipitated studtite is studied in this work through three different series of experiments: 1) sorption kinetics; 2) sorption isotherms; and 3) sorption as a function of pH. These ex-

* Author for correspondence
(E-mail: francisco.javier.gimenez@upc.edu).

periments provide insight into the sorption mechanism of cesium onto studtite.

2. Materials and methods

Studtite was prepared following the procedure of Rey *et al.* [19]. The final solid obtained was dried and characterized as pure studtite by X-ray powder diffraction (XRD, data not shown). The surface area of the solid was determined by the BET method to be $1.01 \pm 0.01 \text{ m}^2/\text{g}$.

Cesium solutions were prepared by dissolving CsCl (Merck) in 0.01 mol dm^{-3} or 0.1 mol dm^{-3} NaClO_4 . The study was carried out by means of batch sorption experiments at $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ in a thermostatic cabinet in synthetic air in the absence of CO_2 . A known amount of the powdered studtite ($\sim 0.05 \text{ g}$) was put in contact with 20 cm^3 of cesium solution in stoppered polystyrene tubes. The tubes were continuously stirred until equilibrium was reached (30 h). At this point, the samples were taken and filtered through $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ MICROPORE pore-size filters. Cesium and uranium concentrations in solution were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

The concentration of cesium attached to the solid in units of moles of Cs per m^2 of dry solid was calculated by subtracting the final metal concentration, $[\text{Cs}]$ in mol dm^{-3} , from the initial concentration of metal added to the solution, $[\text{Cs}]_0$, and normalising to the surface area (SA) to volume (V) ratio:

$$\{\text{Cs}\}_s = ([\text{Cs}]_0 - [\text{Cs}]) \frac{V}{\text{SA}} \quad (1)$$

Three different series of experiments were carried out, with the objective to study: (a) sorption kinetics ($[\text{Cs}]_0 = 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ and $\text{pH}_0 = 5$), (b) sorption isotherms ($[\text{Cs}]_0$ variable and $\text{pH}_0 = 7$), and (c) sorption envelopes ($[\text{Cs}]_0 = 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ and variable pH). XRD confirmed that the solid at the end of the experiments was studtite in the whole pH range studied.

3. Results and discussion

3.1 Cesium sorption as a function of time

The variation of Cs sorption as a function of time is shown in Fig. 1. As can be seen, sorption is very fast under the experimental conditions, with equilibrium values reached within the first day. The percentage of sorption (as $100\{\text{Cs}\}_s/[\text{Cs}]_0$) is relatively high ($\approx 40\%$), compared with, for example, recent data on cesium sorption onto magnetite [21], where Singh *et al.* obtained sorption percentages of $\sim 30\%$.

Modelling of the kinetic data has been carried out using a pseudo-second order rate equation, which has been widely used to describe sorption of trace elements on different sorbents [22]. The rate equation is:

$$\frac{t}{\{\text{Cs}\}_s} = \frac{1}{k\{\text{Cs}\}_{s,\text{eq}}^2} + \frac{1}{\{\text{Cs}\}_{s,\text{eq}}}t \quad (2)$$

where $\{\text{Cs}\}_{s,\text{eq}}$ is the amount of cesium sorbed at equilibrium (in mol m^{-2}), k is the rate constant of sorption (in $\text{m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$), and $\{\text{Cs}\}_s$ is the amount of cesium sorbed on the surface of the solid (in mol m^{-2}) at any contact time, t .

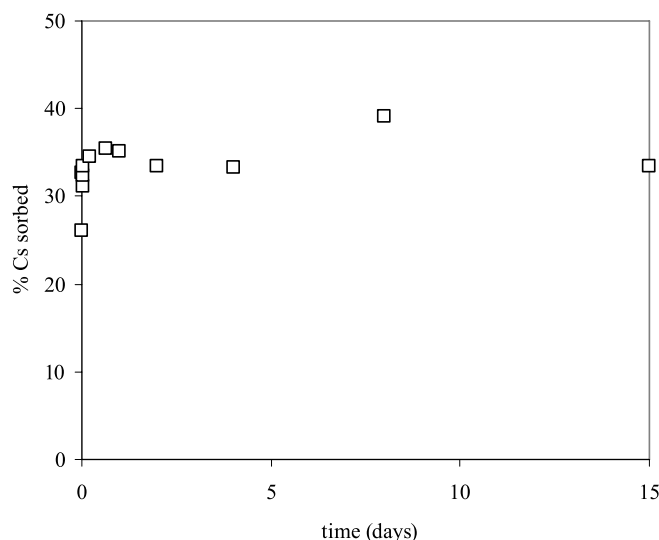


Fig. 1. Variation of cesium sorbed onto studtite as a function of contact time. Experiments carried out with 0.1 g of studtite and $[\text{Cs}]_0 = 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ in the presence of 0.01 mol dm^{-3} NaClO_4 at $\text{pH} = 5$.

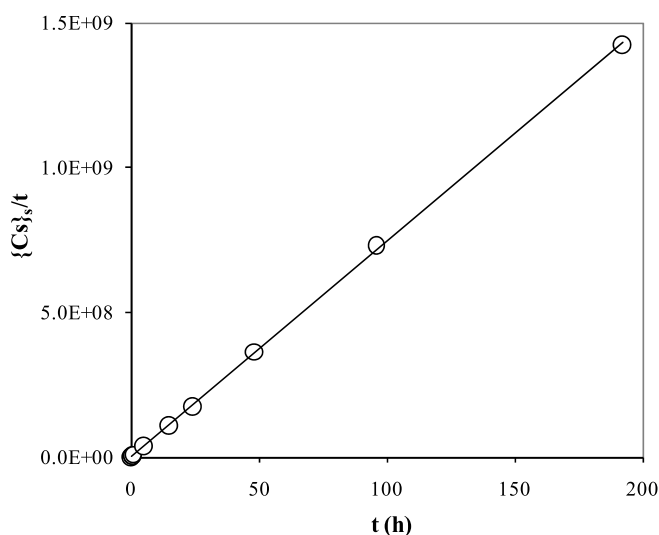


Fig. 2. Fitting of Eq. (2) (pseudo-second order kinetics) to the experimental sorption data obtained as a function of time.

The plotting of $t/\{\text{Cs}\}_s$ against t resulted in a straight line, indicating that the sorption data can be correlated to pseudo-second order kinetics (see Fig. 2), with a kinetic constant $k = (1.2 \pm 0.5) \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.2 Sorption isotherms

The initial cesium concentration was varied between $7.6 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ and $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. This range includes concentrations released from a high burnup spent nuclear fuel (*i.e.* 60 MWd/tU) from $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ to $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ [23]. The solutions were put in contact with studtite at $\text{pH} 5$ for 30 h. Experiments were carried out at two different ionic strength values, 0.1 mol dm^{-3} and 0.01 mol dm^{-3} .

The final concentrations in solution are shown in Fig. 3. The values of cesium concentration sorbed on the studtite, q in mol kg^{-1} , have been calculated considering the loss of cesium from solution. Equilibrium isotherm equations have

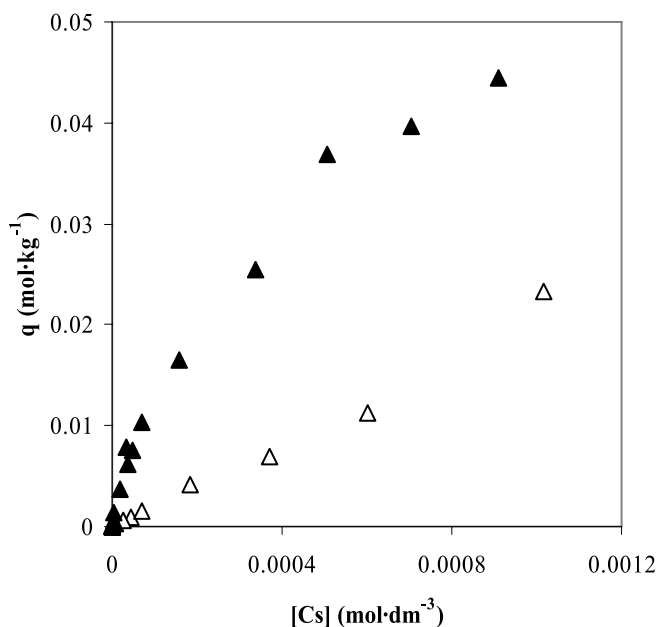


Fig. 3. Cesium sorption onto studtite at pH = 7 as a function of ionic strength and equilibrium cesium concentration in solution. ▲ Series at 0.1 mol dm⁻³ ionic strength; △ series at 0.01 mol dm⁻³ ionic strength.

been used in order to describe the experimental sorption data [24]. Different isotherms are used for describing solid-liquid sorption systems. The Freundlich isotherm is considered to be appropriate for describing both multilayer sorption and sorption on heterogeneous surfaces [25, 26], and may be used for non-ideal sorption that involves heterogeneous sorption. In the case of cesium sorption onto studtite, as demonstrated in Fig. 3, cesium sorption increases over the whole range of concentrations studied. This behaviour could be explained by multilayer sorption onto studtite, however, a Freundlich isotherm would better describe the results obtained.

The Freundlich isotherm is expressed by the following equation:

$$q = K_F [Cs]^{1/n} \quad (3)$$

where K_F , and n are empirical constants. To obtain these parameters, Eq. (3) may be linearized by taking logarithm on both sides:

$$\log q = 1/n \log [Cs] + \log K_F \quad (4)$$

The fitting of Eq. (4) to the data for cesium sorption onto studtite is shown in Fig. 4. At 0.1 mol dm⁻³ ionic strength, the K_F and n values obtained are 12 ± 1 and 1.3 ± 0.1 , respectively, while at 0.01 mol dm⁻³, the K_F and n values obtained are 15 ± 1 and 1.1 ± 0.1 , respectively ($r^2 = 0.998$). Examination of the plot suggests that the Freundlich isotherm is a good model for cesium sorption onto studtite ($\chi^2 = 8 \times 10^{-3}$), especially at lower cesium concentrations ($< 5 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³). The Freundlich isotherm parameter K_F gives the adsorption capacity when the concentration of the ion is unity, and it is useful in the evaluation of the sorption capacity of the solid. Because no data in the literature were found related to the sorption isotherms of cesium or other radionuclides on studtite, the results obtained in this

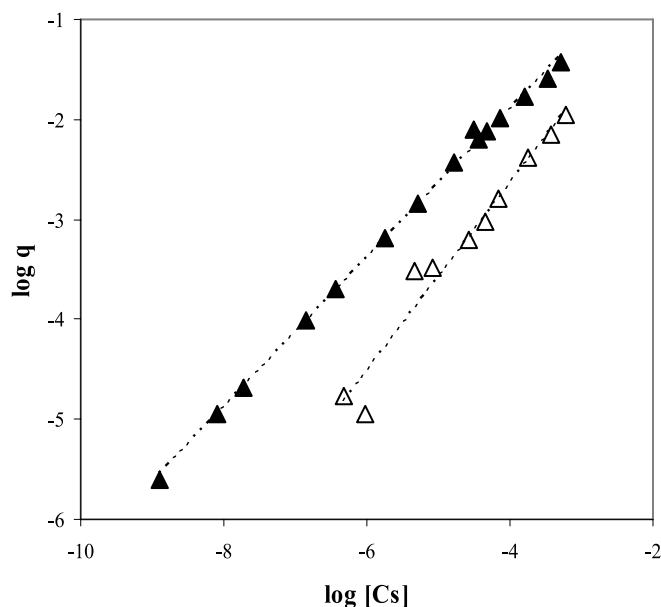


Fig. 4. Fitting of Eq. (4) (i.e., linearized form of the Freundlich isotherm) to the experimental results obtained in this work. ▲ Series at 0.1 mol dm⁻³ ionic strength; △ series at 0.01 mol dm⁻³ ionic strength.

work are compared with the isotherms for the cesium sorption onto magnetite, a corrosion product of the iron present in the canister in a high level nuclear waste repository [27–30]. Sorption of cesium on magnetite has previously been modelled considering a Freundlich isotherm, but with K_F values much lower (~ 0.02 ; Ref. [31]) than the ones obtained in this work for studtite.

3.3 Influence of ionic strength on cesium sorption onto studtite

The main trend of the sorption isotherms obtained in this work is the critical influence of ionic strength on the sorption of cesium onto studtite. The assessment of the effect of ionic strength on sorption equilibria is a convenient method to distinguish if either inner-sphere or outer-sphere complexes are formed on the surface of the solid [32–34]. The dependency of sorption on ionic strength is typical of the formation of outer-sphere complexes, which involve electrostatic bonds; these bonds are less stable than inner-sphere complexes, which form covalent bonds. A strong dependency of sorption on ionic strength was also observed in the sorption of cesium onto magnetite [21, 31], which was explained considering a competition between the alkali cations Na⁺ and Cs⁺ for the available magnetite sites [31]. Poinsot *et al.* [35] observed a decrease of cesium sorption onto illite by about two orders of magnitude when increasing the concentration of NaClO₄ from 0.01 mol dm⁻³ to 1 mol dm⁻³. The variation of sorption with ionic strength has been considered to corroborate that electrostatic factors govern the sorption of cesium onto magnetite [21]. Similar results obtained in this work suggest that electrostatic factors may be governing cesium sorption onto studtite as well.

3.4 Sorption of Cs as a function of pH

Determining the variation of the studtite sorption capacity for cesium as a function of pH was carried out by means

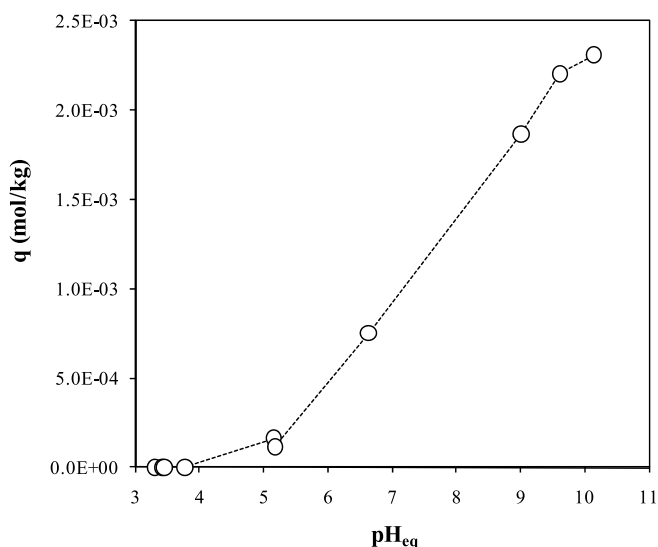


Fig. 5. Cesium sorption onto 0.05 g of studtite as a function of equilibrium pH. $[Cs]_0 = 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

Table 1. Percentage of cesium sorbed as a function of equilibrium pH ($[Cs]_0 = 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; weight of studtite: 0.05 g).

pH _{eq}	% Cs sorbed
3.3–3.8	~ 0
5.2	4
6.6	19
9.0	47
9.6	56
10.1	58

of experiments with the same initial cesium concentrations ($10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) and weight of studtite (0.05 g). The results obtained as a function of equilibrium pH are shown in Fig. 5. The maximum sorption is obtained at alkaline pH, while at acidic pH the sorption is negligible. This behaviour is consistent with the sorption of a cation (Cs^+ is the only Cs-containing species in solution in the pH range studied) on a negatively charged surface at $pH > pH_{pzc}$.

Considering the initial cesium concentration ($10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) and the concentrations at equilibrium, the percentage of cesium sorbed under the conditions of this work are shown as a function of pH in Table 1. As can be seen, the amount of cesium sorbed is relatively high at alkaline pH values (*i.e.*, almost a 60%). At the pH of most groundwater, (*i.e.*, between 6 and 8), approximately 20 to 45% of the cesium in solution would be sorbed onto the studtite.

Based on these results, sorption onto studtite should be considered as a possible retention pathway for the migration of cesium released from spent nuclear fuel over a wide range of concentrations. Sorption may dominate, particularly at low cesium concentrations, where other possible retention mechanisms such as the formation of Cs-U phases and ion exchange are not expected. At long equilibration times, structural incorporation of cesium on studtite could be an important mechanism to be considered, as it has been demonstrated for other uranyl mineral phases [37].

4. Conclusions

The main conclusion from this work is that between 20 and 45% of total cesium in solution is sorbed by freshly precipitated studtite in the pH range of most groundwaters. This finding is particularly important because sorption seems to be one of the main retardation mechanisms for cesium migration. Studtite could, in this case, be a key solid phase because other solid phases, such as iron oxides produced from the canister corrosion, are considered as having a relatively low effect on the cesium retention [36].

The effect of ionic strength on cesium sorption on studtite suggests the possible formation of an outer-sphere complex on the studtite surface. However, more work is necessary in order to establish the actual sorption mechanism. In addition to other radionuclide-retarding mechanisms such as ion exchange observed with other uranyl phases, the sorption of cesium to the surface of studtite should be considered when establishing the amount of cesium released to the environment and its mobility.

Acknowledgment. This work was financially supported by ENRESA (Spanish Radioactive Waste Management Co), the European Commission, the Spanish 'Ministerio de Ciencia e Innovación' (Project CTM2008-06662-C02-01) and by the Generalitat de Catalunya by means of a FI grant.

References

- Horyna, J., Randa, Z.: Uptake of radiocesium and alkali-metals by mushrooms. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **127**, 107 (1988).
- Avery, S. V.: Fate of caesium in the environment: Distribution between the abiotic and biotic components of aquatic and terrestrial ecosystems. *J. Environ. Radioact.* **30**, 139 (1996).
- Bakken, R. L., Olsen, R. A.: Accumulation of radiocaesium in fungi. *Can. J. Microbiol.* **36**, 704 (1990).
- Avery, S. V., Codd, G. A., Gadd, G. M.: Cesium accumulation and interactions with other monovalent cations in the cyanobacterium *Synechocystis* PCC 6803. *J. Gen. Microbiol.* **137**, 405 (1991).
- Shahwan, T., Akar, D., Eroğlu, A. E.: Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs^+ ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals. *J. Colloid. Interface Sci.* **285**, 9 (2005).
- Carlton, W. H., Bauer, L. R., Evans, A. G., Geary, L. A., Murphy Jr., C. E., Pinder, J. E., Strom, R. N.: Cesium in the Savannah River Site environment. WSRC-RP-92-50 Technical Report. Westinghouse Savannah River Co., USA (1992).
- Steeffel, C. I., Carroll, S., Zhao, P., Roberts, S.: Cesium migration in Hanford sediment: a multisite cation exchange model based on laboratory transport experiments. *J. Contam. Hydrol.* **67**, 219 (2003).
- Finn, P. A., Hoh, J. C., Wolf, S. F., Slater, S. A., Bates, J. K.: The release of uranium, plutonium, cesium, strontium, technetium and iodine from spent fuel under unsaturated conditions. *Radiochim. Acta* **74**, 65 (1996).
- Burns, P. C.: Cs boltwoodite obtained by ion exchange from single crystals: implications for radionuclide release in a nuclear repository. *J. Nucl. Mater.* **265**, 218 (1999).
- Hoskin, P. W. O., Burns, P. C.: Ion exchange between aqueous fluid and spent nuclear fuel alteration products: implications for the mobility of Cs in the probable repository at Yucca Mountain. *Mineral. Mag.* **67**, 689 (2003).
- Douglas, M., Clark, S. B., Utsunomiya, S., Ewing, R. C.: Cesium and strontium incorporation into uranophane, $Ca[(UO_2)(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$. *J. Nucl. Sci. Technol. Suppl.* **3**, 504 (2002).
- Giammar, D. E., Hering, J. G.: Influence of dissolved sodium and cesium on uranyl oxide hydrate solubility. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 171 (2004).

13. Finch, R. J., Buck, E. C., Finn, P. A., Bates, J. K.: Oxidative corrosion of spent UO₂ fuel in vapor and dripping groundwater at 90 °C. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **556**, 431 (1999).
14. McNamara, B., Buck, E., Hanson, B.: Observation of studtite and metastudtite on spent fuel. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **757**, 401 (2003).
15. Hughes Kubatko, K.-A., Helean, K. B., Navrotsky, A., Burns, P. C.: Stability of peroxide-containing uranyl minerals. *Science* **302**, 1191 (2003).
16. Clarens, F., de Pablo, J., Díez-Pérez, I., Casas, I., Giménez, J., Rovira, M.: Formation of studtite during the oxidative dissolution of UO₂ by hydrogen peroxide: A SFM study. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 6656 (2004).
17. McNamara, B., Hanson, B., Buck, E., Soderquist, Ch.: A radiochemical analyses of metastudtite and leachates from spent fuel. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **824**, 139 (2004).
18. McNamara, B., Hanson, B., Buck, E., Soderquist, Ch.: Corrosion of commercial spent nuclear fuel. *Radiochim. Acta* **93**, 169 (2005).
19. Rey, A., Casas, I., Giménez, J., Quiñones, J., de Pablo, J.: Effect of temperature on studtite stability: Thermogravimetry and differential scanning calorimetry investigations. *J. Nucl. Mater.* **385**, 467 (2009).
20. Douglas, M., Clark, S. B., Friese, J. I., Arey, B. W., Buck, E. C., Hanson, B. D.: Neptunium(V) partitioning in uranium(VI) oxide and peroxide solids. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 4117 (2005).
21. Singh, B. K., Jain, A., Kumar, S., Tomar, B. S., Tomar, R., Manchanda, V. K., Ramanathan, S.: Role of magnetite and humic acid in radionuclide migration in the environment. *J. Contam. Hydrol.* **106**, 104 (2009).
22. Ho, Y. S., McKay, G.: Pseudo-second order models for sorption processes. *Process. Biochem.* **34**, 451 (1999).
23. de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Clarens, F., González-Robles, E., Serrano-Purroy, D., Glatz, J.-P., Wegen, D., Christiansen, B., Martínez-Esparza, A. Contribution to leaching studies of High-Burnup Spent Nuclear Fuel. Presented at the 12th International High-Level Radioactive Waste Management Conference (IHLRWM), Las Vegas, USA (2008).
24. Kulik, D. A.: Classic adsorption isotherms incorporated in modern surface complexation models: implications for sorption of actinides. *Radiochim. Acta* **94**, 765 (2006).
25. Ho, Y.-S., Porter, J. F., McKay, G.: Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel, and lead single component systems. *Water Air Soil Pollut.* **141**, 1 (2002).
26. Coles, C. A., Young, R. N.: Use of equilibrium and initial metal concentration in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Eng. Geol.* **85**, 19 (2006).
27. Smailos, E., Schwarzkopf, W., Kienzler, B., Köster, R.: Corrosion of carbon-steel container for heat-generating nuclear waste in brine environment relevant for a rock-salt repository. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **257**, 399 (1992).
28. Rovira, M., de Pablo, J., El Aamrani, S., Duro, L., Grivé, M., Bruno, J.: Study of the role of magnetite in the immobilisation of U(VI) by reduction to U(IV) under the presence of H₂(g) in hydrogen carbonate medium. SKB Technical Report TR-03-04, Stockholm, Sweden (2003).
29. Stumm, W., Morgan, J. J.: *Aquatic Chemistry*. 3rd Edn., Wiley Interscience, New York, USA (1996).
30. Rovira, M., El Aamrani, S., Duro, L., Giménez, J., de Pablo, J., Bruno, J.: Interaction of uranium with *in situ* generated magnetite on steel. *J. Hazard. Mater.* **147**, 726 (2007).
31. Rovira, M., de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Clarens, F.: Sorption of caesium on commercial magnetite with low silica content: Experimental and modelling. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **807**, 677 (2004).
32. Sigg, L., Goss, K. U., Haderlein, S., Harms, H., Hug, S. J., Ludwig, C.: Sorption phenomena at environmental solid surfaces. *Chimia* **51**, 893 (1997).
33. Robertson, A. P., Leckie, J. O.: Cation binding predictions of surface complexation models: effects of pH, ionic strength, cation loading, surface and model fit. *J. Colloid. Interface Sci.* **188**, 444 (1997).
34. Small, T. D., Warren, L. A., Grant Ferris, F.: Influence of ionic strength on strontium sorption to bacteria, Fe(III) oxide, and composite bacteria-Fe(III) oxide surfaces. *Appl. Geochem.* **16**, 939 (2001).
35. Poinssot, C. H., Baeyens, B., Bradbury, M. H.: Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3217 (1999).
36. Marmier, N., Delisée, A., Fromage, F.: Surface complexation modelling of Yb(III), Ni(II), and Cs(I) sorption on magnetite. *J. Colloid. Interface Sci.* **211**, 54 (1999).
37. Buck, E. C., McNamara, B. K., Douglas, M., Friese, J. I., Hanson, B. D.: Pacific Northwest Laboratory Report PNNL-14277, Richland, WA (2003).

Artículo III



Sorption of strontium on uranyl peroxide: Implications for a high-level nuclear waste repository

Rosa Sureda^a, Xavier Martínez-Lladó^b, Miquel Rovira^{a,b}, Joan de Pablo^{a,b}, Ignasi Casas^a, Javier Giménez^{a,*}

^a Department of Chemical Engineering (ETSEIB-UPC), Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain

^b CTM Centre Tecnològic, Av. Bases de Manresa 1, 08240 Manresa, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 March 2010

Received in revised form 27 April 2010

Accepted 19 May 2010

Available online 26 May 2010

Keywords:

Strontium

Spent nuclear fuel

High-level nuclear waste repository

Sorption

Langmuir isotherm

ABSTRACT

Strontium-90 is considered the most important radioactive isotope in the environment and one of the most frequently occurring radionuclides in groundwaters at nuclear facilities. The uranyl peroxide studtite ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) has been observed to be formed in spent nuclear fuel leaching experiments and seems to have a relatively high sorption capacity for some radionuclides. In this work, the sorption of strontium onto studtite is studied as a function of time, strontium concentration in solution and pH. The main results obtained are (a) sorption is relatively fast although slower than for cesium; (b) strontium seems to be sorbed via a monolayer coverage of the studtite surface, (c) sorption has a strong dependence on ionic strength, is negligible at acidic pH, and increases at neutral to alkaline pH (almost 100% of the strontium in solution is sorbed above pH 10). These results point to uranium secondary solid phase formation on the spent nuclear fuel as an important mechanism for strontium retention in a high-level nuclear waste repository (HLNW).

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The fission product Strontium-90 has been considered by the U.S. Environmental Protection Agency as the most important radioactive isotope in the environment [1,2]. Sr-90 is of particular concern because of its high fission yield (from slow-neutron fission of ^{235}U is 5–6%), its penetrating ionizing radiation (β and γ) during the first several hundreds of years, and its chemical similarity to calcium, which it might follow to its eventual incorporation in human bones [3,4]. In particular, Strontium-90 is the third most frequently occurring radionuclide in groundwater at DOE (U.S. Department of Energy) facilities [5].

Considering the high solubility of most strontium solid phases, the most probable mechanism for strontium retention once released from the nuclear waste in a HLNW repository is the sorption on the mineral phases surrounding the repository. In this sense, some studies have been carried out in order to evaluate the strontium retention capacity of different sorbents such as iron oxides [6–11] or bentonite [12–14]. The possible retention of strontium by the solid phases which might be formed in the near field of the nuclear waste (in particular, the uranyl sec-

ondary solid phases formed on the surface of the spent nuclear fuel) after the start of the dissolution of the fuel has also been addressed in the case of uranophane ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [15], becquerelite ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) [16] and agrinierite ($\text{K}_2(\text{Ca}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [17]. In these cases, strontium was retained via an ion-exchange mechanism with the cation of the interlayer region (with the calcium in uranophane and becquerelite, and with the potassium in agrinierite). However, the strontium concentrations used in such experiments might not be considered realistic in the groundwaters in the context of a nuclear waste repository (e.g. in the case of becquerelite, the Sr-exchanged becquerelite was obtained by mixing the solid with a 2.5 mol/dm^3 strontium concentration solution). At lower strontium concentrations, as the ones determined as a result of the spent nuclear fuel leaching, other mechanisms such as sorption might be of importance concerning strontium retention.

In this sense, uranyl peroxides studtite and metastudtite ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) seem to have a certain sorption capacity for different radionuclides. Strontium has been proven to be incorporated in some extent to metastudtite, [18], and the sorption of cesium onto studtite has been recently studied in our group as a function of different parameters (contact time, cesium concentration in solution, and pH) [19]. The main conclusion of that work was that cesium is sorbed onto studtite in a fast process and in a wide range of cesium concentrations (7.6×10^{-9} to $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Sorption was higher at alkaline pH, and at pH 9 the 60% of the

* Corresponding author at: Dept. of Chemical Engineering, H4, ETSEIB-UPC, Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain. Tel.: +34 93 4017388, fax: +34 93 4015814.

E-mail address: francisco.javier.gimenez@upc.edu (J. Giménez).

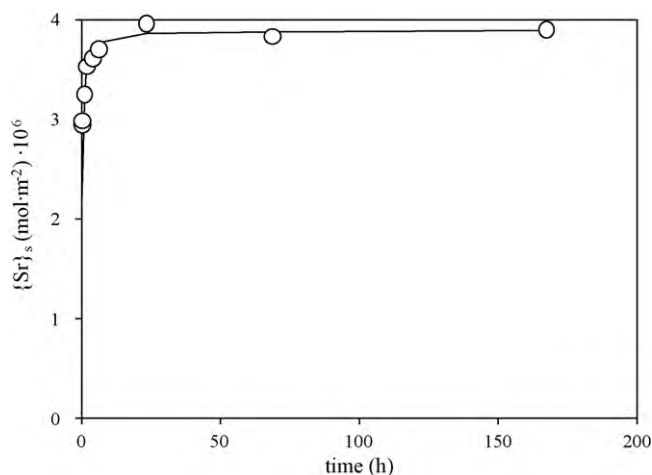


Fig. 1. Variation of strontium sorbed onto studtite as a function of contact time. Experiments carried out with 0.05 g of studtite and $[Sr]_0 = 10^{-5}$ mol/dm³ in the presence of 0.01 mol/dm³ NaClO₄ at pH 8.

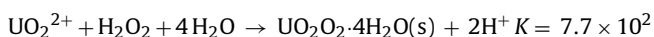
total cesium in solution was sorbed, by forming an outer-sphere complex, involving electrostatic bonds.

The main objective of this work is to determine the studtite sorption capacity for strontium by means of kinetic and equilibrium experiments. According to the results obtained, the actual role of uranyl peroxides sorption capacity on the strontium released from the spent nuclear fuel in a HLNW is evaluated.

2. Materials and methods

2.1. Solid phase

UO₂O₂·4H₂O(s) was precipitated by mixing a uranium nitrate solution with a hydrogen peroxide solution according to the experimental methodology previously developed [20], based on the reaction [21]:



The yellow powdered solid obtained was dried and characterized as pure studtite by X-ray diffraction spectroscopy (XRD, Bruker D5005). The surface area of the solid was determined by the BET method using a Micromeritics Flowsorb II 2300 instrument. The value obtained was 1.01 ± 0.01 m²/g.

The solid at the end of the experiments was characterized by XRD. This characterization was carried out because of the possible transformation of studtite to metastudtite or schoepite [20]. The results showed that studtite was stable and no phase transformation took place during the experiments.

2.2. Experimental methodology

The study was carried out by means of sorption batch experiments at 25.0 ± 0.1 °C in a thermostatic cabinet under synthetic air. A known amount of the solid (~0.05 g) was put in contact with 20 cm³ of strontium solution in stoppered polystyrene tubes. The ionic medium was NaClO₄ 0.01 mol/dm³ or 0.1 mol/dm³. The tubes were continuously stirred in an end-over-end agitator until equilibrium was reached, which took place in less than one day, as it can be seen in Fig. 1, where the variation of strontium sorbed onto studtite as a function of contact time is shown.

Once the equilibrium was reached, samples were taken and filtered through 0.20 μm MICROPORE pore size filters. Strontium concentrations in solution were determined by ICP-MS (Agilent 7500 cx). The pH of the samples was measured before the contact

with the solid and after equilibrium was reached, using a CRISON pH Meter GLP22. The initial pH was adjusted by addition of HCl or NaOH when necessary.

The concentration of strontium attached to the solid in units of moles of Sr per m² of dry solid was calculated by subtracting the final metal concentration, $[Sr]$ in mol/dm³, to the initial concentration of metal added to the solution, $[Sr]_0$ in mol/dm³, and normalising with the surface area (SA) to volume (V) ratio:

$$\{Sr\}_s = ([Sr]_0 - [Sr]_{eq}) \cdot \frac{V}{SA} \quad (1)$$

Three different series of experiments were carried out, with the objective to study (a) sorption kinetics, (b) sorption isotherms, and (c) sorption variation with pH.

3. Results and discussion

3.1. Strontium sorption as a function of time

The variation of the sorption as a function of time is shown in Fig. 1. The main objectives of this series of experiments were (a) to determine the time needed for equilibration (to be used in subsequent experiments) and (b) to determine if the sorption reaction is fast enough to be of importance in the strontium retention in a HLNW repository.

As it can be seen in Fig. 1, sorption is relatively fast under the experimental conditions; equilibrium is reached in less than 20 h. For this reason this will be the time used in the subsequent experiments. In addition, the low time needed for equilibration indicates that the sorption of strontium released from the spent nuclear fuel would not be retarded by the kinetics of the process.

As in the case of the cesium sorption onto studtite, the modelling of the kinetic data has been carried out using a pseudo-second order rate equation [19,22], what will permit to compare the kinetics of the sorption of both radionuclides. The rate equation is:

$$\frac{t}{\{Sr\}_s} = \frac{1}{k \cdot \{Sr\}_{s,eq}^2} + \frac{1}{\{Sr\}_{s,eq}} t \quad (2)$$

where $\{Sr\}_{s,eq}$ is the amount of strontium sorbed at equilibrium (in mol m⁻²), k is the rate constant of sorption (in m² mol⁻¹ min⁻¹) and $\{Sr\}_s$ is the amount of metal sorbed on the surface of the solid (in mol m⁻²) at any contact time, t .

The plotting of $t/\{Sr\}_s$ against t from the data shown in Fig. 2 resulted in a straight line, indicating that the sorption data can be correlated to a pseudo-second order kinetics, with a kinetic constant $k = (3.3 \pm 0.2) \times 10^2$ m² mol⁻¹ s⁻¹ ($R^2 = 0.99998$). The rate constant is lower than the one obtained for the cesium sorption onto studtite, $12,500$ m² mol⁻¹ s⁻¹ [19].

Information about the sorption mechanism might be extracted from the kinetic data. A simple intraparticle diffusion model was developed by Weber and Morris [23] and it could be used as a first approach for the description of the sorption processes on the studtite. The dependence of $\{Sr\}_s$ with time is given by the following equation [24]:

$$\{Sr\}_s = k_d \cdot \sqrt{t} + A \quad (3)$$

where k_d is the intraparticle diffusion rate constant (in mol m⁻² s⁻¹) and A (in mol m⁻²) is a constant related to the thickness of the boundary layer. If the Weber–Morris plot of $\{Sr\}_s$ versus \sqrt{t} gives a straight line, this means that the sorption process is only controlled by intraparticle diffusion. As it can be seen in Fig. 3, the data exhibit two linear plots ($k_{d1} = (3.62 \pm 0.02) \times 10^{-6}$ mol m⁻² h⁻¹ with $R^2 = 0.98$, and $k_{d2} = (5.93 \pm 0.02) \times 10^{-7}$ mol m⁻² h⁻¹ with $R^2 = 0.995$), what would indicate that two or more steps influence the sorption process and a possible diffusion in micropores of the

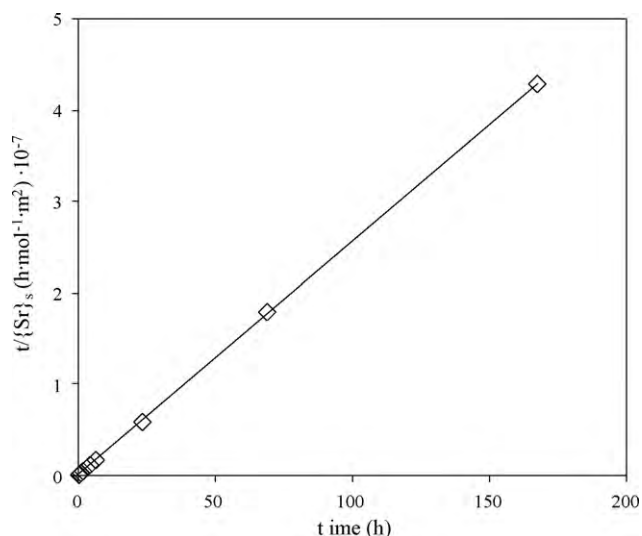


Fig. 2. Fitting of Eq. (2) (pseudo-second order kinetics) to the experimental strontium sorption data obtained as a function of time.

studtite should not be discarded in addition to the intraparticle diffusion [25].

3.2. Isotherms of strontium sorption on studtite: influence of ionic strength

The variation of the strontium sorbed on studtite as a function of the equilibrium Sr concentration in solution, [Sr], is shown in Fig. 4 at two different ionic strength (0.01 mol/dm³ and 0.1 mol/dm³ NaClO₄).

The results obtained were fitted according to the Langmuir and to the Freundlich models. The best fitting of the data was obtained with the Langmuir model. The R² values at the two ionic strengths were 0.96 (in NaClO₄ 0.01 mol/dm³) and 0.97 (in NaClO₄ 0.1 mol/dm³) for the Langmuir isotherm fitting, and 0.87 (in NaClO₄ 0.01 mol/dm³) and 0.86 (in NaClO₄ 0.1 mol/dm³) for the fitting with the Freundlich isotherm. The non-competitive Langmuir isotherm is based on the following sorption equilibrium:

$$> S + Sr > S - SrK_L = \frac{\{S-Sr\}}{\{S\} \cdot [Sr]} \quad (4)$$

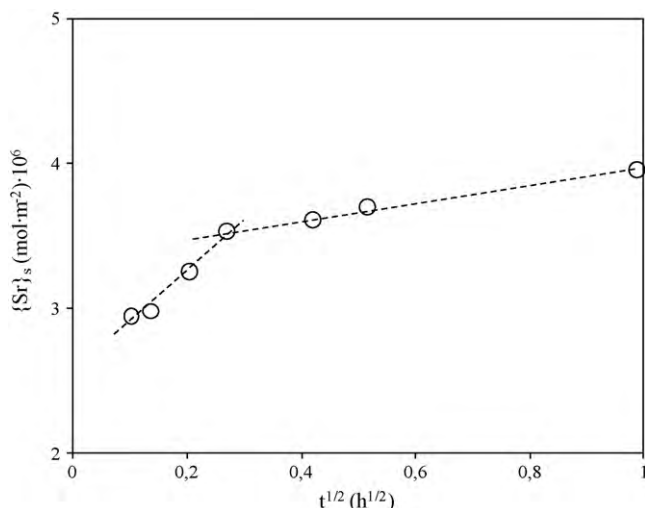


Fig. 3. Fitting of the Weber and Morris model to the sorption kinetic data.

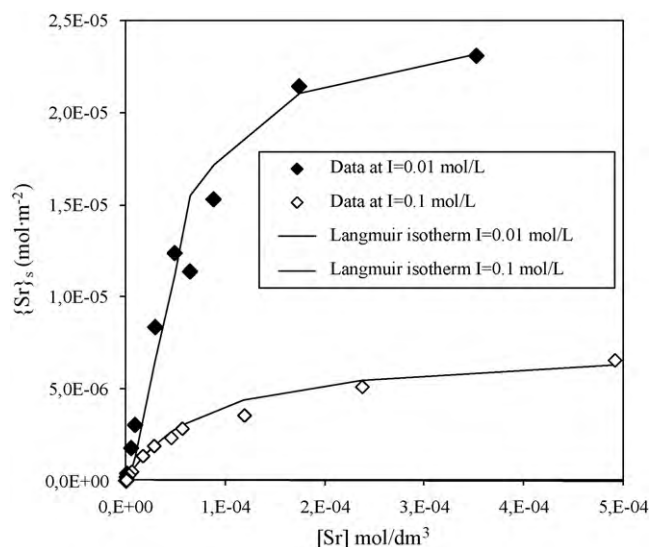


Fig. 4. Langmuir isotherm for strontium sorption on studtite. 0.05 g of solid at pH_{eq} 7 and NaClO₄ 0.01 mol/dm³.

where K_L is the Langmuir constant, in dm³ mol⁻¹, {S-Sr} stands for the concentration of occupied surface sites, and {S} for the free surface sites.

The Γ parameter, mol m⁻², is defined as the quantity of strontium sorbed on the solid:

$$\Gamma = \frac{\{S-Sr\}}{SA} \quad (5)$$

and therefore:

$$\Gamma_{max} = \frac{\{S\}_{tot}}{SA} \quad (6)$$

where Γ_{max} is the maximum metal sorption, in mol m⁻², and {S}_{tot} stands for the total number of surface sites:

$$\{S\}_{tot} = \{S\} + \{S-Sr\} \quad (7)$$

From Eqs. (4)–(7) we can deduce:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot \frac{K_L \cdot [Sr]}{1 + K_L \cdot [Sr]} \quad (8)$$

The linearized form of this equation was used to obtain the values of the parameters Γ_{max}, and K_L:

$$\frac{[Sr]}{\Gamma} = \frac{[Sr]}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{\Gamma_{max} \cdot K_L} \quad (9)$$

The linear plot of [Sr]/Γ against [Sr] resulted in the values given in Table 1. The fitting of the Langmuir isotherms is shown in Fig. 3 together with the experimental values. The characteristics of the Langmuir isotherm may be expressed by the separation factor, R_L, defined as [23]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times [Sr]_0} \quad (10)$$

The lower the R_L values the more favourable the sorption process. Actually, it is considered that values between 0 and 1 indicate

Table 1
Parameters of the Langmuir isotherms.

	I=0.01 mol/dm ³	I=0.1 mol/dm ³
Γ _{max} (mol m ⁻²)	2.5(±0.1) × 10 ⁻⁵	7.28(±0.05) × 10 ⁻⁶
K _L (dm ³ mol ⁻¹)	4.6(±0.2) × 10 ⁴	1.3(±0.1) × 10 ⁴
R ²	0.96	0.96

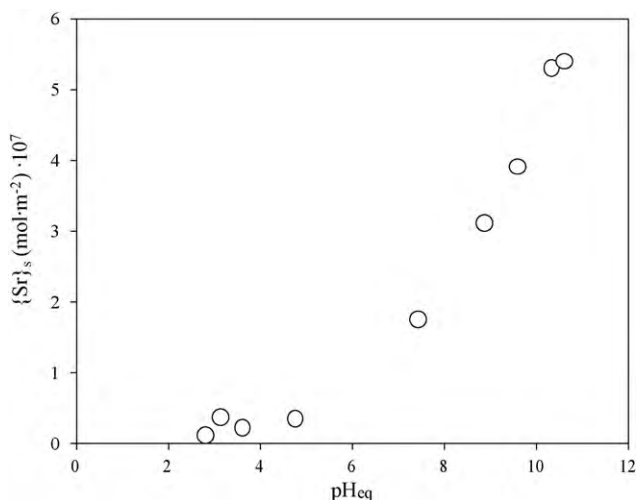


Fig. 5. Strontium sorption onto 0.05 g of studtite as a function of equilibrium pH. $[Sr]_0 = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

a favourable sorption process while values higher than 1 indicate an unfavourable process. In this work, the separation factors determined for the strontium sorption onto studtite are 0.11 and 0.40 for the experiments at 0.01 mol/dm^3 and 0.1 mol/dm^3 ionic strength, respectively.

The good applicability of the Langmuir isotherm to the strontium sorption onto studtite points to monolayer coverage on the solid surface [26]. It has to be noted that this behaviour is different than the one observed for the sorption of cesium [19], where sorption increased continuously with cesium concentration in solution at equilibrium, even at concentrations as high as 10^{-3} mol/dm^3 . This behaviour was assumed to be due to other mechanisms such as structural incorporation of cesium on studtite, which seem not to be relevant for strontium sorption in the concentration range studied in this work.

On the other hand, as in the case of cesium, there is a strong dependency of the maximum sorption capacity of the solid on the ionic strength. The dependency of sorption on ionic strength is typical of the formation of outer-sphere complexes [27–29], which involve electrostatic bonds; these bonds are less stable than inner-sphere complexes, which form covalent bonds. The observed dependency of the sorption of strontium onto studtite points to electrostatic factors governing the sorption.

3.3. Sorption of Sr as a function of pH

The sorption of strontium onto studtite as a function of pH was carried out by means of experiments with the same initial strontium concentrations (10^{-6} mol/dm^3) and weight of studtite (0.05 g) but over a range of pH values. The results obtained as a function of equilibrium pH are shown in Fig. 5. As can be seen, sorption is relatively high at alkaline pH and negligible at acidic pH under the experimental conditions employed. This behaviour is consistent with the sorption of a cation (Sr^{2+}) on a surface charged positively or negatively depending on the pH. A similar behaviour of the strontium sorption has been observed for other solid surfaces such as kaolinite [30], magnetite [10], hematite [12] and goethite [30].

The percentage of strontium sorbed under the conditions of this work is shown as a function of pH in Fig. 6 together with the percentage of sorption determined for cesium [19]. As it can be seen, at pH higher than 10, almost all the strontium present in solution is sorbed onto studtite, and at neutral to alkaline pH values the percentages are also relatively high (higher than 50%). These values

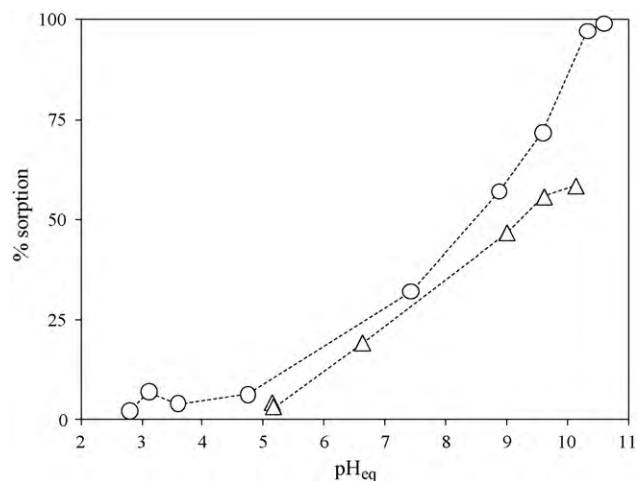


Fig. 6. Percentage of sorption as a function of equilibrium pH. ○ Strontium; △ cesium.

are higher than the ones obtained for the sorption of cesium, as it was expected considering the net charge of the cations and that electrostatic factors are governing the sorption process.

3.4. Implications for a HLNW repository

The results obtained in this work, together with the results obtained for cesium sorption onto studtite [19], show that secondary solid phases formed on the surface of the spent nuclear fuel might have a relevant role on the retention of these radionuclides. Sorption on those solid phases is a retention mechanism that should be considered when establishing the migration of radionuclides from the near field of a HLNW repository. This is especially important when considering radionuclides which are not retarded by other mechanisms such as precipitation.

Finn et al. [31], through the determination of the radionuclide release rates from the spent fuel, already observed that strontium was largely retained in the uranyl secondary solid phases formed on the fuel surface. In addition, McNamara et al. [18] observed in spent nuclear fuel leaching experiments that strontium (and/or other radionuclides) is incorporated to the uranium peroxide metastudtite, $\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. These observations could be explained as a result of a sorption mechanism because on those experiments strontium concentrations in solution are usually much lower than the ones needed for other retention mechanisms.

The isotherm obtained in this work shows that sorption seems to be the predominant incorporation mechanism of strontium in a wide range of concentrations in solution. The initial strontium concentration range used in the isotherm experiments was 5×10^{-8} to $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (which, after equilibrated with the solid, gave the equilibrium strontium concentrations represented in Fig. 3), wide enough to include strontium concentrations in solution determined in spent nuclear fuel leaching experiments, which usually are in the range 5×10^{-8} to 10^{-5} mol/dm^3 at near-neutral pH [32–35].

In addition, the potential sorption onto a secondary solid phase is important in the case of strontium, because Sr-90 has been sometimes considered as an indicator for the spent nuclear fuel matrix degradation [36] because of its homogeneous distribution in the fuel. The consideration of strontium as an indicator of the fuel matrix dissolution is based on the assumption that strontium concentration in solution in the near field is a result of only a matrix dissolution process, which would not be the case if parallel sorption processes are occurring.

4. Conclusions

Strontium is sorbed on studtite in a relatively fast process ($k = (4.0 \pm 0.2) \times 10^2 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). The sorption of strontium onto studtite follows a Langmuir isotherm with separation factors indicating favourable sorption, in addition, the higher the ionic strength the lower the sorption capacity of the solid. Sorption is relatively high at alkaline pH (100% is sorbed at $\text{pH} > 10$) and negligible at acidic pH.

Sorption on studtite (as well as on other likely uranyl secondary solid phases) is a retention mechanism to be considered when establishing the amount of strontium released from the spent nuclear fuel to the near field of a HLNW repository as well as its mobility.

Acknowledgments

This work was financially supported by ENRESA (Spanish Radioactive Waste Management Co.), the European Commission, the Spanish 'Ministerio de Ciencia e Innovación' (Project CTM2008-06662-C02-01) and by the Generalitat de Catalunya by means of a FI grant.

References

- [1] <http://www.epa.gov/rpdweb00/radionuclides/strontium.html>.
- [2] E. Wieland, J. Tits, D. Kunz, R. Dähn, Strontium uptake by cementitious materials, *Environ. Sci. Technol.* (2008) 403–409.
- [3] E.A. Martell, Atmospheric aspects of Strontium-90 fallout, *Science* 129 (1959) 1197–1206.
- [4] H. Nishioka, Y. Kato, Y. Nishiwaki, Influence of calcium and strontium carriers for radioactive strontium deposition in bone, *J. Radiat. Res.* 3 (1962) 170–176.
- [5] N. Lu, C.F.V. Mason, Sorption–desorption behavior of strontium-85 onto montmorillonite and silica colloids, *Appl. Geochem.* 16 (2001) 1653–1662.
- [6] P. Trivedi, L. Axe, A comparison of strontium sorption to hydrous aluminum, iron, and manganese oxides, *J. Colloid Interf. Sci.* 218 (1999) 554–563.
- [7] O.N. Karasyova, L.I. Ivanova, L.Z. Lakshtanov, L. Lövgren, Strontium sorption on hematite at elevated temperatures, *J. Colloid Interf. Sci.* 220 (1999) 419–428.
- [8] T.D. Small, L.A. Warren, E.E. Roden, F.G. Ferris, Sorption of strontium by bacteria, Fe(III) oxide, and bacteria–Fe(III) oxide composites, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 4465–4470.
- [9] L. Axe, P.R. Anderson, Sr diffusion and reaction within Fe oxides: evaluation of the rate-limiting mechanism for sorption, *J. Colloid Interf. Sci.* 175 (1995) 157–165.
- [10] A.D. Ebner, J.A. Ritter, J.D. Navratil, Adsorption of cesium, strontium, and cobalt ions on magnetite and a magnetite–silica composite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1615–1623.
- [11] J. de Pablo, M. Rovira, J. Giménez, I. Casas, F. Clarens, Magnetite sorption capacity for strontium as a function of pH, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1107 (2008) 593–598.
- [12] H. Filipiská, K. Štamberg, Sorption of Cs(I) and Sr(II) on a mixture of bentonite and magnetite using SCM + IExM: a parametric study, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 270 (2006) 531–542.
- [13] S.A. Khan, R.-U. Rehman, M.A. Khan, Sorption of strontium on bentonite, *Waste Manage.* 15 (1995) 641–650.
- [14] X.K. Wang, Y.X. Chen, Y.C. Wu, Sorption and desorption of radiostromium on powdered bentonite: effect of pH and fulvic acid, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 261 (2004) 497–500.
- [15] M. Douglas, S.B. Clark, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, Cesium and strontium incorporation into uranophane, $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *J. Nucl. Sci. Technol. Suppl.* 3 (2002) 504–507.
- [16] P.C. Burns, Y. Li, The structures of becquerelite and Sr-exchanged becquerelite, *Am. Mineral.* 87 (2002) 550–557.
- [17] C.L. Cahill, P.C. Burns, The structure of agrinierite: a Sr-containing uranyl oxide hydrate mineral, *Am. Mineral.* 85 (2000) 1294–1297.
- [18] B. McNamara, B. Hanson, E. Buck, Ch. Soderquist, Corrosion of commercial spent nuclear fuel. 2. Radiochemical analyses of metastudtite and leachates, *Radiochim. Acta* 93 (2005) 169–175.
- [19] J. Giménez, X. Martínez-Lladó, M. Rovira, J. de Pablo, I. Casas, R. Sureda, A. Martínez-Esparza, Retention of cesium by sorption on uranyl peroxide studtite ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), *Radiochimica Acta*, in press.
- [20] A. Rey, I. Casas, J. Giménez, J. Quiñones, J. de Pablo, Effect of temperature on studtite stability: thermogravimetry and differential scanning calorimetry investigations, *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 467–473.
- [21] K.-A. Hughes Kubatko, K.B. Helean, A. Navrotsky, P.C. Burns, Stability of peroxide-containing uranyl minerals, *Science* 302 (2003) 1191–1193.
- [22] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order models for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [23] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon solution, *J. San. Eng. Div. ASCE* 89 (1963) 31–59.
- [24] C. Valderrama, X. Gamis, X. de las Heras, A. Farran, J.L. Cortina, Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: intraparticle diffusion coefficients, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 386–396.
- [25] C. Valderrama, J.I. Barrios, M. Caetano, A. Farran, J.L. Cortina, Kinetic evaluation of phenol/aniline mixtures adsorption from aqueous solutions onto activated carbon and hypercrosslinked polymeric resin (MN200), *React. Funct. Polym.* 70 (2010) 142–150.
- [26] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modelling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10.
- [27] L. Sigg, K.U. Goss, S. Haderlein, H. Harms, S.J. Hug, C. Ludwig, Sorption phenomena at environmental solid surfaces, *Chimia* 51 (1997) 893.
- [28] A.P. Robertson, J.O. Leckie, Cation binding predictions of surface complexation models: effects of pH, ionic strength, cation loading, surface and model fit, *J. Colloid Interface Sci.* 188 (1997) 444.
- [29] T.D. Small, L.A. Warren, F. Grant Ferris, Influence of ionic strength on strontium sorption to bacteria, Fe(III) oxide, and composite bacteria–Fe(III) oxide surfaces, *Appl. Geochem.* 16 (2001) 939.
- [30] N. Sahai, S.A. Carroll, S. Roberts, P.A. O'Day, X-ray absorption spectroscopy of strontium(II) coordination. II. Sorption and precipitation at kaolinite, amorphous silica, and goethite surfaces, *J. Colloid. Interface Sci.* 222 (2000) 198–212.
- [31] P.A. Finn, J.C. Hoh, S.F. Wolf, S.A. Slater, J.K. Bates, The release of uranium, plutonium, cesium, strontium, technetium and iodine from spent fuel under saturated conditions, *Radiochim. Acta* 74 (1996) 65–71.
- [32] J. de Pablo, I. Casas, J. Giménez, F. Clarens, E. González-Robles, D. Serrano-Purroy, J.-P. Glatz, D. Wegen, B. Christiansen, A. Martínez-Esparza, Contribution to leaching studies of high-burnup spent nuclear fuel, in: Presented at the 12th International High-Level Radioactive Waste Management Conference (IHLRWM), Las Vegas, USA, 2008.
- [33] S. Stroes-Gascoyne, L.H. Johnson, P.A. Beeley, D.M. Sellinger, Dissolution of used CANDU fuel at various temperatures and redox conditions, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 50 (1985) 317–326.
- [34] S. Stroes-Gascoyne, L.H. Johnson, J.C. Tait, D.M. Sellinger, Leaching of whole, defected used CANDU fuel elements in saline solutions under argon pressure, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 127 (1989) 301–307.
- [35] D. Cui, J. Low, M. Lundström, K. Spahiu, Spent fuel leaching under anoxic conditions and the effect of canister materials, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 807 (2004) 89–94.
- [36] B. Grambow, A. Loida, H. Geckeis, I. Casas, M.E. Torero, J. Giménez, J. de Pablo, J. Gago, Direct disposal of spent fuel. Chemistry of reactions, European Commission Report EUR-17543, Luxembourg, 1997.

Artículo IV

Effects of Ionizing Radiation and Temperature on Uranyl Silicates: Soddyite $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ and Uranophane $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

R. Sureda,[†] I. Casas,[†] J. Giménez,^{†,*} J. de Pablo,^{†,‡} J. Quiñones,[§] J. Zhang,[⊥] and R. C. Ewing[⊥]

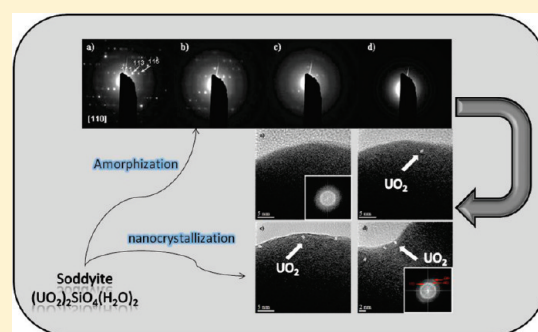
[†]Department of Chemical Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 08028 Barcelona, Spain

[‡]Centre Tecnològic, Manresa (CTM), 08242 Manresa, Spain

[§]High Activity Waste Unit, Energy Department, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), 28040 Madrid, Spain

[⊥]Department of Geological Sciences, University of Michigan, Michigan 48109-1005, United States

ABSTRACT: The stability of soddyite under electron irradiation has been studied over the temperature range of 25–300 °C. At room temperature, soddyite undergoes a crystalline-to-amorphous transformation (amorphization) at a total dose of 6.38×10^8 Gy. The electron beam irradiation results suggest that the soddyite structure is susceptible to radiation-induced nanocrystallization of UO_2 . The temperature dependence of amorphization dose increases linearly up to 300 °C. A thermogravimetric and calorimetric analysis (TGA-DSC) combined with X-ray diffraction (XRD) indicates that soddyite retains its water groups up to 400 °C, followed by the collapse of the structure. Based on thermal analysis of uranophane, the removal of some water groups at relatively low temperatures provokes the collapse of the uranophane structure. This structural change appears to be the reason for the increase of amorphization dose at 140 °C. According to the results obtained, radiation field of a nuclear waste repository, rather than temperature effects, may cause changes in the crystallinity of soddyite and affect its stability during long-term storage.



INTRODUCTION

Uranyl solid phases and minerals are of particular importance because of their presence in natural systems and also as corrosion products in a nuclear waste repository. Uranium toxicity is well recognized, and the prediction of uranium environmental availability is of critical concern in ensuring dose rates smaller than allowable levels over a near-geological time scale. From the perspective of geological disposal, spent nuclear fuel (mainly composed of UO_2) will experience complex alteration processes when in contact with groundwater. $\text{U}(\text{IV})$ is first oxidized to more soluble $\text{U}(\text{VI})$ -complexes, which, with increasing concentration, may result in the precipitation of secondary $\text{U}(\text{VI})$ -phases under oxidizing conditions. In this sense, in leaching experiments of UO_2 and spent nuclear fuel (SNF) in solutions simulating silicate bearing groundwaters, uranium(VI) secondary solid phases have been identified^{1–6}, in particular, the uranium(VI) silicates uranophane $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and soddyite $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$,^{1–4,7–9} which could have the capacity to retain radionuclides such as cesium,¹⁰ strontium,¹⁰ selenium,¹¹ technetium,¹² and neptunium.^{13–15} In addition, studies of natural systems with uraninite as an analogue of SNF indicate a similar sequence of alteration products with

uranyl silicates as common constituents of oxidized uranium deposits.¹⁶

The uranophane and soddyite structures are very different in their fundamental structural topologies.^{17,18} The uranophane structure consists of sheets, $[(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)_2]^{4-}$ parallel to the (100). The sheets consist of chains of edge-sharing, pentagonal bipyramids that contain U. These chains are linked by $[\text{SiO}_4]$ tetrahedra to form two-dimensional sheets. The sheets themselves are joined together by calcium, hydroxyls and water molecules.^{19,20} In contrast, soddyite, is a three-dimensional, framework structure. In this case, the uranyl pentagonal bipyramids form chains by sharing equatorial edges. These chains are directly linked to one another, as well as by edge-sharing $[\text{SiO}_4]$ tetrahedra and H bonds.¹⁸

The near-field radiation due to the decay of fission products and actinides may significantly affect the SNF and its alteration products. The penetrating ionizing radiation (β and γ) comes mainly from the short-lived fission products,¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr, and

Received: December 10, 2010

Accepted: February 3, 2011

Revised: February 2, 2011

Published: February 14, 2011

is the main contributor during the first several hundred years after discharge from the reactor.²¹ Beta particles are generally not sufficiently energetic (0.1–1.5 MeV) to produce displaced atoms by ballistic processes.²² For this reason, electron irradiation is an appropriate method for simulating β -decay events.²³ Different studies have indicated that U(VI) secondary phases are susceptible to various types of damage in ion-beam and electron-beam irradiation experiments.^{24–26} In those studies, the ionizing radiation doses required to collapse the crystalline structure were generally in the range of 10^{10} Gy (except for studtite, $\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, with $\sim 10^6$ Gy ionizing dose) and uraninite nanocrystals were found to form in schoepite, studtite, and liebigite, $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{11}$.

On the other hand, the increase of temperature, as a result of the heat generation due to radioactive decay, may also affect the radiation stability in the near field of the repository. The estimated initial temperatures could be as high as 250 °C and, after several hundreds of years, below 100 °C.²⁷ The temperature dependence of the amorphization dose has been investigated for uranophane,²⁸ where the amorphization dose was found to increase by 1 order of magnitude from 10^{10} Gy to 10^{11} Gy above 140 °C. This variation of the radiation stability with temperature was interpreted to be associated with the removal of structural water.²⁸

In the present work, the effect of ionizing radiation on soddyite, as well as its amorphization dose, has been studied at the expected repository temperatures by using transmission electron microscopy (TEM). In addition, published results on thermal effects on uranophane²⁸ are included in this work for comparison. In order to study the thermal stabilities of soddyite and uranophane, thermogravimetric and differential scanning calorimetric investigations of both materials were completed. Moreover, the thermally induced structural transformations of these phases were determined by X-ray diffraction (XRD).

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis of Soddyite and Uranophane. Soddyite and uranophane were synthesized following procedures similar to that of Nguyen et al.²⁹ The XRD characterization for both solids showed the presence of an amorphous phase. In order to increase their crystallinity each powder was treated in a Parr reactor with deionized water at 130 °C for 3 weeks for soddyite and at 118 °C for 2 weeks in the case of uranophane. The subsequent XRD patterns showed a clear increase in crystallinity as evidenced by the sharper diffraction maxima. The solids were identified as uranophane and soddyite with a minor impurity, as described below.

Electron Beam Irradiation. Solid particles were suspended on a holey-carbon film supported by copper grids for transmission electron microscopy (TEM) characterizations and electron beam irradiation. These determinations were completed using a JEOL JEM-2010F with spot size 5 operated at 200 keV with the minimized electron beam current density during the observation. The amorphization process was studied at a relatively low electron beam flux condition, $\sim 10^{17}$ e⁻/cm²/s, and the electron beam recrystallization process was studied at a relatively high-current density condition, $\sim 10^{19}$ e⁻/cm²/s. Selected area electron diffraction (SAED) patterns were monitored during the course of irradiation in order to follow the crystalline-to-amorphous transition. The electron irradiation of soddyite was performed over a temperature range of 25–300 °C using a

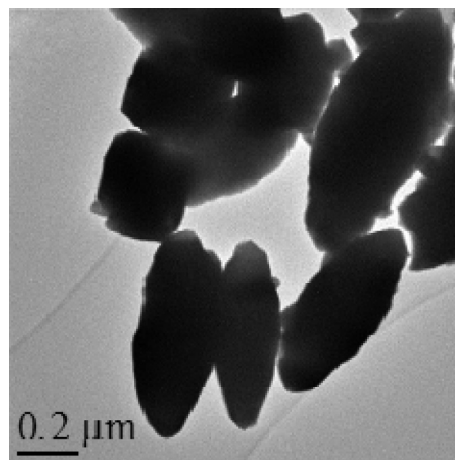


Figure 1. Bright-field TEM images of soddyite.

heating stage in the microscope. Once the desired temperature was reached, the crystalline-to-amorphous transition was followed in situ, and the time of exposure was measured. The amorphization dose (D_c) was defined as the fluence at which all of the diffraction spots had completely disappeared and the diffraction pattern showed only the diffuse diffraction haloes. Subsequent observations were completed by high resolution TEM (HRTEM). The radiation dose produced by ionization is usually expressed in terms of energy deposition in the material (Gy). The details of the calculations for the conversion can be found in Utsunomiya et al.²⁸

Thermal Analysis and XRD. Thermal data were collected using a TGA Q50 thermogravimetric analyzer and DSC Q10 differential scanning calorimeter (both of TA Instruments). Nitrogen was used as the purging gas, and the flow rate was fixed at 50 mL/min. For each run, a suitable amount of sample (~ 30 mg) was loaded onto platinum sample pans and heated at $5\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ from room temperature to 850 °C (TGA) and to 600 °C (DSC).

In addition, isothermal experiments were completed. Samples were kept at the selected temperature until constant weight loss and maintained in a desiccator prior to their characterization by XRD. The samples were characterized fresh and after thermal treatments in air at temperatures that ranged between 25 and 740 °C.

XRD spectra were collected using an X-Pert-MPD PHILIPS with an X-ray source $\text{K}\alpha\text{Cu}$. Patterns were recorded for 2θ values between 2° and 80° with a step size of 0.04° and a rate of 2 s per step.

RESULTS AND DISCUSSION

A bright-field TEM image of synthesized soddyite prior to irradiation shows olive-shaped crystals with a diameter of $0.2\text{--}0.3\ \mu\text{m}$ at the middle and a length of $0.5\text{--}0.7\ \mu\text{m}$ (Figure 1). Some minor impurities were formed during the synthesis in the case of soddyite as it was detected by XRD. The diffraction maxima at the angles 13° and 30.5° can be attributed to small quantities of sodium uranyl oxonium silicate hydrate (ICDD PDF no. 13–0215) according to the International Center for Diffraction Data (ICDD), which may be formed during the initial pH adjustment. EDS spectra indicate that the smaller particles seen on the edge are Na-rich, which corresponds to the impurity identified by XRD.

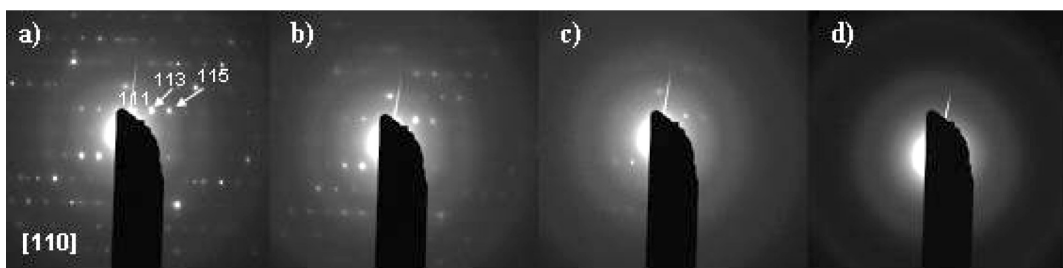


Figure 2. SAD patterns of soddyite during 200 keV beam irradiation experiment at room temperature: (a) not irradiated; (b) $7.8 \times 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; $0.33D_c$; (c) $1.56 \times 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; $0.67 D_c$; (d) $2.34 \times 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ ($D_c = 6.32 \times 10^8 \text{ Gy}$).

Table I. Amorphization Fluence and Absorbed Dose of Soddyite Under 200 keV Beam Irradiation at Different Temperatures

temperature ($^{\circ}\text{C}$)	25	100	200	300
average fluence ($\times 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$)	2.34	3.98	5.15	7.72
D_c ($\times 10^9 \text{ e}^-/\text{cm}^2$)	0.632	1.08	1.39	2.09

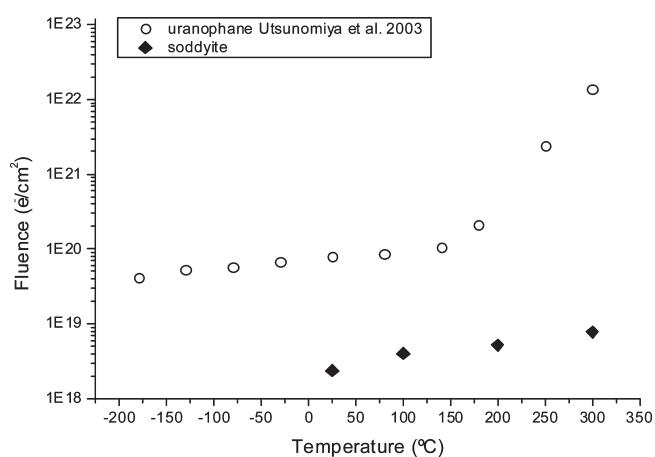


Figure 3. Amorphization fluence and absorbed dose of soddyite under 200 keV beam irradiation at different temperatures.

Figure 2a–d show the series of SAED patterns along the $[110]$ direction of soddyite during the irradiation at room temperature. The SAED patterns show a progressive decrease in the intensity of the diffraction maxima and the development of the diffuse rings from the amorphous domain. Complete amorphization was achieved at a total dose of $6.32 \times 10^8 \text{ Gy}$. The uranophane sample was included in this study in order to check for consistency of experimental results with previous investigations.²⁸ The amorphization dose obtained at room temperature was comparable to the results obtained in prior study.

The amorphization dose for soddyite was measured at different temperatures (Table I). Over the range of temperatures studied, the dose required for complete amorphization of irradiated soddyite increased gradually with the temperature. Wang et al.³⁰ have reported that, in general, the amorphization dose increases with temperature because of the competition between damage accumulation and annealing of radiation induced defects. For uranophane, however, there is a significant change in the slope above 140°C (413K) which was attributed to the loss of structural water.²⁸ This behavior was not observed for soddyite. Figure 3 shows these results compared with those for

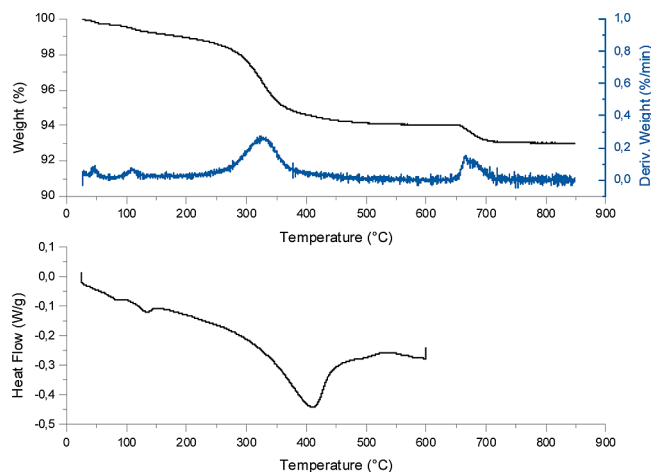


Figure 4. Thermograms of soddyite: (a) TGA/DTG; (b) DSC.

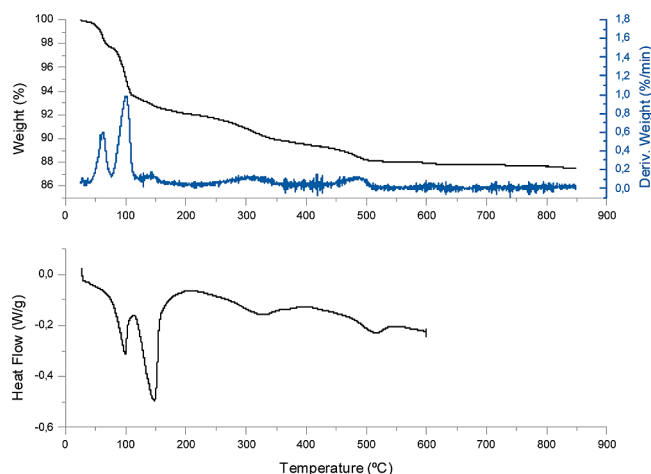


Figure 5. Thermograms of uranophane: (a) TGA/DTG; (b) DSC.

uranophane. In order to understand the reason of the change in slope with increasing temperature, hydration changes with increasing temperature were investigated. Thermogravimetric and differential thermal analysis, combined with XRD analysis, were used to track structural changes in uranophane and soddyite.

Thermogravimetric results together with the first derivative (DTG) and DSC curves for soddyite and uranophane are shown in Figure 4a–b and Figure 5a–b, respectively.

Soddyite shows a weight loss in a single step between 125 and 500°C that corresponds to all water in the structure (5.4 wt %).

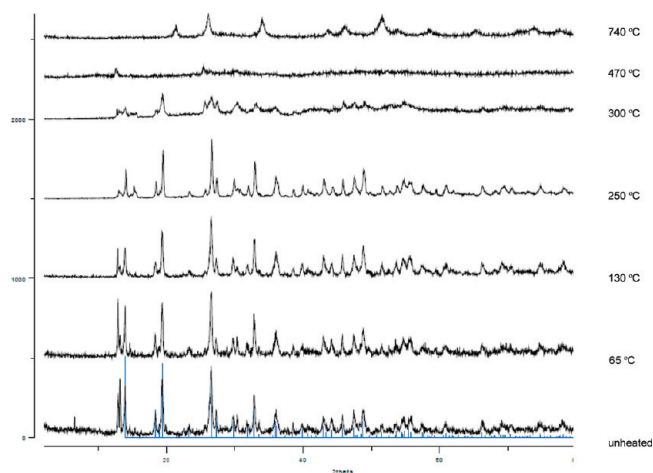


Figure 6. Powder XRD pattern of soddyite synthesized in the present study, unheated and heated at temperatures between 65 and 740 °C. Solid lines represent the peak position corresponding to ICDD reference pattern for synthetic soddyite.

The DSC also revealed an intense exothermic peak associated with molecular water that is structurally bound in the three-dimensional framework of the soddyite structure. The changes at lower temperatures with a mass loss of 0.6 wt % are attributed to the loss of water sorbed onto the surface of the powdered sample.

In the case of uranophane, the first dehydration step occurs between 40 and 75 °C with an observed weight loss of 2.4%, which is in good agreement with the theoretical value of one water group (2.1%). The second peak observed in the DTG curve is attributed to the step from 75 to 120 °C, corresponding to the loss of two water groups (4.2%). From 120 to 500 °C the weight loss progresses continuously, but at a slower rate, and by 400 °C there is a total mass loss of 10.5%, which agrees with the percentage mass loss of all the H₂O groups present in the uranophane. Further mass lost is only around 2 wt % and is ascribed to a half of the structural OH⁻ groups, this observation could mean that some dehydroxylation has taken place in the previous heating steps. The DSC thermogram of uranophane reveals two large exotherm peaks at 100 and 150 °C, followed by small events at 320 and 510 °C. The first exothermic peak occurs during the second weight loss detected and can be attributed to a structural phase transition. The weight loss in the first step of the TGA curve is accompanied by considerable baseline drift in the DSC plot.

Isothermal experiments were used to study structural evolutions with temperature. A comparison of X-ray patterns of soddyite and uranophane before and after thermal treatments is shown in Figures 6 and 7, respectively. A small decrease of the unit cell parameters (low 2θ values) associated with widening and shifting of the peak is observed between 250 and 300 °C in soddyite and between 120 and 160 °C in uranophane. These results are consistent with the release of water in the TGA/DSC measurements presented above. Soddyite loses all its water in a single step that is complete at 400 °C, when the structure is destroyed (Figure 6). After the structural collapse, characteristic peaks of U₃O₈ appear at 740 °C.

The XRD pattern of uranophane remains unchanged as the temperature is increased to 120 °C (Figure 7), suggesting that the first dehydration step causes relatively minor changes to H-bonding and is not detected by the DSC measurements.

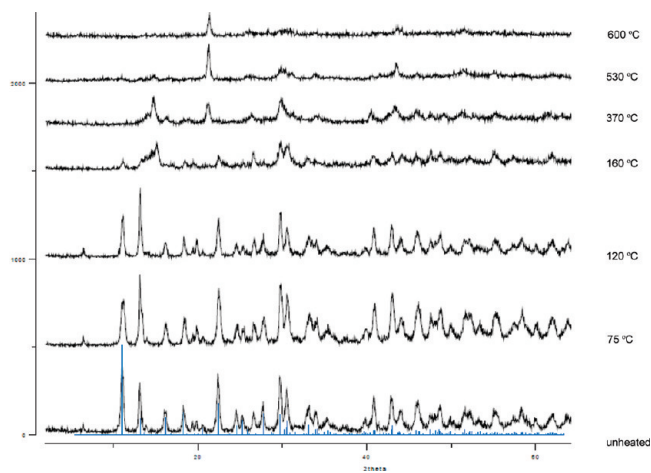


Figure 7. Powder XRD pattern of uranophane synthesized in the present study, unheated and heated at temperatures between 75 and 600 °C. Solid lines represent the peak position corresponding to ICDD reference pattern for synthetic uranophane.

Structurally, uranophane is very different from soddyite because is based on a layered structure and consists of uranyl pentagonal bipyramids and (SiO₃OH) tetrahedral.¹⁸ The interlayer region contains the Ca cations, as well as H₂O groups, that are either bonded to Ca or held in the interlayer by hydrogen bonding.²⁰ After the removal of two of the four interlayer waters (4.2 wt %), the adjacent layers are displaced parallel to one another (*b*-*c* plane) permitting a more closely packed structure. This was also consistent with the observation of the SAED pattern at temperatures above 140 °C.²⁸ Thus, some water groups may be required to maintain the integrity of the uranophane structure; whereas, others can be lost without destroying the structural network. Finch et al.³¹ studied the alteration of schoepite and found that the conversion to metaschoepite resulted in slight changes with respect to the sheet structure and conservation of the interlayer spacing. Furthermore, complete collapse of layers in schoepite occurs as all interlayer water is lost,³² as was observed in the case of uranophane.

Irradiation-induced amorphization involves different mechanisms. Several studies of zeolites (a hydrated framework) have shown the importance of structural water in radiolytic damage.^{23,33} During electron irradiation, decomposition of water molecules by radiolysis can produce free radicals, such as (OH)⁺, (H₂O)_n⁻ and H⁺, which serve as precursors for the collapse of the crystalline structure. The displacement of loosely bonded cations by direct ionization may also contribute to the structural damage. The continuous increase in the amorphization dose at the temperature range studied in soddyite (before complete dehydration ~400 °C) and in the two different stages of uranophane (before and after 140 °C) may be attributed to a combination of these mechanisms. Nevertheless, the increase of amorphization dose above 140 °C observed for uranophane appears to occur at the temperature where partial structural collapse of uranophane occurs during dehydration process. This observation also agrees with calorimetric data for which an exothermic phase transition takes place at 145 °C. Therefore, we postulate that the increase of the amorphization dose might be attributed to the thermal instability of uranophane.

Intense electron-beam irradiation ($2.7 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$) was used to study the response of soddyite after complete amorphization. Uranophane was also included in this study. The series of

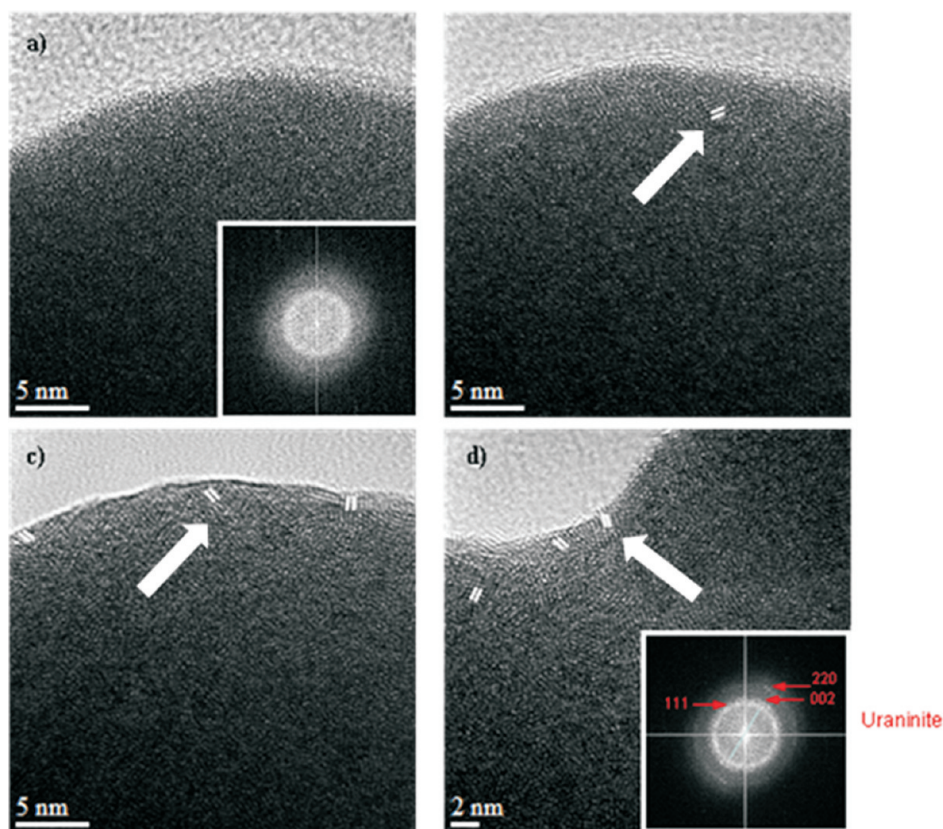


Figure 8. High-resolution TEM images of soddyite showing the formation of randomly oriented uraninite nanocrystals (indicated by the white arrows). The irradiation doses were (a) 1.09×10^{11} Gy; (b) 4.37×10^{12} Gy; (c) 1.31×10^{13} Gy, and (d) 1.62×10^{13} Gy. The corresponding FFT are shown as insets.

HRTEM images obtained for soddyite are shown in Figure 8. With an increase of irradiation fluence of $1.62 \times 10^{22} \text{ e}^-/\text{cm}^2$, which, corresponds to a dose of 4.37×10^{12} Gy, nanocrystals began to form randomly oriented within the amorphous matrix. The nanocrystals are cubic UO_2 , based on indexing of the diffraction peaks in the fast Fourier transform (FFT), Figure 8d. Uraninite nanocrystallization was also observed in liebigite, schoepite²⁴ and in uranyl peroxides²⁶ although the experiments were conducted at lower electron fluxes ($\sim 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$). In contrast, no changes were found in uranophane after a total fluence of $1.12 \times 10^{22} \text{ e}^-/\text{cm}^2$, and the FFT analysis of the corresponding HRTEM image exhibit a diffuse ring showing an amorphous structure (data not shown).

The processes controlling the dissolution of uranium minerals have been the focus of extensive research.^{34–37} The variation in the solubility of solids is affected by the degree of crystallinity of the solid phase. Natural uraninites were found to have a significantly higher solubility than well crystallized UO_2 .³⁸ Since the performance of a spent fuel repository should be assessed for a long period of times (10^5 – 10^6 years) both, radiation and thermally induced amorphization effects should be considered because they can cause significant structural damage and consequently affect the stability of the UO_2 and its corrosion products.

According to the results obtained in this work and the temperatures assumed to be reached at the high-level nuclear waste repository, radiation field of a nuclear waste repository, rather than temperature effects, may cause changes in the crystallinity of soddyite and affect its stability during long-term storage. These factors must be considered when evaluating

uranium mobility in the near field of a geologic repository for spent nuclear fuel.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +0034 93 4017388; fax: +0034 93 4015814; e-mail: francisco.javier.gimenez@upc.edu.

ACKNOWLEDGMENT

The TEM analysis was conducted at the Electron Microbeam Analysis Laboratory at the University of Michigan. We thank Nanashi Colomer for developing the synthesis procedure, as well as Carmen Palomo and Nieves Rodríguez for the assistance in performing the thermal analysis. We also thank Aurora Martínez-Esparza for her interest in this work and her useful comments. Financial support for this research has been provided by EN-RESA (Spanish Radioactive Waste Management), the European commission and the Spanish “Ministerio de Ciencia e innovación” by means of the MOMIES project (CTM2008-06662-C02-01). The work at the University of Michigan was supported by the Office of Basic Energy Sciences of the U.S. Department of Energy (DE-FG02-06ER15783).

REFERENCES

- (1) Wilson, C. N. *Results from NNWSI Series 3 Spent Fuel Dissolution Tests* Pacific Northwest Laboratory Report PNL-7170, Richland, WA, June 1990.

- (2) Wilson, C. N. *Results from NNWSI Series 2 Bare Fuel Dissolution Tests*, Pacific Northwest Laboratory Report PNL-7169, Richland, WA, September 1990.
- (3) Stroes-Gascoyne, S.; Johnson, L. H.; Tait, J. C.; McConnell, J. L.; Porth, R. J. Leaching of used CANDU fuel: Results from a 19-year leach test under oxidizing conditions. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, *465*, 511–518.
- (4) Finn, P. A.; Finch, R. J.; Buck, E. C.; Bates, J. K. Corrosion mechanisms of spent fuel under oxidizing conditions. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, *506*, 123–131.
- (5) Forsyth, R. S.; Werme, L. O. Spent fuel corrosion and dissolution. *J. Nucl. Mater.* **1992**, *190*, 3–19.
- (6) Hanson, B. D.; McNamara, B.; Buck, E. C.; Friese, J. I.; Jenson, E.; Krupka, K.; Arey, B. W. Corrosion of commercial spent nuclear fuel. 1. Formation of studtite and metastudtite. *Radiochim. Acta.* **2005**, *93*, 159–168.
- (7) Finch, R. J.; Buck, E. C.; Finn, P. A.; Bates, J. K. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, *556*, 431–436.
- (8) Wronkiewicz, D. J.; Bates, J. K.; Gerding, T. J.; Veleckis, E.; Tani, B. S. Uranium release and secondary phase formation during unsaturated testing of UO₂ at 90°C. *J. Nucl. Mater.* **1992**, *190*, 107–127.
- (9) Wronkiewicz, D. J.; Bates, J. K.; Wolf, S. F.; Buck, E. C. Ten-year results from unsaturated drip tests with UO₂ at 90°C: Implications for the corrosion of spent nuclear fuel. *J. Nucl. Mater.* **1996**, *238*, 78–95.
- (10) Douglas, M.; Clark, S. B.; Utsunomiya, S.; Ewing, R. C. (2002) Cesium and strontium incorporation into uranophane, Ca[(UO₂)-(SiO₃OH)]₂·5H₂O. *J. Nucl. Sci. Technol. Suppl.* **2002**, *3*, 504–507.
- (11) Chen, F.; Burns, P. C.; Ewing, R. C. ⁷⁹Se: geochemical and crystallo-chemical retardation mechanisms. *J. Nucl. Mater.* **1999**, *275*, 81–94.
- (12) Chen, F.; Burns, P. C.; Ewing, R. C. Near-field behavior of ⁹⁹Tc during the oxidative alteration of spent nuclear fuel. *J. Nucl. Mater.* **2000**, *278*, 225–232.
- (13) Buck, E. C.; McNamara, B. K.; Douglas, M.; Hanson, B. D. *Possible Incorporation of Neptunium in Uranyl (VI) Alteration Phases*, Pacific Northwest National Laboratory Report PNNL-14277, Richland, WA, 2003.
- (14) Friese, J. I.; Douglas, M.; Jerden Jr, J. L. Neptunium association with selected uranyl phases anticipated in the Yucca Mountain Repository. In *Separations for the Nuclear Fuel Cycle in the 21st Century*; ACS Symposium Series: Washington, DC, 2006; Vol. 933, pp 293–312.
- (15) Burns, P. C.; Deely, K. M.; Skanthakumar, S. Neptunium incorporation into uranyl compounds that form as alteration products of spent nuclear fuel: Implications for geologic repository performance. *Radiochim. Acta* **2004**, *92*, 151–159.
- (16) Percy, E. C.; Prikryl, J. D.; Murphy, W. M.; Leslie, B. W. Alteration of uraninite from the Nopal I deposit, Peña Blanca District, Chihuahua, Mexico, compared to degradation of spent nuclear fuel in the proposed U.S. high-level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada. *Appl. Geochem.* **1994**, *9*, 713–732.
- (17) Burns, P. C. The crystal chemistry of uranium. *Rev. Mineral.* **1999**, *38*, 23–90.
- (18) Burns, P. C. U⁶⁺ minerals and inorganic compounds: insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures. *Can. Mineral* **2005**, *43*, 1839–1894.
- (19) Smith, D. K., Jr.; Gruner, J. W.; Lipscomb, W. N. The crystal structure of uranophane [Ca(H₂O)₂](UO₂)₂(SiO₄)₂ · 3H₂O. *Am. Mineral.* **1957**, *42*, 594–618.
- (20) Ginderow, D. Structure de l'uranophane alpha, Ca-(UO₂)₂-(SiO₃OH)₂·5H₂O. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *C44*, 421–424.
- (21) Shoesmith, D. W. Fuel corrosion processes under waste disposal conditions. *J. Nucl. Mater.* **2000**, *282*, 1–31.
- (22) Weber, W. J.; Ewing, R. C.; Meldrum, A. The kinetics of alpha-decay-induced amorphization in zircon and apatite containing weapons-grade plutonium or other actinides. *J. Nucl. Mater.* **1997**, *250*, 147–155.
- (23) Wang, S. X.; Wang, L. M.; Ewing, R. C. Electron and ion irradiation of zeolites. *J. Nucl. Mater.* **2000**, *278*, 233–241.
- (24) Utsunomiya, S.; Ewing, R. C. Radiation-induced decomposition of U(VI) alteration phases of UO₂. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2006**, *932*, 465–470.
- (25) Utsunomiya, S.; Ewing, R. C.; Wang, L. M. Radiation-induced decomposition of U(VI) phases to nanocrystals of UO₂. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2005**, *240*, 521–528.
- (26) Rey, A.; Utsunomiya, S.; Giménez, J.; Casas, I.; De Pablo, J.; Ewing, R. C. Stability of uranium (VI) peroxide hydrates under ionizing radiation. *Am. Mineral.* **2009**, *94*, 229–235.
- (27) Jerden, J. L., Jr.; Goldberg, M. M.; Cunnane, J. C.; Bauer, T. H.; Wigeland, R. A.; Nietert, R. E. Can spent nuclear fuel decay heat revent radionuclide release?. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2004**, *824*, 101–106.
- (28) Utsunomiya, S.; Wang, L.; Douglas, M.; Clark, S. B.; Ewing, R. C. The effect of ionizing radiation on uranophane. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 159–166.
- (29) Nguyen, S. N.; Silva, R. J.; Weed, H. C., Jr.; Andrews, J. E. Standard Gibbs free energies of formation at the temperature 303.15 K of four uranyl silicates: soddyite, uranophane, sodium boltwoodite, and sodium weeksite. *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, *24*, 359–376.
- (30) Wang, L. M.; Wang, S. X.; Gong, W. L.; Ewing, R. C.; Weber, W. J. Amorphization of ceramic materials ion beam irradiation. *Mater. Sci. Eng.* **1998**, *253*, 106–113.
- (31) Finch, R. J.; Hawthorne, F. C.; Ewing, R. C. Schoepite and dehydrated schoepite. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, *412*, 361–368.
- (32) Finch, R. J.; Hawthorne, F. C.; Ewing, R. C. Structural relations among schoepite, metaschoepite and “dehydrated schoepite”. *Can. Mineral* **1998**, *36*, 831–845.
- (33) Mitome, M.; Bando, Y.; Kurashima, K.; Kitami, Y. Temperature dependency of radiation damage in inorganic materials by 300 keV electrons. *J. Electron Microsc.* **2001**, *50*, 245–249.
- (34) Bruno, J.; Casas, I.; Lagerman, B.; Muñoz, M. The determination of the solubility of amorphous UO₂ (s) and the mononuclear hydrolysis constants of uranium (IV) at 25°C. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1987**, *84*, 153–161.
- (35) Casas, I.; Bruno, J.; Cera, E.; Finch, R. J.; Ewing, R. C. Kinetics and thermodynamic studies of uranium minerals. Assessment of the long-term evolution of spent nuclear fuel. *SKB Tech. Rep.* **1994**, 94–16.
- (36) Sandino, M. C. A.; Grambow, B. Solubility equilibria in the U(VI)-Ca-K-Cl-H₂O systems: Transformation of schoepite into becquerelite and compreignacite. *Radiochim. Acta.* **1994**, *66/67*, 37.
- (37) Pérez, L.; Casas, I.; Torrero, M. E.; Cera, E.; Duro, L.; Bruno, J. Dissolution studies of soddyite as a long-term analogue of the oxidative alteration of the spent nuclear fuel matrix. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, *465*, 565–572.
- (38) Casas, I.; De Pablo, J.; Giménez, J.; Torrero, M. E.; Bruno, J.; Cera, E.; Finch, R. J.; Ewing, R. C. The role of pe, pH, and carbonate in the solubility of UO₂ and uraninite under nominally reducing conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, *62*, 2223–2231.

Artículo V

Kinetics of hydrogen peroxide consumption in aqueous phase at different hydrogen partial pressures

By J. Giménez^{1,*}, I. Casas¹, R. Sureda^{1,2} and J. de Pablo^{1,2}

¹ Chemical Engineering Department, Universitat Politècnica de Catalunya, 08028 Barcelona, Spain

² Environmental Technology Area, CTM-Centre Tecnològic, Av. Bases de Manresa 1, 08240 Manresa, Spain

(Received May 25, 2011; accepted in revised form December 15, 2011)

(Published online April 10, 2012)

Water radiolysis / Hydrogen peroxide / Hydrogen / Kinetics

Summary. The reaction between aqueous hydrogen peroxide solutions and hydrogen has been studied at room temperature and in the absence of catalytic products. The concentrations of the hydrogen peroxide solutions used are in the level expected to be obtained by water radiolysis in the vicinity of spent nuclear fuel surface. On the other hand, different hydrogen pressures were used, with a maximum of 48 bars, which mimics the maximum pressure postulated as a result of iron-steel containers anoxic corrosion.

The reaction evolution has been determined by the decrease of hydrogen peroxide concentration with time. A clear effect has been observed, and the rate of reaction is found to be enhanced as the hydrogen pressure is increased.

From the experiments performed, a kinetic constant $k = 0.029 \pm 0.009 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ has been determined for the reaction $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ based on a second-order overall kinetics reaction (first order with respect to hydrogen peroxide and first order with respect to hydrogen).

1. Introduction

In a hypothetical future deep geological repository of spent nuclear fuel (SNF), long term assessment is based on the evaluation of different scenarios that make take place after closure. For instance, in terms of redox conditions, the oxygen present at closure time will be consumed in few years either by reducing minerals and/or bacteria [1]. This will lead after some time to a reducing environment. Under these conditions, $\text{UO}_2(\text{s})$ is the thermodynamically stable solid phase and both the release of uranium and of the radionuclides incorporated in the matrix phase would be governed by the $\text{UO}_2(\text{s})$ solubility. However, reducing conditions can be altered in the vicinity of the SNF and so, oxidizing conditions may prevail in the near field under certain conditions. In this case, the dissolution will be increased and will be kinetically rather than thermodynamically controlled.

The conceptual model for the SNF oxidative dissolution bases the possibility of an oxidizing environment on the radiolytic processes that are expected when water enters in

contact with the fuel surface [2–4]. The ionizing radiation produces the breaking of the water molecule giving primarily free electrons, OH^\bullet radicals and hydrogen atoms [1] which result in different radicals (*e.g.* OH^\bullet , HO_2^\bullet , H^\bullet) as well as oxygen, hydrogen peroxide and hydrogen molecules, through a series of mechanisms. The amount of reducing and oxidizing species formed is equivalent, but due to the low reactivity and the high diffusion coefficients of the reducing species, local oxidizing conditions are expected near the surface of the SNF. However, hydrogen can be also present in large amounts in the near-field as a result of the anoxic corrosion of the iron [5–7] by the groundwater in the case of a defect or failure of the container. Based on these processes, calculations show that $\text{H}_2(\text{g})$ pressures in the near-field of the SNF may reach values of up to 50 bar [8].

Although it is expected that the presence of hydrogen might not have a high impact on the dissolution of the SNF (due to its high diffusion coefficient and its low reactivity in the absence of a catalyst), different experiments carried out in the presence of hydrogen have shown that it actually has an important impact on the SNF leaching [8–10], and a decrease of the SNF dissolution rates is observed in the presence of hydrogen. However, in such experiments, the interaction of hydrogen with oxidizing species radiolytically originated has not been studied.

The main molecular oxidizing species formed as products of water radiolysis are oxygen and hydrogen peroxide [4, 11, 12]. Experiments under anoxic conditions point to H_2O_2 as the main oxidizing species for the fuel surface [12]. The importance of the formation of hydrogen peroxide in the vicinity of the SNF has already been indicated [11, 13]. Besides, the reactivity of hydrogen peroxide and hydrogen has been extensively studied since long [14, 15]. However, studies are conducted in the presence of catalytic species, and/or in gas phase and/or at high temperatures. The potential reactivity in aqueous solution and in the absence of catalyst has not been determined, yet it is important to ascertain whether this rate is significant, because in this case its value should be included in the radiolytic models used for long-term predictions (*i.e.*, the Matrix Alteration Model, MAM among others [16]).

The objective of this work is to study the rate of consumption of hydrogen peroxide by reaction with hydrogen in

* Author for correspondence

(E-mail: francisco.javier.gimenez@upc.edu).

the absence of catalytic surfaces and at the hydrogen pressures assumed to be reached in a High-Level Nuclear Waste Repository.

2. Materials and methods

Hydrogen peroxide solutions were prepared from Merck commercially stabilized reagent 30% (v/v). All solutions were prepared with Millipore water and were protected from light. Stock 10^{-2} mol dm $^{-3}$ hydrogen peroxide solutions were weekly checked by iodometry volumetric method. Cylinders of 99.9% hydrogen gas were provided by Air Liquide.

The high-pressure experiments were performed in an iron steel autoclave (Chemipress 170 mL reactor). Once closed, a series of valves allow the filling of the autoclave with the desired gas pressure provided by an external cylinder. The experimental setup allows as well the re-pressurization of the system each time a sample is taken. The autoclave is also equipped with a line sampling with a Luer conic end that allows taking aqueous samples without opening the autoclave. The tip of the sampling device is submerged several centimeters below the test solution level and is made of Teflon. The test solutions are also kept in a Teflon vessel that fits inside of the autoclave. Besides, a protective coating of the autoclave cover avoids any direct contact of solution with the internal metallic parts. The autoclave is made to work safely at pressures as high as 50 bars.

The experiments were performed at a temperature of 25 ± 1 °C. In the experiments, 120 mL (about 70% of reactor capacity) of a hydrogen peroxide solution (with initial concentrations around 1×10^{-4} mol dm $^{-3}$) were introduced in the Teflon vessel together with a Teflon covered magnetic-stirring bar. This was supported by four symmetrically placed baffles (also in Teflon) that were used to increase the effectiveness of the stirring avoiding the formation of vortex. The dissolution was stirred by means of an external rotor. Once the autoclave was closed the whole system was purged with hydrogen and finally filled to the specified final pressure used in each run. From this moment samples of 2 mL of the test solution were taken at different intervals of time, which permitted two hydrogen peroxide measurements per sample (1 mL each). For every sample, caution was taken to discard the first volume collected, corresponding to the dead volume of the sampling device. A total of four series of experiments were carried out, differing in the total hydrogen pressure used: 10, 24, 38, and 48 bars.

In addition, a similar experiment was carried out at 20 bars of nitrogen instead of hydrogen, in order to consider the possible decomposition of hydrogen peroxide by different mechanisms than the reaction with hydrogen.

The hydrogen peroxide concentration of the samples was determined by a chemiluminescence method. The reagents used were a mixture of Co(II) used as catalyzer, (5×10^{-5} mol L $^{-1}$) and a concentration of 4×10^{-3} mol L $^{-1}$ of luminol (C $_8$ H $_7$ N $_3$ O $_2$, Sigma-Aldrich). The pH was adjusted with the addition of 0.5 M Na $_2$ CO $_3$ [17]. The hydrogen peroxide concentrations were determined from a calibration curve (usual square regression values obtained with five standards were higher than 0.999) and for each measurement new standard solutions were prepared immediately prior sample analysis.

3. Results and discussion

3.1 Evolution of the hydrogen peroxide concentration in solution

Fig. 1 shows the experimentally determined variation of hydrogen peroxide concentration with time for the different hydrogen total pressures studied. To make Fig. 1 clearer, the ratio between the measured H $_2$ O $_2$ with respect their corresponding initial hydrogen concentration is presented for each series of experiments. The lines on the figure are obtained as explained below in the discussion section. As a common trend, it is clearly seen that in all the experiments the concentration of hydrogen peroxide in solution decreases with time and the higher the hydrogen pressure the faster the decrease.

The first 500 min of each experiment are shown in Fig. 1. This corresponds to about 8 h of sampling. After this, the next day sampling was continued, but for most experiments we realized that during the night the system had been somewhat depressurized. It was evident that the autoclave had some gas leaking. This was not important during the first 8 h (the first day) because the system, as we said above, allows its re-pressurization, but this operation has to be manually performed by the person in charge. The exception was the data set obtained at 48 bars of hydrogen, where no significant decrease of the hydrogen pressure was observed. In this case, we observed that the reaction rate was maintained constant until the hydrogen peroxide concentration decreased down to the detection limit (see Fig. 2).

The variation of the hydrogen peroxide concentration in solution with time in the experiment with 20 bars nitrogen is shown in Fig. 3 together with the data obtained in the experiment performed with a similar hydrogen total pressure (24 bars), even considering the data obtained after the depressurization problem of the autoclave. In this case the

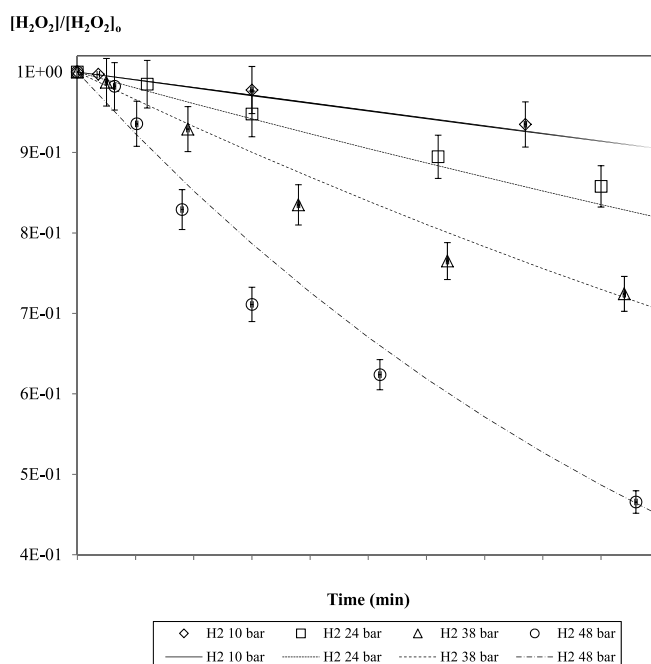


Fig. 1. Experimentally determined variation of hydrogen peroxide concentration with time for the different hydrogen total pressures studied. Lines represent the fittings of Eq. (5) to the data using the kinetic constant determined in this work (see text).

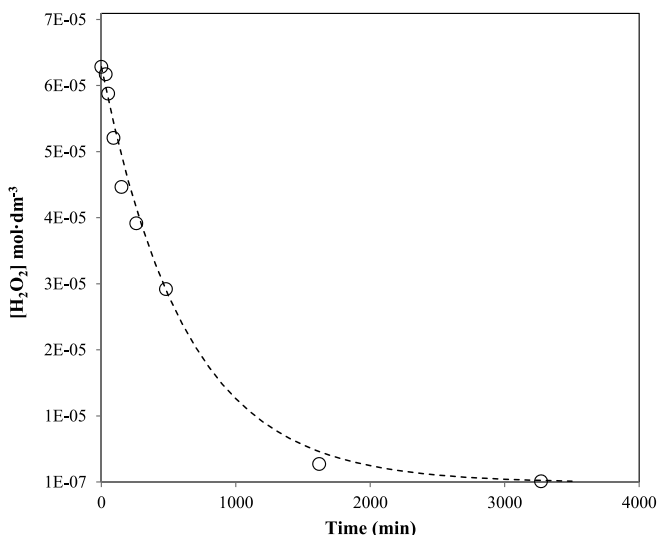


Fig. 2. Data obtained for the experiment at 48 bars hydrogen total pressure performed until complete consumption of hydrogen peroxide. Line represents the fitting of Eq. (5) to the data using the kinetic constant determined in this work (see text).

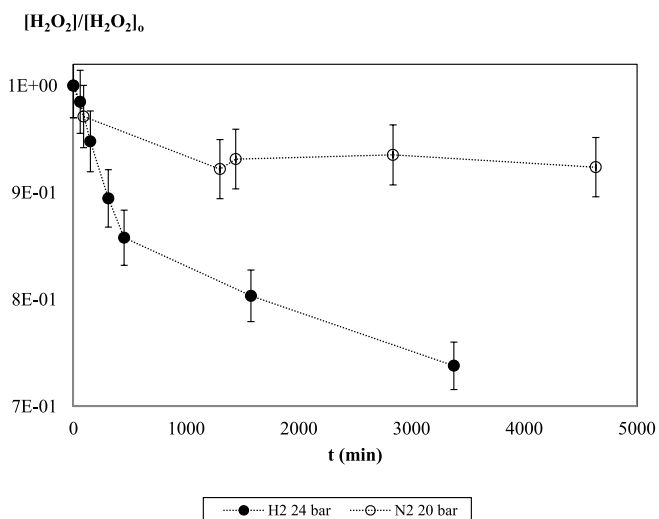


Fig. 3. Variation of the hydrogen peroxide concentration in solution with time in the experiment with 20 bars of nitrogen together with the data obtained in the experiment performed with 24 bars hydrogen total pressure. Lines represent no fitting.

lines represent no fitting and they are included just to better visualize the trend of the data. At a first glance it is clear that, though in the case of nitrogen there is also a slight initial decrease of hydrogen peroxide concentration (about 7%), afterwards a clear difference as what it is obtained in the presence of a similar hydrogen pressure is found (about 25%). Obviously, differences become much larger as the hydrogen pressure is increased, showing that no other significant processes are taking place in the overall hydrogen peroxide decomposition reaction.

3.2 Determination of a kinetic equation for the reaction $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

In order to determine a kinetic constant, k , the chemical reaction between hydrogen and hydrogen peroxide, consid-

ering molecular species, might be written as:



Based on Eq. (1) we postulate an overall second-order kinetics reaction (first order with respect to hydrogen peroxide and first order with respect to hydrogen):

$$r = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2] \quad (2)$$

where r is the reaction rate in $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$. The hydrogen concentration in solution is calculated using the Henry's constant for hydrogen ($7.8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$, at 298 K).

The dependence of the reactive concentration in solution with time in a second-order reaction is given by [18]:

$$kt = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2]_0} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{H}_2]} \quad (3)$$

Assuming that the hydrogen concentration in solution is constant during the experiments (hydrogen concentration is always higher than hydrogen peroxide concentration), Eq. (3) can be rewritten as:

$$kt = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2]_0} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} \quad (4)$$

And readjusting Eq. (4) we obtain:

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2] = k't + \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (5)$$

where $k' = k([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2]_0)$.

The plotting of the experimental $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ vs. time is presented in Fig. 4. Lines in the figure are the linear regression of the data. For three series the R^2 coefficient was higher than 0.99 while in the fourth series gave a value of 0.97 indicating a good linear trend. From those regressions, we got the values of the slope (k') and from that value the kinetic constant (k) was calculated by using the initial hydrogen peroxide and hydrogen concentrations of each experimental series. Finally, the kinetic constant obtained was:

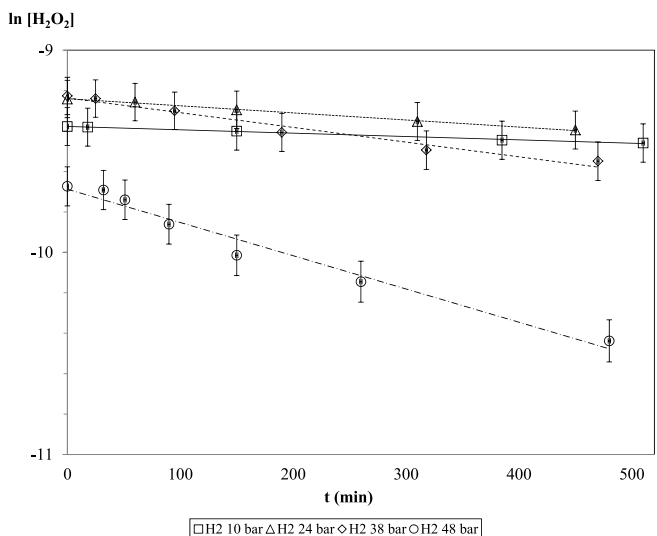


Fig. 4. Values of $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ vs. time for the first 500 min of the experiments. Lines are the linear regression obtained for each series.

$$k = 0.029 \pm 0.009 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

By using this kinetic constant and Eq. (5) the lines presented in Figs. 1 and 2 are calculated, showing the good fit between experimental and calculated values for all the experiments performed.

It is clear from the experimental data of this work that there is an actual reaction between hydrogen and hydrogen peroxide, which has to be accounted for when considering the possible dissolution of SNF in the near-field. Data show that at high hydrogen partial pressures (48 bars), in the absence of both other oxidizing species and/or catalytic products, hydrogen peroxide concentration (at concentrations representative of the ones obtained from the radiolysis of water) decreases very fast and hydrogen peroxide is removed from solution in approximately 40 h.

This reaction might at least partially explain the reason why the SNF dissolution rate decreases in experiments performed at high hydrogen pressures. Nevertheless, the presence of catalytic phases present in the SNF will certainly enhance this process.

4. Conclusions

Experiments performed in an autoclave have shown to be useful to follow the reaction between aqueous hydrogen peroxide and hydrogen. Pressures of hydrogen as high as 48 bars have been tested, whereas hydrogen peroxide concentrations studied correspond to the value expected in the surface of SNF as a result of water radiolysis. Hydrogen peroxide solutions were only in contact with Teflon to avoid any catalytic effect due to the metallic walls of the autoclave. Experiments were performed at a temperature of 25 ± 1 °C.

A clear effect has been observed, and the rate of hydrogen peroxide reaction has been found to be directly proportional to the increase of hydrogen pressure.

From the experiments performed at four different hydrogen pressures, a kinetic constant has been determined:

$$k = 0.029 \pm 0.009 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

based on a second-order overall kinetics reaction (first order with respect to hydrogen peroxide and first order with respect to hydrogen).

A parallel experiment performed with 20 bars nitrogen has shown a much lower reaction progress as compared with a similar pressure of hydrogen.

Acknowledgment. Thanks are due to Aurora Martínez-Esparza (ENRESA) for her support and fruitful discussions. The article has also been improved by the comments of two anonymous reviewers. This work was financially supported by ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, Spain).

References

- Spahiu, K., Sellin, P.: SR 97: Spent fuel alteration/dissolution and the influence of near field hydrogen. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **663**, 765 (2001).
- Eriksen, T. E., Eklund, U.-B., Werme, L. O., Bruno, J.: Dissolution of irradiated fuel: a radiolytic mass balance study. *J. Nucl. Mater.* **227**, 76 (1995).
- Bruno, J., Cera, E., Grivé, M., Eklund, U., Eriksen, T.: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. SKB Report TR-99-26 (1999).
- Merino, J., Cera, E., Bruno, J., Quiñones, J., Casas, I., Clarens, F., Giménez, J., de Pablo, J., Rovira, M., Martínez-Esparza, A.: Radiolytic modelling of spent fuel oxidative dissolution mechanism. Calibration against UO₂ dynamic leaching experiments. *J. Nucl. Mater.* **346**, 40 (2005).
- Smart, N. R., Blackwood, D. J., Werme, L. O.: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. SKB Technical Report (2001), TR-01-22, p. 1.
- Rovira, M., de Pablo, J., El Aamrani, S., Duro, L., Grivé, M., Bruno, J.: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. SKB Technical Report TR-03-04 (2003).
- Simpson, J. P., Schenk, R., Knecht, B.: Corrosion rate of unalloyed steels and cast irons in reducing granitic groundwaters and chloride solutions. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **50**, 429 (1985).
- Spahiu, K., Werme, L. O., Eklund, U.-B.: The influence of near field hydrogen on actinide solubilities and spent fuel leaching. *Radiochim. Acta* **88**, 507 (2000).
- Röllin, S., Spahiu, K., Eklund, U.-B.: Determination of dissolution rates of spent fuel in carbonate solutions under different redox conditions with a flow-through experiment. *J. Nucl. Mater.* **297**, 231 (2001).
- Jonsson, M., Nielsen, F., Ekeröth, E., Eriksen, T. E.: Modeling of the effects of radiolysis on UO₂-dissolution employing recent experimental data. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **807**, 385 (2004).
- Hugues-Kubatko, K.-A., Helean, K. B., Navrotsky, A., Burns, P. C.: Stability of peroxide-containing minerals. *Science* **302**, 1191 (2003).
- Ekeröth, E., Roth, O., Jonsson, M.: The relative impact of radiolysis products in radiation induced oxidative dissolution of UO₂. *J. Nucl. Mater.* **355**, 38 (2006).
- Korzhayvi, P. A., Vitos, L., Andersson, D. A., Johansson, B.: Oxidation of plutonium dioxide. *Nat. Mater.* **3**, 225 (2004).
- Forst, W.: Second-order unimolecular kinetics in the thermal decomposition of hydrogen peroxide vapor. *Can. J. Chem.* **35**, 1308 (1958).
- Baldwin, R. R., Jackson, D., Walker, R. W., Webster, S. J.: The use of the hydrogen-oxygen reaction in evaluating velocity constants. Tenth Symposium (International) on Combustion (1965), pp. 423–433.
- Bruno, J., Merino, J., Tamayo, A., Ferry, C., Quiñones, J., Iglesias, E., Rodríguez Villagra, N., Nieto, J. M., Martínez-Esparza, A., Loida, A., Metz, V., Jonsson, M., Ekeröth, E., Grambow, B.: Deliverable 3.1: Application of models to selected datasets. MI-CADO project (priority no. NUWASTE-2005/6-3.2.1.1-2), Work Package 3. European Commission. 6th Framework Programme. EURATOM Specific Programme for Research and Training on Nuclear Energy (2009).
- Price, D., Worsfold, P. J., Mantoura, F. C.: Determination of hydrogen peroxide in sea water by flow-injection analysis with chemiluminescence detection. *Anal. Chim. Acta* **298**, 121 (1994).
- Connors, K. A.: *Chemical Kinetics. The Study of Reaction Rates in Solution*. VCH Publishers Inc., New York (1990).

