



Desarrollo de un modelo geoquímico de campo próximo

**Please be aware that all of the Missing Pages in this document were
originally blank pages**

Desarrollo de un modelo geoquímico de campo próximo

David Arcos, Jordi Bruno, Lara Duro, Mireia Grivé
QuantiSci, S.L.

enresa



ENRESA

Dirección de Ciencia y Tecnología

Emilio Vargas nº 7

28043 Madrid - España

Fax: 34 91 566 81 00

www.enresa.es

Diseño y producción: TransEdit

Imprime: GRAFISTAFF, S.L.

ISSN: 1134-380X

D.L.: M-24496-2000

Junio del 2000

Este trabajo ha sido realizado bajo contrato con ENRESA.

Las conclusiones y puntos de vista expresados en él corresponden a sus autores y pueden no coincidir necesariamente con los de ENRESA

Índice



Índice

ABSTRACT	1
RESUMEN	5
1. INTRODUCCIÓN	9
2. INTERACCIÓN AGUA GRANÍTICA-BENTONITA	13
2.1 <i>Propiedades geoquímicas de la bentonita FEBEX</i>	15
2.2 <i>Cualificación y cuantificación de los procesos interacción agua granítica-bentonita</i>	16
2.2.1 <i>Procesos a considerar</i>	17
2.2.2 <i>Aguas seleccionadas para la modelización</i>	19
2.2.3 <i>Modelo matemático</i>	19
2.2.4 <i>Resultados y discusión</i>	22
2.2.5 <i>Conclusiones preliminares</i>	29
3. INTERACCIÓN AGUA GRANÍTICA-BENTONITA-CÁPSULA	31
3.1 <i>Corrosión de hierro y acero</i>	34
3.1.1 <i>Tipos de corrosión</i>	34
3.1.2 <i>Productos de corrosión</i>	35
3.1.3 <i>Velocidad de corrosión</i>	37
3.2 <i>Modelización de la interacción agua granítica-bentonita-cápsula</i>	39
3.2.1 <i>Modelo matemático</i>	39
3.2.2 <i>Resultados y discusión</i>	39
4. CONCLUSIONES	47
5. BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXO	55

Abstract



Abstract

This report discusses in a quantitative manner the evolution of the near field geochemistry as a result of the interactions between two different intruding granitic groundwaters and the FEBEX bentonite as a buffer material. The two granitic groundwaters considered are: SR-5 water, sampled in a borehole at 500 m depth in Mina Ratones, and a mean composition of different granitic groundwaters from the Iberian Massif. The steel canister has also been introduced by considering the iron corrosion in anoxic conditions.

The main emphasis has been placed on studying the evolution of the main chemical buffers of the system (alkalinity and redox capacities) and the resulting master variables (pH and p_e). It has also been emphasised the effect of the bentonite secondary phases and the steel canister on the evolution of the chemistry of the system.

The calculations have been done by using a set of thermodynamic and kinetic parameters in combination with the PHREEQC geochemical code. The model assumes a one-dimension transport for a period of 100,000 years where diffusion is the main trans-

port process. Also the thermal effect induced by the spent fuel has been considered in the calculations.

The results of the calculations indicate that in the model where the canister is not considered, the oxygen from the EDZ (Excavation Disturbed Zone) is consumed by the equilibrium with pyrite and hematite in the bentonite. But once this oxygen is consumed, the granitic groundwater and the redox reactions that take place within the granitic rock control the redox capacity of the system. In the case where the canister is considered, the anoxic corrosion of iron exerts a stronger control of the redox capacity of the system than the pyrite-hematite equilibrium, until the canister corrosion stops, when the redox capacity is again controlled by the granitic groundwater.

The control of pH is exerted by the iron corrosion when this process is going on, but once it stops, the pH control is exerted by the equilibrium with calcite. The canister corrosion mainly produces magnetite precipitation, which partially transforms to siderite for longer time periods.

Resumen



Resumen

En este informe se discute, desde un punto de vista cuantitativo, la evolución geoquímica del campo cercano como resultado de la interacción entre dos aguas subterráneas de origen granítico y la bentonita FEBEX como material de barrera. Las dos aguas graníticas consideradas son: el agua SR-5, muestreada en un sondeo a 500 m de profundidad en Mina Ratones, y una composición media de diferentes aguas graníticas subterráneas del Macizo Ibérico. La cápsula de acero también se ha incluido en el modelo, considerando la corrosión de hierro en condiciones anóxicas.

Se ha hecho especial énfasis en el estudio de la evolución de los principales tampones químicos del sistema (alcalinidad y capacidad redox) y las variables principales resultantes (pH y pe). También se ha enfatizado en el efecto que producen en la evolución química del sistema las fases secundarias de la bentonita y de la cápsula de acero.

Los cálculos se han realizado utilizando parámetros termodinámicos y cinéticos en combinación con el código de cálculo geoquímico PHREEQC. En el modelo se asume un transporte unidimensional para un periodo de 100.000 años donde el princi-

pal proceso de transporte es la difusión. También se ha considerado en los cálculos el efecto térmico inducido por el combustible gastado.

Los resultados de los cálculos indican que en el modelo en el cual no se ha considerado la cápsula, el oxígeno de la EDZ (Excavation Disturbed Zone) es tamponado por el equilibrio con pirita y hematites en la bentonita. Pero, una vez se ha consumido este oxígeno, el agua granítica y las reacciones redox que tienen lugar en la roca granítica controlan la capacidad redox del sistema. En el caso en el que se ha considerado la cápsula, la corrosión anóxica del hierro ejerce un control mayor de la capacidad redox del sistema que el equilibrio pirita-hematites. Una vez se detiene la corrosión de la cápsula la capacidad redox es controlada otra vez por el agua granítica.

El control del pH es ejercido por la corrosión del hierro mientras ésta tiene lugar, pero una vez se detiene, el pH es controlado por el equilibrio con calcita. La corrosión de la cápsula da lugar principalmente a la formación de magnetita, que se transforma parcialmente a siderita a largo plazo.

1. Introducción



Introducción

ENRESA ha seleccionado la bentonita del Cabo de Gata (Almería) como material de sellado en el sistema de barreras; por este motivo, la comprensión de su comportamiento es fundamental. La evolución de los minerales accesorios que constituyen dicha bentonita es un factor fundamental para determinar la capacidad tamponadora de este material de sellado (Bruno et al., 1999) y consecuentemente las propiedades físico-químicas de la bentonita. En el presente trabajo se ha llevado a cabo una modelización de la evolución del sistema, constituido por la bentonita y por la bentonita-cápsula de acero, al interactuar con distintas aguas graníticas, una de

ellas la seleccionada por ENRESA. También se ha considerado la variación de los gradientes térmicos inducidos por el combustible gastado sobre el sistema de repositorio en el campo cercano, así como los cambios producidos por este gradiente sobre la química del sistema.

En este contexto, hemos realizado un estudio exhaustivo sobre los datos bibliográficos existentes, relacionados con la corrosión del acero. Estos resultados han sido utilizados para el cálculo del modelo de interacción geoquímica entre agua granítica-bentonita-cápsula.

2. Interacción agua granítica-bentonita



2. Interacción agua granítica-bentonita

En el diseño de ENRESA para el repositorio final de combustible nuclear gastado, se considera el uso de una bentonita procedente del Cabo de Gata (Almería) como barrera geoquímica alrededor del contenedor de acero del combustible gastado. La bentonita constituye una barrera desde el punto de vista mecánico, hidráulico y químico en el sistema del repositorio. El comportamiento hidromecánico de la barrera de bentonita depende, en gran medida, de la evolución de las propiedades químicas de la arcilla durante el periodo post-operacional, en el que se imponen gradientes térmicos e hidráulicos desde el contenedor y la roca encajante respectivamente. Por este motivo, el agua subterránea que pueda penetrar en el sistema contenedor/combustible gastado estará condicionada por los procesos químicos que tengan lugar durante la interacción agua/bentonita. Por lo tanto, la estabilidad química del campo próximo, principalmente en lo que se refiere a la alcalinidad y la capacidad redox, estará condicionada por las reacciones entre los componentes de la bentonita y del agua. Con posterioridad a dichas reacciones, el agua interaccionará con el acero de la cápsula y su química se verá modificada adicionalmente por los procesos de corrosión de la misma.

2.1 Propiedades geoquímicas de la bentonita FEBEX

La bentonita denominada FEBEX procede del yacimiento de Cortijo de Archidona (Cabo de Gata, Almería). Esta bentonita se formó como consecuencia de la alteración, por procesos hidrotermales (75-100 °C) y meteóricos, de materiales vitrófidos y tobas dacítico-riolíticas (Delgado y Reyes, 1996).

La bentonita FEBEX está constituida principalmente por un 92% en peso de esmectita y menores cantidades de otros minerales accesorios (Tabla 1). La reacción de dichos minerales accesorios con el agua condiciona en gran parte la geoquímica del sistema, por lo que es esencial un conocimiento detallado de su composición. Cabe destacar que la fracción de carbonatos determinada en la bentonita corresponde a la suma de calcita y dolomita, ambos detectados mediante DRX (Rivas et al., 1999). La fracción esmectítica consiste en una montmorillonita cálcico-magnésica con la siguiente fórmula estructural (Rivas et al., 1999):

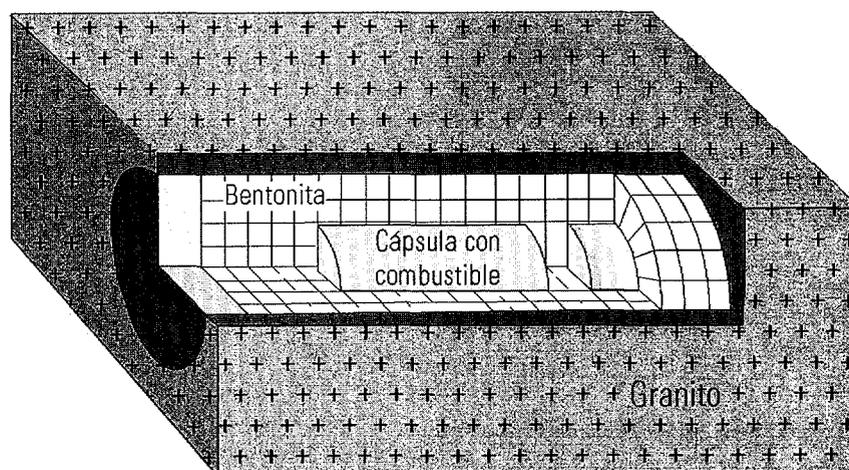
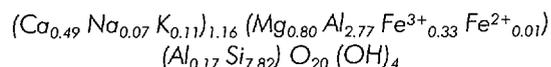


Figura 1. Diseño de Enresa para el campo cercano de un AGP. Según Enresa (1997).

Tabla 1
Composición mineralógica de la bentonita FEBEX. Según Rivas et al. (1999).

Mineral	(% en peso)
Esmectita	92±3
Cuarzo	2±1
Cristobalita	2±1
Plagioclasa	2±1
Carbonatos (Calcita, dolomita)	0,60±0,13
Yeso	0,14±0,01
Barita, celestina	0,12±0,05
Pirita	0,02±0,01
Halita	0,13±0,02
SiO ₂ (am)	0,038±0,005
Al ₂ O ₃ (am)	0,035±0,05
Fe ₂ O ₃ (am)	0,105±0,009
Otros	0,8

La capacidad de intercambio iónico de la fracción esmectítica es también esencial para determinar la evolución geoquímica del sistema. En la Tabla 2 se dan los valores de la capacidad de cambio catiónico (CCC) y las concentraciones de los cationes de cambio para la bentonita FEBEX de acuerdo con los datos experimentales del CIEMAT y del CSIC-Zaidín (Rivas et al., 1999).

Otras características físicas de la bentonita FEBEX y que son de interés para determinar la magnitud de los procesos de interacción agua-bentonita, se encuentran en la Tabla 3.

2.2 Cualificación y cuantificación de los procesos interacción agua granítica-bentonita

La barrera de bentonita debe cumplir dos funciones muy específicas para que pueda considerarse útil. Por un lado, debe constituir una barrera hidrológica. Gracias a su capacidad de hinchamiento al saturarse en agua, consigue reducir su porosidad y

taponar las fisuras o grietas de la roca encajante en las inmediaciones del contacto con la bentonita. Por otra parte, debe constituir una barrera química, de tal manera que las variables principales del sistema se encuentren tamponadas gracias a las reacciones de la interacción agua-bentonita.

La capacidad de hinchamiento de la bentonita está condicionada por su composición mineralógica, a mayor proporción de esmectita mayor capacidad de hinchamiento. La naturaleza del complejo de intercambio catiónico también condiciona la capacidad de hinchamiento, de tal manera que una bentonita sódica presenta mayor capacidad de expansión que una bentonita cálcica y/o magnésica. Por otra parte, la precipitación o disolución de minerales accesorios en la bentonita afecta a la porosidad y por tanto a la efectividad de la bentonita como barrera hidrológica. Por consiguiente, los cambios mineralógicos debidos a la interacción agua-bentonita son de vital importancia para el correcto funcionamiento de la barrera arcillosa.

En el presente estudio el aspecto que más nos interesa cuantificar es la capacidad que tiene la bento-

Tabla 2
Complejo de cambio de referencia de la bentonita FEBEX. Datos analíticos de CIEMAT y CSIC-Zaidín (Rivas et al., 1999).

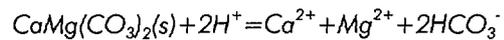
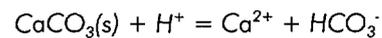
Especies	Meq/100g
Ca ²⁺	42±3
Mg ²⁺	32±2
Na ⁺	25±2
K ⁺	2,5±0,3
CCC	102±4

nita de tamponar la composición química del agua intersticial que, potencialmente, puede entrar en contacto con el combustible, condicionando así la estabilidad del combustible gastado. Para llevar a cabo dicha cuantificación es necesario determinar cuales son los procesos geoquímicos más relevantes o que ejercerán una mayor influencia en el sistema durante la interacción agua-roca.

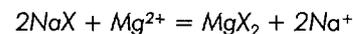
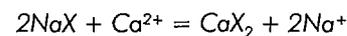
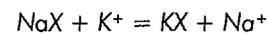
2.2.1 Procesos a considerar

La capacidad tampón ácido-base ejercida por la bentonita estará controlada por los siguientes procesos:

- *Disolución-precipitación de los carbonatos.* La bentonita FEBEX presenta un contenido de hasta un 0,6% en peso de carbonatos (calcita y dolomita) (Rivas et al., 1999) cuyas reacciones de precipitación-disolución pueden ejercer un buen control sobre la alcalinidad del sistema:



- *Reacciones de intercambio catiónico.* El control ejercido por este proceso sobre las concentraciones de calcio y magnesio en el agua influye directamente sobre la disolución-precipitación de los carbonatos presentes en la bentonita FEBEX. Las principales reacciones de intercambio a tener en cuenta son las siguientes:



Las constantes de intercambio obtenidas experimentalmente por el Ciemat para las anteriores reacciones se hallan indicadas en la Tabla 4 (Rivas et al., 1999).

- *Disolución-precipitación de sulfatos.* Del mismo modo, la precipitación o disolución de anhídrita o yeso (hasta un 0,14% en peso, Rivas et

Tabla 3
Principales características físicas de la bentonita FEBEX. Según Fernández et al. (1998).

Parámetros	Valores
Peso específico	2,70±0,05 g/cm ³
Humedad higroscópica (yacimento)	13,4±1,5%
Humedad a saturación	23,8%
Porosidad	$\rho_{\text{seco}} = 1,65 \text{ g/cm}^3$ 0,39
Superficie específica BET (externa)	32±3 m ² /g
Superficie específica total	725±47 m ² /g

Tabla 4
Valores de las constantes de equilibrio para las reacciones de intercambio (Rivas et al., 1999).

Reacción	$\frac{K_{ex}}{K_{Na}}$
$K^+ + NaX = KX + Na^+$	1,47
$Ca^{2+} + 2NaX = CaX_2 + 2Na^+$	1,95
$Mg^{2+} + 2NaX = MgX_2 + 2Na^+$	1,78

al., 1999) condiciona la concentración de calcio en el sistema, ejerciendo un control adicional sobre la disolución-precipitación de los carbonatos:



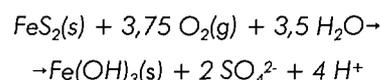
- Equilibrio con P_{CO_2} en un sistema abierto. Es evidente que, durante la etapa operacional del repositorio, la presencia de CO_2 atmosférico puede ejercer una influencia significativa sobre la alcalinidad del sistema según la siguiente reacción:



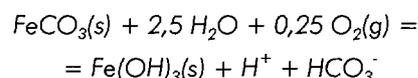
Este proceso es particularmente significativo durante la etapa operacional y post-operacional del repositorio, ya que en dicha etapa el repositorio se comporta como un sistema abierto (P_{CO_2} constante), mientras que una vez sellado se comportará como un sistema cerrado (P_{CO_2} variable).

La capacidad redox del sistema es un factor fundamental para la estabilidad del combustible gastado, por lo que el control potencial que pudiera ejercer la interacción del agua intersticial con la bentonita y con la cápsula de acero son claves para comprender la evolución del sistema. La capacidad tampón de la bentonita vendrá determinada por el contenido en Fe(II) de los minerales accesorios, probablemente $FeCO_3(s)$, $FeS_2(s)$ y $Fe_3O_4(s)$. Si bien la localización de dichos minerales accesorios puede ser irregular, el transporte difusivo de los solutos a través del material de sellado garantiza su reacción. En consecuencia, el contenido en Fe(II) de la bentonita constituye su capacidad de tampón redox.

- Oxidación de pirita. Se ha determinado que puede existir una pequeña cantidad de pirita en la bentonita FEBEX (Rivas et al., 1999), cuya reacción de oxidación puede dar lugar al establecimiento de condiciones reductoras



Disolución de siderita / precipitación de oxihidróxidos amorfos de hierro. En el caso en el que parte de los carbonatos presentes en la bentonita consistan en siderita (tal y como se ha descrito para la bentonita MX-80, también seleccionada como material de barrera, Madsen, 1998), o bien, que la calcita y/o dolomita presenten trazas de Fe(II) (hasta un 13% molar, Deer et al., 1992) como resultado del reemplazamiento de Ca y/o Mg, el equilibrio de estas fases con oxihidróxidos amorfos de hierro pueden ejercer un control sobre el estado redox del sistema



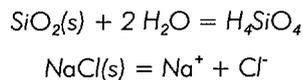
Para determinar si esta posibilidad es correcta es fundamental determinar la composición de la fracción de carbonatos presentes en la bentonita (Madsen, 1998).

También es posible que, aunque inicialmente la bentonita no contenga siderita, como consecuencia de la corrosión de la cápsula se forme siderita, lo cual contribuiría al control del estado redox del sistema.

A excepción de la oxidación de la pirita, todos los demás procesos descritos pueden considerarse como reacciones rápidas y reversibles, y por tanto pueden ser representados a partir de sus propiedades termodinámicas. La oxidación de la pirita, en cambio, es un proceso no reversible en ausencia de bacterias sulfatoredutoras y, por consiguiente, debería considerarse como un proceso cinético. Aunque si consideramos los elevados tiempos de residencia de las aguas en la bentonita, el error cometido si se considera equilibrio termodinámico es relativamente pequeño. También debe considerar-

se que, al igual que para el caso del CO₂ puede existir un efecto provocado por la presencia de oxígeno atmosférico durante la etapa operacional y post-operacional (P_{O₂} constante). En este caso, el contenido en Fe(II) en la bentonita ha demostrado ser un eficiente regulador de las condiciones redox del sistema (Wersin et al., 1993).

Finalmente, otros procesos que pueden condicionar la evolución química del sistema son las reacciones de disolución-precipitación de las fases de sílice y cloruros.



La importancia de todos estos procesos varía en función de la temperatura, puesto que durante los primeros 100 años de almacenamiento tendrá lugar un calentamiento del campo próximo debido al propio combustible. Dado que el efecto térmico es fundamental en las reacciones en las que intervienen los componentes minoritarios de la bentonita, su dependencia de la temperatura debe incluirse en los cálculos.

2.2.2 Aguas seleccionadas para la modelización

Para realizar la modelización es necesario utilizar dos tipos de aguas correspondientes al agua intersticial de la bentonita y al agua granítica.

El agua intersticial bentonítica utilizada corresponde a la composición en equilibrio con la bentonita

FEDEX a saturación en condiciones de repositorio, es decir, humedad del 23,8% (Fernández et al., 1998), la composición química del agua bentonítica se muestra en la Tabla 5.

En cuanto al agua granítica, hemos utilizado dos aguas distintas para determinar cómo diferencias de composición del agua granítica pueden afectar a los resultados de los cálculos. Por un lado, hemos considerado el agua granítica de referencia seleccionada por Enresa (Tabla 6), que corresponde a un agua muestreada en el sondeo SR-5 de Mina Ratonos a una profundidad de alrededor de 500 m (Enresa, 1999). Por otro lado, hemos seleccionado la composición media de aguas graníticas del Macizo Ibérico (Tabla 7) también determinada por Enresa (Enresa, 1999).

Tal y como podemos observar, la concentración de Li en las aguas graníticas utilizadas en el cálculo es bastante alta, 10⁻⁴ moles/dm³ en el caso del agua del sondeo SR-5 y 6·10⁻⁵ moles/dm³ para la composición media de las aguas graníticas del Macizo Ibérico. La magnitud de dichas concentraciones provoca que no podamos obviar este elemento en la composición de las aguas, puesto que obtendríamos un desbalance de carga importante. El enriquecimiento en litio de las aguas graníticas se debe, posiblemente, a la disolución de micas con altos contenidos en este elemento.

2.2.3 Modelo matemático

En el diseño del campo cercano realizado por Enresa, se considera que las cápsulas de combustible gasta-

Tabla 5
Composición química del agua intersticial de la bentonita FEDEX a la humedad de saturación (23,8%).
Según Fernández et al. (1998) y FEDEX (1999).

Especies	mg/l	Especies	mg/l
Na ⁺	2100	Cl ⁻	4000
K ⁺	15	HCO ₃ ⁻	133
Al ³⁺	0,12	SO ₄ ²⁻	1260
Mg ²⁺	390	SiO ₂	16
Ca ²⁺	510	Br ⁻	9,1
Fe	0.09	pH	7,38
Sr ²⁺	7,5	Eh	-

Tabla 6
Composición química del agua granítica seleccionada por Enresa. Según ENRESA (1999).

Especies	mg/l	Especies	mg/l
Na ⁺	100	Cl ⁻	14
K ⁺	2,1	HCO ₃ ⁻	308
Al ³⁺	0,05	SO ₄ ²⁻	1,5
Mg ²⁺	3,9	SiO ₂	22,6
Ca ²⁺	6,1	Temp (°C)	19
Fe	<0,03	pH	7,86
Li	0,73	Eh	-175 mV

Tabla 7
Composición media de las aguas graníticas del Macizo Ibérico. Según ENRESA (1999).

Especies	mg/l	Especies	mg/l
Na ⁺	83	Cl ⁻	36
K ⁺	1,7	HCO ₃ ⁻	161
Al ³⁺	0,08	SO ₄ ²⁻	14
Mg ²⁺	1,7	SiO ₂	34
Ca ²⁺	8,3	Br ⁻	1,11
Fe	0,03	Temp (°C)	17,3
Li	0,41	pH	8,09
HS ⁻	0,35	Eh	172 mV

do se disponen horizontalmente en galerías de sección circular excavadas en un entorno granítico (Fig. 1). Las cápsulas se encuentran rodeadas por bloques de bentonita compactada, con un espesor mínimo de bentonita, entre las cápsulas y la roca granítica, de aproximadamente 75 cm (Enresa, 1997).

Debido a la baja permeabilidad hidráulica de la bentonita, el transporte de solutos a su través se realiza mediante difusión. En trabajos anteriores (Bruno et al., 1999) debido a la falta de programas de cálculo geoquímico que considerasen la difusión acoplada con los procesos geoquímicos tan complejos que precisamos para definir nuestro sistema (equilibrio químico, cinética, intercambio catiónico, variación de temperatura...) utilizamos un transpor-

te advectivo a través de la bentonita. No obstante, debido al avance que han experimentado dichos programas, en el presente trabajo hemos conseguido simular el transporte difusivo de los solutos, simulando así el sistema de un modo mucho más realista.

Para los cálculos hemos utilizado la última versión del código PHREEQC (versión 2.0, Parkhurst y Appelo, 1999), que permite considerar el proceso de difusión a partir de una difusividad determinada que ha de ser la misma para todos los solutos. Al contrario que en versiones más antiguas de este código, en la versión que hemos utilizado nosotros la difusividad térmica no ha de ser la misma que la del resto de los solutos y, por tanto, hemos conse-

guido calcular las variaciones de temperatura que experimenta la bentonita en todo su espesor con mayor grado de fiabilidad.

En la Figura 2 se muestra un esquema idealizado del sistema estudiado. La última de cinco celdas de granito consecutivas de 10,7 cm de grosor, que contienen agua granítica de composición detallada en la Tabla 6, se halla en contacto con una celda de bentonita que contiene agua intersticial cuya composición se facilita en la Tabla 5. Los 75 cm de grosor de la bentonita se simulan con una serie de 7 celdas consecutivas, de igual espesor a las del granito, a través de las cuales el transporte de solutos se produce por difusión. Como hemos podido comprobar en las Tablas 6 y 7, la temperatura del agua granítica de referencia es de entre 17,3 y 19 °C. Sin embargo, si tenemos en cuenta que esta temperatura se ha medido en superficie y que el concepto de Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) de Enresa considera una profundidad de unos 500 m, hemos considerado más adecuado fijar la temperatura inicial de la primera celda de granito en 30 °C, como resultado de considerar un gradiente geotérmico normal en la corteza terrestre. Por otro lado, la temperatura de la última celda de bentonita, que será la que se halle en contacto con la cápsula de acero y, por lo tanto, más próxima al combustible, se ha fijado en 100 °C, por lo que inicialmente existirá un gradiente térmico de unos 70 °C entre la primera celda de granito y la última de bentonita.

El valor de difusividad para todas las especies acuosas utilizado en los cálculos es de $6,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, resultado de la media de los valores hallados en la bibliografía (Yu y Neretnieks, 1997).

El valor de la difusividad térmica utilizado es de $4,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, obtenido ajustando los valores de temperatura a las predicciones realizadas por Enresa (Enresa, 1997). Este ajuste se presenta en la sección de resultados y discusión (Figura 3).

La interacción posterior del agua de salida de la última celda de la bentonita con el contenedor es conceptualmente sencilla de introducir en el cálculo, añadiendo al final de los bloques de bentonita una celda adicional de acero.

Los procesos químicos que se han introducido en la modelización son los equilibrios con los minerales accesorios de la bentonita FEBEX, aunque sólo tendremos en cuenta aquellos minerales que realmente pueden afectar al sistema: yeso, calcita, siderita, halita, hematites, magnetita y pirita. Los procesos de disolución/precipitación de cuarzo se han introducido según una ley cinética (Tester et al., 1994) en función de la temperatura, puesto que estos procesos son más lentos que los de disolución/precipitación de los otros minerales considerados en el sistema (Bruno et al., 1995).

También se han introducido los equilibrios de intercambio catiónico detallados en la Tabla 4.

Debido al gradiente térmico existente en el granito, hemos considerado oportuno equilibrar las celdas que contienen agua granítica con los minerales presentes en las fracturas en el granito y que mayor importancia poseen desde un punto de vista tampón pe/pH: pirita, hematites y calcita. También hemos permitido un proceso cinético de disolución/precipitación de cuarzo dependiente de la temperatura.

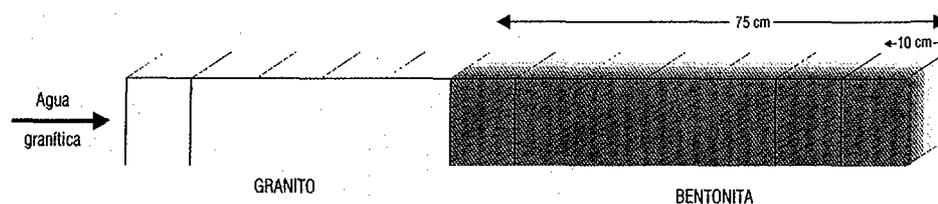


Figura 2. Conceptualización física del modelo utilizado.

Las presiones parciales de $\text{CO}_2(\text{g})$ y de $\text{O}_2(\text{g})$ en la celda de granito en contacto con la bentonita se han fijado inicialmente a los valores atmosféricos. Este procedimiento se ha seguido con el fin de simular la zona afectada por los trabajos de excavación del AGP (Excavation Disturbed Zone, EDZ). Mientras que en la primera celda de granito considerada en el modelo, la cual representa una zona no alterada por la presencia del AGP, sus niveles de $\text{CO}_2(\text{g})$ y de $\text{O}_2(\text{g})$ serán los originales de la roca encajante. La presión parcial de oxígeno en la celda de granito inalterada, para el modelo en que se ha utilizado la composición media de aguas graníticas del Macizo Ibérico, se ha calculado a partir del equilibrio $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$, obteniéndose un valor de -286 mV de potencial redox. La presión parcial de $\text{CO}_2(\text{g})$ en la misma celda es de $1,38 \cdot 10^{-3}$ atm.

2.2.4 Resultados y discusión

A continuación discutimos los resultados obtenidos de la interacción entre el agua granítica seleccionada por Enresa (SR-5) y la bentonita FEBEX. En el Anexo 1 se recogen las composiciones químicas

calculadas para el agua intersticial en la interfase bentonita-cápsula a distintos periodos de tiempo.

Variación de temperatura

La comparación entre las temperaturas obtenidas en el cálculo y las temperaturas predichas por Enresa (Enresa, 1997) se muestra en la Figura 3 para la celda de bentonita en contacto con el granito y para la celda de bentonita en contacto con la cápsula.

Podemos observar que las mayores diferencias ocurren durante los primeros 10 años, lo cual es debido a que en nuestro modelo solamente hemos simulado el proceso de enfriamiento y, por tanto, no observamos una subida de temperaturas inicial. En cualquier caso, el efecto de esta diferencia es muy pequeño y no tiene consecuencias a largo plazo.

Para tiempos mayores de 10 años, las diferencias entre las temperaturas calculadas con el presente modelo y las estimadas por Enresa nunca exceden los 10°C .

Transporte difusivo

Con el fin de evaluar la magnitud del transporte difusivo hemos representado en la Figura 4 los resul-

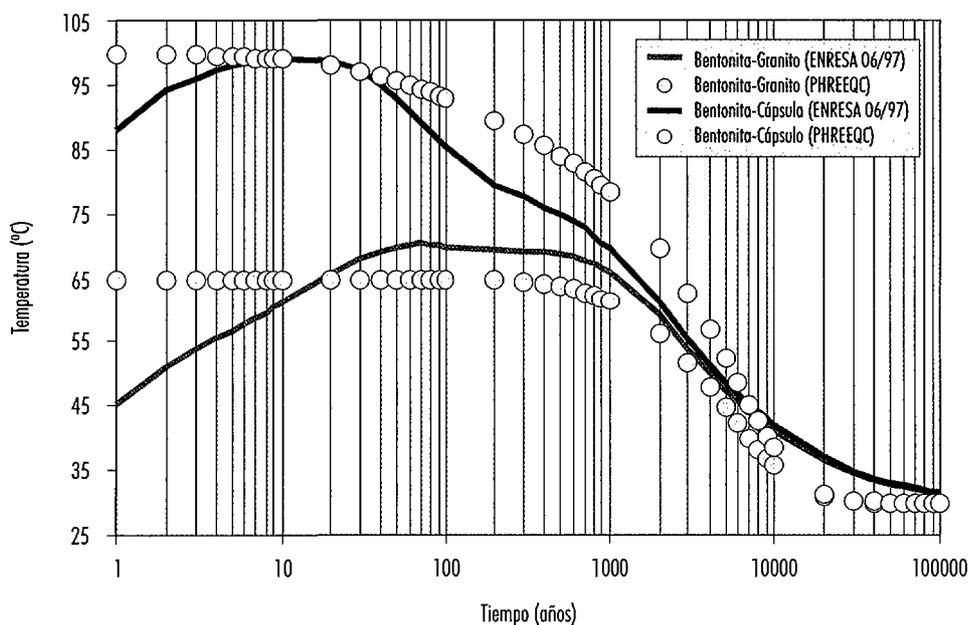


Figura 3. Comparación entre la temperatura calculada por el modelo y la estimada por Enresa en el campo próximo.

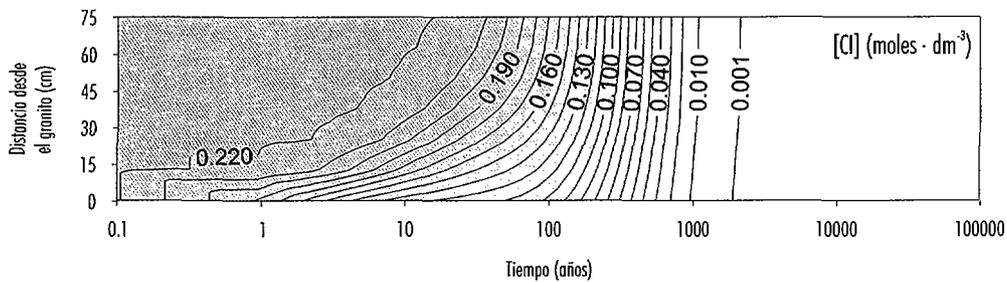


Figura 4. Evolución de la concentración de Cl^- en la bentonita.

tados obtenidos para el caso del Cl. Este ion se transporta solamente por difusión y no experimenta ninguna reacción aparte de la disolución de halita, que no interfiere en los resultados ya que la halita se disuelve totalmente en los primeros estadios de la simulación. Por tanto, podemos referirnos al Cl para ver cómo se transporta un ion conservativo.

En la Figura 4 el eje de abscisas indica el tiempo de simulación en años y el eje de ordenadas la distancia desde el granito en centímetros. Podemos ver como para tiempos cortos la concentración de Cl en la bentonita es igual a su concentración inicial en el agua intersticial más la generada por la disolución de la halita inicial, es decir, 0,22 moles/dm³. A partir de este momento, la concentración de cloruro en la bentonita disminuye debido a la difusión de este anión hacia el granito y llega un momento en que su concentración dentro de la bentonita es igual a 0,001 moles/dm³, es decir, el valor del agua granítica. Las concentraciones son iguales en todas las celdas y el proceso de difusión se para porque el gradiente de concentración es nulo aproximadamente a los 5.000 años.

Este efecto puede verse más claramente en la Figura 5, donde se ha representado la evolución de la concentración de cloruro con el tiempo para tres celdas: la celda de granito en contacto con la celda de bentonita (Granito-5); la celda de bentonita en contacto con la celda de granito (Bentonita-1), y la última celda de bentonita, que estaría en contacto con la cápsula (Bentonita-7).

En esta figura podemos observar como la concentración de cloruro en las dos celdas de bentonita parte de un valor inicial igual a 0,22 moles/dm³, resultado de la disolución de la halita más el cloruro inicial del agua intersticial y que posteriormente

empieza a disminuir debido a la difusión hacia el granito. Esto provoca que la concentración de cloruro en el granito empiece a aumentar hasta llegar a un máximo y que posteriormente disminuya debido a la difusión del cloruro hacia las celdas de granito más externas, cuya concentración en cloruro es menor (Figura 6). Al final observamos que todas las celdas llegan a tener una concentración igual a la del granito inicial, es decir, que a largo plazo la concentración de cloruro en el sistema vendrá dominada por el agua granítica.

Intercambio catiónico

Como ya hemos comentado, la bentonita del Cabo de Gata utilizada en los cálculos es calcico-magnésica, con un 41% de Ca en los lugares de intercambio sobre un 31% de Mg y algo menos de un 25% de Na.

Los resultados obtenidos de la modelización se muestran en la Figura 7.

Los resultados indican que las variaciones de composición en las posiciones de intercambio son más acentuadas en la zona más cercana al granito y para largos periodos de tiempo. En cualquier caso las variaciones son pequeñas, tal y como puede observarse en la Figura 7, siendo la sustitución de sodio por calcio y magnesio la más significativa.

Sílice

El sistema de la sílice viene representado por la evolución de la concentración del silicio acuoso asociado al proceso de disolución/precipitación del cuarzo. Como ya hemos comentado anteriormente, la disolución del cuarzo se ha considerado como un proceso cinético dependiente de la temperatura,

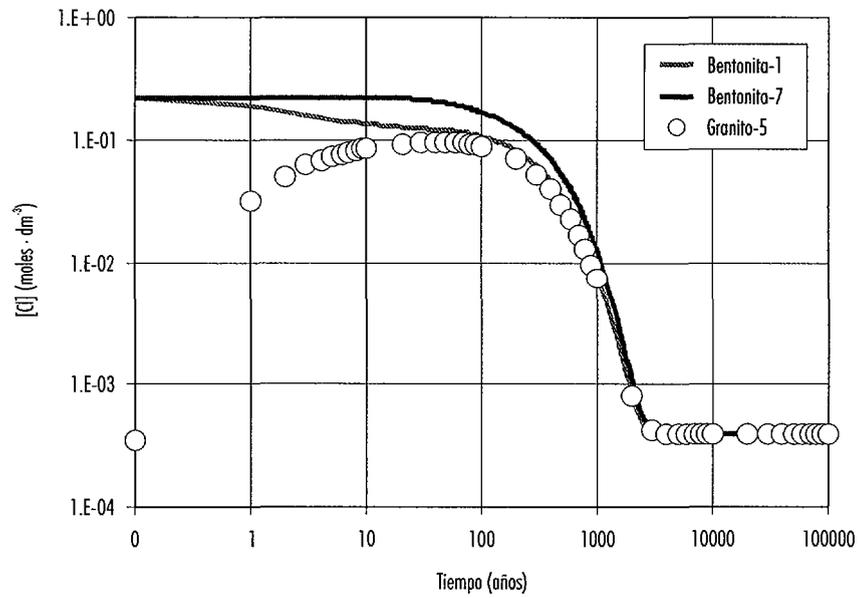


Figura 5. Evolución de la concentración de Cl^- en la celda de granito en contacto con la bentonita (Granito-5), y en las celdas de bentonita en contacto con el granito (Bentonita-1) y con la cápsula (Bentonita-7).

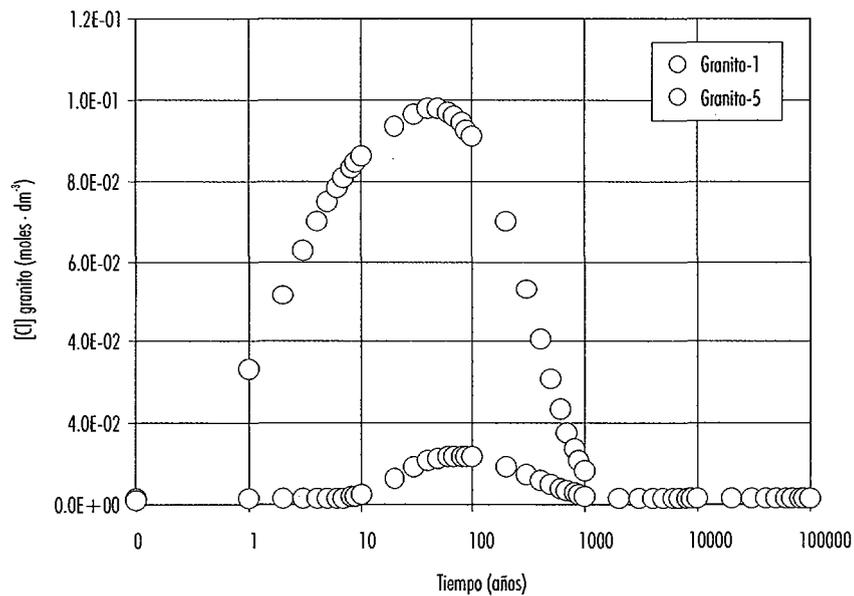


Figura 6. Evolución de la concentración de Cl^- en la celda de granito en contacto con la bentonita (Granito-5), y en la celda de granito en contacto con la roca encajante inalterada (Granito-1).

lo cual podemos ver en la Figura 8. En los estadios iniciales de la modelización el cuarzo se disuelve en las celdas más cercanas a la cápsula, es decir, las que poseen una temperatura más alta, lo cual puede observarse gracias al aumento del silicio en disolución.

Anhidrita

El contenido en anhidrita de la bentonita tiende a disolverse de forma continua desde el inicio de los cálculos, esto es debido a que el agua granítica se encuentra subsaturada respecto a esta fase. Así, aproximadamente a los 1.000 años, esta fase ha sido disuelta por completo (Figura 9).

Potencial redox

En la Figura 10 hemos representado los resultados obtenidos en forma de pe ($pe = Eh(mV)/59,157$). Podemos observar un aumento inicial del potencial redox debido a la intrusión del oxígeno atrapado en

la EDZ. No obstante, dicha anomalía oxidante se ve tamponada por el equilibrio pirita/hematites, que hace retornar el potencial redox a valores reductores.

El sistema de pH y carbonatos

En la gráfica de la Figura 11 está representada la evolución de pH del sistema. En los estadios iniciales de la modelización el pH en la bentonita es más ácido que el del agua intersticial inicial. Esto se debe básicamente a que el sistema está controlado por el equilibrio con las distintas fases que constituyen la bentonita.

A medida que la interacción progresa el pH en la bentonita aumenta, esto se debe principalmente a la disolución de calcita (Figura 12) y consecuentemente se produce un aumento en la concentración de carbonato. Este aumento del contenido en carbonato, no sólo es consecuencia de la disolución

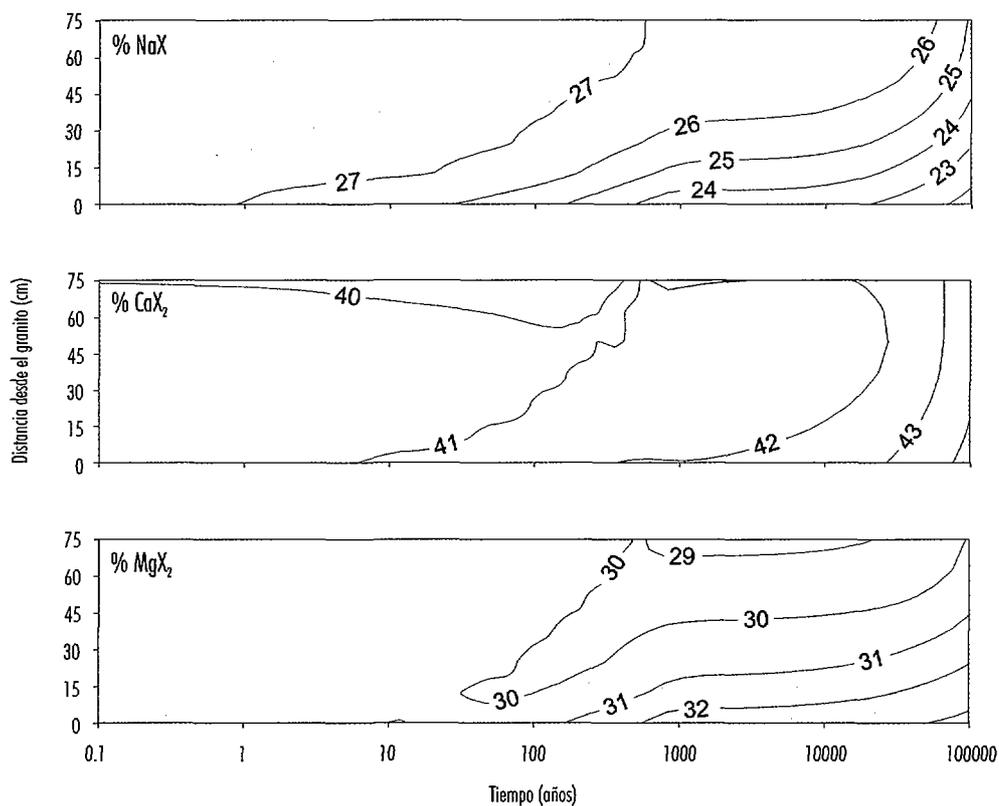


Figura 7. Evolución de la composición de las posiciones de intercambio catiónico en la bentonita.

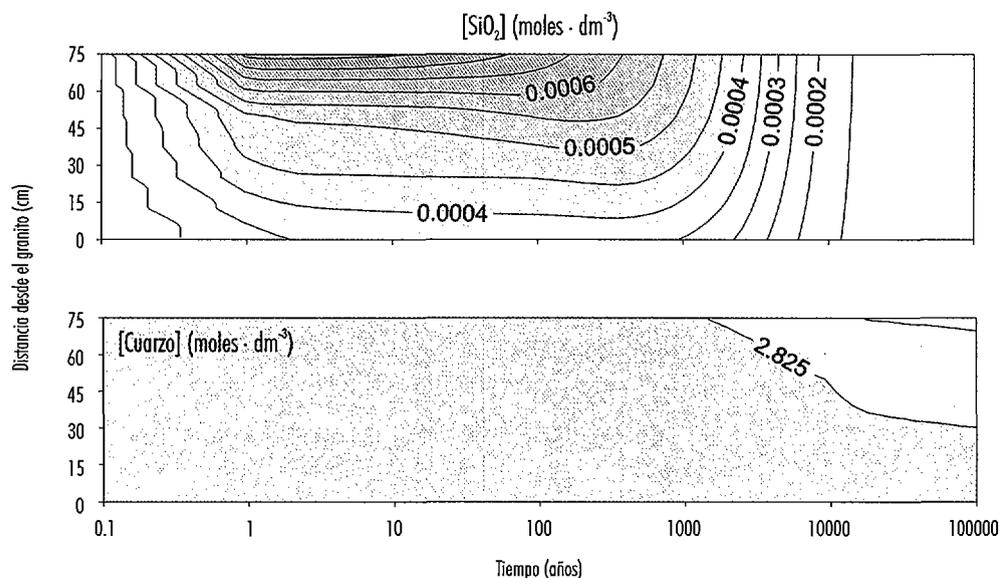


Figura 8. Evolución de la concentración de silicio en disolución y de los moles de cuarzo en el sistema de la bentonita.

de calcita, también es debido a la difusión de carbonato desde el granito hacia la bentonita.

Si bien la disolución de calcita también debería hacer aumentar la concentración de calcio en la bentonita, lo que sucede en realidad es que ésta disminuye, ya que parte del calcio es utilizado para el intercambio catiónico (Figura 7) aumentado su proporción en las posiciones de intercambio. Por otro lado, la disminución de la concentración de calcio también es debida a su difusión hacia el granito

causada por el gradiente de concentración existente, de aproximadamente dos órdenes de magnitud.

La disminución de pH inicial provoca un aumento de la presión de CO_2 del sistema, hasta valores de $10^{-1.4}$ atm (Figura 13). La posterior disolución de calcita y consecuente aumento de pH y carbonato causa una disminución de dicha presión parcial, que se sitúa, a largo plazo en valores próximos a $10^{-2.7}$ atm. Contrariamente a lo que se podría esperar, es decir, un contenido en CO_2 controlado por el agua granítica a largo plazo, el equilibrio con cal-

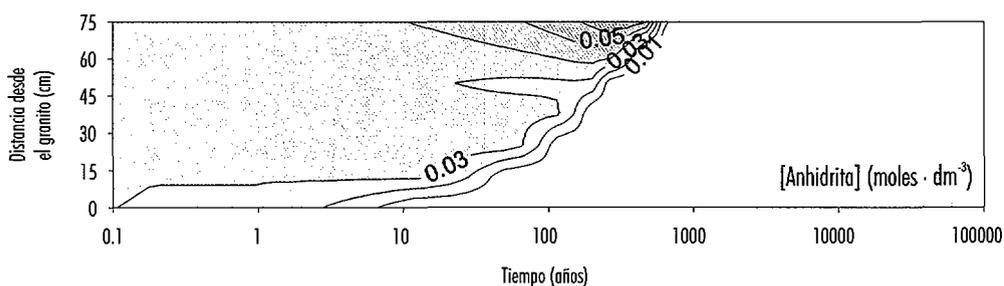
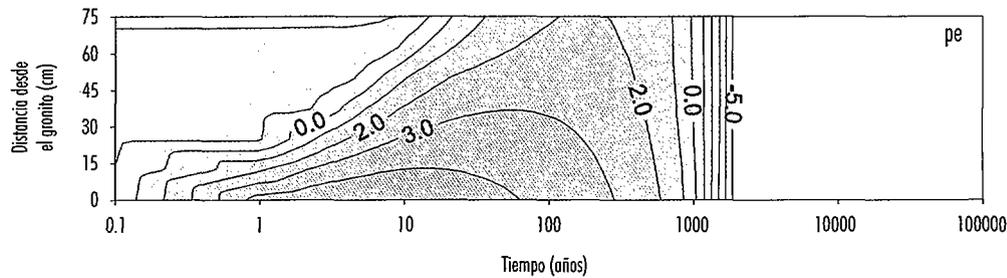


Figura 9. Evolución del contenido en anhidrita en el sistema de la bentonita.

Figura 10. Evolución del *pe* en el sistema de la bentonita.

cita es el que controla, en última instancia, la evolución de este parámetro en el medio bentonítico.

Influencia de la composición del agua granítica

Tal y como hemos comentado, los cálculos se han realizado para dos composiciones distintas de agua granítica (ver Tablas 6 y 7). A continuación discutiremos las principales diferencias observadas en el comportamiento del sistema debidas a la distinta composición del agua granítica que interacciona con la bentonita.

Como ya es de esperar, aquéllos parámetros que no dependen de la composición del agua, tales como la temperatura, no sufren ninguna influencia, es decir, que obtenemos en este caso el mismo resultado de los cálculos.

Por otro lado, la difusión de los iones conservativos, como el cloruro, tampoco se ve afectada, puesto que el gradiente de concentraciones de cloruro

existente entre el agua bentonítica y la granítica no se ve alterado prácticamente por la diferencia de composición: 14 mg/dm³ de Cl en el agua SR-5 y 36 mg/dm³ de Cl en el agua granítica media.

El comportamiento del cuarzo y, por tanto, del Si en disolución tampoco se ven afectados en gran medida, puesto que la velocidad de disolución de este mineral depende de la temperatura, que es la misma en los dos casos, y del índice de saturación de esta fase en el sistema, que es muy parecido.

La anhidrita se comporta de igual forma independientemente del agua granítica utilizada en los cálculos, puesto que el sulfato viene controlado por su alta concentración en el agua bentonítica durante los primeros 400 años de la interacción (del orden de 1.000 mg/dm³ de SO₄²⁻).

El intercambio catiónico es también muy similar, a pesar de que en el caso de utilizar el agua granítica

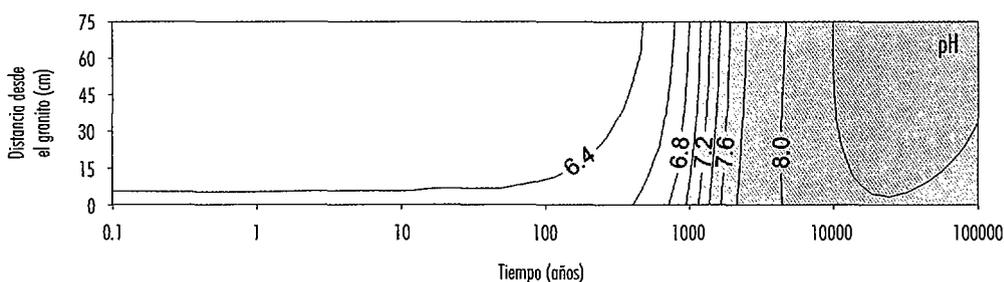


Figura 11. Evolución del pH en el sistema de la bentonita.

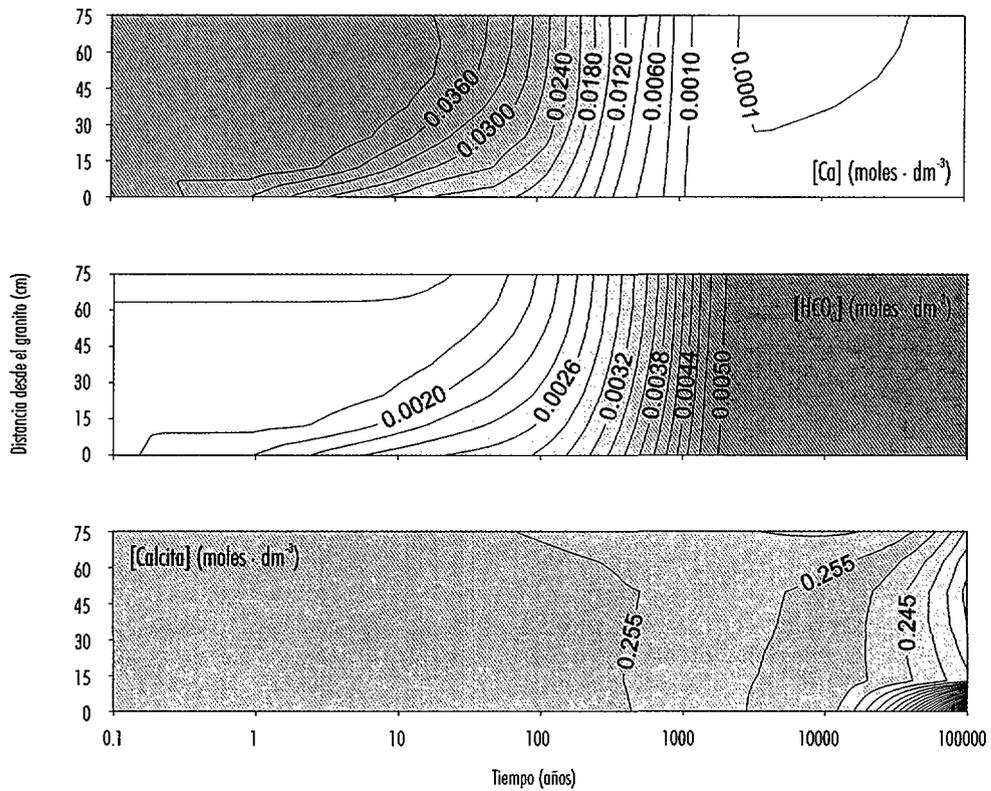


Figura 12. Evolución del contenido en calcita en la bentonita y de las concentraciones de carbonato y de calcio.

media se observa una mayor sustitución de Na por Ca (hasta un 48%) a largo plazo.

La evolución del pH es muy similar en ambos casos (Figura 14), obteniéndose valores algo más alcali-

nos en el caso del agua granítica media (8,6 frente a 8,2 al considerar el agua granítica SR-5), tal y como se espera del control ejercido por la calcita, que se disuelve en mayor medida (llegando a un contenido final de 0,22 moles/dm 3 en la bentonita)

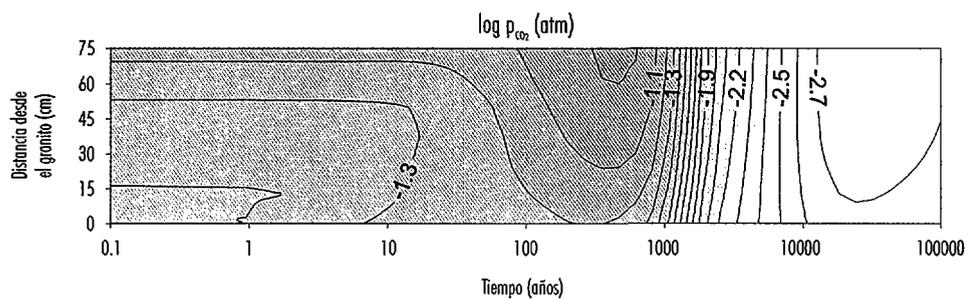


Figura 13. Evolución de la presión de CO2 en el sistema de la bentonita.

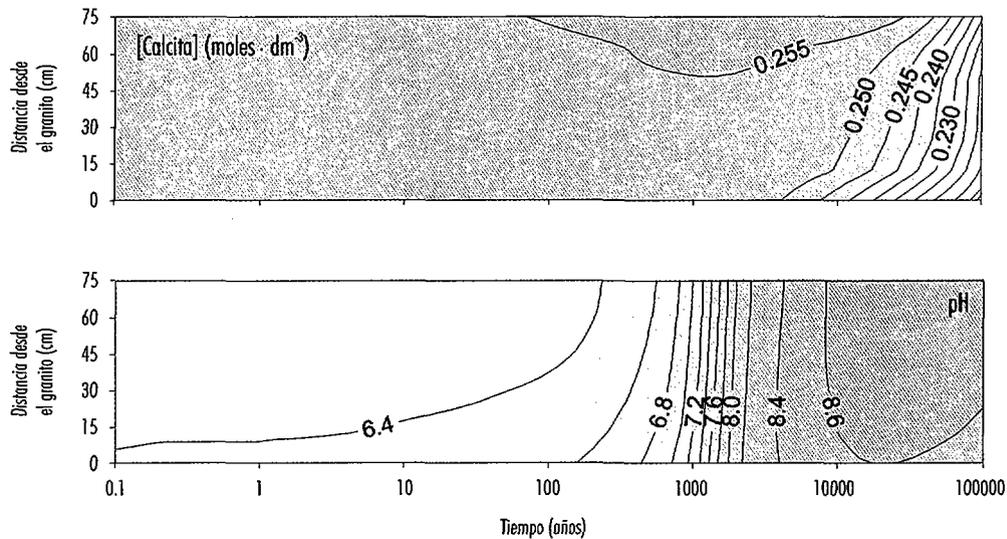


Figura 14. Evolución del contenido en calcita y del pH en la bentonita al considerar la interacción con una agua granítica de composición media.

debido a la menor concentración de carbonatos presentes en el agua granítica media.

La diferencia más importante la encontramos en la evolución del potencial redox. En la Figura 15 hemos representado los resultados de la presión parcial de oxígeno obtenida en el caso de utilizar el agua granítica de composición media, tanto para la zona de bentonita como para la zona de granito.

Podemos observar que inicialmente el oxígeno presente en la EDZ del granito (distancia entre 0 y -15 cm en la Figura 15) difunde hacia el interior de la bentonita y también hacia las celdas de granito adyacentes. Este frente oxidante bidireccional es neutralizado más efectivamente en el granito que en la bentonita, debido a que el agua granítica media posee inicialmente unos valores de potencial redox más reductores ($pe = -4,86$) que los del agua bentonítica inicial ($pe = -2,1$). El potencial redox dentro de la bentonita es el resultado de la intrusión de oxígeno de la EDZ tamponado por el equilibrio pirita-hematites.

La capacidad del medio granítico para consumir el oxígeno procedente de la EDZ es, además, mucho mayor que la del medio bentonítico, dado que el volumen de bentonita es infinitesimal respecto al volumen de granito que representa la roca encajan-

te. Esto produce que una vez que el gradiente de oxígeno entre la EDZ y la zona bentonítica desaparece, existe un gradiente que favorece su difusión desde el interior de la bentonita hacia el granito encajante. Por este motivo, en última instancia, podríamos decir que la mayor capacidad reductora del sistema granito-bentonita lo proporciona el mismo granito, que es el que consume la mayor parte del oxígeno y por tanto, el que asegura que las condiciones redox se mantengan reductoras, preservando así la estabilidad del combustible.

2.2.5 Conclusiones preliminares

Los resultados del modelo geoquímico de interacción agua granítica-bentonita muestran como más relevantes los siguientes procesos:

La difusión controla los iones conservativos: la concentración de cloruro en el sistema viene controlada a largo plazo por el contenido del agua granítica en este ion.

El efecto de la temperatura sólo parece relevante para la disolución del cuarzo.

La intrusión oxidante debida a la existencia de la EDZ es rápidamente tamponada por el equilibrio

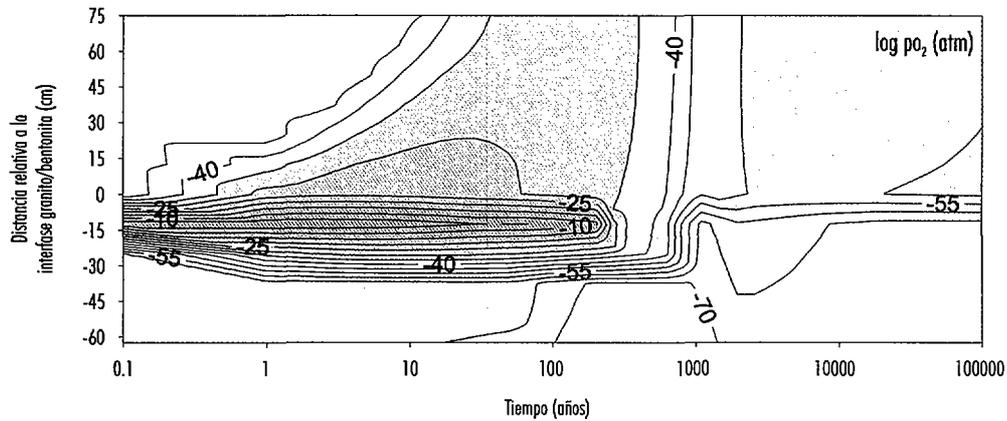


Figura 15. Evolución de la presión de O_2 en el sistema bentonita-granito en el caso de interacción con el agua granítica de composición media. El valor 0 en el eje de ordenadas indica la interfase granito/bentonita. Valores positivos indican espesor de bentonita y negativos de granito.

con pirita y hematitas en el campo próximo (bentonita y granito). La mayor capacidad reductora con que contamos en el sistema es el granito inalterado, que es quien controla las condiciones redox a largo plazo.

La composición de las posiciones de intercambio catiónico en la bentonita no varían excesivamente. Esto es debido a que dicha bentonita presenta una

composición inicial de tipo cálcico-magnésica, próxima al equilibrio con aguas graníticas.

El sistema experimenta una progresiva alcalinización debido al proceso de disolución de la calcita. Dicho proceso controla el pH, el bicarbonato y la presión parcial de CO_2 en la bentonita, independientemente de la composición inicial del agua granítica que interacciona con la bentonita.

3. Interacción agua granítica- bentonita-cápsula



3. Interacción agua granítica-bentonita-cápsula

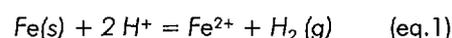
Tras interactuar con la bentonita, la siguiente barrera que encontrará el agua subterránea, y que retrasará su contacto con el combustible gastado, consiste en la cápsula de acero. La interacción del agua bentonítica con la cápsula controlará las condiciones químicas del agua que contacte el combustible, principalmente en cuanto a los valores de Eh y pH, ya que la corrosión del acero (ejemplificada en muchos casos como la oxidación de Fe) puede alterar en gran medida el estado redox del sistema. En este sentido es de gran importancia determinar bajo qué condiciones se produce la oxidación de la cápsula. En general, se considera que el agua que contacta el acero es anóxica debido a los procesos que condicionan su estado redox al interactuar con la bentonita. Esto indica que el oxidante más importante de la cápsula es el agua. El conjunto de procesos de corrosión de la cápsula y sus consecuencias merecen una explicación más detallada que se amplía en las siguientes secciones.

En la Figura 16 hemos representado una escala con los potenciales redox condicionales correspondientes a los procesos de oxidación del hierro a los productos esperados: magnetita, siderita y sulfuro (ejemplificado por la pirita) y a los oxidantes exis-

tentes en el sistema que son, a priori: H_2O , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} . En la zona de la derecha están representados los reductores y en la izquierda los oxidantes. Todos los oxidantes son termodinámicamente capaces de oxidar a aquellos reductores situados por debajo de ellos en la escala. Cuanto mayor sea el salto de potencial entre los dos procesos de óxido-reducción, más favorecida estará la reacción redox termodinámicamente hablando.

Según el análisis anterior, los procesos de corrosión de la cápsula serán, a priori:

- Oxidación por H_2O . En este caso la corrosión implica una evolución de H_2 (g) debido al siguiente proceso



El aumento de pH producido por la reacción anterior puede causar la precipitación de $Fe(OH)_2$ (s), cuya posterior oxidación en medio anóxico da lugar a la formación de magnetita, Fe_3O_4 (s). En el caso de tener presencia de iones carbonato en el medio también puede observarse la formación de siderita, $FeCO_3$ (s).

- Oxidación por SO_4^{2-} . El proceso puede esquematizarse según la siguiente reacción:

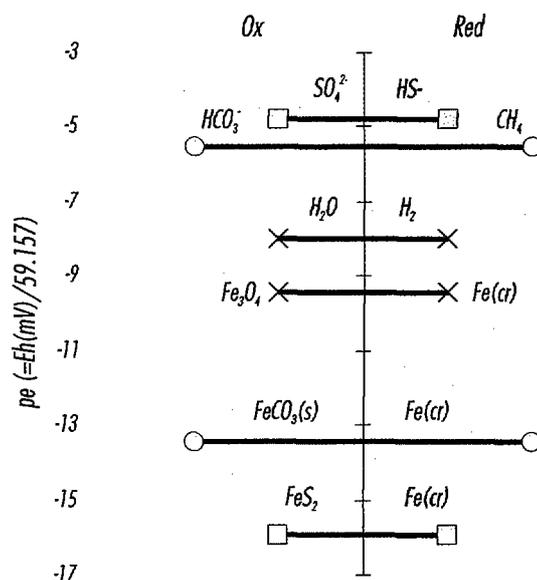
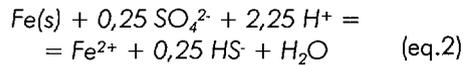
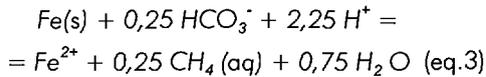


Figura 16. Escala redox del sistema de la cápsula. Eh calculados para un $pH=8$; $\log[HCO_3^-] = -3$ y $[SO_4^{2-}] = 5e-5$.



Y la coexistencia de Fe^{2+} y de HS^- en disolución produce la precipitación de sulfuros de hierro amorfos que evolucionan hacia la formación de pirita, FeS_2 .

- Oxidación por CO_3^{2-} . El proceso puede esquematzarse según la siguiente reacción:



La presencia de Fe^{2+} acuoso y de carbonatos puede producir la precipitación de carbonatos de hierro (siderita).

Tal y como podemos observar, la oxidación por parte del agua implica una evolución de hidrógeno, no así si los oxidantes son el sulfato y el carbonato. Por otro lado, si el agua es el oxidante se producirá la formación de magnetita, mientras que si los oxidantes son sulfatos y carbonatos aparecerán fases sólidas adicionales, tales como sulfuros y siderita. La oxidación por parte de sulfuros y carbonatos produce un aumento del pH del sistema tal y como indican los procesos 2 y 3. No obstante la reducción de sulfatos y de carbonatos no se ha observado en ausencia de bacterias y, por tanto, uno de los puntos a determinar es la posibilidad de que estas bacterias sobrevivan en los ambientes bentoníticos. La supervivencia de bacterias sulfatoreductoras en bentonitas con distinto grado de compactación ha sido ampliamente estudiado por Pedersen y Karlsson (1995). Se ha llegado a la conclusión que el umbral de supervivencia de dichas bacterias se sitúa en valores de actividad del agua en la bentonita compactada de $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0,96$. En este caso, el único proceso a considerar será la corrosión de acero por parte del agua (eq. 1).

A pesar de que los procesos anteriores sean factibles termodinámicamente, los estudios realizados sobre la corrosión del acero nos ayudan a comprender cuáles de dichos procesos son cinéticamente viables y qué factores son los que más afectan a la corrosión. Hemos realizado una extensa revisión bibliográfica con el fin de establecer los mecanismos a través de los cuales se produce la corrosión del acero o del Fe, cuáles son los principales productos de corrosión formados bajo condiciones anóxicas y a qué velocidades se produce la oxidación. En las siguientes secciones resumimos esta información.

3.1 Corrosión de hierro y acero

3.1.1 Tipos de corrosión

La corrosión del acero no se produce siempre uniformemente por toda su superficie, sino que según las concentraciones de los principales iones presentes en las aguas subterráneas graníticas, el acero y/o hierro se verá sometido a una corrosión general o localizada, o bien quedará cubierto por una capa protectora. Los procesos de corrosión se pueden clasificar según su morfología en los siguientes:

- *Corrosión generalizada*. La corrosión generalizada se presenta cuando el material no exhibe diferencias en su microestructura y tiene una composición uniforme. El área superficial del metal se corroe a la misma velocidad en toda la superficie del metal. Este tipo de corrosión se suele producir bajo condiciones anóxicas, que son las que más nos interesan desde el punto de vista de un depósito de residuos radiactivos de alta actividad.
- *Corrosión localizada*. La corrosión localizada puede ocurrir de diversas formas, y en general se inicia en los lugares donde existen heterogeneidades superficiales tales como inclusiones, variaciones en la composición o en la estructura cristalina. Si el metal ha quedado previamente pasivado debido a la formación de una capa de óxido protectora éste corre el riesgo de sufrir una corrosión de tipo localizada en caso de que se rompa dicha capa (Marsh et al., 1985). Dentro de la corrosión localizada podemos encontrar diversos tipos:
- *Corrosión por picado*. Se trata de una corrosión muy localizada, que en algunos casos puede perforar el metal. Frecuentemente las picaduras son difíciles de detectar ya que los pequeños agujeros acostumbran a estar tapados por productos de corrosión. Según Marsh et al. (1991), la profundidad de los picados de la corrosión está estadísticamente distribuida, de manera que la probabilidad de encontrar un picado de profundidad mayor que otro aumenta con el área de metal expuesto. De acuerdo con los estudios realizados, estos autores afirman que los picados en el acero al carbono tienen una mayor tendencia a propagarse lateralmente que en profundidad.

Los cloruros son aniones muy agresivos que causan picado en metales como el acero (al

carbono e inoxidable) y aleaciones. De hecho, la corrosión por picado del acero inoxidable se atribuye a los cloruros atmosféricos agresivos que están presentes en la atmósfera marina (Vera Cruz et al, 1998). Estos autores mantienen que en un ambiente que contenga cloruros en el cual haya ciclos húmedos-secos, la generación de corrosión por picado y su crecimiento se da preferentemente justo antes del secado perfecto de la superficie del metal, cuando se llega a una concentración crítica de cloruros. Marsh y colaboradores (1985), concluyen que las condiciones ambientales que provocan la corrosión localizada del acero al carbono son muy específicas y no es probable que se produzcan en todas las aguas subterráneas graníticas. Prinz y Strehblow (1998), informan que el ion ClO_4^- causa corrosión localizada por picaduras en el hierro desarrollando picaduras irregulares en la superficie del metal. El ion ClO_3^- no es tan estable como el ClO_4^- . En disoluciones por debajo de pH 9 el ion clorato es muy inestable y se reduce a Cl^- inmediatamente, disolviendo iones Fe^{2+} . La observación de precipitados de hidróxidos de hierro (III) dentro de los picados apoya esta interpretación. Como consecuencia, el Cl^- se forma y se acumula en los defectos de la superficie causando finalmente una corrosión localizada en la superficie del hierro (Prinz & Strehblow, 1998).

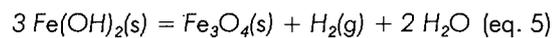
- **Corrosión por solapamiento.** Cuando un metal está totalmente sumergido la corrosión se puede acelerar en ciertas regiones (grietas). Es frecuente encontrar este tipo de corrosión en juntas y ranuras. La corrosión por grietas muestra muchas similitudes con la corrosión por picado. En ambos casos entre el interior y el exterior de la grieta o picadura puede ocurrir que aparezca una diferencia de concentración de iones o de oxígeno. Allí la pequeña región interna de la grieta se transforma en ánodo y la externa en cátodo.
- **Corrosión bajo tensión.** Se produce en los límites de grano de una aleación. Se forman fisuras transgranulares o intergranulares que se propagan hacia el interior del metal. Este tipo de corrosión se produce cuando se combina un ambiente corrosivo con tensiones intensas que actúan sobre el metal. El ataque no parece muy intenso pero su gravedad radica en que se producen fisuras que se propagan a lo largo de la sección del metal. Este tipo de co-

rosión es el resultado de una competición entre el crecimiento de una capa y la disolución metálica inducida por la rotura mecánica de la capa pasiva (Blengino et al., 1995).

Como ya hemos anticipado, la corrosión de la cápsula se producirá bajo condiciones anóxicas, por lo cual el tipo de ataque que esperamos encontrar es uniforme. En la siguiente sección analizamos cuáles son los productos de corrosión que se forman más comúnmente bajo condiciones anóxicas así como a qué velocidad se produce la corrosión del acero bajo dichas condiciones.

3.1.2 Productos de corrosión

Bajo condiciones anóxicas, el hierro se corroe, en primera instancia, para producir $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ el cual es un producto metaestable (ver Figura 17) que a su vez, puede experimentar la reacción de Schikorr y transformarse en magnetita, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$:



Según la información existente en la bibliografía, la reacción de Schikorr precisa de temperaturas superiores a los 50 °C para producirse a velocidades apreciables (Platts et al., 1994). La presencia de algunos catalizadores, como Ni o Cu aceleran la reacción, observándose la formación de magnetita a temperatura ambiente. Odziemkowsky et al. (1998) afirman que la formación de magnetita puede observarse incluso a temperaturas tan bajas como los 10 °C si hay hierro metálico presente, y refieren el trabajo de Shipko y Douglas (1956). Según esta afirmación, el Fe^0 actuaría de catalizador de la reacción de Schikorr y, por lo tanto, la formación de magnetita debido a la corrosión anóxica de la cápsula sería de esperar bajo las condiciones de un AGP.

En la bibliografía existen numerosas observaciones de los productos de corrosión de hierro y acero que indican la formación de magnetita.

Ya en el 1947, Gould y Evans estudiaron la corrosión de hierro en agua hirviendo a 96-100 °C. Al utilizar agua destilada como medio iónico, observaron como principal producto de corrosión la magnetita. Estos autores indican que el ataque del hierro en disoluciones alcalinas (NaOH 0,01M) parece ser menor, mientras que al aumentar la salinidad del medio y producirse el ataque en disoluciones de sulfatos de sodio o magnesio 0,01M, o

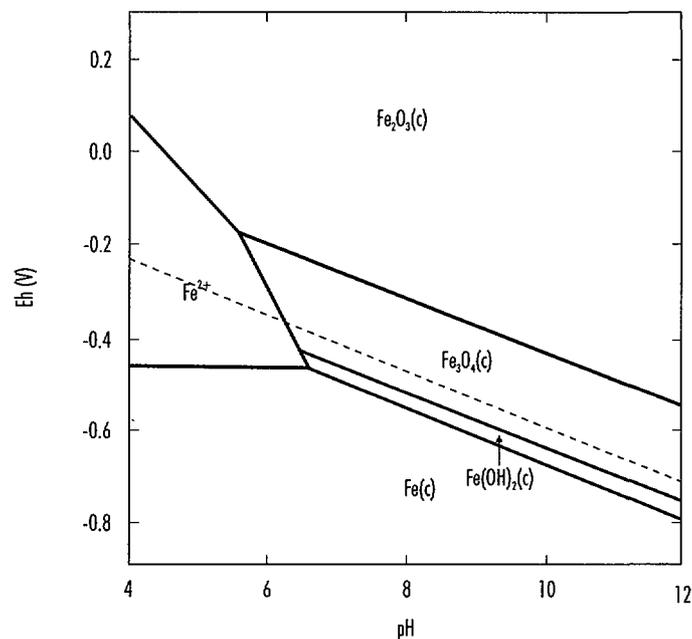


Figura 17. Diagrama Eh/pH del sistema del hierro.

bien en medio NaCl de la misma concentración, la corrosión del hierro se producía en mayor proporción. Este fenómeno lo atribuyen a la estabilidad de los productos de corrosión a pH alcalinos. Observan, por otro lado, que la magnetita actúa de capa protectora y que a pesar de que inicialmente se desprendan fracciones de esta película, su regeneración es muy rápida, manteniendo las propiedades pasivadoras del ataque. Linnenbom (1958) también trabajó con agua destilada a distintas temperaturas. En su trabajo no observó la formación de magnetita a 25 °C, mientras que a 60 °C este producto aparece rápidamente, independientemente de que el experimento se comience a 60 °C o de que la temperatura se incremente a 60 °C partiendo de temperatura ambiente.

Otros estudios utilizan distintos medios iónicos para estudiar la formación de diferentes productos de corrosión. Sin embargo, no parece que los aniones influyan en gran medida en el tipo de producto formado, sino más bien en la velocidad de corrosión del hierro. Ello se atribuye a la diferente solubilidad de los productos de corrosión según el medio en que se encuentren. Así, Honda et al. (1991) estudian la corrosión de acero en agua destilada equilibrada con bentonita, y observan la formación única

y exclusivamente de magnetita. Sin embargo, al poner el acero en contacto con una disolución de agua marina sintética equilibrada con bentonita, además de observar la presencia de magnetita también encuentran siderita ($FeCO_3(s)$). En la misma tónica, Reardon (1995) observa condiciones de equilibrio con $Fe(OH)_2(s)$ al sumergir el hierro en agua desionizada, y también en disoluciones de Na_2SO_4 y NaCl, mientras que al utilizar como medio iónico $NaHCO_3$, el sistema parece equilibrarse con $Fe(OH)_2(s)$ y con $FeCO_3(s)$. Gui y Devine (1995) estudian la corrosión del acero en diversos medios: nitrato sódico, carbonato sódico, sulfato sódico y borato, y observan los mismos productos de corrosión independientemente del medio iónico: óxidos e hidróxidos de hierro, principalmente $Fe(OH)_2(s)$ y $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$.

Blengino et al. (1995) realizan un estudio electroquímico de corrosión del acero bajo condiciones anódicas y estudian los resultados por técnicas de análisis de sólidos, como difracción de rayos X y espectroscopía Raman. El medio iónico utilizado es un tampón de carbonatos 0,5M $Na_2CO_3/1M NaHCO_3$. Estos autores observan la formación de siderita, hidroxocarbonatos de hierro, magnetita y maghemita, un óxido de hierro (III). Apuntan a la

baja cristalinidad de todos los productos formados, así como la poca proporción en que encuentran magnetita pero atribuyen este hecho al tiempo tan corto de duración de los experimentos.

Estas observaciones concuerdan con las de Da Cunha Belo et al. (1998), quienes mediante espectroscopía Raman analizan los productos de corrosión formados a partir de acero inoxidable tras su inmersión durante 2.000 horas (unos 80 días) en medio borato a pH 9,2 y diferencian la existencia de tres capas distintas de productos de corrosión: una capa externa de 40 nm de espesor formada por una espinela inversa, tipo magnetita, de composición $Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$, una capa intermedia de unos 80 nm de espesor, formada por la misma espinela además de por magnetita, y una capa interna, en contacto con el núcleo del acero, de otros 80 nm de grosor, y formada por cromita y magnetita.

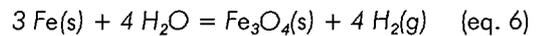
A partir de todos estos estudios, podemos concluir que el principal producto de corrosión del acero a largo plazo es la magnetita, independientemente de la temperatura, a pesar de que en varias publicaciones se encuentran evidencias de que al aumentar la temperatura la estabilidad de los productos de corrosión pasivadores aumenta (De Cristofaro et al., 1997). El resto de productos de corrosión observados, como el $Fe(OH)_2(s)$ o la siderita parecen transformarse a magnetita para los tiempos de interés de la evaluación del comportamiento y también a las temperaturas de interés, que varían entre 30° y 80 °C. La posterior evolución de magnetita hacia productos más oxidados, como son la hematites y la maghemita (α - Fe_2O_3 y γ - Fe_2O_3), observados en algunos estudios, parecen tener relación con la intrusión de oxígeno en el sistema, lo cual, en las condiciones esperadas en un Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) parece poco probable.

3.1.3 Velocidad de corrosión

Según los datos termodinámicos existentes en la bibliografía (Bruno et al., 1999), la reacción 4 alcanza el equilibrio cuando la presión parcial de H_2 es de unas 100 atmósferas, mientras que para que la formación de magnetita se detenga, la presión de hidrógeno ha de ser de 800 atmósferas.

Teniendo en cuenta que el concepto de AGP de Enresa considera la localización de los residuos a unos 500 m. de profundidad, la presión a la que estará sometido el sistema se situará entre las 50 y las 125 atmósferas para una densidad media de

roca de 2,5 g/cm³, lo cual impedirá que la reacción global de corrosión de la cápsula a magnetita, expresada por la reacción 6:



alcance el equilibrio bajo las condiciones esperadas en un AGP.

Esto implica que la corrosión de la cápsula estará bajo un control cinético y que, por tanto, es de suma importancia elucidar a qué velocidad se producirá el proceso y si dicha velocidad dependerá del medio atacante.

Platts et al. (1994) realizaron una revisión de los datos existentes en la bibliografía y diferenciaron entre las velocidades observadas en agua destilada y aquéllas medidas en disoluciones minerales. Según su revisión no existe una influencia muy clara de los solutos en la velocidad de corrosión del acero. Proponen que el proceso que puede controlar la velocidad de corrosión es la difusión de hidrógeno a través de la capa de óxido formada, o bien su evolución en la capa externa de magnetita.

En general, hemos observado que en la mayoría de experimentos de corrosión anóxica publicados en la bibliografía se documentan velocidades de evolución de hidrógeno entre 0,1 y 30 dm³ H_2 (STP) por m² de acero y por año. Algunos de estos valores incorporan incertidumbres importantes debido al método de obtención de la velocidad. Normalmente, los procedimientos experimentales se basan o bien en la medida de la pérdida de peso de la muestra de acero o bien en la medida del hidrógeno generado.

Cuando la medida directa es la pérdida de peso (o la ganancia en caso de que la capa de óxido sea adherente), la transformación de la velocidad de corrosión en volumen de hidrógeno generado por m² y por año se realiza basándose en la estequiometría de la reacción 6. Esto significa que si el proceso que está ocurriendo en realidad es la formación de $Fe(OH)_2(s)$ en lugar de magnetita, estaremos subestimando la velocidad de corrosión. Por otro lado, la presencia de trazas de oxidantes en el sistema también producirá una subestimación de las velocidades de corrosión.

Una acertada indicación de este error podemos encontrarla en el trabajo de Matsuda et al. (1995). Estos autores estudiaron la corrosión de hierro al carbón y realizaron ambos tipos de medidas: evolución de H_2 y pérdida de peso de la muestra de hierro. Según sus resultados, cuando realizaron los ex-

perimentos bajo condiciones anóxicas, la máxima contribución de la producción de hidrógeno a la velocidad de corrosión a los 30 días de experimentación fue de un 58% si asumían la formación de magnetita, mientras que suponiendo que se formase hidróxido ferroso, dicha contribución aumentaba hasta un 78%. En ninguno de los casos que estudiaron hallaron que la velocidad de corrosión pudiese venir dada en un 100% por la generación de hidrógeno. La explicación a este fenómeno no queda clara, pero es probable que tenga que ver con la no-estequiometría de los productos de corrosión formados.

Estos errores introducidos en el cálculo nos han llevado a referenciar las velocidades en las unidades en que se hallan en la fuente original, ya sea en $\text{dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{año}$, en mm, micras o nm de Fe por año, o en cualquier unidad distinta en que se hayan reportado. Al final de esta revisión, y a efectos comparativos, se unificarán las unidades basándose en la estequiometría de la reacción de oxidación de Fe a magnetita (ecuación 6).

La revisión bibliográfica que hemos realizado ha incluido la revisión de las velocidades de corrosión medidas bajo condiciones anóxicas en distintos medios: agua destilada, agua en equilibrio con bentonita, aguas cementosas, aguas graníticas y otros medios iónicos que se especificarán en su caso. Es importante puntualizar que la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo, lo cual se atribuye al efecto protector de las capas de productos de corrosión formados. Por este motivo, parece sensato afirmar que uno de los principales procesos limitantes de la corrosión del acero sea la difusión del hidrógeno a través de los productos formados. Dicha observación provoca que sea difícil estimar una única velocidad de corrosión basándose en los experimentos publicados, puesto que tal velocidad variará en función del tiempo al que se haya medido. En general, cuando ha sido posible hemos utilizado las velocidades de corrosión determinadas a largo plazo. No obstante, el término "largo plazo" en condiciones de laboratorio no tiene nada que ver con las condiciones de AGP. Mientras que en el primer caso podemos estar hablando de 2 ó 3 meses, en el segundo nos referimos a miles o millones de años.

Gould y Evans (1947) obtuvieron valores de velocidad de corrosión del hierro alrededor de $0,017 \text{ dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{año}$ trabajando a 100°C al cabo de 76 días del comienzo de la corrosión. Platts et al. (1994) referencian un trabajo de Douglas y Zyzes a 240°C en el que los autores obtuvieron en agua

destilada a 240°C velocidades alrededor de los $0,014 \text{ dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{año}$, de lo cual deducen que la temperatura no afecta en gran medida a la velocidad de corrosión del acero.

Hemos hallado varios trabajos en los que se miden velocidades de corrosión bajo condiciones anóxicas en presencia de bentonita o en agua equilibrada con bentonita. Kozaki et al. (1995) obtienen velocidades entre 2 y 9 micras por año trabajando a 30°C en presencia de bentonita saturada. El tiempo máximo de contacto entre el hierro y la bentonita fue de 2 meses. Estos autores no observaron disminución de la velocidad de corrosión con el tiempo de experimentación. Por otro lado, Honda et al. (1991) obtienen valores de $0,01 \text{ mm/año}$ en bentonita compactada, muy similares a los anteriores, trabajando a temperaturas entre 25° y 150°C . Observaron una disminución de la velocidad de corrosión con el tiempo hasta los 6 meses de duración de la experimentación. Asimismo, Matsuda et al. (1995) obtienen velocidades de corrosión en agua bentonítica a 30°C tras 30 días de contacto: entre 4 y $26 \text{ dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{año}$, parecidas a los anteriores autores.

En aguas equilibradas con cemento, las referencias donde se han hallado datos de velocidades anóxicas de corrosión obtienen resultados comparables. Fujisawa et al. (1997) trabajaron con hierro entre 15 y 45°C exponiéndolo a disoluciones equilibradas con cemento (tipo portland) a pH aproximadamente de 12,5. Estos autores no observaron evolución de hidrógeno a 15°C hasta las 2.000 horas y a partir de este momento observaron velocidades alrededor de los 4 nm/año . En el caso de los experimentos a 30°C , el período durante el cual no se observó evolución de hidrógeno fue de 200 horas. Posteriormente midieron una velocidad de corrosión de 20 nm/año hasta las 3.800 horas y un descenso posterior que no cuantificaron. A 45°C vieron evolución de hidrógeno desde el primer momento, con una velocidad de corrosión equivalente a 200 nm/año , la cual comenzó a disminuir a las 1.000 horas. En este trabajo, estudiaron también el efecto de un agua subterránea sintética a $\text{pH} = 8$ y no apreciaron descenso de la velocidad de corrosión al pasar el tiempo, lo cual atribuyeron a que la disolución se hallaba por debajo del pH de pasivación del hierro ($\text{pH} = 9,4$). Grauer et al. (1991) estudiaron la corrosión de hierro bajo condiciones similares a temperatura ambiente y observaron evolución de hidrógeno desde el comienzo de los experimentos a unas velocidades que disminuían con el tiempo y que, al cabo de unas 1.200

horas de experimentación, se situaron a valores entre 0,7 y 70 mm/año. Matsuda et al. (1995) obtuvieron, bajo condiciones anóxicas y en presencia de agua equilibrada con cemento a los 30 días de contacto, velocidades de corrosión que se situaban en valores de 5,1 $\mu\text{m/año}$, más bajos que en agua bentonítica y que en agua salina. Por otro lado estos mismos autores observaron que bajo condiciones anóxicas el tipo de corrosión que se observaba era uniforme, mientras que en presencia de aire se veían zonas de corrosión preferentes.

En aguas graníticas Blackwood et al. (1995) obtienen velocidades alrededor de los 0,5 $\text{dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{año}$ y comprueba que la variación de la presión de $\text{H}_2(\text{g})$ entre 1 y 100 atmósferas no tiene ningún efecto apreciable en la velocidad de corrosión. Simpson y Schenk (1989) obtienen velocidades en el rango de 0,2 a 18 $\text{dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{año}$ trabajando a temperaturas entre 25 y 80 °C. Estos autores observan que la velocidad de corrosión es menor al subir el pH a valores de 10 y lo atribuyen a la formación de capas de óxido pasivadoras a estos valores de pH. Platts et al. (1994) referencian la medida de Seo et al. (1977), alrededor de 0,008 $\text{dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{día}$, mientras que Kreiss (1991), bajo parecidas condiciones experimentales que los anteriores (25 °C), obtiene valores similares, entre 0,01 y 0,1 moles de $\text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{año}$. En el trabajo de Reardon (1995) se estudia el efecto del medio iónico sobre la velocidad de corrosión del hierro a temperatura ambiente, y observa que, en contraposición a la bibliografía, la presencia de concentraciones altas de NaCl provoca una disminución de la velocidad de corrosión. Este efecto se atribuye a que bajo condiciones aeróbicas, en presencia de NaCl lo que ocurre es una corrosión localizada. Por el contrario, bajo las condiciones anóxicas en las que se realizó este trabajo, la corrosión es más uniforme, lo cual concuerda con los resultados de Simpson et al. (1985). Apunta también Reardon que el pH no parece afectar a la velocidad de corrosión en el rango de pH 4 a 10, de acuerdo con Whitman et al. (1924), y obtuvieron velocidades de corrosión entre 0,1 y 0,7 mmol de $\text{H}_2/\text{kg} \cdot \text{día}$.

Todos estos valores se resumen en la Tabla 7 donde se facilita la velocidad de corrosión medida por los investigadores en las unidades publicadas, así como su valor en micras de Fe por año calculado asumiendo que la reacción de corrosión que se produce es la 6, es decir, la formación de magnetita.

Según la Tabla 7, los valores de velocidad de corrosión a largo plazo bajo las condiciones de un

agua bentonítica se sitúan en el intervalo de 0,9 a 10 $\mu\text{m/año}$. Con el fin de integrar el sistema de la cápsula en el modelo de campo próximo realizado en las secciones anteriores hemos seleccionado una velocidad de corrosión del acero de 5 $\mu\text{m/año}$ para realizar los cálculos que se detallan y exponen en la siguiente sección.

3.2 Modelización de la interacción agua granítica-bentonita-cápsula

3.2.1 Modelo matemático

El modelo matemático utilizado es el mismo que para el caso de la interacción agua granítica-bentonita expuesto en la sección 2.2.3. La única diferencia es la adición de Fe(cr) a la última celda de bentonita, con el fin de simular la corrosión de la cápsula bajo condiciones anóxicas. La corrosión del Fe(cr) se ha simulado mediante una cinética de disolución de orden 0, con una velocidad constante e igual a 5 $\mu\text{m/año}$, resultado de la revisión bibliográfica realizada en la sección precedente.

Según los datos existentes de la corrosión anóxica del Fe, la formación de una capa de óxido protege al seno del metal de la oxidación. Por este motivo hemos limitado el grosor máximo de cápsula disponible para la corrosión a una cuarta parte del grosor total de la misma, es decir, a 2,5 cm. También hemos realizado cálculos suponiendo que todo el grosor de la cápsula se puede alterar por corrosión y hemos comprobado que al pararse el proceso de corrosión el sistema evoluciona del mismo modo en ambos casos. Por ello, los resultados que se muestran en el presente informe sólo hacen mención a la corrosión de 2,5 cm de cápsula, por tratarse del caso más realista considerado.

3.2.2 Resultados y discusión

La presencia de hierro metálico, ejemplificando la cápsula, en la última celda de la bentonita no afecta a la evolución de procesos como la disolución de anhidrita, la difusión de iones conservativos o la evolución de la sílice. Por este motivo, y como los procesos citados se han explicado en detalle en la sección dedicada a la interacción agua granítica-bentonita, los obviaremos en este caso y nos centraremos en las particularidades causadas por el sistema de la cápsula. En el Anexo 1 se recogen las composiciones químicas calculadas para el agua

Tabla 7
Resumen de las velocidades de corrosión de hierro o acero bajo condiciones anóxicas.

T (°C)	Disolución de contacto	Rcorr (directa)	Rcorr ($\mu\text{m Fe/año}$)	Referencia
100	A. Destilada	0,017 $\text{dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{d}$	1,2	Gould y Evans (1947)
240	A. Destilada	0,014 $\text{dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{d}$	0,91	Douglas y Zyzes (1955)
30	Eq. bentonita	2-9 $\mu\text{m/año}$	2-9	Kozaki et al. (1995)
25-150	Eq. bentonita	0,01 mm/año	10	Honda et al. (1991)
30	Eq. bentonita	4-26 $\text{dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{año}$	0,9-6	Matsuda et al. (1995)
15-45	Eq. cemento	4-200 nm/año	0,004-0,2	Fujisawa et al. (1997)
21	Eq. cemento	0,7-70 nm/año	0,0007-0,07	Grauer et al. (1991)
30	Eq. cemento	5,1 $\mu\text{m/año}$	5,1	Matsuda et al. (1995)
25	Granítica	0,5 $\text{dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{año}$	0.1	Blackwood et al. (1995)
25-80	Granítica	0,2-18 $\text{dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{año}$	0,05-3	Simpson y Chenk (1989)
25	Granítica	0,008 $\text{dm}^3 \text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{día}$	0,7	Seo et al. (1977)
25	Granítica	0,01-0,1 mol $\text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{año}$	0,05-0,5	Kreiss (1991)
25	HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-	0,1-0,7 mmol $\text{H}_2/\text{kg} \cdot \text{día}$	0,0001-0,0007**	Reardon (1995)

** la transformación se ha realizado utilizando el área superficial medida por el autor, quien constata que es un valor demasiado alto, razón por la cual se obtienen velocidades demasiado bajas en comparación con el resto.

intersticial después de interactuar con la cápsula ha distintos periodos de tiempo.

oxidada, es decir, a partir de los 5.000 años después del sellado del AGP.

El sistema del hierro y los carbonatos

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 18.

En la evolución de estos parámetros del sistema podemos diferenciar dos etapas distintas:

- La etapa inicial, que se extiende a los primeros 5.000 años después del sellado del AGP, durante la cual el proceso de corrosión de la cápsula se produce de una forma continua.
- La etapa correspondiente al final del proceso de corrosión, cuando la máxima cantidad de hierro permitida en el sistema ya ha sido

Etapas inicial

En la etapa inicial podemos observar como el avance del frente oxidante inicial (Figura 18) es neutralizado mucho antes que en el caso de la bentonita (comparar con la Figura 10). Esta neutralización, que en el supuesto de no considerar la cápsula era debida al equilibrio pirita/hematites, es ahora mucho más efectiva puesto que un frente reductor procedente de la corrosión del Fe(cr) de la cápsula avanza en sentido contrario.

El proceso de corrosión anóxica del Fe(cr) controla todo el sistema redox dado que el frente reductor se está regenerando continuamente hasta que se corroe la máxima cantidad de hierro permitida, lo cual

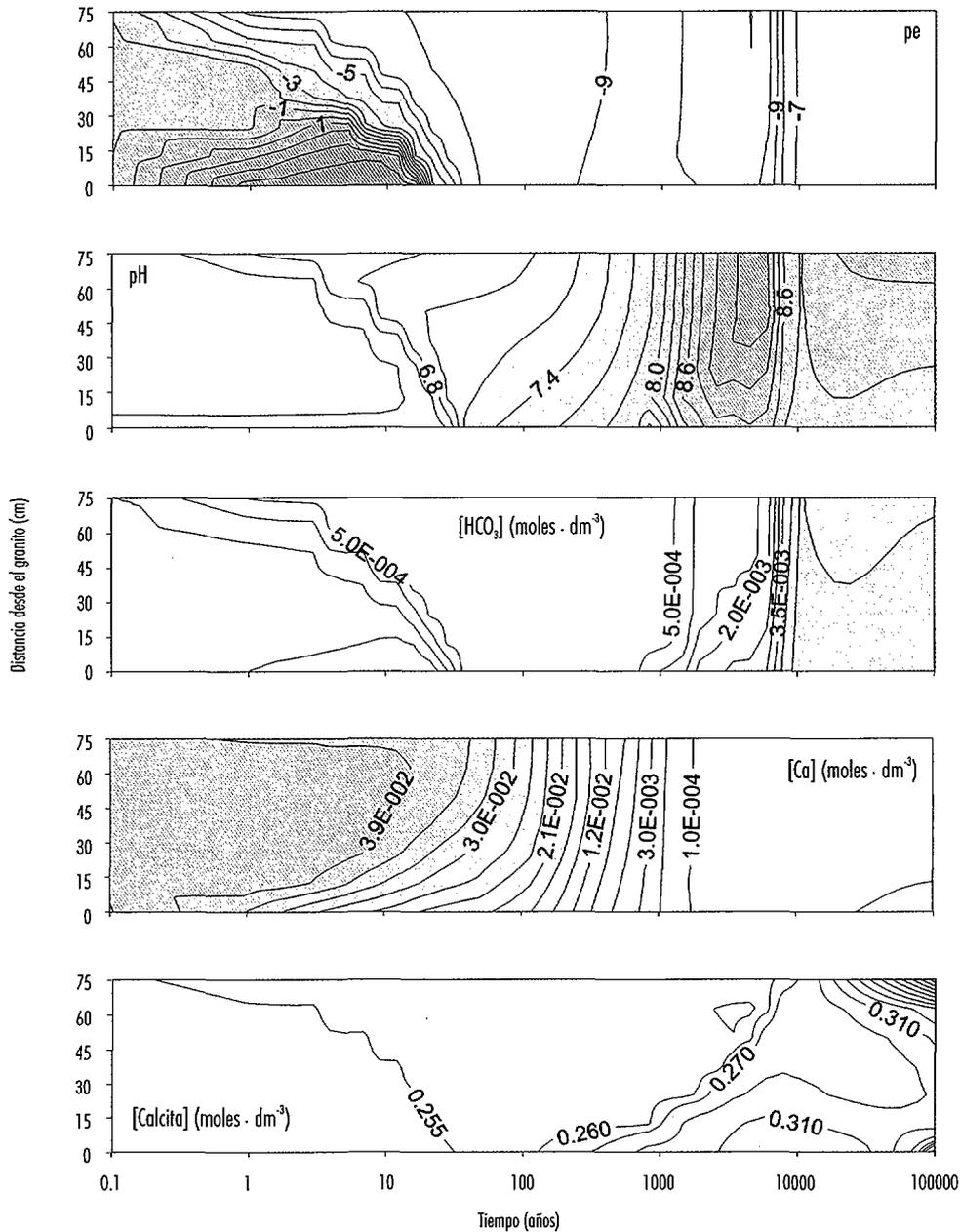
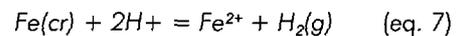


Figura 18. Resultados obtenidos en la simulación agua granítica-bentonita-cápsula de acero.

ocurre a los 5.000 años del comienzo de la simulación, mientras que la cantidad máxima de oxígeno presente en el sistema está limitada por la concentración que ha quedado atrapada en la EDZ.

La corrosión anóxica del hierro podemos representarla por la reacción:



Lo cual provocará un aumento del pH y una consecuente disminución del potencial redox debido a la generación de hidrógeno, tal y como hemos visto en la sección anterior.

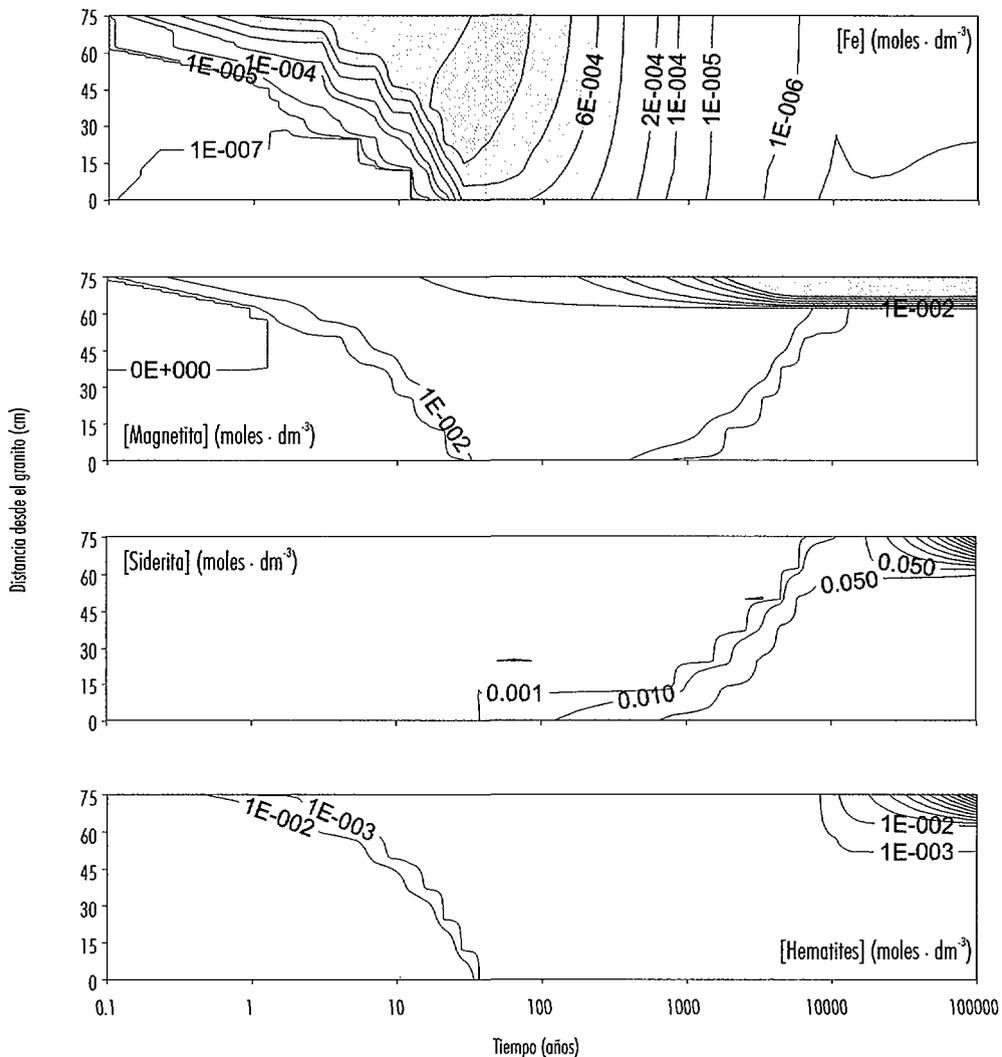
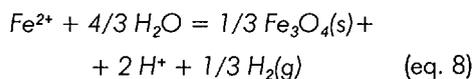


Figura 18 (cont.). Resultados obtenidos en la simulación agua granítica-bentonita-cápsula de acero.

Asociado a la producción de Fe^{2+} por la corrosión de la cápsula tiene lugar la precipitación de magnetita según la reacción:



El aumento global de pH observado en el sistema tiene consecuencias directas sobre el sistema de los carbonatos, ya que produce una precipitación de la calcita según la reacción:



Que a su vez consume calcio y genera protones, a pesar de que no es capaz de tamponar el aumento de pH producido por la corrosión de la cápsula. El calcio, no obstante, no está controlado por la precipitación de la calcita, sino por un proceso de difusión desde la bentonita hacia el granito debido al gradiente de concentración existente en el sistema, igual que ocurría en el caso de la interacción agua granítica-bentonita.

La disminución de carbonatos debida a la precipitación de calcita en esta zona no se ve contrarrestada por la difusión de estos iones hacia la bentonita,

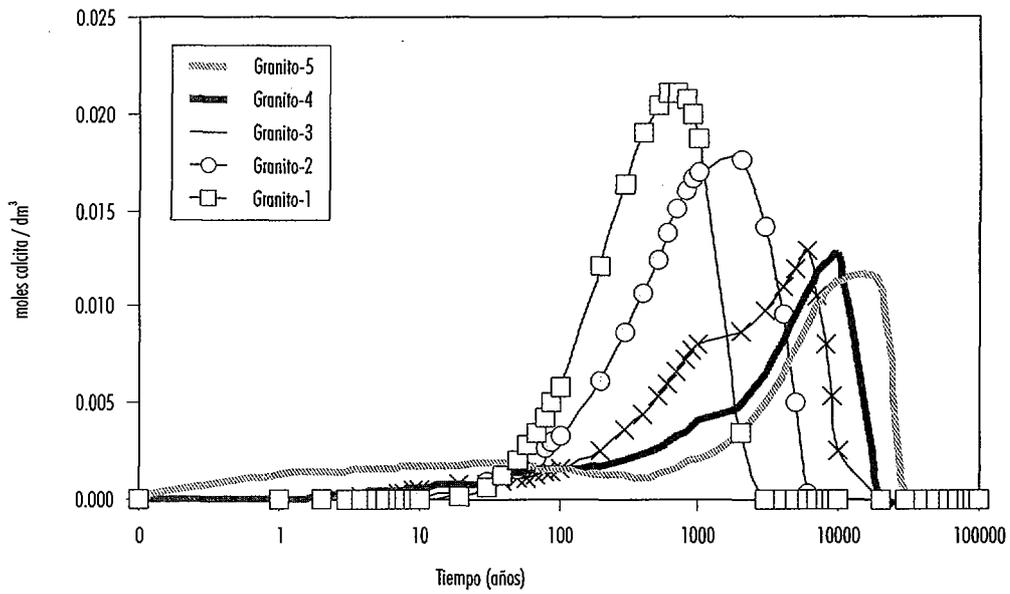


Figura 19. Precipitación de calcita en las celdas de granito. Granito-5 corresponde a la celda colindante con la primera celda de bentonita, y Granito-1 corresponde a la celda de granito más externa, es decir, a la roca encajante.

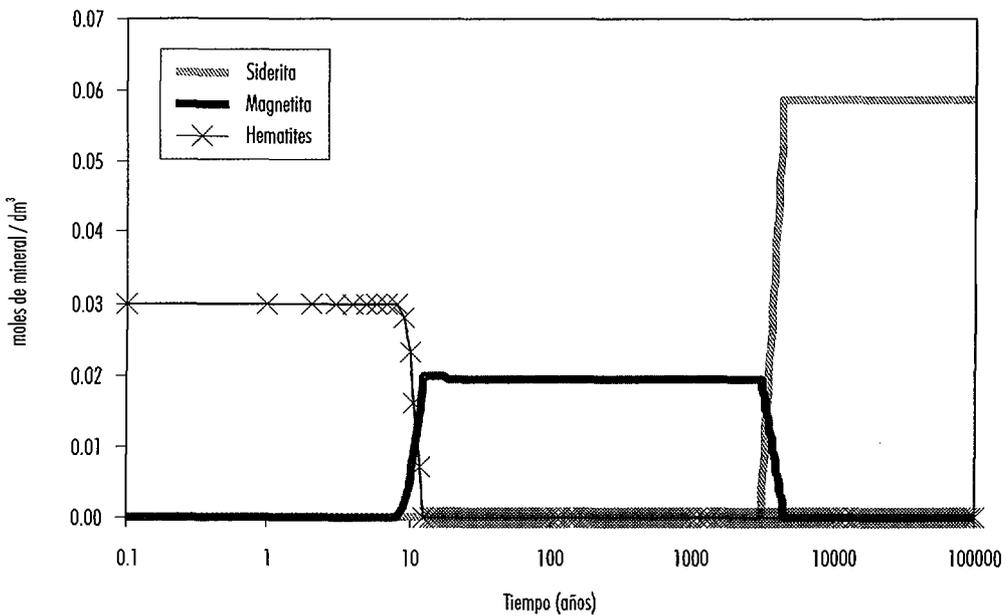


Figura 20. Evolución de la cantidad de magnetita, hematites y siderita en la bentonita con el tiempo en la celda de bentonita situada a 40 cm del granito.

puesto que en el granito también se observa una precipitación de calcita causada por la difusión de Ca desde la bentonita que inhibe la entrada de carbonato en el sistema de bentonita (ver Figura 19).

Asociado a la intrusión del frente oxidante en la bentonita, también observamos la precipitación de hematites, la cual, a medida que nos movemos hacia el interior de la bentonita, se transforma en magnetita puesto que las condiciones redox y la intrusión de hierro que impone la corrosión de la cápsula estabilizan la fase menos oxidada.

En conjunto, la combinación de esta serie de procesos provoca un aumento del pH del sistema, una precipitación de calcita y magnetita, una disminución del calcio y del carbonato en disolución y un aumento de la concentración del hierro en disolución, puesto que la precipitación de magnetita no

se produce de forma completa debido a las condiciones pe/pH prevalentes en el medio. Esta secuencia de procesos y sus consecuencias se ilustran en el diagrama de flujo 1.

Etapa final

Una vez que el proceso de corrosión anódica se para no se produce la generación de alcalinidad que representa la reacción 7, lo que tiene importantes efectos sobre el resto de la química del sistema.

Puesto que ahora el proceso de corrosión anódica ya no actúa los protones producidos por la precipitación de la calcita según la reacción 9 serán utilizados en la disolución de magnetita, liberando hierro a la disolución. La calcita presente en el granito ha comenzado a disolverse debido a que el aporte de calcio procedente de la bentonita es nulo. Dicha

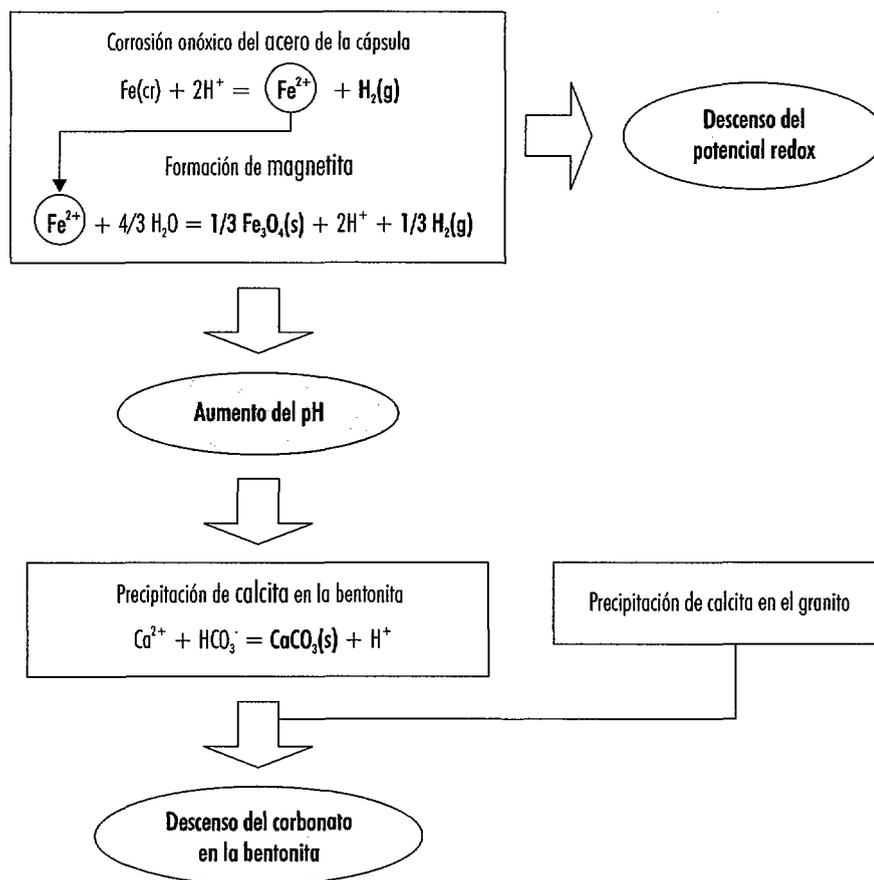


Diagrama de flujo 1

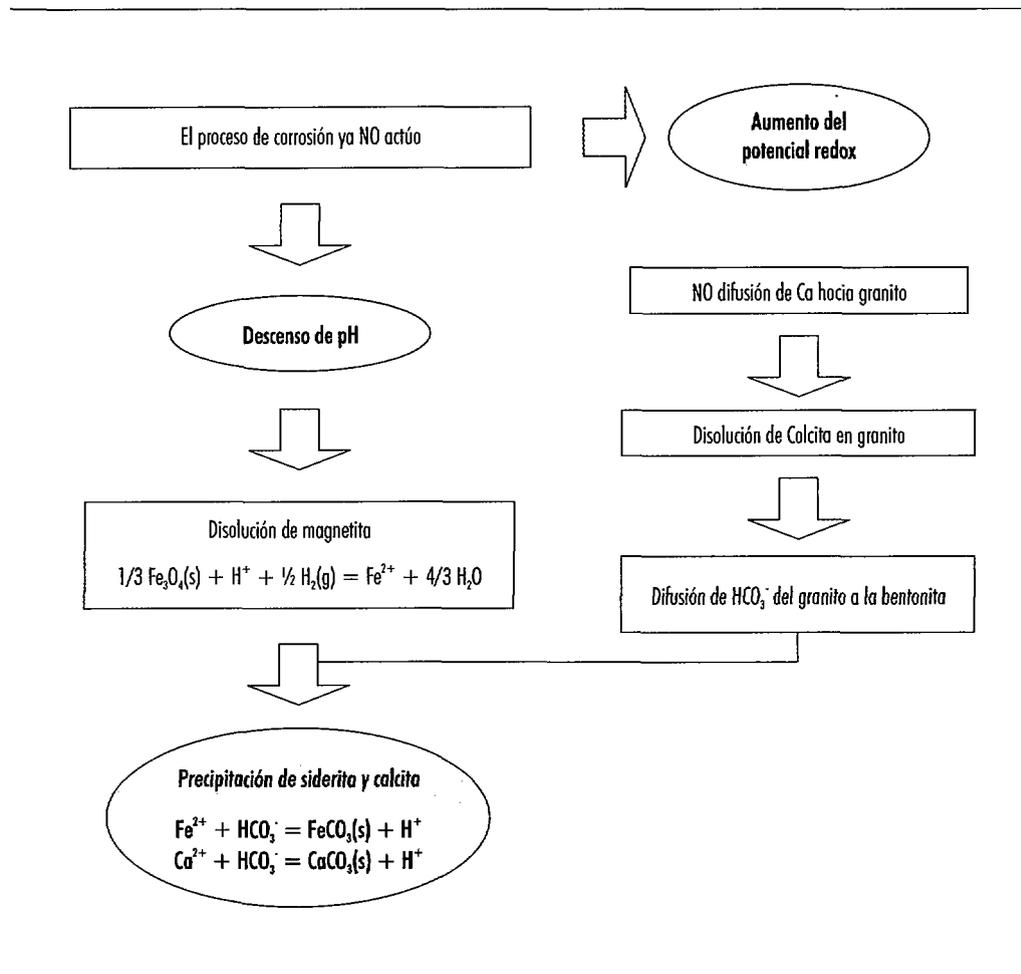


Diagrama de flujo 2

disolución provoca que se restablezca la difusión de carbonato hacia la bentonita y es este carbonato el que, junto al hierro disuelto procedente de la magnetita, causará la precipitación de calcita y de siderita de acuerdo a la reacción:



En la Figura 18 podemos observar que en esta zona, existe un frente de precipitación de siderita que coincide exactamente con el frente de disolución de magnetita, lo cual también se ilustra en la Figura 20.

En la celda de bentonita más próxima a la cápsula (Figura 21), vemos que parte de la magnetita presente se transforma en hematitas debido a la subida de potencial redox causada por el cese de la corrosión de la cápsula. También observamos su transformación parcial en siderita, producida por el aumento de carbonatos en el medio, así como la

precipitación de calcita que lo acompaña. Estos procesos provocan un aumento del pH y una bajada de la concentración de carbonatos en disolución, tal y como puede observarse en la Figura 18. La precipitación de la calcita en esta zona provoca una salida del calcio de las posiciones de intercambio catiónico de la montmorillonita, es decir, una sustitución parcial de calcio por sodio.

La secuencia de procesos más importantes durante la etapa final de la simulación y los efectos asociados que conllevan se resumen en el diagrama de flujo 2.

Influencia de la composición del agua granítica

En este caso, puesto que la química del sistema está prácticamente controlada por el proceso de corrosión de la cápsula, la influencia de la distinta composición del agua granítica no es importante,

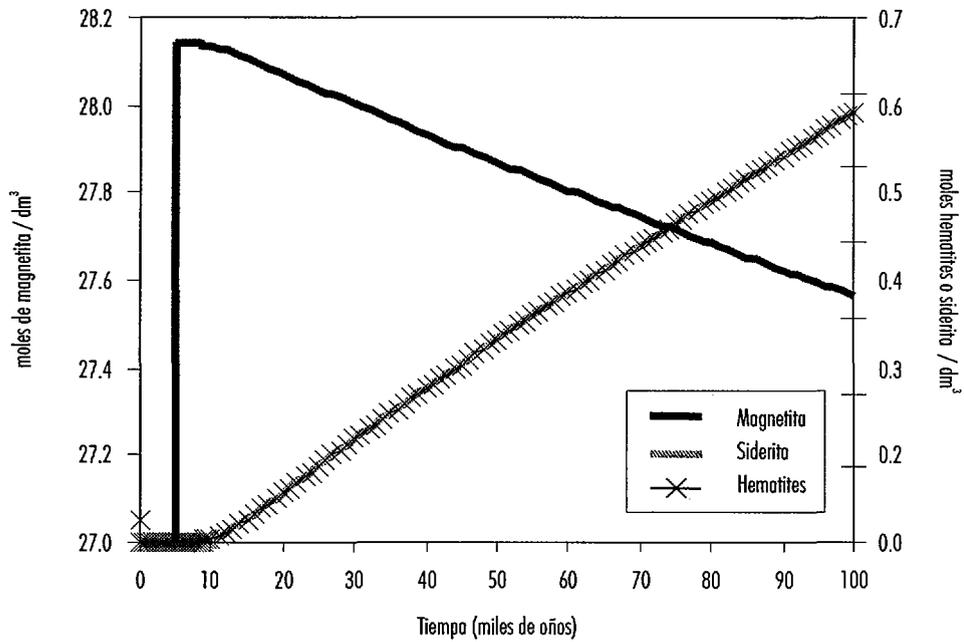


Figura 21. Evolución de la cantidad de magnetita, hematites y siderita en la bentonita con el tiempo en la celda de bentonita en contacto con la cápsula de acero.

excepto a partir del momento en que la corrosión no es activa, es decir, a partir de los 5.000 años de simulación. En esta última etapa, la diferencia de concentraciones de carbonato entre las aguas SR-5 y el agua granfítica media provoca que la precipita-

ción de siderita y de calcita observadas en la última celda de bentonita no se produzcan y, como consecuencia directa, no se observa la substitución de calcio por sodio en las posiciones de intercambio catiónico.

4. Conclusiones



4. Conclusiones

Las conclusiones más relevantes que se pueden extraer de la modelización geoquímica realizada son las siguientes:

La difusión controla los iones conservativos: la concentración de cloruro en el sistema viene controlada a largo plazo por el contenido del agua granítica en este ion.

El efecto de la temperatura sólo parece relevante para la disolución del cuarzo.

La composición de las posiciones de intercambio catiónico en la bentonita no varían excesivamente. Esto es debido a que dicha bentonita presenta una composición inicial de tipo cálcico-magnésica, próxima al equilibrio con aguas graníticas.

En ausencia de la cápsula, la intrusión oxidante debida a la acumulación de oxígeno en la EDZ se ve tamponada por el equilibrio con pirita y hematites, prevaleciendo el efecto del granito como aceptor de oxígeno. Si bien esto es cierto en las condiciones en las que se han realizado los cálculos (modelo en una dimensión y con un grosor de granito similar al de bentonita), sería necesario considerar un modelo en tres dimensiones y con un grosor de granito mucho mayor que el de bentonita para poder valorar mejor este proceso.

Por otra parte, al considerar la corrosión anóxica del acero es este proceso el que neutraliza el frente oxidante hasta que la corrosión se detiene y entonces vuelve a ser el granito el principal aceptor de oxidantes. Esto remarca el importante efecto de tampón redox ejercido por la cápsula así como de la roca encajante en preservar la estabilidad redox del combustible en el sistema de repositorio.

La composición del agua bentonítica intersticial sufre un proceso de alcalinización en ambos casos, más importante cuando se está produciendo la corrosión de la cápsula. No obstante, a largo plazo el contenido en carbonatos llega a valores similares a los del agua granítica, se considere o no la presencia de la cápsula.

La calcita ejerce un efecto importante, en tanto en cuanto, controla el pH del sistema a largo plazo. Mientras que durante la corrosión del acero, el pH se encuentra controlado por este proceso.

La corrosión de la cápsula produce principalmente la formación de magnetita, coincidiendo con los datos existentes en la bibliografía relacionada con la corrosión del acero bajo condiciones anóxicas. Aunque esta magnetita, a largo plazo, se transforma parcialmente a siderita.

5. Bibliografía



5. Bibliografía

- Blackwood, D.J.; Naisch, C.C.; Platts, N.; Taylor, K.J.; Thomas, (1995). The anaerobic corrosion of carbon steel in granitic groundwaters SKB PR 95-03
- Blengino, J.M., Keddum, M., Labbe, J.P. and Robbiola, L. (1995). Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment. *Corrosion science*, 37, 4
- Bruno, J.; Arcos, D. y Duro, L. (1999). Processes and features affecting the near field hydrochemistry. Groundwater – bentonite interaction. SKB Tec. Rep. In press.
- Bruno, J.; Casas, I.; Cera, E.; Ewing, R.C.; Finch, R.J. y Werme, L.O. (1995). The assessment of the long-term evolution of the spent nuclear fuel matrix by kinetic, thermodynamic and spectroscopic studies of uranium minerals. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 353. 633-639.
- Da Cunha Belo, M., Walls, M., Hakiki, N.E., Corset, J., Picquenard, E., Sagon, G. And Noël, D. (1998). Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment. *Corrosion science*, 40, 2/3, 447-463
- De Cristofaro, N., Piantini, M. And Zacchetti, N. (1997). The influence of temperature on the passivation behaviour of a super duplex stainless steel in a boric-borate buffer solution. *Corrosion science*, 39, 12, 2181-2191
- Delgado, A. y Reyes, E. (1996). Oxygen and hydrogen isotope compositions in clay minerals: a potential single-mineral geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 4285-4289.
- Deer, W.A.; Howie, R.A. y Zussman, J. (1992): An introduction to the rock-forming minerals. Longman Scientific & Technical 2nd edition. 696 pp.
- ENRESA (1997). Evaluación del comportamiento y de la seguridad de un almacenamiento geológico profundo. *Publ. Tec.* 06/97.
- ENRESA (1999). Composición química representativa del agua profunda de los granitos del Macizo Hespérico para el ejercicio de evaluación del comportamiento ENRESA 2000. Nota interna de ENRESA.
- FEBEX (1999). FEBEX Informe final. 70-ST-M-3.
- Fernández, A.M.; Carretero, P.; Cuevas, J.; Delgado, J.; Rivas, P. y Samper, J. (1998): Estudio del agua intersticial de la arcilla FEBEX. Informe Ciemat - Universidad de La Coruña 70-IMA-L-0-44.
- Fujisawa R, Cho T, Sugahara K, Takizawa Y, Horikawa Y, Shiomi T, Hironaga M. (1997). The corrosion behaviour of iron and aluminium under waste disposal conditions. *MRS* 465
- Gould A.J. y Evans U.R. (1947). Some experiments on corrosion of steel by boiling water. *Iron & Steel Inst. London*, 155, 195.
- Grauer, R., Knecht, B. and Simpson, J.P. (1991). Hydrogen evolution from corrosion of iron and steel in intermediate level waste repositories. *MRS* 212, pp 295.
- Gui, J. y Devine, T.M. (1995). A SERS Investigation of the passive films formed on iron in mildly alkaline solutions of carbonate/bicarbonate and nitrate. *Corrosion Science.*, Vol 37, 1177-1189.
- Honda A, Teshima T, Tsurudome K, Ishikawa H, Yusa Y, Sasaki N. (1991). Effect of compacted bentonite on the corrosion behaviour of carbon steel as geological isolation overpack material. *MRS* 212, 287-294
- Kozaki T, Imamura Y, Takada J, Sato S, Ohashi H. (1995). Corrosion of iron and migration of corrosion products in compacted bentonite. *MRS* 353
- Kreiss, P. (1991). Hydrogen evolution from corrosion of iron and steel in low/intermediate-level waste repositories. *NTB* 91-21.
- Linnenbom VJ (1958). The reaction between iron and water in the absence of oxygen. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 106, Nº6
- Madsen, F.T. (1998): Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals*, 33: 109-129.
- Marsh G.P, Taylor K.J, Bland I.D, Westcott C, Tasker P.W, Sharland J.M. (1985). Evaluation of the localised corrosion of carbon steel overpacks for nuclear waste disposal in granite environments. *MRS* 50
- Marsh, G.P., Taylor, Harker, A.H. (1991). The kinetics of pitting corrosion of carbon steel applied to evaluating containers for nuclear waste disposal. *SKB-TR* 91-62.
- Matsuda F, Wada R, Fujiwara K, Fujiwara A. (1995). An evaluation of hydrogen evolution from corrosion of carbon steel in low/intermediate level waste repositories. *MRS* 353, 719-726
- Odziemkowski, M.S., Schumacher, T.T., Gillham, R.W., Reardon, E.J. (1998). Mechanism of oxide film formation on iron in simulating groundwater solutions: Raman spectroscopic studies. *Corrosion science*, 40, 2-3, 371-389
- Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2)—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geol. Surv. WRI* 99-4259
- Pedersen, K. and Karlsson, F. (1995) Investigations of subterranean microorganisms. Their importance for performance assessment of radioactive waste disposal. *SKB TR* 95-10
- Platts, N.; Blackwood, D.J. and Naish, C.C. (1994) Anaerobic oxidation of carbon iron in granitic groundwaters: A review of the relevant literature. *SKB TR* 94-01.

- Prinz, H. And Strehblow, H.-H. (1998). Investigations on pitting corrosion of iron in perchlorate electrolytes- Corrosion science, vol40, No10, pp. 1671-1683.
- Reardon, E.J. (1995). Anaerobic corrosion of granular iron... Environm&Science techn., 29(12):2936-2946
- Rivas, P.; Fernández, A.M.; Villar, M.V.; García, M.; Misana, T.; Martín, P.L.; Linares, J.; Caballero, E.; Jiménez de Cisneros, C.; Huertas, F.J. y Cuadros, J. (1999). Propiedades y estabilidad físico-química de la bentonita española de referencia. ENRESA-2000, comportamiento de la bentonita. Informe interno Ciemat-CSIC.
- Seo, M.; Sato, N.; Lumsden, J.B. y Staehle, R.W. (1977). Corrosion Sci., 17, 209.
- Shipko, F.J. y Douglas, D.L. (1956). J. Phys. Chem., 60, 1519.
- Simpson J. & Schenk R. (1989). Corrosion induced hydrogen evolution on high-level waste overpack materials in synthetic groundwaters and chloride solutions MRS 127, 389-396.
- Simpson J.P., Schenk R, Knecht B. (1985). Corrosion rate of unalloyed steels and cast irons in reducing granitic groundwaters and chloride solutions. MRS 50
- Tester, J.W.; Worley, W.G.; Robinson, B.A.; Grigsby, C.O. y Freerer, J.L. (1994). Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 2407-2420.
- Vera Cruz, R.P., Nishikata, A. and Tsuru, T. (1998). Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments. Corrosion science, 40, 1, pp. 125-139
- Wersin, P.; Bruno, J. y Spahiu, K. (1993). Kinetic modelling of bentonite-canister interaction. Implications for Cu, Fe and Pb corrosion in a repository for spent nuclear fuel. SKB Tec. Rep. 93-16.
- Whitman, W.; Russell, R. y Altieri, V. (1924). Ind. Eng. Chem., 16, 665-679.
- Yu, J.W. y Neretnieks, I. (1997). Diffusion and sorption properties of radionuclides in compacted bentonite. SKB Tec. Rep. 97-12.

Anexo



Anexo

Composición química del agua en la interfase bentonita-cápsula a distintos periodos de tiempo obtenida durante el cálculo de la interacción agua granítica media-bentonita.

Tiempo (años)	10	50	100	500	1.000	5.000	10.000	50.000	100.000
Temp (°C)	98,9	95,7	92,9	84,0	78,3	52,3	38,6	30,0	30,0
pH	6,21	6,24	6,29	6,58	7,01	8,45	8,65	8,75	8,69
pe	-1,92	1,38	1,83	1,02	-1,68	-2,71	-1,87	-1,18	-1,00
Na ⁺	8,18·10 ⁻²	7,82·10 ⁻²	7,16·10 ⁻²	4,16·10 ⁻²	1,92·10 ⁻²	3,97·10 ⁻³	3,99·10 ⁻³	4,01·10 ⁻³	3,99·10 ⁻³
K ⁺	4,85·10 ⁻³	4,64·10 ⁻³	4,26·10 ⁻³	2,51·10 ⁻³	1,15·10 ⁻³	2,36·10 ⁻⁴	2,37·10 ⁻⁴	2,02·10 ⁻⁴	1,56·10 ⁻⁴
Ca ²⁺	3,93·10 ⁻²	3,53·10 ⁻²	2,92·10 ⁻²	1,01·10 ⁻²	1,97·10 ⁻³	6,45·10 ⁻⁵	6,46·10 ⁻⁵	6,81·10 ⁻⁵	7,65·10 ⁻⁵
Mg ²⁺	3,91·10 ⁻²	3,61·10 ⁻²	3,13·10 ⁻²	1,48·10 ⁻²	2,58·10 ⁻³	4,58·10 ⁻⁵	4,58·10 ⁻⁵	4,85·10 ⁻⁵	5,42·10 ⁻⁵
Fe _{tot}	2,36·10 ⁻⁷	1,63·10 ⁻¹⁰	7,19·10 ⁻¹¹	9,53·10 ⁻¹¹	2,45·10 ⁻⁹	1,77·10 ⁻¹¹	4,05·10 ⁻¹²	1,54·10 ⁻¹²	1,47·10 ⁻¹²
Cl ⁻	2,21·10 ⁻¹	2,01·10 ⁻¹	1,70·10 ⁻¹	5,40·10 ⁻²	1,39·10 ⁻²	1,32·10 ⁻³	1,32·10 ⁻³	1,32·10 ⁻³	1,32·10 ⁻³
HCO ₃ ⁻	1,56·10 ⁻³	1,62·10 ⁻³	1,69·10 ⁻³	2,00·10 ⁻³	2,31·10 ⁻³	2,75·10 ⁻³	2,76·10 ⁻³	2,76·10 ⁻³	2,74·10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	1,09·10 ⁻²	1,18·10 ⁻²	1,28·10 ⁻²	1,92·10 ⁻²	6,78·10 ⁻³	1,46·10 ⁻⁴	1,46·10 ⁻⁴	1,46·10 ⁻⁴	1,46·10 ⁻⁴
HS ⁻	7,86·10 ⁻⁷	4,78·10 ⁻⁵	7,52·10 ⁻⁵	2,22·10 ⁻⁵	1,63·10 ⁻⁶	9,67·10 ⁻⁶	9,67·10 ⁻⁶	9,67·10 ⁻⁶	9,67·10 ⁻⁶
SiO ₂	7,55·10 ⁻⁴	7,09·10 ⁻⁴	6,77·10 ⁻⁴	5,81·10 ⁻⁴	5,23·10 ⁻⁴	3,00·10 ⁻⁴	1,93·10 ⁻⁴	1,38·10 ⁻⁴	1,36·10 ⁻⁴

Composición química del agua en la interfase bentonita-cápsula a distintos periodos de tiempo obtenida durante el cálculo de la interacción agua granítica SR5-bentonita.

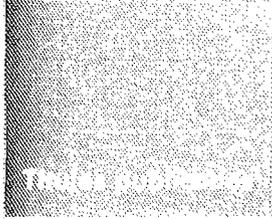
Tiempo (años)	10	50	100	500	1.000	5.000	10.000	50.000	100.000
Temp (°C)	98,9	95,7	92,9	84,0	78,3	52,3	38,6	30,0	30,0
pH	6,21	6,22	6,23	6,41	6,79	8,02	8,20	8,29	8,24
pe	-1,92	1,42	1,94	1,59	-0,10	-5,99	-5,89	-5,68	-5,53
Na ⁺	8,18·10 ⁻²	7,82·10 ⁻²	7,16·10 ⁻²	4,16·10 ⁻²	1,92·10 ⁻²	4,85·10 ⁻³	4,90·10 ⁻³	4,95·10 ⁻³	4,94·10 ⁻³
K ⁺	4,85·10 ⁻³	4,64·10 ⁻³	4,26·10 ⁻³	2,51·10 ⁻³	1,15·10 ⁻³	2,87·10 ⁻⁴	2,89·10 ⁻⁴	2,32·10 ⁻⁴	1,69·10 ⁻⁴
Ca ²⁺	3,93·10 ⁻²	3,53·10 ⁻²	2,92·10 ⁻²	1,01·10 ⁻²	1,98·10 ⁻³	9,35·10 ⁻⁵	9,49·10 ⁻⁵	1,02·10 ⁻⁴	1,15·10 ⁻⁴
Mg ²⁺	3,91·10 ⁻²	3,61·10 ⁻²	3,13·10 ⁻²	1,48·10 ⁻²	2,57·10 ⁻³	6,68·10 ⁻⁵	6,82·10 ⁻⁵	7,39·10 ⁻⁵	8,32·10 ⁻⁵
Fe _{tot}	2,36·10 ⁻⁷	1,71·10 ⁻¹⁰	7,90·10 ⁻¹¹	8,38·10 ⁻¹¹	2,96·10 ⁻¹⁰	4,35·10 ⁻⁷	5,10·10 ⁻⁷	5,30·10 ⁻⁷	5,33·10 ⁻⁷
Cl ⁻	2,21·10 ⁻¹	2,01·10 ⁻¹	1,70·10 ⁻¹	5,33·10 ⁻²	1,30·10 ⁻²	3,94·10 ⁻⁴	3,94·10 ⁻⁴	3,94·10 ⁻⁴	3,94·10 ⁻⁴
HCO ₃ ⁻	1,56·10 ⁻³	1,74·10 ⁻³	2,03·10 ⁻³	3,29·10 ⁻³	4,14·10 ⁻³	5,14·10 ⁻³	5,17·10 ⁻³	5,18·10 ⁻³	5,16·10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	1,09·10 ⁻²	1,18·10 ⁻²	1,28·10 ⁻²	1,92·10 ⁻²	6,62·10 ⁻³	1,57·10 ⁻⁵	1,56·10 ⁻⁵	1,56·10 ⁻⁵	1,56·10 ⁻⁵
HS ⁻	7,86·10 ⁻⁷	4,72·10 ⁻⁵	7,34·10 ⁻⁵	2,77·10 ⁻⁵	5,88·10 ⁻⁶	2,88·10 ⁻⁸	1,04·10 ⁻⁸	5,28·10 ⁻⁹	5,17·10 ⁻⁹
SiO ₂	7,55·10 ⁻⁴	7,09·10 ⁻⁴	6,77·10 ⁻⁴	5,81·10 ⁻⁴	5,21·10 ⁻⁴	2,81·10 ⁻⁴	1,80·10 ⁻⁴	1,29·10 ⁻⁴	1,29·10 ⁻⁴

Composición química del agua después de interactuar con la cápsula a distintos periodos de tiempo obtenida durante el cálculo de la interacción agua granítica media-bentonita-cápsula.

Tiempo (años)	10	50	100	500	1.000	5.000	10.000	50.000	100.000
Temp (°C)	98,9	95,7	92,9	84,0	78,3	52,3	38,6	30,0	30,0
pH	6,76	6,88	6,98	7,47	7,89	9,29	8,64	8,77	8,72
pe	-7,94	-8,28	-8,47	-9,12	-9,58	-10,97	-7,65	-7,35	-7,22
Na ⁺	8,15·10 ⁻²	7,80·10 ⁻²	7,16·10 ⁻²	4,16·10 ⁻²	1,87·10 ⁻²	2,73·10 ⁻³	4,00·10 ⁻³	4,00·10 ⁻³	3,99·10 ⁻³
K ⁺	4,84·10 ⁻³	4,63·10 ⁻³	4,25·10 ⁻³	2,51·10 ⁻³	1,13·10 ⁻³	1,62·10 ⁻⁴	2,37·10 ⁻⁴	2,02·10 ⁻⁴	1,57·10 ⁻⁴
Ca ²⁺	3,89·10 ⁻²	3,50·10 ⁻²	2,90·10 ⁻²	1,00·10 ⁻²	1,86·10 ⁻³	3,34·10 ⁻⁵	6,47·10 ⁻⁵	6,55·10 ⁻⁵	7,23·10 ⁻⁵
Mg ²⁺	3,87·10 ⁻²	3,60·10 ⁻²	3,12·10 ⁻²	1,47·10 ⁻²	2,51·10 ⁻³	2,19·10 ⁻⁵	4,57·10 ⁻⁵	4,66·10 ⁻⁵	5,14·10 ⁻⁵
Fe _{tot}	9,30·10 ⁻⁴	9,80·10 ⁻⁴	8,85·10 ⁻⁴	2,66·10 ⁻⁴	5,73·10 ⁻⁵	1,91·10 ⁻⁶	9,28·10 ⁻⁷	7,49·10 ⁻⁷	8,11·10 ⁻⁷
Cl ⁻	2,21·10 ⁻¹	2,03·10 ⁻¹	1,72·10 ⁻¹	5,53·10 ⁻²	1,43·10 ⁻²	1,36·10 ⁻³	1,32·10 ⁻³	1,32·10 ⁻³	1,32·10 ⁻³
HCO ₃ ⁻	3,21·10 ⁻⁴	2,70·10 ⁻⁴	2,54·10 ⁻⁴	2,05·10 ⁻⁴	2,92·10 ⁻⁴	9,44·10 ⁻⁴	2,78·10 ⁻³	2,75·10 ⁻³	2,74·10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	1,10·10 ⁻²	1,19·10 ⁻²	1,29·10 ⁻²	1,93·10 ⁻²	7,06·10 ⁻³	1,48·10 ⁻⁴	1,44·10 ⁻⁴	1,44·10 ⁻⁴	1,44·10 ⁻⁴
HS ⁻	5,08·10 ⁻⁹	4,02·10 ⁻⁹	3,53·10 ⁻⁹	3,71·10 ⁻⁹	6,18·10 ⁻⁹	2,48·10 ⁻⁸	6,49·10 ⁻⁹	3,78·10 ⁻⁹	3,52·10 ⁻⁹
SiO ₂	7,58·10 ⁻⁴	7,07·10 ⁻⁴	6,72·10 ⁻⁴	5,73·10 ⁻⁴	5,27·10 ⁻⁴	4,50·10 ⁻⁴	1,92·10 ⁻⁴	1,38·10 ⁻⁴	1,37·10 ⁻⁴

Composición química del agua después de interactuar con la cápsula a distintos periodos de tiempo obtenida durante el cálculo de la interacción agua granítica SR5-bentonita-cápsula.

Tiempo (años)	10	50	100	500	1.000	5.000	10.000	50.000	100.000
Temp (°C)	98,9	95,7	92,9	84,0	78,3	52,3	38,6	30,0	30,0
pH	6,76	6,87	6,96	7,47	7,87	9,40	8,36	8,67	8,68
pe	-7,94	-8,27	-8,45	-9,13	-9,56	-11,09	-6,64	-6,84	-6,84
Na ⁺	8,15·10 ⁻²	7,80·10 ⁻²	7,15·10 ⁻²	4,14·10 ⁻²	1,80·10 ⁻²	2,06·10 ⁻³	4,46·10 ⁻³	4,47·10 ⁻³	4,58·10 ⁻³
K ⁺	4,84·10 ⁻³	4,63·10 ⁻³	4,25·10 ⁻³	2,50·10 ⁻³	1,09·10 ⁻³	1,23·10 ⁻⁴	2,61·10 ⁻⁴	2,09·10 ⁻⁴	1,60·10 ⁻⁴
Ca ²⁺	3,89·10 ⁻²	3,50·10 ⁻²	2,89·10 ⁻²	9,90·10 ⁻³	1,73·10 ⁻³	2,20·10 ⁻⁵	7,47·10 ⁻⁵	5,31·10 ⁻⁵	5,20·10 ⁻⁵
Mg ²⁺	3,87·10 ⁻²	3,59·10 ⁻²	3,11·10 ⁻²	1,46·10 ⁻²	2,34·10 ⁻³	1,28·10 ⁻⁵	5,33·10 ⁻⁵	4,37·10 ⁻⁵	4,63·10 ⁻⁵
Fe _{tot}	9,30·10 ⁻⁴	1,04·10 ⁻³	9,59·10 ⁻⁴	2,62·10 ⁻⁴	6,16·10 ⁻⁵	1,36·10 ⁻⁶	1,01·10 ⁻⁶	5,99·10 ⁻⁷	5,86·10 ⁻⁷
Cl ⁻	2,21·10 ⁻¹	2,03·10 ⁻¹	1,72·10 ⁻¹	5,45·10 ⁻²	1,34·10 ⁻²	4,06·10 ⁻⁴	3,94·10 ⁻⁴	3,94·10 ⁻⁴	3,94·10 ⁻⁴
HCO ₃ ⁻	3,21·10 ⁻⁴	2,79·10 ⁻⁴	2,66·10 ⁻⁴	2,05·10 ⁻⁴	3,24·10 ⁻⁴	1,29·10 ⁻³	4,59·10 ⁻³	4,41·10 ⁻³	4,47·10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	1,10·10 ⁻²	1,19·10 ⁻²	1,29·10 ⁻²	1,94·10 ⁻²	6,87·10 ⁻³	1,61·10 ⁻⁵	1,56·10 ⁻⁵	1,56·10 ⁻⁵	1,56·10 ⁻⁵
HS ⁻	5,08·10 ⁻⁹	3,90·10 ⁻⁹	3,38·10 ⁻⁹	3,74·10 ⁻⁹	5,83·10 ⁻⁹	4,70·10 ⁻⁸	7,38·10 ⁻⁹	5,64·10 ⁻⁹	5,73·10 ⁻⁹
SiO ₂	7,58·10 ⁻⁴	7,07·10 ⁻⁴	6,72·10 ⁻⁴	5,73·10 ⁻⁴	5,26·10 ⁻⁴	5,02·10 ⁻⁴	1,83·10 ⁻⁴	1,34·10 ⁻⁴	1,35·10 ⁻⁴



PUBLICACIONES TECNICAS

1991

- 01 REVISION SOBRE LOS MODELOS NUMERICOS RELACIONADOS CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIOACTIVOS.
- 02 REVISION SOBRE LOS MODELOS NUMERICOS RELACIONADO CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. ANEXO 1. Guía de códigos aplicables.
- 03 PRELIMINARY SOLUBILITY STUDIES OF URANIUM DIOXIDE UNDER THE CONDITIONS EXPECTED IN A SALINE REPOSITORY.
- 04 GEOESTADISTICA PARA EL ANALISIS DE RIESGOS. Una introducción a la Geoestadística na paramétrica.
- 05 SITUACIONES SINOPTICAS Y CAMPOS DE VIENTOS ASOCIADOS EN "EL CABRIL".
- 06 PARAMETERS, METHODOLOGIES AND PRIORITIES OF SITE SELECTION FOR RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL IN ROCK SALT FORMATIONS.

1992

- 01 STATE OF THE ART REPORT: DISPOSAL OF RADIOACTIVE WASTE IN DEEP ARGILLACEOUS FORMATIONS.
- 02 ESTUDIO DE LA INFILTRACION A TRAVES DE LA COBERTERA DE LA FUA.
- 03 SPANISH PARTICIPATION IN THE INTERNATIONAL INTRAVAL PROJECT.
- 04 CARACTERIZACION DE ESMECTITAS MAGNESICAS DE LA CUENCA DE MADRID COMO MATERIALES DE SELLADO. Ensayos de alteración hidrotérmal.
- 05 SOLUBILITY STUDIES OF URANIUM DIOXIDE UNDER THE CONDITIONS EXPECTED IN A SALINE REPOSITORY. Phase II
- 06 REVISION DE METODOS GEOFISICOS APPLICABLES AL ESTUDIO Y CARACTERIZACION DE EMPLAZAMIENTOS PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIOACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD EN GRANITOS, SALES Y ARCILLAS.
- 07 COEFICIENTES DE DISTRIBUCION ENTRE RADIONUCLEIDOS.
- 08 CONTRIBUTION BY CTN-UPM TO THE PSA/COIN LEVEL-5 EXERCISE.
- 09 DESARROLLO DE UN MODELO DE RESUSPENSION DE SUELOS CONTAMINADOS. APLICACION AL AREA DE PALOMARES.
- 10 ESTUDIO DEL CODIGO FFSM PARA CAMPO LEJANO. IMPLANTACION EN VAX.
- 11 LA EVALUACION DE LA SEGURIDAD DE LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. UTILIZACION DE METODOS PROBABILISTAS.
- 12 METODOLOGIA CANADIENSE DE EVALUACION DE LA SEGURIDAD DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIOACTIVOS.
- 13 DESCRIPCION DE LA BASE DE DATOS WALKER.

1993

- 01 INVESTIGACION DE BENTONITAS COMO MATERIALES DE SELLADO PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIOACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD. ZONA DE CABO DE GAJA, ALMERIA.
- 02 TEMPERATURA DISTRIBUTION IN A HYPOTHETICAL SPENT NUCLEAR FUEL REPOSITORY IN A SALT DOME.
- 03 ANALISIS DEL CONTENIDO EN AGUA EN FORMACIONES SALINAS. Su aplicación al almacenamiento de residuos radiactivos
- 04 SPANISH PARTICIPATION IN THE HAW PROJECT. Laboratory Investigations on Gamma Irradiation Effects in Rock Salt.
- 05 CARACTERIZACION Y VALIDACION INDUSTRIAL DE MATERIALES ARCILLOSOS COMO BARRERA DE INGENIERIA.

- 06 CHEMISTRY OF URANIUM IN BRINES RELATED TO THE SPENT FUEL DISPOSAL IN A SALT REPOSITORY (I).
- 07 SIMULACION TERMICA DEL ALMACENAMIENTO EN GALERIA-TSS.
- 08 PROGRAMAS COMPLEMENTARIOS PARA EL ANALISIS ESTOCASTICO DEL TRANSPORTE DE RADIONUCLEIDOS.
- 09 PROGRAMAS PARA EL CALCULO DE PERMEABILIDADES DE BLOQUE.
- 10 METHODS AND RESULTS OF THE INVESTIGATION OF THE THERMO-MECHANICAL BEHAVIOUR OF ROCK SALT WITH REGARD TO THE FINAL DISPOSAL OF HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTES.

1994

- 01 MODELO CONCEPTUAL DE FUNCIONAMIENTO DE LOS ECOSISTEMAS EN EL ENTORNO DE LA FABRICA DE URANIO DE ANDUJAR.
- 02 CORROSION OF CANDIDATE MATERIALS FOR CANISTER APPLICATIONS IN ROCK SALT FORMATIONS.
- 03 STOCHASTIC MODELING OF GROUNDWATER TRAVEL TIMES
- 04 THE DISPOSAL OF HIGH LEVEL RADIOACTIVE WASTE IN ARGILLACEOUS HOST ROCKS. Identification of parameters, constraints and geological assessment priorities.
- 05 EL OESTE DE EUROPA Y LA PENINSULA IBERICA DESDE HACE 120.000 AÑOS HASTA EL PRESENTE. Isostasia glacial, paleogeografías y paleotemperaturas.
- 06 ECOLOGIA EN LOS SISTEMAS ACUATICOS EN EL ENTORNO DE EL CABRIL.
- 07 ALMACENAMIENTO GEOLOGICO PROFUNDO DE RESIDUOS RADIOACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD (AGP). Conceptos preliminares de referencia.
- 08 UNIDADES MOVILES PARA CARACTERIZACION HIDROGEOQUIMICA
- 09 EXPERIENCIAS PRELIMINARES DE MIGRACION DE RADIONUCLEIDOS CON MATERIALES GRANITICOS. EL BERROCAL, ESPAÑA.
- 10 ESTUDIOS DE DESEQUILIBRIOS ISOTOPICOS DE SERIES RADIOACTIVAS NATURALES EN UN AMBIENTE GRANITICO: PLUTON DE EL BERROCAL (TOLEDO).
- 11 RELACION ENTRE PARAMETROS GEOFISICOS E HIDROGEOLOGICOS. Una revisión de literatura.
- 12 DISEÑO Y CONSTRUCCION DE LA COBERTURA MULTICAPA DEL DIQUE DE ESTERILES DE LA FABRICA DE URANIO DE ANDUJAR.

1995

- 01 DETERMINACION DEL MODULO DE ELASTICIDAD DE FORMACIONES ARCILLOSAS PROFUNDAS.
- 02 UO₂ LEACHING AND RADIONUCLIDE RELEASE MODELLING UNDER HIGH AND LOW IONIC STRENGTH SOLUTION AND OXIDATION CONDITIONS.
- 03 THERMO-HYDRO-MECHANICAL CHARACTERIZATION OF THE SPANISH REFERENCE CLAY MATERIAL FOR ENGINEERED BARRIER FOR GRANITE AND CLAY HLW REPOSITORY. LABORATORY AND SMALL MOCK UP TESTING.
- 04 DOCUMENTO DE SINTESIS DE LA ASISTENCIA GEOTECNICA AL DISEÑO AGP-ARCILLA. Concepto de referencia.
- 05 DETERMINACION DE LA ENERGIA ACUMULADA EN LAS ROCAS SALINAS FUERTEMENTE IRRADIADAS MEDIANTE TECNICAS DE TERMOLUMINISCENCIA. Aplicación al análisis de repositorios de residuos radiactivos de alta actividad.
- 06 PREDICCION DE FENOMENOS DE TRANSPORTE EN CAMPO PRÓXIMO Y LEJANO. Interacción en fases sólidas.

- 07 ASPECTOS RELACIONADOS CON LA PROTECCION RADIOLOGICA DURANTE EL DESMANTELAMIENTO Y CLAUSURA DE LA FABRICA DE ANDUJAR.
- 08 ANALYSIS OF GAS GENERATION MECHANISMS IN UNDERGROUND RADIOACTIVE WASTE REPOSITORIES. (Pegase Project).
- 09 ENSAYOS DE LIXIVIACION DE EMISORES BETA PUROS DE LARGA VIDA.
- 10 2º PLAN DE I+D. DESARROLLOS METODOLOGICOS, TECNOLOGICOS, INSTRUMENTALES Y NUMERICOS EN LA GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS.
- 11 PROYECTO AGP-ALMACENAMIENTO GEOLOGICO PROFUNDO. FASE 2.
- 12 IN SITU INVESTIGATION OF THE LONG-TERM SEALING SYSTEM AS COMPONENT OF DAM CONSTRUCTION (DAM PROJECT). Numerical simulator. Code-Bright.

1996

- 01 DESARROLLO DE UN PROGRAMA INFORMATICO PARA EL ASESORAMIENTO DE LA OPERACION DE FOCOS EMISORES DE CONTAMINANTES GASEOSOS.
- 02 FINAL REPORT OF PHYSICAL TEST PROGRAM CONCERNING SPANISH CLAYS (SAPONITES AND BENTONITES).
- 03 APORTACIONES AL CONOCIMIENTO DE LA EVOLUCION PALEOCLIMATICA Y PALEOAMBIENTAL EN LA PENINSULA IBERICA DURANTE LOS DOS ULTIMOS MILLONES DE AÑOS A PARTIR DEL ESTUDIO DE TRAVERTINOS Y ESPELEOTEMAS.
- 04 METODOS GEOESTADISTICOS PARA LA INTEGRACION DE INFORMACION.
- 05 ESTUDIO DE LONGEVIDAD EN BENTONITAS: ESTABILIDAD HIDROTÉRMAL DE SAPONITAS.
- 06 ALTERACION HIDROTÉRMAL DE LAS BENTONITAS DE ALMERIA
- 07 MAYDAY. UN CODIGO PARA REALIZAR ANALISIS DE INCERTIDUMBRE Y SENSIBILIDAD. Manuales.

1997

- 01 CONSIDERACION DEL CAMBIO MEDIOAMBIENTAL EN LA EVALUACION DE LA SEGURIDAD. ESCENARIOS CLIMATICOS A LARGO PLAZO EN LA PENINSULA IBERICA.
- 02 METODOLOGIA DE EVALUACION DE RIESGO SISMICO EN SEGMENTOS DE FALLA.
- 03 DETERMINACION DE RADIONUCLEIDOS PRESENTES EN EL INVENTARIO DE REFERENCIA DEL CENTRO DE ALMACENAMIENTO DE EL CABRIL.
- 04 ALMACENAMIENTO DEFINITIVO DE RESIDUOS DE RADIOACTIVIDAD ALTA. Caracterización y comportamiento a largo plazo de los combustibles nucleares irradiados (I).
- 05 METODOLOGIA DE ANALISIS DE LA BIOSFERA EN LA EVALUACION DE ALMACENAMIENTOS GEOLOGICOS PROFUNDOS DE RESIDUOS RADIOACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD ESPECIFICA.
- 06 EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO Y DE LA SEGURIDAD DE UN ALMACENAMIENTO GEOLOGICO PROFUNDO EN GRANITO. Marzo 1997
- 07 SINTESIS TECTOESTRATIGRAFICA DEL MACIZO HESPERICO. VOLUME I.
- 08 3ºS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGIAS DE GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. Pósters descriptivos de los proyectos de I+D y evaluación de la seguridad a largo plazo.
- 09 FEBEX. ETAPA PREOPERACIONAL. INFORME DE SINTESIS.

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

1998

- 01 FEBEX. PRE-OPERATIONAL STAGE. SUMMARY REPORT.
- 02 PERFORMANCE ASSESSMENT OF A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY IN GRANITE. March 1997.
- 03 FEBEX. DISEÑO FINAL Y MONTAJE DEL ENSAYO "IN SITU" EN GRIMSEL.
- 04 FEBEX. BENTONITA: ORIGEN, PROPIEDADES Y FABRICACION DE BLOQUES.
- 05 FEBEX. BENTONITE: ORIGIN, PROPERTIES AND FABRICATION OF BLOCKS.
- 06 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGIAS DE GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. Volumen I
- 07 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGIAS DE GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. Volumen II
- 08 MODELIZACION Y SIMULACION DE BARRERAS CAPILARES.
- 09 FEBEX. PREOPERATIONAL THERMO-HYDRO-MECHANICAL (THM) MODELLING OF THE "IN SITU" TEST.
- 10 FEBEX. PREOPERATIONAL THERMO-HYDRO-MECHANICAL (THM) MODELLING OF THE "MOCK UP" TEST.

- 11 DISOLUCION DEL $UO_2(s)$ EN CONDICIONES REDUCTORAS Y OXIDANTES.
- 12 FEBEX. FINAL DESIGN AND INSTALLATION OF THE "IN SITU" TEST AT GRIMSEL.

1999

- 01 MATERIALES ALTERNATIVOS DE LA CAPSULA DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIOACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD.
- 02 INTRAVAL PROJECT PHASE 2: STOCHASTIC ANALYSIS OF RADIONUCLIDES TRAVEL TIMES AT THE WASTE ISOLATION PILOT PLANT (WIPP), IN NEW MEXICO (U.S.A.).
- 03 EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO Y DE LA SEGURIDAD DE UN ALMACENAMIENTO PROFUNDO EN ARCILLA. Febrero 1999.
- 04 ESTUDIOS DE CORROSION DE MATERIALES METALICOS PARA CAPSULAS DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD.
- 05 MANUAL DEL USUARIO DEL PROGRAMA VISUAL BALAN V. 1.0. CODIGO INTERACTIVO PARA LA REALIZACION DE BALANCES HIDROLOGICOS Y LA ESTIMACION DE LA RECARGA.
- 06 COMPORTAMIENTO FISICO DE LAS CAPSULAS DE ALMACENAMIENTO.
- 07 PARTICIPACION DEL CIEMAT EN ESTUDIOS DE RADIOECOLOGIA EN ECOSISTEMAS MARINOS EUROPEOS.
- 08 PLAN DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS 1999-2003. OCTUBRE 1999.

- 09 ESTRATIGRAFIA BIOMOLECULAR. LA RACEMIZACION/EPIMERIZACION DE AMINOACIDOS COMO HERRAMIENTA GEOCRONOLOGICA Y PALEOTERMOMETRICA.
- 10 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 1: VERIFICATION EXERCISES.
- 11 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 2: VALIDATION EXERCISES AT LABORATORY SCALE
- 12 CATSIUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 3: VALIDATION EXERCISES AT LARGE "IN SITU" SCALE.

2000

- 01 FEBEX PROJECT. FULL-SCALE ENGINEERED BARRIERS EXPERIMENT FOR A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY FOR HIGH LEVEL RADIOACTIVE WASTE IN CRYSTALLINE HOST ROCK. FINAL REPORT
- 02 CALCULO DE LA GENERACION DE PRODUCTOS RADIOLITICOS EN AGUA POR RADIACION α . DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE ALTERACION DE LA MATRIZ DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR GASTADO.
- 03 LIBERACION DE RADIONUCLEIDOS E ISOTOPOS ESTABLES CONTENIDOS EN LA MATRIZ DEL COMBUSTIBLE. MODELO CONCEPTUAL Y MODELO MATEMATICO DEL COMPORTAMIENTO DEL RESIDUO

PUBLICACIONES NO PERIODICAS

1992

PONENCIAS E INFORMES, 1988-1991.

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

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

1993

SEGUNDO PLAN DE I+D. INFORME ANUAL 1992.

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

1994

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

1995

TERCER PLAN DE I+D 1995-1999.

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

1996

EL BERROCAL PROJECT. VOLUME I. GEOLOGICAL STUDIES.

EL BERROCAL PROJECT. VOLUME II. HYDROGEOCHEMISTRY.

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

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

Desarrollo de un modelo geoquímico de campo próximo

PUBLICACIÓN TÉCNICA 04/2000

Para más información, dirigirse a:

enresa

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

<http://www.enresa.es>

Abril 2000