

Base de Datos de Sorción, Difusión
y Solubilidad para la Evaluación del
Comportamiento

M. García Gutiérrez

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Depósito Legal: M -14226-1995
ISSN: 1135 - 9420
NIPO: 238-00-002-0

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S12

HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WATES; SORPTION; SOLUBILITY; DIFFUSION;
RADIOACTIVE WASTE STORAGE; GEOLOGIC MODELS; PROBABILISTIC ESTIMATION;

Base de Datos de Sorción, Difusión y Solubilidad para la Evaluación del Comportamiento

García Gutiérrez, M.

96 pp. 20 fig. 52 refs.

Resumen:

Este documento presenta una Base de Datos determinista y otra probabilista para su uso en los ejercicios de Evaluación del Comportamiento de un Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) de residuos radiactivos de alta actividad.

Se inicia con la descripción teórica de los fenómenos de sorción, difusión y solubilidad de radionucleidos en las formaciones geológicas de referencia. Se presentan y comparan las Bases de Datos de otras agencias de gestión de residuos radiactivos. Y se termina con la descripción de los materiales del sistema de referencia español, y los resultados de los parámetros de sorción, difusión y solubilidad, tanto en forma de tablas como con la función de distribución que les caracteriza.

Sorption, Diffusion and Solubility Databases for Performance Assessment

García Gutiérrez, M.

96 pp. 20 fig. 52 refs.

Abstract:

This report presents a deterministic and probabilistic databases for application in Performance Assessment of a high-level radioactive waste disposal.

This work includes a theoretical description of sorption, diffusion and solubility phenomena of radionuclides in geological media. The report presents and compares the databases of different nuclear wastes management agencies, describes the materials in the Spanish reference system, and the results of sorption diffusion and solubility in this system, with both the deterministic and probabilistic approximation. The probabilistic approximation is presented in the form of probability density functions (pdf)

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 MODELO CONCEPTUAL DE ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO.....	3
3 EL SISTEMA ROCA/AGUA/RADIONUCLEIDO: PROCESOS DE SORCIÓN, DIFUSIÓN Y SOLUBILIDAD	5
3.1 SORCIÓN.....	5
3.1.1 Concepto de K_d , R_f y modelos de sorción.....	7
3.2 DIFUSIÓN.....	15
3.3 SOLUBILIDAD.....	21
4 SISTEMA DE REFERENCIA PARA LAS BASES DE DATOS.....	25
5 BASES DE DATOS DE OTROS ESTUDIOS DE EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO	27
5.1 ESTUDIOS PREVIOS SELECCIONADOS.....	27
5.2 COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN, K_D , EN ROCAS CRISTALINAS	29
5.3 COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN, K_D , PARA LA BARRERA DE ARCILLA.....	33
5.4 COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EN LA BENTONITA.....	35
5.5 SOLUBILIDADES	39
6 ANÁLISIS DE LOS DATOS DE LOS DISTINTOS ESTUDIOS	43
6.1 ANÁLISIS DE LOS DATOS EN ROCAS CRISTALINA.....	43
6.2 ANÁLISIS DE LOS DATOS EN BENTONITA	43
6.3 ANÁLISIS DE LOS DATOS DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN.....	44
6.4 ANÁLISIS DE LOS DATOS DE SOLUBILIDAD	45
6.5 INTERVALOS DE EXISTENCIA DE LOS PARÁMETROS EN LOS ESTUDIOS ANTERIORES	45
7 BASE DE DATOS PARA ENRESA 2000.....	47
7.1 SISTEMA DE REFERENCIA PARA EL EJERCICIO ENRESA 2000.....	47
7.1.1 Inventario de radionucleidos.....	47
7.1.2 El medio geológico	49
7.1.3 El medio acuoso	51
7.2 BASE DE DATOS DETERMINISTA	52
7.3 BASE DE DATOS PROBABILISTA.....	55
7.3.1 Distribución de probabilidad.....	55
7.3.2 Base de Datos de K_d en granito y bentonita.....	60
7.3.3 Base de Datos de Coeficientes de Difusión en bentonita compactada.....	63
7.3.4 Base de Datos de Solubilidades.....	64

8 AGRADECIMIENTOS.....	67
9 REFERENCIAS.....	69
10 ANEXO 1.....	73

1 INTRODUCCIÓN

Los ejercicios de evaluación del comportamiento de un almacenamiento geológico profundo (AGP), tienen como objetivo principal predecir, para grandes escalas de tiempo, la dosis que ocasionarían los radionucleidos que pudiesen migrar desde el almacenamiento hacia la biosfera.

Estas predicciones se realizan a través de un modelo conceptual que incluye los procesos que pueden suceder en el almacenamiento y que dan lugar a su evolución. El modelo conceptual se traduce finalmente en un modelo matemático con las ecuaciones usadas para describir los procesos, y sus soluciones numéricas. La bondad de las predicciones dependerá, tanto del modelo conceptual, como de los datos de entrada utilizados para los cálculos. Las bases de datos utilizadas por los modelos matemáticos representan, por tanto, una componente fundamental para los ejercicios de evaluación del comportamiento. Estas bases de datos suelen resumir información de diversa naturaleza: datos experimentales obtenidos en condiciones de laboratorio controladas, datos de ensayos o medidas en campo, datos obtenidos de la bibliografía, o resultados estimados con cálculos teóricos a partir de condiciones ambientales similares a la considerada.

Los parámetros principales a considerar para la predicción de la migración de un radionucleido en un determinado medio son su solubilidad, el coeficiente de distribución (K_d) y su coeficiente de difusión (D). Es además de gran importancia la precisa caracterización del medio al que estos parámetros se refieren, entendiendo por medio el material sólido (material geológico) con el que el radionucleido tiene que interactuar y el agua en equilibrio con el mismo sólido.

El objetivo de éste trabajo es presentar una base de datos de coeficientes de distribución, coeficientes de difusión y solubilidades, de los radionucleidos considerados más importantes, que pueda ser utilizada en el ejercicio de Evaluación del Comportamiento ENRESA 2000, de un emplazamiento en un medio granítico y con una barrera de ingeniería formada por bentonita compactada.

En la parte inicial de éste trabajo se hace una breve descripción del modelo conceptual de almacenamiento geológico profundo y una descripción teórica de los procesos involucrados en el modelo conceptual de la migración. En un segundo apartado se presentan y comentan las bases de

datos utilizadas en otros ejercicios de Evaluación del Comportamiento por otros países. Finalmente, se explican los criterios observados para la realización de ésta base de datos que contiene tanto los rangos de existencia de los distintos parámetros considerados, en un determinado sistema de referencia, como su función de densidad de probabilidad, para poder facilitar su utilización en el Ejercicio de Evaluación ENRESA 2000.

2 MODELO CONCEPTUAL DE ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO

En un almacenamiento geológico profundo (AGP) se diferencian dos subsistemas: el “campo próximo” y el “campo lejano”. Por “campo próximo” se entiende la parte excavada del sistema de almacenamiento, que incluye el residuo, la cápsula, los materiales de relleno y sellado, y la zona de la formación geológica significativamente alterada por la construcción del almacenamiento. El campo próximo es una zona heterogénea, de gran complejidad química, que sufrirá un gran número de procesos que irán modificando, en el tiempo y de forma significativa, las condiciones químicas y ambientales de pH y Eh. El “campo lejano” está formado por el resto de la roca que separa el residuo radiactivo de la superficie terrestre. Este medio también posee unas condiciones fisico-químicas definidas por sus características geológicas e hidrogeológicas.

El Modelo Conceptual de AGP se basa en un sistema de barreras múltiples, constituidas por la forma física del radionucleido (residuo vitrificado), por las barreras de ingeniería (el contenedor de acero al carbono y la bentonita que le rodea), y la roca huésped. El almacenamiento final del combustible gastado tiene lugar en cápsulas de acero al carbono (cada cápsula con 4 elementos de combustible PWR), emplazadas centralmente a lo largo de un sistema de galerías horizontales y rodeadas de bentonita compactada. Las formaciones consideradas adecuadas como roca huésped, en varios países, son las graníticas y las arcillosas. En este trabajo se han recogido los datos de sorción considerando como roca huésped una formación granítica y asumiendo como principal material de ingeniería la bentonita compactada.

En éste modelo conceptual se plantea la siguiente evolución: resaturación del almacenamiento debido a la presencia de agua subterránea, degradación y corrosión de la cápsula, la subsiguiente liberación de los elementos del combustible gastado, y la migración de las sustancias radiactivas a través de las barreras de ingeniería y del medio geológico hasta la biosfera (ENRESA-AGP, 48-1P-I-OOG-01, 1995).

Se considera que, en el “campo próximo”, el movimiento de los radionucleidos está controlado principalmente por los gradientes de concentración química (transporte difusivo) mientras que, en el “campo lejano”, está controlado principalmente por los gradientes hidráulicos (transporte advectivo a través del sistema de fracturas interconectadas que exista en la geosfera).

Aunque en un principio las condiciones puedan ser oxidantes debido a la excavación, dada la profundidad del repositorio, se supone que el medio irá evolucionando hacia condiciones reductoras.

3 EL SISTEMA ROCA/AGUA/RADIONUCLEIDO: PROCESOS DE SORCIÓN, DIFUSIÓN Y SOLUBILIDAD

3.1 Sorción

Para la modelización del transporte de los radionucleidos en la barrera o en las aguas subterráneas, se utilizan ecuaciones matemáticas que describen los procesos de difusión o advección junto con un término que incluye la interacción del radionucleido con el medio. Esta interacción corresponde, en general, a una retención en el medio, que se traduce en un retardo en su movimiento con respecto a la velocidad del agua. El mecanismo por el cual los radionucleidos se fijan a las superficies de los sólidos se conoce genéricamente como *sorción* (Mingarro, 1995). El término sorción se usa normalmente para describir aquellos procesos por los cuales el elemento disuelto, el contaminante o el radionucleido, pasa de la solución a la fase sólida, reduciendo su concentración en la solución, y se emplea para describir indistintamente los procesos de:

absorción: o captación de una especie disuelta en la parte interna de las superficies sólidas y

adsorción: o retención de especies en disolución en la superficie de las fases sólidas, mediante algún tipo de enlace de naturaleza fundamentalmente física.

Las interacciones que tienen lugar entre los radionucleidos en solución y el medio, dependen tanto de las características químicas del radionucleido como de su especiación química; de las propiedades físicas del material sólido (de la barrera de ingeniería y sellado, y de la roca almacén), de la presencia de los productos de alteración del contenedor y de las propiedades químicas del agua que actúe como vehículo de transporte.

La existencia de interacciones entre elementos traza en solución y el material sólido que se encuentra en contacto con la misma es, por tanto, un fenómeno general para la mayoría de los radionucleidos. Aunque éste sea un concepto general y aplicable a un amplio rango de concentraciones, los radionucleidos se presentarán en concentraciones de traza. El mecanismo de sorción puede representarse esquemáticamente por una reacción de la forma:



donde $\equiv\text{SOH}$ representa un posible sitio de adsorción sobre la superficie del sólido, y R es el radionucleido que se adsorbe, dando lugar a sitios ocupados $\equiv\text{SOHR}$.

En la realidad, existen distintos procesos fisico-químicos que dan lugar a la sorción: adsorción física, química, electrostática, específica, y sustitución química, e incluso a veces, una mezcla de algunos de éstos procesos. Existen otros procesos que implican una disminución de la concentración de soluto en la disolución, como son la precipitación (y coprecipitación) y mineralización; pero no son propiamente procesos de sorción.

La adsorción física es el resultado de diferentes fuerzas atractivas entre el sólido y el elemento traza en solución. Estas fuerzas, de dispersión o de van der Waals están originadas por las interacciones de los electrones de la corteza del elemento traza y la superficie del sólido. Mediante el proceso de adsorción física las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas. Se trata de un proceso rápido y reversible, con una pequeña dependencia de la concentración y naturaleza del elemento, así como del pH de la solución y la presencia de complejos. Este parece ser el principal mecanismo de adsorción de los actínidos tri y tetravalentes sobre las superficies de los óxidos metálicos, en condiciones de pH neutro.

La adsorción química o quimiadsorción es debida a fuerzas de naturaleza química como es la compartición de electrones entre el elemento y el sólido. En general se trata de un proceso lento e irreversible, que depende de la temperatura, la naturaleza química del sólido y la concentración de la especie. El enlace químico envuelve sólo a una única capa de adsorción.

La adsorción electrostática se produce como resultado de fuerzas coulombianas de atracción entre especies cargadas en solución (normalmente positivas, es decir cationes) y superficie adsorbente (normalmente cargada negativamente). Los radionucleidos u otros contaminantes disueltos compiten por los sitios de adsorción con otros iones cargados presentes en la solución.

La adsorción específica aparece cuando los iones del elemento se adsorben sobre un pequeño número de sitios superficiales de carga opuesta, que existen independientemente de la carga superficial neta o que son inducidos por la presencia del ión. Puede ser rápida o lenta, es independiente de la temperatura y altamente dependiente de la composición del material y de la concentración del elemento contaminante. La adsorción de $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ y $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ sobre goethita y otros óxidos férricos es un ejemplo de éste tipo de adsorción.

La substitución química es el reemplazo de un constituyente en fase sólida por un constituyente en solución. Aniones y cationes pueden estar envueltos en este proceso, y como resultado la fase sólida tiende a tener una menor solubilidad que aquella reemplazada. Ejemplos serían el reemplazo de iones de Cadmio de la solución por calcita, de iones de yodo por PbS, de algunos elementos de tierras raras y actínidos por apatito, etc., es difícil de distinguir este tipo de reacción de la quimiadsorción.

No es siempre posible reconocer de inmediato el tipo de reacción que ha dado lugar a la sorción, aunque en sistemas sencillos, el posible mecanismo de sorción puede deducirse examinando las características más importantes de cada elemento.

3.1.1 Concepto de K_d , R_f y modelos de sorción

El concepto más extensamente utilizado para cuantificar la sorción es el coeficiente de distribución (K_d), mientras que para cuantificar el retardo en el movimiento del radionucleido en relación con la velocidad del agua, se utiliza el factor de retardo (R_f).

3.1.1.1 Coeficiente de distribución, K_d

El coeficiente de distribución, K_d , representa la relación de concentraciones del radionucleido, entre la fase sólida y la líquida.

$$K_d \text{ (ml/g)} = \frac{\text{Conc. en la fase sólida } (\mu\text{g/g de sólido})}{\text{Conc. en la fase líquida } (\mu\text{g/ml de solución})} = \frac{S}{C} \quad (3.1)$$

En la mayoría de los casos, la concentración en la fase sólida se expresa como concentración por unidad de masa ($\mu\text{g/g}$ de sólido), y la concentración en la fase líquida como concentración por unidad de volumen ($\mu\text{g/mL}$ de solución) por lo que el K_d tiene unidades de volumen/masa (mL/g). Ocasionalmente, si el sólido es una roca intacta, la concentración en la fase sólida se puede expresar por unidad de área, por lo que el K_d tiene unidades de longitud (coeficiente de sorción superficial, K_a). El coeficiente de adsorción K_a en cm , se relaciona con el K_d , en mL/g , mediante el área superficial específica, Ω en cm^2/g , $K_a = K_d/\Omega$.

El K_d cuantifica una reacción de equilibrio reversible, independiente de la concentración del soluto y rápida cinéticamente, por tanto debe expresar la situación de cambio, en régimen permanente, entre sorción y desorción. Es un parámetro empírico que no tiene en cuenta los mecanismos que han generado la sorción. Los términos R_s y R_d se usan para expresar las relaciones de adsorción determinadas en experimentos de sorción o desorción respectivamente, quedando reservado el término K_d para los casos en que $R_s = R_d$, es decir cuando existe equilibrio y la reacción es reversible. Para una buena utilización del concepto de K_d se requiere que el elemento se encuentre en concentraciones de traza, que la relación entre los coeficientes de actividad del elemento sobre el sólido y en la solución sea constante, y que se satisfaga el equilibrio del sistema, aunque, en la literatura científica, se ha usado normalmente el término K_d para todos los ensayos de adsorción o desorción presuponiendo el equilibrio.

3.1.1.2 El factor de retardo, R_f

Mediante la interacción entre el radionucleido disuelto y la superficie mineral se retiene, temporalmente, parte del mismo, y se produce un retardo en su velocidad de migración en relación con la del agua. Este retardo en el transporte, causado por la sorción del radionucleido, se representa mediante el factor de retardo, R_f , que está definido por la relación existente entre la velocidad del agua y la velocidad del radionucleido.

$$R_f = \frac{\text{Velocidad del agua}}{\text{Velocidad del radionucleido}} \quad (3.2)$$

El R_f es adimensional, y cuantifica la capacidad de un medio geológico para actuar como barrera en la migración del radionucleido.

El factor de retardo se puede relacionar con el K_d a través de la ecuación general del transporte, dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b}{\epsilon} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.3)$$

donde:

C es la concentración de radionucleido en solución (g/cm^3)

S es la concentración de radionucleido adsorbido sobre el sólido (g/g)

D es el coeficiente de dispersión (cm^2/s)

x es la distancia a lo largo de la línea de flujo (cm)

V es la velocidad del agua (cm/s)

ρ_b es la densidad del medio (g/cm^3)

ϵ es la porosidad del medio (cm^3/cm^3)

t es el tiempo (s)

asumiendo que la sorción sea lineal, $S = K_d \cdot C$, sustituyendo en la ecuación (3.3) y sacando factor común, se tiene:

$$\left(1 + \frac{\rho_b}{\epsilon} K_d\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.4)$$

donde el término entre paréntesis representa el factor de retardo R_f :

$$R_f = 1 + \frac{\rho_b}{\epsilon} K_d \quad (3.5)$$

expresión que relaciona el factor de retardo con el coeficiente de distribución. También se puede escribir como:

$$R_f = 1 + \frac{(1-\epsilon)\rho_s}{\epsilon} K_d \quad (3.6)$$

siendo ρ_s el peso específico del medio.

3.1.1.3 Isotermas de sorción

Los coeficientes de distribución son parámetros empíricos que sirven para combinaciones específicas de elementos traza/minerales/aguas, y en determinadas condiciones experimentales. Se

considera que estos coeficientes son constantes para estas combinaciones específicas de variables, de forma que una variación en cualquier parámetro que influya en la adsorción influye también en éstos coeficientes. Uno de las variables más estudiadas ha sido la concentración del elemento traza. La curva que representa la cantidad de radionucleido adsorbido por unidad de masa de sorbente (S) en función de la concentración del radionucleido en el líquido al equilibrio (C), se define como isoterma de sorción.

Un ejemplo de isoterma de sorción se puede observar en la Figura 1 (McKinley y Alexander, 1992). Están esquemáticamente representadas las tres zonas que, por lo general, se observan en una isoterma de sorción. La precipitación (o coprecipitación/mineralización) no se incluye dentro del concepto de adsorción.

- zona donde $\log S$ aumenta linealmente, y S / C permanece constante como función de la concentración total del radionucleido. Esto ocurre cuando la concentración del radionucleido es despreciable. El concepto de K_d (de sorción lineal), es válido sólo en esta primera zona.
- zona intermedia donde $\delta \log S / \delta \log C$ y S / C decrecen rápidamente debido a la progresiva saturación de los sitios de sorción. La ecuación es similar a la isoterma de Langmuir, que veremos más adelante.
- zona donde $\log S$ permanece constante al valor máximo determinado por los sitios de sorción disponibles, no hay una relación directa entre concentración en fase sólida y en solución.

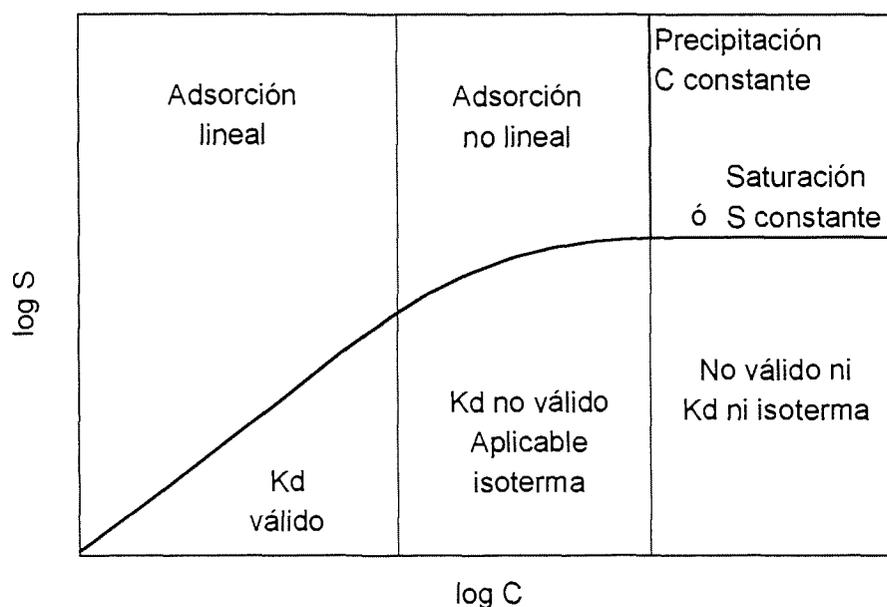


Figura 1.- Representación esquemática de la variación de S con C para una isoterma general, mostrando el efecto de la precipitación y saturación.

Las isotermas pueden ser modelizadas utilizando distintos tipos de ecuaciones; *la isoterma de Freundlich* fue una de las primeras y tal vez por ello es la más usada en los estudios de sorción. Su ecuación general es de la forma:

$$S = kC^{\frac{1}{n}} \quad (3.7)$$

donde S es la concentración adsorbida en la fase sólida (moles/g)

C es la concentración que permanece en solución (moles/mL)

k y n son constantes, con $n \geq 1$

Para el caso de $n = 1$, k es equivalente a la relación lineal con la que se define el coeficiente de distribución K_d . La isoterma de Freundlich, asume que la capacidad de adsorción de la superficie del sólido es ilimitada, condición que no es cierta, aunque ésta sea una aproximación aceptable para elementos en concentración traza.

La ecuación (3.7) suele representarse en forma logarítmica como puede verse en la Figura 2.

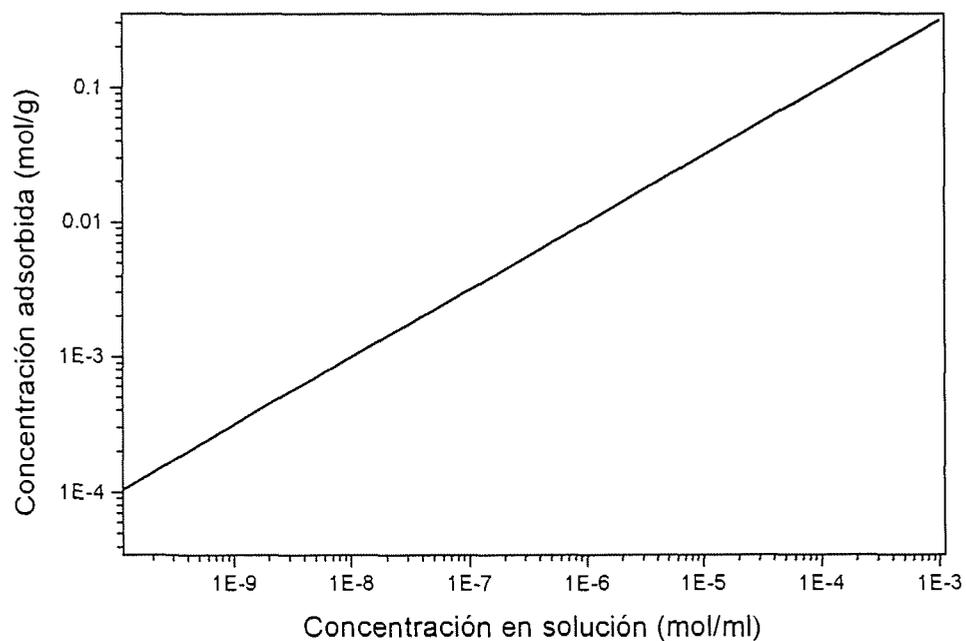


Figura 2.- Ejemplo de isoterma de Freundlich ($k=10$, $n=2$).

La isoterma de Langmuir fue desarrollada originalmente en 1918 para describir la adsorción de gases sobre superficies sólidas, pero se usa frecuentemente todavía para expresar la adsorción de contaminantes en el medio geológico. Contrariamente a la isoterma de Freundlich, la isoterma de Langmuir reconoce la capacidad finita de adsorción del sólido. Su ecuación general es:

$$S = \frac{kbC}{1 + kC} \quad (3.8)$$

donde:

S concentración de la especie adsorbida en moles/g

C concentración de la especie en solución en moles/mL

k constante relacionada con la energía de enlace del ión adsorbido sobre la superficie, en mL/mol

b capacidad máxima de adsorción de la superficie, en moles/g

Un ejemplo de esta isoterma está dibujado en la Figura 3.

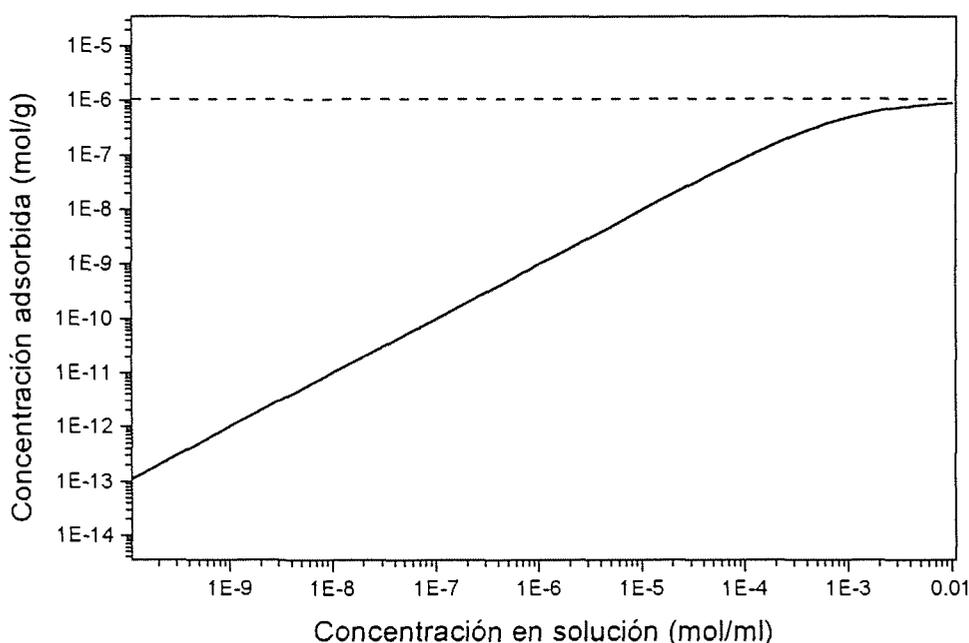


Figura 3.- Ejemplo de isoterma de Langmuir ($k=1000$ mL/mol, $b=1E-6$ mol/g).

3.1.1.4 Modelos paramétricos

Otra aproximación empírica es la de los "modelos paramétricos", á través de los cuales, la adsorción se expresa matemáticamente como una función de algunos parámetros químico-físicos como, por ejemplo, la concentración de especies iónicas presentes en solución, el tiempo, el pH o la relación sólido/líquido. Estos experimentos se deben diseñar con gran cuidado, para asegurar que los parámetros elegidos no dependen unos de otros. Un ejemplo de esta aproximación sería la expresión del R_d del Np sobre caolinita bajo ambiente oxidante (Vandergraaf y Ticknor, 1994), dada por:

$$R_d(\text{Np}/\text{CAO}) = -264.6 + 67.6\text{pH} - 292[\text{Ca}] - 3 \times 10^6[\text{Np}]$$

donde las concentraciones de Ca y Np están expresadas en moles/mL y el R_d queda en mL/g. Estas expresiones matemáticas no pueden ser extrapoladas fuera del rango de valores para el que fueron obtenidas, ni para condiciones experimentales distintas.

3.1.1.5 Modelos mecanicistas de sorción

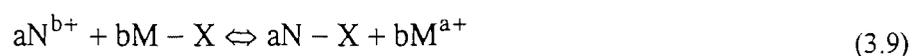
La caracterización de la sorción exclusivamente en términos de parámetros empíricos puede resultar insatisfactoria, puesto que la descripción empírica del proceso no aumenta el conocimiento del mismo y no permite predecir los comportamientos en condiciones experimentales distintas de las utilizadas. El coeficiente de distribución y el factor de retardo, dependen de los parámetros geológicos (área superficial, composición mineralógica), de las características del agua en equilibrio con el sólido (Eh, pH, concentración iónica), de la concentración del radionucleido, de la temperatura, y del tiempo de contacto.

Los modelos mecanicistas de sorción difieren conceptualmente de los modelos semi-empíricos, porque traducen matemáticamente los mecanismos físicos y químicos de la sorción. Los mecanismos para los que se conoce la relación matemática son: el intercambio iónico, la precipitación de fases minerales puras, y la formación de complejos superficiales.

La ventaja de éstos modelos es que permiten predecir el comportamiento del sistema en condiciones distintas de las experimentales. Por ello, en principio, pueden usarse datos de la bibliografía y/o datos obtenidos independientemente de la combinación especies/superficies.

Intercambio iónico

La formulación matemática del mecanismo de *intercambio iónico* usa las ecuaciones de acción de masas y las constantes de equilibrio para modelizar el proceso en el que está basado.



donde:

- M ión originalmente en el sitio activo
- N es el ión de la solución para adsorber
- a valencia del ión ocupando el sitio de adsorción
- b valencia del ión en la solución
- X substrato sólido

La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{(NX)^a (M^{a+})^b}{(MX)^b (N^{b+})^a} \quad (3.10)$$

donde los paréntesis indican actividades termodinámicas.

Modelos de complejación superficial

Los modelos de complejación superficial consideran la superficie mineral adsorbente como estacionaria o insoluble conteniendo como ligando grupos hidroxilos. La adsorción se trata como la formación de complejos, de los contaminantes en solución, con sitios de adsorción, X-OH, de la superficie mineral. Los sitios superficiales están ionizados positivamente a pH inferiores al punto de carga cero (PZC) del óxido o mineral, y negativamente a pH superiores al PZC. En general, se asume que la interfase sólido-solución está representada por una doble capa eléctrica. Según el modelo de complejación elegido, (Figura 4) varía la asignación del plano, o planos, de adsorción de los iones y las ecuaciones que describen el potencial en función de la carga superficial. Los modelos más importantes son: modelo de capacitancia constante, el modelo de la capa difusa, el modelo básico de Stern y el modelo de la triple capa.

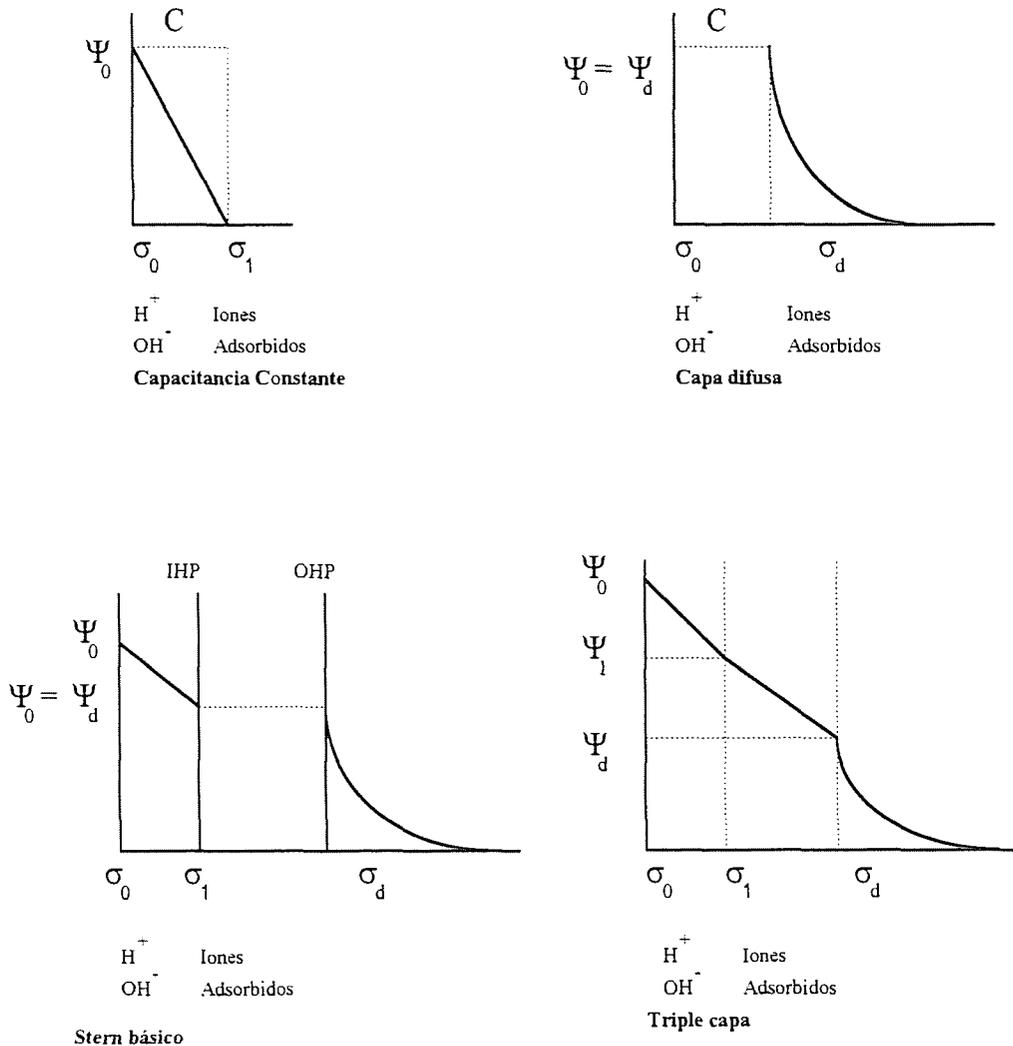


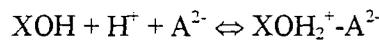
Figura 4.- Modelos de complejación superficial.

En todos los modelos se define un potencial superficial, ψ_0 , en la superficie del sólido, y se asume que el potencial en la masa fluida es nulo, considerándose H^+ y OH^- adsorbidos en la superficie del sólido. Los modelos de capacitancia constante y capa difusa ignoran la posible adsorción de los iones del electrolito y representan la interfase como un sólo plano de adsorción. En el modelo de triple capa los iones del electrolito están colocados en un plano a potencial ψ_1 , además de estar en la doble capa difusa (potencial ψ_d). A la carga superficial (la carga del plano 0) sólo contribuyen los iones H^+ y OH^- pero las interacciones dependen tanto del potencial ψ_0 como del ψ_1 (Missana, 1999).

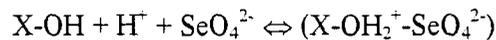
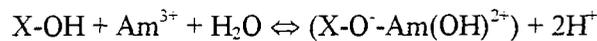
Las reacciones de adsorción que pueden tener lugar (Dzombak y Morel, 1990) con los sitios superficiales, son del tipo:



y



Ejemplos de reacciones de sorción que han sido modelizadas mediante complejación superficial son las siguientes (Serne y Muller, 1987):



La aplicación de los modelos de complejación superficial exige una detallada caracterización del material de adsorción. Así, hay que determinar parámetros como área superficial, densidad de sitios de adsorción, influencia del pH en la capacidad de adsorción, potencial electrostático de las zonas de difusión cerca de la superficie, y propiedades eléctricas de la superficie, a la vez que se tienen que conocer los datos termodinámicos de todas las especies en solución.

Lo que se persigue con los modelos mecanicistas es que el proceso sea escalable y extrapolable a las condiciones del sistema, para poder predecir su variabilidad con las condiciones geoquímicas. En este sentido, se pueden utilizar los modelos termodinámicos de complejación superficial e intercambio iónico, para la racionalización de la información experimental y su utilización en la predicción de coeficientes de distribución o retardo para la Evaluación del Comportamiento. El vínculo entre los parámetros globales de distribución y la termodinámica de soluciones y superficies viene dado por la expresión (Bruno y Duro, 1998):

$$K_d = \frac{\sum_{S,q} K_{S,q} \left(\frac{A_s W_s}{1 + \frac{[H^+]}{K_{S,a}}} \right)^q}{1 + \sum_{L,p} K_{L,p} [L^-]^p} \quad (3.11)$$

donde:

$K_{S,q}$ son las constantes de complejación superficial de los principales ligandos superficiales S con el radionucleido en cuestión.

$K_{S,a}$ son las constantes de protonación superficial de dichos ligandos superficiales.

$K_{L,p}$ se refiere a las reacciones de complejación del radionucleido en medio acuoso.

W_s se refiere a la masa de mineral sorbente en el total del sólido

A_s es la densidad de puntos de coordinación (o intercambio) en la fase sorbente.

Hoy en día los ejercicios de Evaluación del Comportamiento siguen utilizando los valores de K_d . El fuerte impulso que se está dando al estudio de los mecanismos de sorción permitirá, más adelante, la utilización de modelos mecanicistas para la determinación de los parámetros de sorción.

3.2 Difusión

Para poder cuantificar el transporte difusivo, por ejemplo el movimiento que se puede producir a través de una arcilla compactada, se usa el concepto de coeficiente de difusión (D). Este parámetro depende, en gran medida, de la porosidad del medio (ϵ) en relación con el contaminante considerado. Las superficies sólidas presentan carga eléctrica, con lo cual los aniones se comportarán de forma distinta de los cationes en el proceso de difusión. En el caso de una bentonita, que tiene carga negativa, iones cargados negativamente se verán repelidos de las superficies, efecto que es más acusado en los poros pequeños.

En presencia de un gradiente de concentración, partículas de tamaño molecular o atómico migran desde las regiones de alta concentración hacia las de baja concentración. Este fenómeno se llama difusión, y puede describirse mediante las leyes de Fick. En una aproximación unidimensional y para un fluido homogéneo y no confinado, las leyes de Fick se expresan de la siguiente forma (Crank, 1975):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.13)$$

donde:

- J densidad de flujo difusivo en la dirección x (Bq/m^2s).
- C concentración de la sustancia difusiva (Bq/m^3).
- t tiempo (s).
- x distancia (m).
- D coeficiente de difusión (m^2/s), D_0 si la difusión es en agua pura.

El coeficiente de difusión de partículas esféricas, que se mueven mediante movimiento browniano, en agua, viene dado por la ley de Stokes-Einstein:

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\mu_w r} \quad (3.14)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, μ_w es la viscosidad del agua y r es el radio hidrodinámico de la molécula. Las especies químicas que se difunden a través de una solución que rellena los poros de un medio poroso, encuentran a lo largo de su camino, una red de canales irregulares que frecuentemente se interrumpen, ocasionando colisiones con las paredes, o que reducen su tamaño, o que lo aumentan, etc.. Lógicamente, en este medio, la difusión es menor que en ausencia de interacciones. Basándose en este concepto de proceso difusivo, las características físicas del material responsable de la disminución de la difusión son las siguientes: a) la cantidad de agua que contiene, b) la distribución del tamaño de poros (representado por el término de constrictividad) y c) la tortuosidad de la vía de difusión. La Figura 5 representa el aspecto microscópico de una bentonita, y se especifican los términos de constrictividad y de tortuosidad. De acuerdo con esto, el coeficiente de difusión para un soluto que no interacciona con el medio, llamado coeficiente de difusión en los poros, D_p , viene dado por:

$$D_p = \frac{D_0\sigma}{\tau^2} \quad (3.15)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión de un soluto en una fase líquida no confinada, σ es la constrictividad y τ es la tortuosidad, definida por:

$$\tau = \frac{L_e}{L} \quad (3.16)$$

donde L_e es la distancia real que recorre la especie química y L la distancia en línea recta.

Por tanto la ecuación de difusión en un medio poroso es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.17)$$

Si la especie química, el soluto, que atraviesa el medio poroso, interacciona con el mismo, es decir si se adsorbe, se produce un reparto del mismo entre las fases sólida y líquida, que como hemos ya visto, en el caso más simple de un sorción lineal e irreversible, se puede representar por:

$$S = K_d \cdot C \quad (3.18)$$

donde S es la concentración del soluto en la fase sólida, C en la fase líquida y K_d el coeficiente de distribución entre ambas.

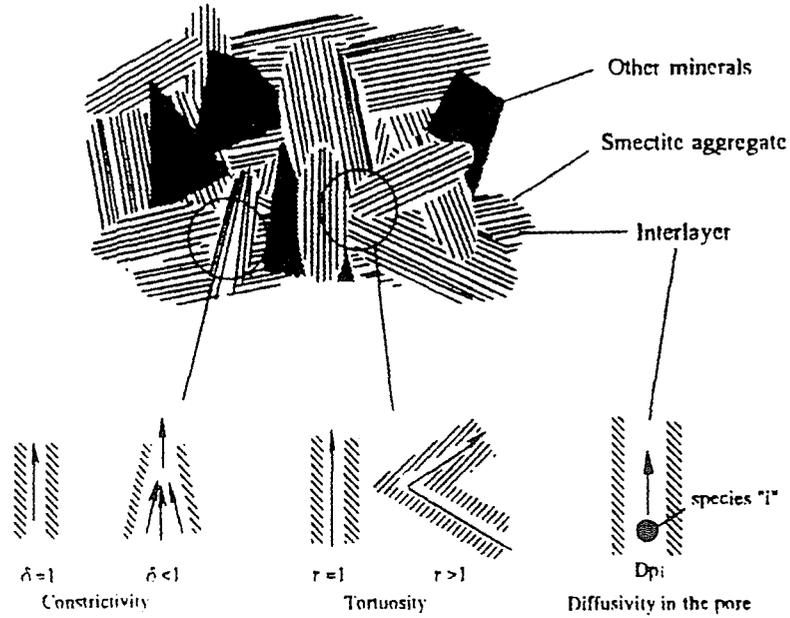


Figura 5.- Aspecto microscópico de la bentonita compactada con los factores que afectan a la difusión (tomado de Kato *et al.* (1995)).

Por la conservación de la masa, en un medio saturado, aplicada a un volumen elemental, tenemos que cada cambio en la concentración de la solución irá acompañado por un cambio en la concentración adsorbida, por tanto:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = -\rho_b \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.19)$$

donde ε es la porosidad y ρ_b la densidad del medio poroso.

Combinando las ec. (3.18) y (3.19), se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\rho_b K_d}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.20)$$

Si existe adsorción hay que añadir el término de la ecuación (3.20), a la ecuación general, ec. (3.17), quedando:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_0 \sigma}{\tau^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\rho_b K_d}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.21)$$

ó

$$\left(1 + \frac{\rho_b K_d}{\varepsilon}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_0 \sigma}{\tau^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.22)$$

que, de acuerdo con la definición del factor de retardo, R_f , ecuación (3.5), queda:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_0 \sigma}{R_f \tau^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.23)$$

Si hay adsorción, se define un coeficiente de difusión aparente, D_a , que viene dado por:

$$D_a = \frac{D_0 \sigma}{R_f \tau^2} \quad (3.24)$$

Por lo que la ec. (3.22) queda de la forma siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.25)$$

Como se ha visto, las propiedades del medio sólido que contiene a la fase líquida (porosidad, densidad y capacidad de adsorción), modifican el valor del coeficiente de difusión que podría obtenerse en un líquido libre. El coeficiente de difusión aparente (D_a) tiene en cuenta las propiedades del medio sólido, (Muurinen, 1994), es decir, incluye el retardo causado por la adsorción sobre el medio sólido.

De acuerdo con la definición de coeficiente de difusión en los poros, la ec. (3.24) puede escribirse como:

$$D_a = \frac{D_p}{R_f} \quad (3.26)$$

ó

$$D_a = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + K_d \rho_b} \quad (3.27)$$

El producto εD_p se conoce como coeficiente de difusión efectivo, D_e , que queda, de acuerdo con la ec. (3.27), como:

$$D_e = D_a (\varepsilon + K_d \rho_b) = D_a \varepsilon R_f \quad (3.28)$$

La porosidad accesible a la difusión, es un parámetro muy importante para la descripción de la difusión. Una de las formas de determinarla consiste en un experimento de difusión con gradiente de concentración constante. La solución de la ecuación de difusión:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.12)$$

para las condiciones iniciales y de contorno siguientes:

$$t > 0 \quad C(x = 0, y, z, t) = C_0 \quad (= \text{constante})$$

$$t = 0 \quad C(x=L, y, z, t) = 0 \quad (L = \text{espesor de la muestra})$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(x = 0, y, z, t) = 0$$

es la siguiente:

$$C(x, t) = C_0 \cdot \left[1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\mu} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \cdot \text{sen} \frac{n\pi x}{L} \cdot \exp\left(-\frac{D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2}{\varepsilon \cdot L^2} \cdot t\right) \right] \quad (3.29)$$

donde μ es la viscosidad dinámica del fluido.

En régimen no permanente, el flujo másico que atraviesa la muestra en un tiempo t por unidad de superficie es:

$$J(x = L, t) = -D_e \cdot \left[\frac{\partial C}{\partial x}(x, t) \right]_{x=L} \quad (3.30)$$

por lo que la expresión obtenida es:

$$J(x = L, t) = +D_e \cdot C_0 \cdot \left[\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2}{\varepsilon \cdot L^2} \cdot t\right) \right] \quad (3.31)$$

La cantidad de materia que difunde a través de la muestra entre los tiempos $t = 0$ y t se puede expresar de la siguiente forma:

$$M(t) = \int_0^t J(x = L, t) \cdot dt \quad (3.32)$$

o sea, integrando la ecuación (3.31), para una sección S , se obtiene:

$$M(t) = S \cdot C_0 \cdot L \cdot \left[\frac{D_e \cdot t}{L^2} - \frac{2\varepsilon}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2}{\varepsilon \cdot L^2} \cdot t\right) - \frac{\varepsilon}{6} \right] \quad (3.33)$$

para $t \rightarrow \infty$ la ecuación se puede simplificar a:

$$M(t) = S \cdot C_0 \cdot L \cdot \left[\frac{D_e \cdot t}{L^2} - \frac{\varepsilon}{6} \right] \quad (3.34)$$

Al representar la masa acumulada vs el tiempo, el coeficiente de difusión efectivo se obtiene, en el régimen permanente, a partir de la pendiente de la recta:

$$D_e = \frac{\text{pendiente} \cdot L}{S \cdot C_0} \quad (3.35)$$

Mediante la técnica conocida como “time-lag”, es decir el valor de t (que se denomina t_e) que se obtiene de la intersección de la recta anterior con el eje del tiempo, es posible obtener la porosidad, ε , porosidad menor que la total, y que se suele denominar porosidad accesible a la difusión.

$$t_e = \frac{L^2 \cdot \varepsilon}{6D_e} \quad (3.36)$$

de donde:

$$\varepsilon = 6 \frac{D_e \cdot t_e}{L^2} \quad (3.37)$$

Otra forma de escribir la ecuación (3.33) sería la siguiente:

$$C_m = \frac{SLC_0}{V} \left[\frac{D_e t}{L^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha}\right) \right] \quad (3.38)$$

donde C_m es la concentración de trazador que atraviesa la muestra, para un volumen V , S es la sección de la pastilla, L es la anchura, C_0 es la concentración de trazador inicial, y D_e es el coeficiente de difusión efectivo obtenido para flujo permanente, y α es el factor de capacidad del medio. El factor de capacidad viene representado por:

$$\alpha = \phi + \rho_b K_d \quad (3.39)$$

si el trazador no se adsorbe ($K_d = 0$), es decir es conservativo, es equivalente a la porosidad accesible, ϕ . El factor de capacidad se puede definir como la capacidad de la solución y el sólido, por unidad de volumen de medio poroso, para retener o mantener más trazador, cuando su concentración en la solución aumenta una unidad.

De acuerdo con la ecuación (3.27) se puede escribir:

$$D_e = D_a (\phi + \rho_b K_d) = D_a \cdot \alpha \quad (3.40)$$

La ecuación (3.38) para tiempos grandes y elementos conservativos, se reduce a:

$$C_m = \frac{S \cdot C_0 \cdot L}{V} \cdot \left[\frac{D_e \cdot t}{L^2} - \frac{\phi}{6} \right] \quad (3.41)$$

Generalmente se usa el símbolo ϕ para definir la porosidad accesible por difusión, diferenciándolo de ε que denota porosidad total.

3.3 Solubilidad

El equilibrio entre un sólido dado y sus especies acuosas se expresa mediante la ley de acción de masas, asociándole una constante al equilibrio termodinámico. Por ejemplo, el equilibrio entre el sólido AB y las especies acuosas A⁺ y B⁻ viene expresado como:



para el cual la constante termodinámica del equilibrio, K, está definida por:

$$K = \frac{(a_{A^+} \cdot a_{B^-})}{a_{AB_{(sólido)}}} \quad (3.43)$$

donde a_i representa la actividad de la especie i.

La constante del producto de solubilidad, K_s, se define, a partir de la ecuación (3.43) como:

$$K_s = K (a_{AB_{(sólido)}}) = a_{A^+} \cdot a_{B^-} \quad (3.44)$$

La migración química de los radionucleidos existentes en la matriz de dióxido de uranio del combustible nuclear gastado se iniciará a consecuencia de un proceso de solubilización, por las aguas subterráneas, cuando se produzca la corrosión o ruptura de las cápsulas (Mingarro, 1995).

La alta relación sólido/líquido debe condicionar una disolución incongruente y la formación de nuevas fases sólidas (proceso análogo al de la alteración mineral), en las cuales los radionucleidos minoritarios suelen estar en solución sólida coprecipitados o como inclusiones metálicas los radionucleidos mayoritarios.

Aunque no se conocen estas posibles fases mixtas, su solubilidad siempre será menor que la solubilidad de las fases sólidas puras de cada uno de los radionucleidos. Por tanto, para determinar las concentraciones límite de los radionucleidos, en las soluciones iniciales del proceso de migración, se consideran sólo las posibles fases sólidas de cada uno de ellos independientemente.

La concentración de los radionucleidos en las soluciones acuosas depende de la solubilidad de las fases sólidas presentes. Si se considera un radionucleido metálico, R, en forma de óxido simple, RO_{z/2}, la solubilidad puede expresarse por la reacción:



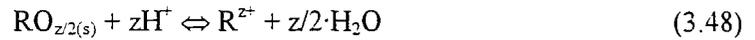
El equilibrio de esta reacción está determinado, según la ley de acción de masas, por las actividades:

$$K = \frac{a_{R^{z+}} \cdot a_{OH^-}^z}{a_{RO_{z/2}} \cdot a_{H_2O}^{z/2}} \quad (3.46)$$

como ya se ha visto en la ecuación (3.44), para una temperatura dada, K es constante y la actividad del óxido y la concentración del agua son también constantes, quedando el producto de solubilidad K_s definido por:

$$K_s = a_{R^{z+}} \cdot a_{OH^-}^z \quad (3.47)$$

Al ser la actividad de los iones OH^- muy pequeña, suele referirse a la concentración molal de protones, directamente definida por el valor del pH, por tanto, si:



tendremos el equilibrio, cuando:

$$[R^{z+}] / [H^+]^z = *K_s = K_s / K_w \quad (3.49)$$

donde $*K_s$ es la constante de equilibrio para una fuerza iónica igual a cero y K_w el producto iónico del agua:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (3.50)$$

por tanto,

$$\log[R^{z+}] = \log *K_s - z \cdot pH \quad (3.51)$$

y la actividad del R^{z+} en equilibrio con la fase sólida puede calcularse en función del pH; esta relación es lineal y tiene pendiente de $-z$.

Sin embargo en las soluciones, el contenido en iones R^{z+} se distribuye entre distintas especies, pues suele formar polímeros con los iones OH^- , $[R_m(OH)_n]^{zm-n}$, con otros ligandos L^y , $[R_pL_q]^{zp-yq}$, o compuestos mixtos con OH^- , L^y , (OH^-) . Por tanto el contenido total en las soluciones tendrá un valor:

$$R_T = [R^{z+}] + \sum [R_mH_kL_n(OH)_i], \quad (m,n,k,i \geq 0) \quad (3.52)$$

La solubilidad de las fases sólidas depende sólo de la actividad de los iones $[R^{z+}]$, libres en la solución. Esta concentración está condicionada por la composición química de la solución, especialmente por el valor de pH y el contenido de ligandos L^y (CO_3^{2-} , F^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) y los componentes orgánicos (ácidos húmicos y fúlvicos), que, a su vez, dependen de los contenidos de todos los iones en solución.

En ausencia de ligandos, los iones de los radionucleidos metálicos reaccionan con el agua y forman complejos con el ión hidroxilo. La reacción inicial sería:



de modo que se pierde un protón por solvatación de una de las moléculas que coordinan al ión metálico.

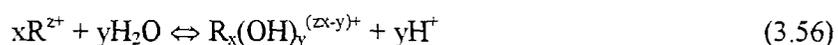
Si el contenido es suficientemente bajo para evitar la precipitación, a medida que disminuye la concentración en iones H^+ , se forman sucesivamente ligandos hidroxilos (Baes y Mesmer, 1981) según la serie:



Al mismo tiempo, la solubilidad disminuye mientras se forman especies catiónicas ($y < z$) hasta que aparece la especie neutra $R(OH)_z$, para aumentar cuando se forman especies aniónicas ($y > z$). El mínimo de solubilidad se define por la reacción:



El equilibrio entre el ión R^{z+} y cada uno de los hidróxidos de la serie (3.54) se puede generalizar por las reacciones:

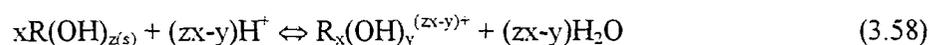


y está determinado por las constantes:

$$*\beta_{xy} = \frac{[R_x(OH)_y^{(zx-y)+}][H^+]^y}{[R^{z+}]^x} \quad (3.57)$$

En presencia de ligandos aniónicos el equilibrio del ión R^{z+} se establece de igual modo, pues en las reacciones anteriores el ión OH^- representa a si mismo o a ligandos tales como CO_3^{2-} , F^- , SO_4^{2-} y HPO_4^{2-} , para cada uno de los cuales se conocen las constantes de equilibrio $*\beta_{xy}$, que determinan la proporción en que se encuentra en las soluciones acuosas.

El equilibrio entre el precipitado $xR(OH)_{z(s)}$ y la solución está representado por la reacción:



Esta ecuación es similar a la (3.48), y así se van definiendo una serie de rectas con pendiente $-(zx-y)$ que delimitan el dominio de estabilidad teórico de la fase sólida. La concentración total del radionucleido será la suma de las concentraciones de cada una de las especies en la solución.

El estado de equilibrio entre una fase sólida y la solución acuosa de su entorno, está regulado por el incremento de la energía libre de reacción: $\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q$, y, como: $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$, bajo cualquier condición de interacción se cumplirá:

$$\Delta G = RT \cdot \ln (Q/K) \quad (3.59)$$

donde R es la constante de los gases, Q representa la composición actual de la solución y K , la composición ideal de una solución en equilibrio con la fase sólida. La interacción se realiza espontáneamente hasta conseguir que $\Delta G = 0$ ó $Q=K$, pues debe coincidir con un mínimo en la energía total del sistema sólido-solución.

Para la reacción (3.48) se tiene:

$$\Delta G = RT \ln \frac{[R^{z+}]_{act} \cdot [H^+]_{act}^{-z}}{[R^{z+}]_{eq} \cdot [H^+]_{eq}^{-z}} = RT \ln(Q / {}^*K_s) \quad (3.60)$$

Por tanto, la reacción (3.48) se producirá de izquierda a derecha (disolución) cuando $Q < K$ ó $\Delta G > 0$, y de derecha a izquierda (precipitación) cuando $Q > K$ ó $\Delta G < 0$. El equilibrio se alcanza cuando en la solución se cumple que:

$$\log[R^{z+}] + z \cdot pH = \log {}^*K_s \quad (3.61)$$

En la práctica, el estado de equilibrio de una fase sólida en una solución se determina por el índice de saturación, IS, que deriva de la ecuación anterior:

$$IS = \log PAI - \log K_{ps} \quad (3.62)$$

donde PAI es el producto de las actividades de los iones implicados en el proceso de precipitación - disolución y K_{ps} , el producto de solubilidad de la fase sólida o valor del producto de las mismas actividades en condiciones de equilibrio termodinámico. Cuando IS es negativo, la solución está subsaturada con respecto a la fase sólida definida por K_{ps} , por lo que ésta tiende a disolverse, y cuando IS es positivo, la solución está sobresaturada y tiende espontáneamente a precipitar la fase sólida.

Para conocer el valor de PAI o las actividades de los iones implicados en una reacción disolución - precipitación se recurre a códigos de especiación química. Estos códigos disponen de datos termodinámicos para efectuar el reparto de los contenidos analíticos entre todos los iones y complejos iónicos que pueden existir en la solución, y efectúan correcciones empíricas por las modificaciones de los valores de presión, temperatura y fuerza iónica.

En resumen, las bases de datos termodinámicas contienen las K_s , y mediante los códigos de especiación química se calcula las actividades de cada especie en solución. Como los radionucleidos no existen en solución como simples iones hidratados, sino como complejos, se obtienen primero las especies acuosas dominantes en la solución bajo diferentes condiciones, y después se aplica la expresión de acción de masas entre la especie dominante y al sólido que limita la solubilidad, definiéndose la concentración de radionucleido en solución (Hobar et al. 1996).

La aproximación conservativa es asumir que el agua que se mueve desde el almacenamiento a través de la geosfera hacia la biosfera es oxidante, puesto que los radionucleidos presentan mayor solubilidad en aguas oxidantes que reductoras. Por efecto de la temperatura la solubilidad de los radionucleidos en el campo próximo será mayor, pero cuando el soluto es transportado fuera del campo próximo la disminución en la solubilidad puede causar precipitaciones. Debido a estas consideraciones los estudios de solubilidad se suelen referir al campo próximo.

4 SISTEMA DE REFERENCIA PARA LAS BASES DE DATOS

Como se ha visto hasta ahora, el coeficiente de distribución, el de difusión y la solubilidad, dependen del sistema de referencia, por tanto es preciso definirlo. En nuestro caso, el sistema de referencia consiste en:

- a) Los radionucleidos de interés. Los radionucleidos de interés son aquellos que contribuyen más al impacto radiológico de un almacenamiento sobre el medio ambiente.
- b) El medio sólido (medio geológico) en el que pueden migrar los radionucleidos. Los materiales de la barrera de ingeniería (bentonita) o de la formación huésped (en el caso presente el granito).
- c) El agua mediante la cual pueden moverse los radionucleidos.

Las características físico - químicas del sistema de referencias tienen que estar bien definidas así como sus condiciones ambientales (oxidantes o reductoras). Es obvio que, tratándose de materiales naturales, hay que considerar la variabilidad de la mineralogía y de la química del agua subterránea en la roca almacén. La geosfera no presenta una mineralogía fija, si bien es lógico pensar, por ejemplo, en un granito mayoritariamente sano (constituido por cuarzo, plagioclasa (albita), feldespatos potásicos (ortoclasa y microclina), moscovita y biotita), las zonas alteradas serán más conductivas y presentarán una mineralogía diferente (habrá cloritización y moscovitización de la biotita, sericitización de la plagioclasa y albitización intersticial).

Por tanto, a falta de datos experimentales, ya sean de laboratorio o de campo, para cada una de las posibles combinaciones entre radionucleidos, granitos, aguas de equilibrio para condiciones oxidantes y reductoras, es necesario a menudo, establecer aproximaciones de distinto tipo. Se puede, por ejemplo, recurrir a la existencia de homólogos químicos. A falta de datos para un determinado elemento, se pueden utilizar datos obtenidos para elementos que se supone tengan el mismo comportamiento. En otros casos, puesto que es sabido que la sorción de los iones metálicos alcalinos decrece en el orden $Cs > Rb > K$, y existen datos experimentales para el Cs, es posible estimar el valor que le corresponde al rubidio y al potasio. La similitud entre las tierras raras cerio y samario permitiría otorgarles el mismo valor. Mediante códigos de especiación, si se dispone de los datos termodinámicos, se puede calcular la distribución de especies disueltas de un elemento en un agua determinada. Si esta distribución es similar a la que presenta otro elemento, se puede estimar una misma capacidad de sorción. En cualquier caso, estos datos son siempre estimativos y deben usarse con las precauciones necesarias, especificando el origen del dato de partida. En caso necesario, siempre debe hacerse una aproximación conservativa, es decir, elegir el resultado que se considera menos favorable, como se hace en aquellos elementos multivalentes para los cuales se considera el valor de menor capacidad de adsorción.

La similitud mineralógica también permite obtener estimaciones de capacidad de sorción aproximados, utilizando el dato experimental obtenido para una roca para rocas de mineralogía similar.

5 BASES DE DATOS DE OTROS ESTUDIOS DE EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO

En las evaluaciones de comportamiento de almacenamientos de residuos radiactivos llevadas a cabo hasta ahora, todos los procesos de retención del contaminante se han agrupado bajo el nombre de sorción y se han caracterizado por una simple constante de distribución (con la excepción de la precipitación, la cual se cubre especificando un límite de solubilidad) para cada tipo de material considerado. Puesto que la distribución de un soluto entre una solución y una fase sólida es normalmente un proceso muy complejo, como se describe en el Capítulo 3, particularmente en un sistema heterogéneo como es el natural agua/roca, estos parámetros no presentan valores únicos. La necesidad de utilizar estos parámetros como datos de entrada en los modelos deterministas de Evaluación de Comportamiento, ha obligado a la confección de tablas que recogen el rango de valores en los que estos parámetros varían. Generalmente estas tablas presentan un valor “conservativo” definido como un resultado pesimista pero posible, y un valor “realista” entendido como la mejor estimación o valor más apropiado para ese elemento. Muchas veces el rango de variación entre estos dos valores es tan amplio que puede llegar a desvirtuar la evaluación. Para evitar este problema es posible utilizar las llamadas *funciones de densidad de probabilidad* las cuales definen la distribución estadística de los datos recogidos. Mediante éstas funciones queda definida la variación de los parámetros considerados entre los rangos de existencia y se puede evitar la utilización de datos anómalos.

Las Bases de Datos sirven para cuantificar el conocimiento sobre el comportamiento de un gran número de radionucleidos y materiales geológicos, así como para el análisis de los resultados. Como ya se ha comentado, para realizar una base de datos de sorción es posible establecer diversas aproximaciones: así, los datos de sorción sobre un mineral pueden utilizarse para estimar la sorción sobre minerales similares, y la ausencia de datos para diversos elementos puede suplirse con los obtenidos para sus homólogos químicos. El objetivo final es disponer de unos valores de sorción, de los elementos considerados de interés, para los diferentes escenarios y situaciones que se puedan presentar en un almacenamiento geológico, de forma que puedan ser utilizados en los modelos de transporte usados en la Evaluación del Comportamiento.

5.1 Estudios previos seleccionados

Diversos países han elaborado ya sus bases de datos de sorción, considerando los valores de coeficientes de sorción obtenidos en sus posibles escenarios de referencia y el análisis de los datos contenidos en la Base de Datos de Sorción (DBS) de la Agencia de Energía Nuclear (NEA). Con objeto de poder establecer comparaciones y conocer los criterios de compilación, se presentan aquí, brevemente, las bases de datos de Canadá, Finlandia, Japón, Suecia y Suiza. La base de datos que se

propone para ENRESA 2000 contiene también los resultados experimentales obtenidos por el CIEMAT durante la última década.

La principal diferencia entre las bases de datos, es el escenario de referencia, es decir el medio geológico, la composición de la barrera de ingeniería y el agua en equilibrio con estos medios. Para algunos elementos multivalentes, como son el tecnecio, uranio, neptunio y plutonio, algunos estudios presentan valores de sorción en condiciones oxidantes y reductoras (muy altos estos últimos, porque se asume que en estas condiciones se adsorben fuertemente), mientras que los demás estudios recogen un único valor, que debe corresponderse con condiciones reductoras. En algunas ocasiones los valores no se han tenido en consideración, por creer que verdaderamente corresponden a resultados no de sorción, sino de precipitación del radionucleido, por lo que el valor obtenido de K_d es excesivamente alto.

Las organizaciones y el estudio de Evaluación del Comportamiento que se han considerado aquí, son las siguientes:

POSIVA, Finlandia	TVO-92 Safety analysis of spent fuel disposal. TILA-99 Safety assessment of spent fuel disposal in Hästholmen, Kivetty, Olkiluoto and Romuvaara.
SKB, Suecia	SKB-91 Final disposal of spent nuclear fuel. Importance of the bedrock for safety.
AECL, Canadá	EIS The Disposal of Canada's nuclear fuel waste: Postclosure assessment of a reference system.
NAGRA, Suiza	Kristallin-I Safety Assessment Report.
PNC, Japón	H-3 Research and development on geological disposal of high-level radioactive waste.
ENRESA, España	ENRESA-P.A. Evaluación del comportamiento y de la Seguridad de un almacenamiento geológico profundo en granito.

La Tabla I presenta los radionucleidos que cada estudio considera que contribuyen más a la dosis (NEA, 1997).

Tabla I.- Radionucleidos que contribuyen más a la dosis.

Estudio	Radionucleidos que contribuyen más a la dosis en el "caso de referencia"
TVO-92	I-129, Pa-231, Nb-94, C-14, Pu-242, Ra-226, Se-79
TILA-99	I-129, Ra-226, Pa-231, Sr-90, Pu-239, Sn-126, Cl-36
SKB-91	I-129, Pa-231, Cs-135, Ra-226
EIS	I-129, C-14, Cl-36, Tc-99
Kristallin-I	Cs-135, cadena 4N+3 (Pa-231, Ac-227), Se-79
H3	Pd-107, Pa-231, U-236, Ra-223, Np-237, Th-229
ENRESA-PA	I-129, Cl-36, Se-79, Sn-126, Cs-135, Pd-107, Mo-93, Nb-93m, Ra-226, Pb-210, Ac-227, Pa-231, Th-229, Th-230

Las características más relevantes del almacenamiento, para cada estudio, se presentan en la Tabla II.

Tabla II.- Características del almacenamiento en los diferentes estudios.

Estudio	Roca huésped	Barrera de ingeniería	Contenedor	Almacenamiento
TVO-92	Roca cristalina	Bentonita	Cobre y acero	A 500 m en emplazamiento vertical
TILA-99	Roca cristalina	Bentonita	Cobre y acero	A 500 m en emplazamiento vertical
SKB-91	Roca cristalina	Bentonita	Cobre y plomo	A 500 m en emplazamiento vertical
EIS	Granito	Bentonita y arena al 50%	Titanio con paredes de estaño.	Entre 500 y 1000 m de profundidad. Emplazamiento vertical.
Kristallin-I	Basamento cristalino cubierto por sedimentos	Bentonita	Acero al carbono	Unos 1000 m de profundidad. Emplazamiento horizontal.
H3	Rocas cristalinas y sedimentarias	Bentonita	Acero al carbono	A gran profundidad. Emplazamiento horizontal.
ENRESA-PA	Rocas cristalinas	Bentonita	Acero al carbono	A gran profundidad. Emplazamiento horizontal.

5.2 Coeficientes de distribución, K_d , en rocas cristalinas

Los estudios finlandeses están referidos, el TVO-92 a Olkiluoto, Syry, Veitsivaara, Romuvaara y Kivetty, y el TILA-99 a Hästholmen, Kivetty, Olkiluoto y Romuvaara. El estudio sueco al área de Finnsjön. El estudio canadiense está basado en el área de investigación de Whiteshell. El estudio suizo está referido al basamento cristalino del norte de Suiza. El estudio japonés no especifica el sitio. El estudio español se refiere a un escenario teórico, considerando las características de los sitios de investigación de El Berrocal (Toledo, España) y de Grimsel (Suiza). La Tabla III recoge la mineralogía de los diferentes sitios considerados.

La mayoría de los estudios consideran diversos tipos de aguas. La composición de las aguas de referencia, en la roca huésped, se presentan en la Tabla IV.

La Tabla V contiene los resultados de K_d en función del tipo de agua y para el caso conservativo y realista. Una excepción es el estudio canadiense EIS, para el que se presenta la media y

la desviación. En el caso de ENRESA-PA el valor conservativo corresponde al mínimo valor conservativo, y el realista al máximo valor realista.

Tabla III.- Mineralogías (% en volumen) de las rocas cristalinas de diferentes estudios. (Stenhouse y Pöttinger, 1994).

Mineral	TVO-92		SKB-91	EIS	Kristallin-I	
	Granito	Gneis			Granito	Gneis
Cuarzo	30	31	25-31	27	30	25
Plagioclasa	28	23	30-34	32	24-30	24-30
Feldespatos K	33	4	14-21	34	30	10
Albita					0-3	0-3
Hornblenda			9-12			
Moscovita	3	5		0,5	2-3	15
Epidota	0,2			0,5		
Anfiboles	0,6	trazas				
Carbonato	0,2	trazas				
Biotita	4	26	7-11	5	7-8	13-15
Clorita	0,2	4		0,3	0-0,6	0-1
Ilita					0-2	0-2
Ilita/Esmectita					0-1	0-1
Caolinita					0-1	0-1

Tabla IV.- Composición de las aguas de referencia de los distintos estudios (mg/L).

Elemento	TVO-92		SKB-91		EIS		Kristallin-I				ENRESA-PA		
	Hästhalm	Olkiluoto KR-1	Fresca	Salina	Referencia	Salina	Oeste	Este	NaCl	NaHCO ₃	Valor medio	Mínimo	Máximo
Na ⁺	2340	3902	23	1700	2,3	2300	324	177	10607	404	26,3	10	140
K ⁺	23	19	3,2	13	1	10	8,5	4,2	28	2	3,4	1	6
Mg ²⁺	270	49,3	6,3	120	3	30	0,3	1,1	82	0,8	8,5	1	8
Ca ²⁺	660	3275	76	1600	180	1800	14	11,5	180	2,3	31,6	10	46
Sr ²⁺	-	29,9	-	-	2	20	0,46	0,35	62	<0,5			
Fe _{total}	2,3	0,38	9,0	0,016	0,1	1	-	-	0,05	0,03			
Cl ⁻	5700	13000	61	5500	170	6000	128	26	16775	10	25,8	18,5	57
F ⁻	1,4	9,6	0,6	1,2	0,2	2	12,2	11,8	7,5	18	0,95	0,5	5
SO ₄ ⁼	630	0,18	8,9	380	100	1000	296	135	1	11	29,5	1	55
SiO ₂	10	-	-	-	7	11	35	35	12,3	10,5	15	3	17
HCO ₃ ⁻	-	-	220	48	7	50	285	262	236	969	102	35	280
NO ₃ ⁻	<0,1	<0,1	0,5	-	0,1	0,6	0,1	<0,9	<0,1	<0,1	<0,1	0	0,5
pH	8	9	6,9	7,0	6,5 a 9	6,5 a 9	7,7	7,7	7,5	8,3	6,7	6	9
Eh (mV)	-300 a +300	-300 a +300	-200	-200	-300 a +300	-300 a +300	-180	-30	-125	-125		-450	0

FINLANDIA: M. Hakanen; P. Hölttä (1992) "Review of Sorption and Diffusion Parameters for TVO-92" Report YJT-92-14.

SUECIA: Papp, T.; Kjellbert, N.; Eng, T.; Nilsson, S.; Sellin, P.; Ström, A. (1990) "Arbetsbeskrivning för SKB 91, AR 90-26, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Suecia.

CANADA: T.T. Vandergraaf; K.V. Ticknor (1994) "A Compilation and Evaluation of Sorption Coefficients Used in the geosphere Model of SYVAC for the 1990 Assessment of the Whiteshell Research Area" AECL-10546, COG-92-59.

SUIZA: Pearson F.J.; Scholtis, A. (1992) "Chemistry of reference waters of the Crystalline Basement of Northern Switzerland for safety assessment studies"

NAGRA: Technical Report NTB 93-07. Wettingen (Suiza).

ESPAÑA: ENRESA (1997) "Evaluación del Comportamiento y de la Seguridad de un Almacenamiento Geológico Profundo en granito". Publicación Técnica 06/97.

Elemento	TVO-9		Kristallin-I		ENRESA-PA	
	Agua baja salinidad		C	R	C	R
Be						
C	0,1	1	0	1	0	50
Cl	0,01	0,1	0	0	0	0,1
Ca						
Ni	100	200	50	500	10	500
Se Ox(Red)	0,5		1	10	0,5	10
Rb						
Sr			5	100	1	50
Zr	1000	2000	100	1000	100	4000
Mo						
Nb	1000	2000	100	1000	100	2000
Tc Ox(Red)	0,01(50)	0,2(200)	50	500	0	2000
Pd	1	100	50	500	1	500
Sn	1	200	50	500	1	500
I	0,2	0,8	0	1	0	1
Cs	50	400	10	100	5	500
Sm						
Hf						
Bi						
Ra	50	200	100	500	5	500
Th	200	500	100	1000	10	5000
Pa	10	100	100	1000	10	2000
U Ox(Red)	1(100)	5(1000)	100	1000	10	5000
Np Ox(Red)	2(200)	5(500)	50	1000	50	5000
Pu Ox(Red)	100(500)	1000(2000)	500	5000	500	5000
Am	40	500	500	5000	50	5000
Cm			500	5000	500	5000

Finlandia TVO-92: Hakanen, M.; Hölttä, P. (

Finlandia TILA-99: Vieno, T. Nordman, H.

Suecia SKB-91: Albinsson, Y. (1991) "Sorpt

Canadá EIS: Vandergraaf, T.T.; Ticknor, K. of Whiteshell Research Area". AECL-10546, COG-92-59.

Suiza Kristallin-I: Stenhouse, M.J. (1995) "S

España ENRESA-PA: ENRESA (1997) "Eva

5.3 Coeficientes de distribución, K_d , para la barrera de arcilla

La mayoría de los países consideran a la bentonita como el material idóneo para la construcción de la barrera de arcilla. En los estudios finlandeses, suecos y suizos se toma como referencia la bentonita sódica MX-80, los japoneses se basan en la bentonita sódica Kunigel V1, y los canadienses la bentonita de Avonseal. La bentonita de referencia en el estudio español ha sido la bentonita cálcico-magnésica, denominada actualmente bentonita FEBEX, cuyas características se presentan más adelante.

La Tabla VI contiene las composiciones químicas del agua bentonítica en cada uno de los estudios. En estos estudios ni españoles ni suecos habían definido un agua bentonítica.

Tabla VI.- Composición del agua bentonítica (mg/L)

	TVO-92	EIS	Kristallin-I	H3
Tª (°C)			50	25
pH	10,2	7,7	9,0	10,3
pe			-6,2	-7,3
Eh (mV)	-300	f(pH,T)	-400	
Na ⁺	276	2070	1794	1012
K ⁺	3,9		6,6	4,3
Ca ²⁺	18	240	0,44	0
Mg ²⁺	4,3		1,6	0,7
Al ³⁺			2,7	
Cl ⁻	81,5	1772	10,6	
F ⁻	7,4	0,8	13,3	
Fe(tot)	0,3			
SO ₄ ⁼	59,5	2880	432	11,5
Si(tot)	7,6		7,3	21,9
HCO ₃ ⁻	598	122	3172	445
TDS ¹	1000			

¹ Total Sólidos Disueltos

Los valores de K_d obtenidos con la bentonita, para los diferentes estudios, se presentan en la Tabla VII.

T= Realista)

Elemento	TVO-92		Kristallin-I			H3	ENRESA-PA.	
	Agua baja salinidad		Agu			Valor seleccionado	C	R
	C	R	C	C	R		C	R
C	0,1	1	0,1	0	0		0	10
Cl	0,01	0,1	0,0	0	0		0	0
Ca								
Ni	100	400	50	100	1000		50	1000
Se	0,5		0,1	1	5	1	0	10
Rb								
Sr				1	10		1	500
Zr	1000	2000	100	100	1000	100	20	2000
Mo								
Nb	1000	2000	100	100	1000		0	1000
Tc Ox(Red)	0,1(5)	0,2(200)	0,1(50	100	1	10	100
Pd	1	100	0,1	100	1000	1	0	1000
Sn	1	200	0,1	100	1000	100	0	3000
I	0,2	0,8	0,1	0	5		0	5
Cs	100	100	20	1	10	10	1	1000
Sm								
Ra	10	50	1	1	10		1	500
Th	100	500	10	500	5000	100	2	5000
Pa	100	500	10	100	1000		10	3000
U Ox(Red)	1(100)	3(1000)	1(10	500	5000	100	50	5000
Np Ox(Red)	5(200)	10(500)	5(20	500	5000	100	100	5000
Pu Ox(Red)	50(50)	100(500)	5(50	500	5000	10000	100	5000
Am	50	500	50	500	5000	10000	250	10000
Cm				500	5000		500	5000

Finlandia TVO-92: Hakanen, M.; Hölttä, P. (1995)

Finlandia TILA-99: Vieno, T. Nordman, H. (1995)

Suiza Kristallin-I: Stenhouse, M.J. (1995) "Sorp"

Suecia SKB-91: Brandberg, F.; Skagius, K. (1995)

Canadá EIS: Johnson et al. (1994) "The Disposal"

Japón H-3: "Research and development on geologic"

España ENRESA-PA: ENRESA (1997) "Evaluación"

5.4 Coeficientes de difusión en la bentonita

Para el estudio del transporte en la bentonita, los modelos de Evaluación del Comportamiento utilizan, generalmente, el valor del coeficiente de difusión aparente como parámetro de entrada. Por lo general se establecen tres grupos en los que se pueden agrupar los radionucleidos: los elementos que presentan exclusión aniónica, los que se considera que tienen difusión superficial, y el resto de elementos. Lo que varía de un estudio a otro, son los elementos que pertenecen a cada grupo y los valores de porosidad accesible y/o coeficiente de difusión efectiva que se toman. La Tabla VIII recoge estas características según cada estudio.

Tabla VIII.- Porosidades accesibles y coeficientes de difusión efectivos en los diferentes estudios.

Mecanismo		TVO-92	TILA-99	SKB-91	EIS	Kristallin-I	H3
Exclusión aniónica	Elementos	C, Cl, Se, I	C, Cl, Se, I	Cl, I	C, Se, I		
	D_e (m ² /s)	$5 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$5,7 \cdot 10^{-13}$		
Difusión superficial	Elementos	Sr, Cs, Ra	Sr, Cs, Ra	Sr, Cs, Ra, Pa	Ni, Sr, Cs, Pd, Sn, Ra		
	D_e (m ² /s)	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-11}$ $2 \cdot 10^{-10}$		
Normal	D_e (m ² /s)	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-15}$ $8 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$
	ϵ no aniones	0,43	0,43	0,25	0,40		
	ϵ aniones	0,05	0,05	0,05	0,0063		

El proceso de obtención de los parámetros es, también, distinto para cada estudio, concretándose de la siguiente forma:

En el estudio TVO-92 el coeficiente de difusión efectivo "normal" se toma como $1 \cdot 10^{-10}$ m²/s, para los aniones es $5 \cdot 10^{-12}$ m²/s y para los cationes que presentan difusión superficial $5 \cdot 10^{-9}$ m²/s. La porosidad accesible para los aniones se toma como 0,05 y para los demás elementos se toma el valor de 0,43.

El estudio TILA-99 también refleja que la difusión de los aniones es menor debido a la exclusión aniónica, mientras que la de los cationes aumenta debido a que hay difusión superficial, siendo estos dos fenómenos más pronunciados en el agua no salina. En la Tabla VIII, bajo el estudio de TILA-99 se recogen sólo los parámetros para el agua salina, ya que los del agua no salina coinciden con los de TVO-92. Su modelo de transporte en el campo cercano usa el valor del coeficiente de difusión aparente como input primario, con la relación de la ecuación (5.1) y un peso específico de 2,70 g/cm³.

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K_d\rho_e} \quad (5.1)$$

En el estudio SKB-91 el coeficiente de difusión efectivo "normal" es $2 \cdot 10^{-10}$ m²/s, para los aniones $2,5 \cdot 10^{-12}$ m²/s y para los cationes que presentan difusión superficial $2,5 \cdot 10^{-8}$ m²/s. La porosidad accesible para los aniones se toma como 0,05 y para los demás elementos de 0,25. Con los K_d experimentales y una densidad de 2 g/cm³ a partir de la ecuación (5.2) se calcula el coeficiente de difusión aparente.

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho K_d} \quad (5.2)$$

En el estudio EIS, a partir del coeficiente de difusión efectivo y del factor de capacidad (que denominan r), ecuación (3.39), se obtiene el coeficiente de difusión aparente:

$$D_e = D_a (\varepsilon + K_d \rho_b) \quad (5.3)$$

$$D_a = D_e / r \quad (5.4)$$

El K_d se obtiene de la relación:

$$K_d = (r - \phi) / \rho_d \quad (5.5)$$

donde la porosidad accesible a la difusión, ϕ , toma el valor 0,0063 para los aniones y 0,40 para las demás especies, y la densidad seca, ρ_d , es 1,66 g/cm³. El coeficiente de difusión efectivo se toma como $3 \cdot 10^{-13}$ m²/s para el tecnecio y los elementos que presentan quimiadsorción, y el "normal" como $8 \cdot 10^{-11}$ m²/s.

En el estudio Kristallin-I al coeficiente de difusión efectivo se da un valor de $2 \cdot 10^{-10}$ m²/s y la porosidad accesible se toma con el valor 0,38, a partir de los valores experimentales de K_d se calcula el coeficiente de difusión aparente según la ecuación (5.1) donde el peso específico, ρ_e es 2,76 g/cm³.

En el estudio H3, el coeficiente de difusión efectivo se calcula a partir del factor de formación, FF (que se toma con valor 0,06) y del coeficiente de difusión del radionucleido en agua libre, D_0 , según la relación:

$$D_e = \varepsilon D_p = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_0 = FF D_0 \quad (5.6)$$

Se parte de valores experimentales seleccionados de K_d , y tomando la porosidad accesible como 0,33 y para una densidad seca de 1,8 g/cm³, se calcula el coeficiente de difusión aparente de acuerdo con la ecuación (5.2).

En la Evaluación del Comportamiento de ENRESA-PA se considera una función de distribución uniforme entre 10^{-10} y 10^{-9} m²/s (para una temperatura de 30,5°C) para cualquier elemento. Estos coeficientes se multiplican por un factor en función de la temperatura.

Con estas consideraciones, y los valores de K_d contenidos en la Tabla VII se obtienen los coeficientes de difusión aparentes para la bentonita compactada presentados en la Tabla IX, la cual incluye también los coeficientes de difusión efectivos y el factor de capacidad usados en los cálculos

Tabla IX.- Valvativo, $D_a R = D_a$ Realista)

Elemento	TVO-92			3	Kristallin-I		H3		
	Agua baja salinidad		Agua alta		D_a	$D_a C$	$D_a R$	D_e	D_a
	$D_a C$	$D_a R$	$D_a C$						
Be				$1,7 \cdot 10^{-11}$					
C	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-11}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$			
Cl	$6,6 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$6,6 \cdot 10^{-11}$		$5,3 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$			
Ca				$1,7 \cdot 10^{-11}$					
Ni	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$			
Se	$3,8 \cdot 10^{-12}$		$1,6 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-11}$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-11}$	
Rb				$1,3 \cdot 10^{-11}$					
Sr				$1,7 \cdot 10^{-11}$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$			
Zr	$6,5 \cdot 10^{-14}$	$3,2 \cdot 10^{-14}$	$6,5 \cdot 10^{-14}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$5,5 \cdot 10^{-13}$	
Mo				$6,6 \cdot 10^{-15}$					
Nb	$6,5 \cdot 10^{-14}$	$3,2 \cdot 10^{-14}$	$6,5 \cdot 10^{-14}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$			
Tc Ox	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-11}$	
Red	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$						
Pd	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-11}$	
Ag									
Sn	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	
I	$8,9 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-11}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$			
Cs	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	
Sm				$6,6 \cdot 10^{-15}$					
Hf				$6,6 \cdot 10^{-15}$					
Bi				$9,4 \cdot 10^{-12}$					
Ra	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$			
Th	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$2,3 \cdot 10^{-14}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$	
Pa	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$			
U Ox	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$2,3 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$5,5 \cdot 10^{-13}$	
Red	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$6,5 \cdot 10^{-14}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$						
Np Ox	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$2,3 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$5,5 \cdot 10^{-13}$	
Red	$3,2 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$						
Pu Ox	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$2,3 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	
Red	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$						
Am	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$2,3 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	
Cm				$6,6 \cdot 10^{-15}$	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$2,3 \cdot 10^{-14}$			

5.5 Solubilidades

Mckinley y Savage (1994) han revisado las bases de datos de solubilidad utilizadas en los primeros estudios, aquí se incluyen, además de sus tablas y las aportaciones realizadas por Vieno (1995) para el estudio TVO-92, los resultados de solubilidad del estudio TILA-99, y de dos últimos estudios, el SR-97 (de SKB, Suecia; Andersson y Grundteknik, 1999) y el H12 (del Japan Nuclear Cycle Development Institute, JNC 1999). La Tabla X contiene los sólidos limitantes de la solubilidad en el campo próximo considerados en cada estudio. La Tabla XI presenta la especiación acuosa, y la Tabla XII los límites de solubilidad de los radionucleidos.

Tabla X.- Sólidos limitantes de la solubilidad.

	TVO-92	SKB-91	SR-97	EIS	Kristallin-1	H3	H12
Ni	NiO	Ni ₃ S ₄	NiO				
Se	Se	Fe ₃ Se ₄	FeSe ₂ Selenio		FeSe ₂	FeSe ₂	FeSe ₂ (cr)
Sr			SrSO ₄ SrCO ₃				
Zr		ZrO ₂	ZrO ₂		ZrO ₂	Zr(OH) ₄	ZrO ₂ (am)
Nb			Nb ₂ O ₅				Nb ₂ O ₅ (am)
Tc	TcO ₂	TcO ₂	TcO ₂	TcO ₂	TcO ₂ (am)	TcO ₂ TcO ₂ ·2H ₂ O	TcO ₂ ·2H ₂ O
Pd		Pd(OH) ₂	PdO		Pd Pd(OH) ₂	PdO Pd(OH) ₂	Pd(cr)
Ag			AgCl				
Sn	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂		SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂ (am)
Ra	RaSO ₄	RaSO ₄	RaSO ₄		Coprec con Ca		Ra-Ca-CO ₃
Th	ThO ₂	ThO ₂	Th(OH) ₄	ThO ₂	ThO ₂	ThO ₂ Th(OH) ₄	ThO ₂ (am)
Pa		Pa ₂ O ₅	Pa ₂ O ₅		PaO ₂		Pa ₂ O ₅ (s)
U	UO ₂ (fuel)	UO ₂ (fuel)	UO ₂	UO ₂	UO ₂ (am)	UO ₂ (cr) UO ₂ (am)	UO ₂ (am)
Np	Np(OH) ₄	Np(OH) ₄	Np(OH) ₄	NpO ₂	Np(OH) ₄	NpO ₂ Np(OH) ₄	NpO ₂ (am)
Pu	Pu(OH) ₄	Pu(OH) ₄	Pu(OH) ₄	PuO ₂	Pu(OH) ₄ (am)	PuO ₂ Pu(OH) ₄	PuO ₂ (am)
Am	AmOHCO ₃	AmOHCO ₃	AmOHCO ₃		AmOHCO ₃	AmOHCO ₃	AmOHCO ₃ (cr)
Cm			CmOHCO ₃		Coprec con Am		CmOHCO ₃ (cr)

Tabla XI.- Especiación acuosa de los diferentes estudios.

	TVO-92	SKB-91	SR-97	EIS	Kristallin-1	H3	H12
Ni	Ni(OH) ₂ ⁰ NiOH ⁺ Ni ²⁺	Ni ²⁺	Ni ²⁺ NiCO ₃		Ni(CO ₃) ₂ ²⁻		
Se	HSe ⁻	HSe ⁻	HSe ⁻		HSe ⁻	HSe ⁻	HSe ⁻
Sr			Sr ²⁺				
Zr	Zr(OH) ₄ ⁰ Zr(OH) ₅ ⁻	Zr(OH) ₅ ⁻	Zr(OH) ₄		Zr(OH) ₅ ⁻	Zr(OH) ₅ ⁻	Zr(OH) ₄
Nb			NbO ₃ ⁻				Nb(OH) ₆ ⁻
Tc	TcO(OH) ₂ ⁰ (TcO(OH) ₂) ₂ ⁰	(TcO(OH) ₂) ₂ ⁰	TcO(OH) ₂	Tc(OH) ₅ ⁻	TcO(OH) ₂ ⁰ (TcO(OH) ₂) ₂ ⁰	TcO(OH) ₂ ⁰	TcO(OH) ₂
Pd	Pd(OH) ₂ ⁰	Pd(OH) ₂ ⁰	Pd(OH) ₂		Pd(OH) ₂ ⁰	Pd(OH) ₂ ⁰	Pd(OH) ₂
Ag			AgCl _x ^{y-}				
Sn	Sn(OH) ₄ ⁰	Sn(OH) ₄ ⁰	Sn(OH) ₄ Sn(OH) ₅ ⁻		Sn(OH) ₅ ⁻	Sn(OH) ₄ ⁰	Sn(OH) ₅ ⁻ Sn(OH) ₄
Sm			SmCO ₃ ⁺ Sm(CO ₃) ₂ ⁻				Sm(CO ₃) ₂ ⁻ Sm(CO ₃) ₃ ³⁻ SmCO ₃ ⁺
Ra	Ra ²⁺	Ra ²⁺	Ra ²⁺ RaSO ₄		Ra ²⁺ RaSO ₄ ⁰ RaCO ₃ ⁰		Ra ²⁺

Tabla XI (cont.)- Especiación acuosa de los diferentes estudios.

	TVO-92	SKB-91	SR-97	EIS	Kristallin-1	H3	H12
Th	Th(OH)_4^0	Th(OH)_4^0	Th(OH)_4 $\text{Th(HPO}_4)_3^{2-}$	Th(OH)_4^0	Th(OH)_4^0	Th(OH)_4^0	$\text{Th(OH)}_3\text{CO}_3^-$
Pa	Pa(OH)_5	$\text{PaO}_2(\text{OH})$	$\text{PaO}_2(\text{OH})$		Pa(OH)_3^+		PaO(OH)_3
U	U(OH)_4^0	U(OH)_4^0	U(OH)_4	U(OH)_4^0	U(OH)_4^0 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	U(OH)_4^0	$\text{U(OH)}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ U(OH)_4
Np	Np(OH)_4^0	Np(OH)_4^0	Np(OH)_4 $\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$ $\text{Np(HPO}_4)_4^{6-}$	Np(OH)_4^0	Np(OH)_5^-	Np(OH)_4^0	$\text{Np(OH)}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ Np(OH)_4
Pu	Pu(OH)_4^0	Pu^{3+} PuSO_4^-	Pu(OH)_4 PuCO_3^+ Pu^{3+}	Pu(OH)_4^0	$\text{Pu(CO}_3)_3^{2-}$	$\text{Pu(CO}_3)_4^{4-}$	$\text{Pu(OH)}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ $\text{Pu(CO}_3)_2^-$ $\text{Pu(CO}_3)_3^{3-}$ PuCO_3^+
Am	Am(OH)_3^0 $\text{Am(CO}_3)_2^-$ $\text{Am(CO}_3)_3^{3-}$	AmCO_3^+ Am^{3+}	Am(OH)_2^+ AmCO_2^+ AmOH^{2+}		$\text{AmOH(CO}_3)_2^{2-}$ $\text{Am(OH)}_2(\text{CO}_3)^-$	$\text{Am(CO}_3)_3^{3-}$	$\text{Am(CO}_3)_2^-$ $\text{Am(CO}_3)_3^{3-}$ AmCO_3^+
Cm			CmOH^{2+}				$\text{Cm(CO}_3)_2^-$ $\text{Cm(CO}_3)_3^{3-}$ CmCO_3^+

Tabla XII.- Límite de solubilidad de los radionucleidos (mol/L).

	TVO-92	TILA-99	SKB-91	SR-97	EIS	Kristallin-1		H3		H12
								óxido	hidróxido	
				Pesimista	media	realista	conservativo			
Ni	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	alta		alta	alta			
Se	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	muy baja	alta		$1 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Sr		$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$						
Zr	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Nb		$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-2}$						$1 \cdot 10^{-4}$
Tc	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	alta	$1 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Pd	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-9}$		$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$
Ag				$3 \cdot 10^{-5}$						
Sn	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-8}$	-	$5 \cdot 10^{-6}$
Sm		$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$						$2 \cdot 10^{-7}$
Ra	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$			$1 \cdot 10^{-12}$
Th	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Pa	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-7}$			$2 \cdot 10^{-8}$
U	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-9}$
Np	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Pu	$1 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Am	$9 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-6}$		$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	$6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Cm		$5 \cdot 10^{-8}$		$2 \cdot 10^{-6}$		$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$			$2 \cdot 10^{-7}$

6 ANÁLISIS DE LOS DATOS DE LOS DISTINTOS ESTUDIOS

En los estudios anteriores se recomiendan valores *realistas* y *conservativos*. Un valor realista representa la mejor estimación de la sorción bajo las condiciones del sistema de referencia. El valor conservativo tiene en cuenta la posibilidad de alguna perturbación de las condiciones de referencia consideradas, la que tenga mayor efecto sobre la sorción.

6.1 Análisis de los datos en rocas cristalina

En el caso de los valores obtenidos en roca cristalina, el estudio sueco SKB-91 recomienda utilizar los valores realistas para baja fuerza iónica y para valores de pH aproximadamente de 8, y los conservativos para los obtenidos a pH próximos a 6. El estudio canadiense EIS da muy bajos valores de sorción, comparados con los europeos, para elementos tan significativos como el tecnecio, el uranio y el neptunio. En éste estudio, se supone que el tecnecio sólo existe en forma aniónica y que, por tanto, no se adsorbe. Los bajos valores que dan para el uranio y el neptunio reflejan la recomendación de considerar potenciales redox menores, en valor absoluto, que los considerados en los estudios europeos.

El valor de $K_d = 50$ mL/g utilizado para el carbono en el estudio ENRESA-P.A. proviene del antiguo estudio SKI-90, éste valor nunca más ha sido obtenido, y por lo tanto no se considera reproducible para las condiciones actuales. Algo similar ocurre con el Zr, al que se le atribuyó un valor de K_d de 4000 mL/g.

Otras diferencias importantes se encuentran en los valores de K_d para el Pd y Sn, debido muy probablemente a la escasez de datos en la literatura. El estudio Kristallin-I considera que la especie acuosa dominante es el $\text{Pd}(\text{OH})_2$ y que presenta una fuerte adsorción. Al seleccionar su valor de K_d , se basan en la analogía química con el Ni para el cual el pH es un parámetro clave, aumentando la sorción fuertemente entre pH 7 y 8. Por otra parte, en el estudio sueco se considera especie dominante el PdO_2^- , que no presenta casi adsorción. El torio y el protactinio son otros dos elementos para los cuales se encuentra una gran variabilidad en los datos de sorción, posiblemente debido a su química y a la dificultades experimentales que presentan.

6.2 Análisis de los datos en bentonita

Al igual que para las rocas cristalinas existen importantes diferencias para los casos del Ni, Pd y Sn, y las razones son similares a las ya comentadas, igual que el valor de K_d de 10 para el carbono en el estudio ENRESA-P.A.. Lo más significativo son los bajos valores que se obtienen en el estudio EIS, hay que hacer notar que estos valores de K_d se obtienen a partir de la ecuación (5.5) donde se introduce el factor de capacidad y la porosidad accesible. Un factor de capacidad igual a la porosidad

accesible para carbono, selenio y yodo produce valores de $K_d = 0$, aproximación adecuada, pero al utilizar un factor de capacidad de 53 en elementos como el torio, protactinio, uranio, neptunio, plutonio, americio y curio, se obtienen K_d de sólo 30 mL/g. Aunque este no parece ser el proceso seguido, sino el contrario: a partir de la opinión de expertos y valores de K_d experimentales o de la literatura, obtienen el factor de capacidad. Lo que se hace en el estudio EIS es agrupar a los radionucleidos en cinco categorías sobre la base de su química en el sistema arcilla/agua, y por tanto, de la naturaleza de su interacción con la arcilla: especies de intercambio iónico, especies quimiadsorbidas, aniones no adsorbidos, especies neutras y tecnecio. A las especies de intercambio iónico (metales alcalinos y alcalinotérreos, y algunos metales de transición como el Ni y Cr) se supone que migran por difusión superficial y se les da valores de D_e relativamente altos. Las especies quimiadsorbidas (actínidos y lantánidos) se las supone tan fuertemente adsorbidas que se consideran inmóviles y por ello el factor de capacidad es alto, pero al no presenta difusión superficial les dan un valor de D_e bajo. Los aniones que no se adsorben, como I^- , Br^- , HCO_3^- y $HSeO_3^-/SeO_4^{2-}$, tienen un factor de capacidad pequeño, y un coeficiente de difusión D_e también bajo. Las especies neutras no son adsorbidas pero si pueden migrar, por lo que presentan valores de r y D_e intermedios. El Tc lo consideran por separado debido a la gran incertidumbre asociada con su difusión bajo condiciones reductoras. En general se nota una mayor diversidad en los datos de K_d al comparar datos provenientes de experimentos directos para su obtención, con datos obtenidos a partir de cálculos en ensayos de difusión.

6.3 Análisis de los datos de coeficientes de difusión

Existe una concordancia importante en el valor del coeficiente de difusión efectivo que se aplica a los elementos que no presentan exclusión aniónica ni difusión superficial, entre $1-3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, pero las diferencias en el valor de la porosidad accesible, tanto de aniones como de cationes, producen una gran diversidad de valores en el coeficiente de difusión aparente. Especialmente altos son los resultados de D_a que se obtienen para el estroncio, cesio, radio y protactinio en el estudio SKB-91, alguno de los cuales es mayor que el que presenta el elemento en agua libre, esto es debido al alto valor de D_e que se aplica a los elementos que presentan difusión superficial. El estudio EIS presenta los valores más bajos, pues usa para su cálculo el valor del K_d que, como se comenta en el párrafo anterior, suele ser muy bajo.

La exclusión aniónica tiene un efecto opuesto sobre el transporte de radionucleidos en el campo proximo y en el campo lejano. En el campo lejano reduce el efecto de difusión en la matriz, y por tanto mejora el transporte de los aniones a través de la geosfera. En el campo próximo, el mismo fenómeno impide el transporte de aniones a través de la bentonita.

6.4 Análisis de los datos de solubilidad

Hay importantes diferencias, de varios órdenes de magnitud, en los valores de solubilidad usados en los análisis del comportamiento. En las líneas siguientes se evidencian algunas de estas importantes diferencias. Para el níquel el estudio Kristallin-I asume una solubilidad ilimitada, mientras que TVO-92 y SKB-91 consideran sólidos distintos. Para el tecnecio los valores de solubilidad propuestos varían entre $1 \cdot 10^{-5}$ (EIS) y $1 \cdot 10^{-12}$ mol/L (H3). El valor seleccionado por H3 es el límite de detección analítico en el sistema considerado. Los sólidos limitantes considerados por el tecnecio son óxidos tetravalentes (variedades cristalinas, amorfas e hidratadas). Para el estaño, todos los estudios consideran la misma fase sólida limitante, sin embargo hay diferencias en los valores de solubilidad, que pueden deberse a la fuente de datos termodinámicos o a la especiación acuosa entre los complejos hidroxil (coordinación 4 ó 5). Para el radio, la especiación es similar en todos los estudios, pero en Kristallin-I y H12 se considera la posible coprecipitación del elemento con calcita o yeso. Para el caso del protactinio, los datos cubren cinco órdenes de magnitud, los sólidos considerados son óxidos e hidróxidos y hay diferencias en la especiación. El UO_2 es el sólido estable seleccionado en todos los estudios para el uranio, y la especiación está dominada por el $U(OH)_4^0$. En éste caso, las diferencias deben surgir al elegir la cristalinidad del dióxido de uranio, ya que la solubilidad aumenta de la siguiente forma: cristalino < fuel < amorfo. Los datos del americio también varían en un amplio rango, a pesar de considerar el mismo sólido limitante, debido a la gran diversidad de especies acuosas consideradas.

6.5 Intervalos de existencia de los parámetros en los estudios anteriores

Ante la gran cantidad de datos presentados en las Tablas anteriores, parece útil realizar una tabla que contenga el mínimo valor conservativo y el máximo valor realista, encontrado en el conjunto de los estudios, y así poder evaluar cuál es el intervalo de existencia del parámetro. La Tabla XIII resume los mínimos y máximos, para el coeficiente de distribución, en roca cristalina y bentonita, para los coeficiente de difusión aparente, y para el límite de solubilidad.

Como puede observarse, los intervalos en los que se mueven los parámetros son amplísimos, en parte por los distintos sistemas de referencia en cada estudio (el material sólido y la presencia o no de aguas salinas), y en parte por las medidas “conservadoras” que cada estudio aplica.

Tabla XIII.- Mínimo valor conservativo y máximo valor realista de los estudios considerados.

Elemento	K_d (mL/g) roca crist.		K_d (mL/g) bentonita		D_a (m ² /s)		Límite de Solubilidad (mol/L)	
	Conservativo	Realista	Conservativo	Realista	Conservativo	Realista	Máximo	Mínimo
C	0	50	0	10	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$		
Cl	0	0,1	0	0,1	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$		
Ni	2	500	1	1000	$5 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Sc	0	10	0	10	$1 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Rb					$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$		
Sr	0,1	100	1	500	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Zr	100	4000	20	2000	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Nb	20	2000	20	2000	$4 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Tc Ox.(Red)	0(50)	500(2000)	0(5)	1(200)	$1 \cdot 10^{-10}(1 \cdot 10^{-11})$	$1 \cdot 10^{-10}(3 \cdot 10^{-13})$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Pd	0	500	0	1000	$1 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Sn	0	500	0	3000	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-8}$
I	0	1	0	5	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-12}$		
Cs	5	500	1	1000	$1 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-12}$		
Sm	20	3000	200	1000	$1 \cdot 10^{-13}$	$7 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ra	5	500	1	500	$1 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Th	100	5000	2	5000	$1 \cdot 10^{-13}$	$7 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Pa	10	3000	10	3000	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-10}$
U Ox.(Red)	1(10)	5(5000)	1(50)	50(5000)	$5 \cdot 10^{-11}(1 \cdot 10^{-12})$	$1 \cdot 10^{-12}(6 \cdot 10^{-14})$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Np Ox.(Red)	2(50)	5(5000)	5(100)	50(5000)	$1 \cdot 10^{-11}(1 \cdot 10^{-12})$	$1 \cdot 10^{-12}(6 \cdot 10^{-14})$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-12}$
Pu Ox.(Red)	100(500)	100(5000)	5(50)	100(10000)	$1 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-11}$
Am	40	5000	50	10000	$1 \cdot 10^{-13}$	$7 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-10}$
Cm	40	5000	300	5000	$3 \cdot 10^{-13}$	$7 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-8}$

7 BASE DE DATOS PARA ENRESA 2000

Para éste trabajo se ha analizado la documentación existente sobre los radionucleidos principales, en rocas cristalinas y en materiales de la barrera de ingeniería, información que, como se ha visto, a veces es confusa e incluso contradictoria. Es importante destacar que en toda la información publicada, todavía existen problemas en la caracterización del sistema, especialmente en el control de las condiciones redox, y problemas relacionados con la aplicación de datos de sorción obtenidos en material molido (método de experimentación en batch), a materiales intactos (pruebas de migración en columnas).

Para la realización de la base de datos que aquí se presenta, se han utilizado los datos experimentales propios, y cuando no se ha dispuesto del dato experimental concreto, se ha utilizado el de un homólogo químico, o mineralógico, o se ha extraído de la bibliografía (ya sean artículos, base de datos de la NEA, o bases de datos de otras organizaciones, ya que existen una considerable cantidad de datos de sorción generados a lo largo de los años por los diversos programas de gestión de residuos llevados a cabo en diferentes países) y en ocasiones se ha transformado según los conocimientos actuales.

Las evaluaciones del comportamiento realizadas hasta ahora han ignorado, conservativamente, la sorción sobre los productos de corrosión de la cápsula, o sobre los productos de relleno e inmovilización del residuo (ceolitas, fosfatos, vidrio borosilicatado, uranio empobrecido, etc.), centrándose en disponer de resultados para la bentonita de la barrera de ingeniería y para la roca de la geosfera. Debido a la ausencia de datos experimentales propios sobre estos materiales, tampoco han sido considerados aquí, igual que otros factores que pueden modificar la adsorción, como son la presencia de materia orgánica, la existencia de coloides y la actividad microbiana.

7.1 Sistema de referencia para el ejercicio ENRESA 2000

Para realizar la Base de Datos, como ya ha quedado de manifiesto, lo primero es definir el sistema de referencia, que incluye los radionucleidos de interés, el medio sólido (medio geológico y material de la barrera) y el agua en equilibrio con el medio sólido. Los parámetros que definen el sólido y el líquido, como por ejemplo la composición mineralógica de las fases sólidas, o la composición química de las líquidas, y las condiciones ambientales de pH y Eh, van a definir la capacidad del sólido para retener al radionucleido y del líquido para solubilizarlo y transportarlo.

7.1.1 *Inventario de radionucleidos*

Sólo un limitado número de radionucleidos contribuye al impacto radiológico de un almacenamiento, por tanto es razonable centrarse en obtener la información necesaria únicamente para ellos. El "Inventario de radionucleidos e isótopos estables en el combustible para cálculos de

liberación y transporte. ENRESA 2000” (49-1PP-L-02-10, enero 1999) recoge los presentados en la primera columna de la Tabla XIV. Este inventario inicial está formado por 49 isótopos, que se pueden reducir a 29 elementos químicos, como presenta la segunda columna, ya que las propiedades de sorción, difusión y especiación es una característica propia del elemento, y no del isótopo.

Tabla XIV.- Radionucleidos de interés para el ejercicio de Evaluación del Comportamiento ENRESA 2000.

Isótopo	Elemento	Isótopo	Elemento
^{10}Be	^{10}Be	$^{210\text{m}}\text{Bi}$	$^{210\text{m}}\text{Bi}$
^{14}C	^{14}C	^{226}Ra	^{226}Ra
^{36}Cl	^{36}Cl	^{229}Th	$^{229}\text{Th}, ^{230}\text{Th}, ^{230}\text{Th}$
^{41}Ca	^{41}Ca	^{230}Th	
^{59}Ni	$^{59}\text{Ni}, ^{63}\text{Ni}$	^{232}Th	
^{63}Ni		^{231}Pa	^{231}Pa
^{79}Se	^{79}Se	^{233}U	$^{233}\text{U}, ^{234}\text{U}, ^{235}\text{U}, ^{236}\text{U}, ^{236}\text{U}$
^{87}Rb	^{87}Rb	^{234}U	
^{90}Sr	^{90}Sr	^{235}U	
^{93}Zr	^{93}Zr	^{236}U	
^{93}Mo	^{93}Mo	^{236}U	
^{94}Nb	^{94}Nb	^{236}Np	$^{236}\text{Np}, ^{237}\text{Np}$
^{98}Tc	$^{98}\text{Tc}, ^{99}\text{Tc}$	^{237}Np	
^{99}Tc		^{239}Pu	$^{239}\text{Pu}, ^{239}\text{Pu}, ^{241}\text{Pu}, ^{242}\text{Pu}, ^{244}\text{Pu}$
^{107}Pd	^{107}Pd	^{240}Pu	
$^{108\text{m}}\text{Ag}$	$^{108\text{m}}\text{Ag}$	^{241}Pu	
^{126}Sn	^{126}Sn	^{242}Pu	
^{129}I	^{129}I	^{244}Pu	
^{135}Cs	$^{135}\text{Cs}, ^{137}\text{Cs}$	^{241}Am	$^{241}\text{Am}, ^{243}\text{Am}$
^{137}Cs		^{243}Am	
^{146}Sm	$^{146}\text{Sm}, ^{147}\text{Sm}, ^{151}\text{Sm}$	^{245}Cm	$^{245}\text{Cm}, ^{246}\text{Cm}, ^{247}\text{Cm}, ^{247}\text{Cm}$
^{147}Sm		^{246}Cm	
^{151}Sm		^{247}Cm	
$^{166\text{m}}\text{Ho}$	$^{166\text{m}}\text{Ho}$	^{248}Cm	
^{182}Hf	^{182}Hf		

7.1.2 El medio geológico

Los medios geológicos considerados en ésta base de datos son el granito y la bentonita de la barrera de ingeniería. Los datos experimentales disponibles son del granito de El Berrocal (Sierra de Gredos, Toledo) profusamente estudiado y un granito representativo, en cuanto a composición mineralógica y química de los granitos españoles, y que por ello denominamos de referencia. Se presenta la información sobre ambos granitos, aunque los resultados del granito de referencia han primado sobre el otro, intentando que los resultados puedan considerarse lo más generales posibles. El material de la barrera de ingeniería es la bentonita denominada FEBEX, de Cortijo de Archidona (Almería).

7.1.2.1 Los granitos de El Berrocal y de referencia

La Tabla XV y Tabla XVI presentan la composición química y mineralógica de los granitos sanos y alterados del macizo granítico de El Berrocal y del granito de referencia (granito representativo). Estudios específicos y exhaustivos sobre el granito de El Berrocal se encuentran en Pérez del Villar y Berta de la Cruz, 1989; y Pérez del Villar et al. 1990. Ambos granitos son similares químicamente.

Tabla XV.- Composición química media de los granitos frescos y alterado de El Berrocal y el granito de referencia.

Elemento	El Berrocal Fresco	El Berrocal Alterado	Granito Referencia
SiO ₂	74,7%	74,6%	71,5%
Al ₂ O ₃	13,7%	13,8%	16,0%
Fe ₂ O ₃	0,4%	0,6%	0,14%
FeO	0,8%	0,6%	0,74%
MgO	0,20%	0,56%	0,27%
MnO	<0,03%	<0,03%	<0,03%
TiO ₂	0,10%	0,10%	0,14%
CaO	0,50%	0,50%	0,48%
K ₂ O	4,3%	4,8%	4,6%
Na ₂ O	3,4%	1,7%	2,4%
P ₂ O ₅	0,3%	0,3%	0,3%
H ₂ O ⁻	0,2%	0,4%	0,1%
H ₂ O ⁺	0,9%	1,6%	1,3%
CO ₂	0,1%	0,3%	0,1%
F ⁻	0,2%	0,1%	0,1%
U (ppm)	16,6	18,8	13,0
Th (ppm)	7,5	8,6	8,6

Tabla XVI,- Composición mineralógica de los granitos fresco y alterado de El Berrocal y del granito de referencia.

Mineral	El Berrocal		Granito de Referencia
	Fresco	Alterado	
Cuarzo	43%	47%	46,5%
Feldespato K	17%	14,5%	14,5%
Plagioclasa	29%	16%	23%
Moscovita+Sericita	9%	21%	11,5
Biotita	Cloritizada	Cloritizada	Cloritizada
Clorita	2%	1,5%	1,5%

7.1.2.2 Bentonita FEBEX

La bentonita FEBEX presenta la composición química que se recoge en la Tabla XVII, mientras que su composición mineralógica se presenta en la Tabla XVIII. Sus principales características fisicoquímicas están en la Tabla XIX. Una descripción exhaustiva de las características de esta bentonita se puede encontrar en ENRESA, Publicación Técnica 05/98, 1998.

Tabla XVII.- Composición química de la Bentonita FEBEX.

Óxidos	%
SiO ₂	59,4±0,8
Al ₂ O ₃	18,1±0,3
Fe ₂ O ₃	2,93±0,04
FeO	0,21±0,02
MgO	4,2±0,1
MnO	0,04±0,01
CaO	1,9±0,1
Na ₂ O	1,4±0,1
K ₂ O	1,1±0,1
TiO ₂	0,24±0,01
P ₂ O ₅	0,02±0,01
H ₂ O ⁻	6,8±0,9
H ₂ O ⁺	4,7±0,2
CO ₂ org	0,37±0,03
CO ₂ min	0,24±0,02
SO ₂ total	0,16±0,05
F ⁻	0,18±0,01

Tabla XVIII.- Composición mineralógica semicuantitativa de la Bentonita FEBEX.

Mineral	Contenido (%)
Esmectita	93±2
Cuarzo	2±1
Plagioclasa	3±1
Cristobalita	2
Feldespatos K	trazas
Tridimita	trazas
Calcita	trazas

Tabla XIX.- Principales características fisicoquímicas de la Bentonita FEBEX.

Característica	Valor
Superficie específica – Total (m ² /g)	725
Superficie específica externa - BET (m ² /g)	32±3
Peso específico (g/cm ³)	2,70±0,05
Contenido en agua en el equilibrio (%)	13,9±1,5
CEC (meq/100g)	102±4
<u>Cationes de Intercambio:</u>	
Ca ²⁺ (meq/100g)	42±3
Mg ²⁺ (meq/100g)	32±2
Na ⁺ (meq/100g)	25±1
K ⁺ (meq/100g)+ Sr, Ba, Mn, (Al)	2,5±0,3
Presión de hinchamiento ($\rho = 1,60 \text{ g/cm}^3$) (MPa)	5,0±0,9
Conductividad hidráulica ($\rho = 1,60 \text{ g/cm}^3$) (m/s)	$3,6 \cdot 10^{-14}$

7.1.3 El medio acuoso

Las aguas consideradas en este estudio son la correspondiente al granito de referencia, y al agua intersticial de la bentonita FEBEX. El agua granítica de referencia se ha obtenido, en condiciones anóxicas, de un sondeo que corta una fractura situada entre 458 y 469 metros de profundidad en un macizo granítico, por ello es considerada representativa y denominada de referencia. Información detallada sobre el muestreo y composición del agua se puede obtener en P. Gómez y A. Garralón (1999). En equilibrio con el atmósfera, la bentonita presenta un contenido en agua de aproximadamente el 14%, cuando alcanza la saturación su contenido es del 23,8%. Lógicamente, en

los dos casos, el agua intersticial presentará una composición química distinta. Información detallada sobre el agua intersticial de la bentonita FEBEX y su evolución geoquímica se puede encontrar en A. Fernández *et al.* 1999. La Tabla XX presenta las composiciones químicas del agua granítica de referencia y del agua intersticial de la bentonita en las condiciones de humedad del 14% ó del 23,8% (saturación).

Tabla XX.- Composición química de las aguas de referencia.

	Agua en Roca cristalina	Agua en Bentonita	
		Inicial (14% hum.)	Saturación (23,8% hum.)
Cond. Elec. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	405 \pm 10		13230
pH	7,9 \pm 0,1	7.6	7,4
Eh (mV)	-175 \pm 10		
logPCO ₂ (atm)	-2,18		
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	308,0 \pm 0,6	20	133
F ⁻ (mg/l)	0,33 \pm 0,01		
I ⁻ (mg/l)	<0,02		
Cl ⁻ (mg/l)	14,0 \pm 0,1	5675	4000
Br ⁻ (mg/l)	0,23 \pm 0,03		9,1
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	1,50 \pm 0,07	2045	1260
Ca ²⁺ (mg/l)	6,1 \pm 0,1	1300	510
Mg ²⁺ (mg/l)	3,9 \pm 0,3	405	390
Na ⁺ (mg/l)	100,0 \pm 0,7	2370	2100
K ⁺ (mg/l)	2,10 \pm 0,01	40	15
Fe _{tot} (mg/l)	<0,03		0,09
SiO ₂ (mg/l)	22,6 \pm 0,4	16	14,4
TOC (mgC/l)	1,9 \pm 0,4		
U ($\mu\text{g}/\text{l}$)	5,0 \pm 0,1		
Li ⁺ (mg/l)	0,73 \pm 0,01		
Sr ²⁺ (mg/l)	0,055 \pm 0,001		7,5

7.2 Base de Datos determinista

La Base de Datos determinista está formada por los valores conservativos y realistas del sistema de referencia del punto anterior. Es decir, se tiene en cuenta la composición del granito de referencia español y la composición del agua en equilibrio con el mismo, la composición de la

bentonita FEBEX y su agua intersticial, y las condiciones de densidad de la bentonita de la barrera. Como se ha comentado anteriormente, los datos que la forman provienen de resultados experimentales obtenidos en el CIEMAT en la última década, datos bibliográficos y datos extraídos, con los criterios ya enunciados, de los estudios que se han presentado previamente.

La Tabla XXI contiene el intervalo de variación de los parámetros, coeficientes de distribución en granito y bentonita, el coeficiente de difusión aparente, y la mejor estimación en el valor de la solubilidad. El valor conservativo corresponde al mínimo valor, y el valor realista al máximo valor, es decir son situaciones extremas dentro de las cuales varía el parámetro. Esta forma de presentar los resultados no es muy buena, ya que es especialmente difícil que un parámetro presente un valor tanto conservativo como realista, sino que verdaderamente presentará un valor dentro del intervalo que forman, pero no se especifica dónde está el valor que presenta la mayor probabilidad de existir. Si se compara con la Tabla XIII, los intervalos de variación se han reducido, únicamente debido a que se trata de un estudio específico. Esta Tabla puede utilizarse si se desea aplicar un modelo determinista para la Evaluación del Comportamiento, aunque más adelante se asigna una función de densidad de probabilidad a la variación de cada parámetro para cada elemento, lo cual permite definir mejor el parámetro.

Los valores de solubilidad presentados están tomados del documento ENRESA-AGP 49-1PP-I-07-03 Rev. A, ya que no existen valores experimentales para el sistema de referencia de ENRESA 2000. Estos valores se han obtenido mediante códigos geoquímicos, lo cual cubre perfectamente el conocimiento actual sobre el tema.

Tabla XXI.- Intervalos de existencia de los diferentes parámetros para el sistema de referencia ENRESA 2000.

Elemento	K_d (mL/g) roca crist.		K_d (mL/g) bentonita		D_a (m ² /s)		K_s (mol/L)
	Conservativo	Realista	Conservativo	Realista	Conservativo	Realista	Mejor estimación
Be					$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-6}$
C	0	1	0	1	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	
Cl	0	0	0	0	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	
Ca							
Ni	50	500	100	500	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Se	1	8	1	3	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Rb	1	1			$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$	
Sr	1	100	50	200	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Zr	400	5000	100	2000	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Nb	100	1000	100	1000	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Tc Ox (Red)	0 (10)	0 (500)	0 (10)	0 (1000)	$1 \cdot 10^{-10}$ ($1 \cdot 10^{-11}$)	$1 \cdot 10^{-11}$ ($1 \cdot 10^{-12}$)	$1 \cdot 10^{-8}$
Pd	1	100	1	100	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-9}$
Sn	50	300	1	1000	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-8}$
I	0	0	0	1	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	
Cs	150	500	100	1000	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	
Sm	100	1500	200	1000	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Hf					$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Bi					$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ra	100	500	10	500	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Th	100	1000	100	3000	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Pa	10	1000	50	1000	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-7}$
U Ox. (Red)	1 (100)	10 (1000)	1 (100)	10 (1000)	$1 \cdot 10^{-11}$ ($1 \cdot 10^{-12}$)	$1 \cdot 10^{-12}$ ($1 \cdot 10^{-13}$)	$5 \cdot 10^{-7}$
Np Ox. (Red)	1 (50)	50 (500)	5 (100)	10 (2000)	$1 \cdot 10^{-11}$ ($1 \cdot 10^{-12}$)	$1 \cdot 10^{-12}$ ($1 \cdot 10^{-13}$)	$1 \cdot 10^{-9}$
Pu Ox. (Red)	100 (500)	1000 (5000)	50 (300)	100 (3000)	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Am	100	2000	1000	3000	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cm	100	1000	300	3000	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-6}$

7.3 Base de Datos probabilista

La Base de Datos probabilista se construye asignando, a cada valor en el intervalo de variación de un parámetro, una probabilidad. Para poder comprender mejor cual ha sido el proceso seguido, se incluye aquí, en primer lugar, las definiciones de las funciones de distribución que se han utilizado en la Base de Datos.

7.3.1 Distribución de probabilidad

Sea una función $f(x)$ que satisface:

$$1.- f(x) \geq 0 \quad (7.1)$$

$$2.- \int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 1 \quad (7.2)$$

donde la segunda proposición indica que la variable de valor real debe encontrarse entre $-\infty$ e ∞ , por lo cual la probabilidad de que X se encuentre entre a y b se define como:

$$P(a < X < b) = \int_a^b f(x)dx \quad (7.3)$$

se llama *función de probabilidad* o *distribución de probabilidad* para una variable aleatoria continua, pero con mucha frecuencia se denomina *función de densidad de probabilidad* o simplemente *función de densidad*.

La *función de distribución acumulada*, o simplemente la *función de distribución* $F(x)$ para una variable aleatoria continua se define por:

$$F(x) = P(X \leq x) = P(-\infty < X \leq x) = \int_{-\infty}^x f(u)du \quad (7.4)$$

La probabilidad de que X se encuentre entre x y $x+\Delta x$ viene dada por

$$P(x \leq X \leq x + \Delta x) = \int_x^{x+\Delta x} f(u)du \quad (7.5)$$

así que si Δx es pequeño tenemos que:

$$P(x \leq X \leq x+\Delta x) = f(x) \cdot \Delta x \quad (7.6)$$

y ahora, de acuerdo con (7.4) al diferenciar en ambos lados:

$$\frac{dF(x)}{dx} = f(x) \quad (7.7)$$

para todos los puntos donde $f(x)$ es continua, es decir la derivada de la función de distribución es la función de densidad (Spiegel, 1976).

Las funciones de probabilidad permiten asignar un valor a un parámetro partiendo de valores empíricos escasos o muy diferentes. Lógicamente se asigna mejor un tipo de función de probabilidad si se dispone de muchos datos, pero aun así el tipo de función elegido depende del criterio del que la construye. Un bonito ejemplo sobre este problema se puede leer en Davison *et al.* 1994, donde disponiéndose de 14 valores de tortuosidad, entre 2,32 y 7,5, se presentan los ajustes a 8 diferentes distribuciones. La forma normal de abordar éste problema es mediante la consulta a los expertos sobre los parámetros, cuya distribución de probabilidad se quiere obtener.

En este trabajo se utilizan los siguientes tipos de distribución:

distribución uniforme y logarítmico-uniforme

distribución triangular y logarítmico-triangular

y distribución beta

con las siguientes definiciones:

Distribución uniforme	
Función de densidad	
$f(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{b-a} & a \leq x \leq b \\ 0 & \text{fuera del intervalo} \end{array} \right\}$	
Función de distribución	
$F(x) = P(X \leq x) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & x < a \\ \frac{(x-a)}{(b-a)} & a \leq x < b \\ 1 & x \geq b \end{array} \right\}$	
Media	Varianza
$\mu = \frac{1}{2}(a+b)$	$\sigma^2 = \frac{1}{12}(b-a)^2$

Distribución logarítmico-uniforme	
Función de densidad	
$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{x \ln(b/a)} & a \leq x \leq b \\ 0 & \text{fuera del intervalo} \end{cases}$	
Función de distribución	
$F(x) = P(X \leq x) = \begin{cases} 0 & x < a \\ \frac{\ln(x/a)}{\ln(b/a)} & a \leq x < b \\ 1 & x \geq b \end{cases}$	
Media	Varianza
$\mu = \frac{b-a}{\ln(b/a)}$	$\sigma^2 = \frac{b^2 - a^2}{2 \ln(b/a)} - \frac{(b-a)^2}{(\ln(b/a))^2}$

Distribución triangular		
Función de densidad		
$f(x) = \begin{cases} 0 & x < a \\ \frac{2}{b-a} \frac{x-a}{c-a} & a \leq x < c \\ \frac{2}{b-a} \frac{b-x}{b-c} & c \leq x < b \\ 0 & b \leq x \end{cases}$		
Función de distribución		
$F(x) = \begin{cases} 0 & x < a \\ \frac{(x-a)^2}{(b-a)(c-a)} & a \leq x < c \\ 1 - \frac{(b-x)^2}{(b-a)(b-c)} & c \leq x < b \\ 1 & b \leq x \end{cases}$		
Mínimo:	Máximo:	Moda:
a	b	c
Media	Varianza	
$\mu = \frac{a+b+c}{3}$	$\sigma^2 = \frac{a^2 + b^2 + c^2 - ab - ac - bc}{18}$	

Distribución logarítmico-triangular		
Función de densidad		
$f(x) = \begin{cases} 0 & x < a \\ \frac{2 \left[\ln\left(\frac{x}{a}\right) \right] \left(\frac{1}{x}\right)}{\ln\left(\frac{b}{a}\right) \ln\left(\frac{c}{a}\right)} & a \leq x < c \\ \frac{2 \left[\ln\left(\frac{b}{x}\right) \right] \left(\frac{1}{x}\right)}{\ln\left(\frac{b}{a}\right) \ln\left(\frac{b}{c}\right)} & c \leq x < b \\ 0 & b \leq x \end{cases}$		
Función de distribución		
$F(x) = \begin{cases} 0 & x < a \\ \frac{\left[\ln\left(\frac{x}{a}\right) \right]^2}{\ln\left(\frac{b}{a}\right) \ln\left(\frac{c}{a}\right)} & a \leq x < c \\ 1 - \frac{\left[\ln\left(\frac{b}{x}\right) \right]^2}{\ln\left(\frac{b}{a}\right) \ln\left(\frac{b}{c}\right)} & c \leq x < b \\ 1 & b \leq x \end{cases}$		
Mínimo: a	Máximo: b	Moda: c

Distribución beta	
Función de densidad	
$f(x) = \frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} \frac{1}{(b-a)^{\alpha+\beta-1}} (x-a)^{\alpha-1} (b-x)^{\beta-1}$	
Función de distribución	
La función de densidad beta no tiene función primitiva, mediante integración numérica se calcula el valor de la función de distribución en cada punto.	
Media $\mu = a + (b-a) \frac{\alpha}{\alpha + \beta}$	Varianza $\sigma^2 = (b-a)^2 \frac{\alpha \beta}{(\alpha + \beta)^2 (\alpha + \beta + 1)}$

La distribución beta es una función muy flexible ya que es muy diferente según el valor de los parámetros de forma α y β . Así, podemos tener las situaciones de la Tabla XXII, alguno de cuyos casos se representan en la Figura 6.

Tabla XXII.- Variaciones en la forma de la función beta, según los valores de los parámetros α y β

Forma de la distribución beta	α	β
Uniforme	0,0	0,0
Triángulo izquierda	0,0	1,0
Triángulo derecha	1,0	0,0
Simétrica	$\alpha = \beta$	$\beta = \alpha$
Sesgada hacia la derecha	$\alpha < \beta$	$\beta > \alpha$
Sesgada hacia la izquierda	$\alpha > \beta$	$\beta < \alpha$
Forma de U	$\alpha < 0,0$	$\beta < 0,0$
Forma de J	$\alpha \geq 0,0$	$\beta < 0,0$
Forma de J en el otro sentido	$\alpha \leq 0,0$	$\beta > 0,0$

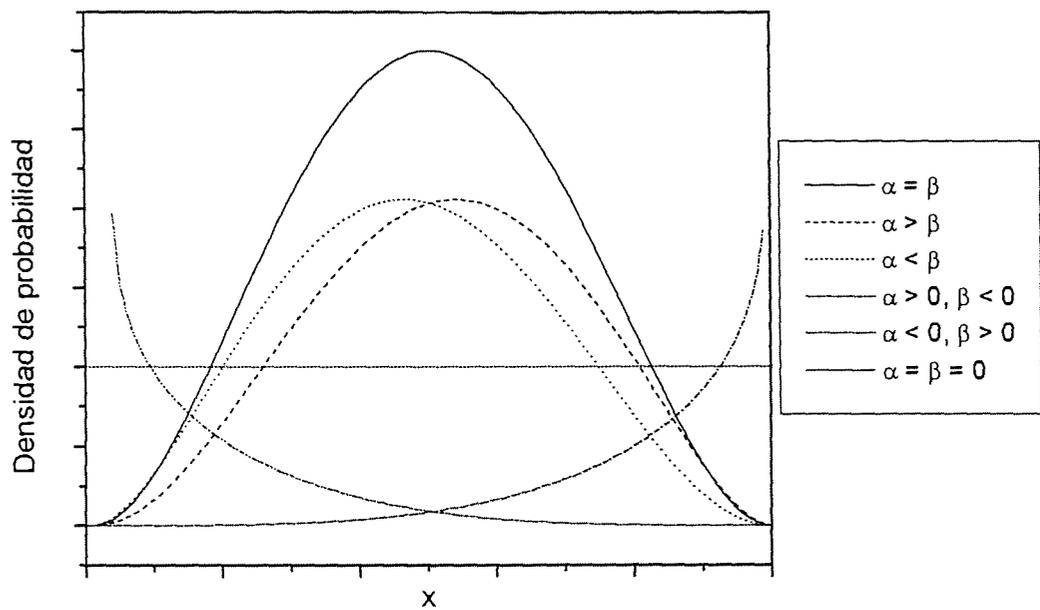


Figura 6.- Distintas formas de la función beta.

Una solución a la distribución beta requiere conocer el valor mínimo y máximo que definen el rango de la variable aleatoria (a y b respectivamente) y los dos exponentes α y β . Los exponentes pueden calcularse si se conoce la media y la varianza.

La varianza es el cuadrado de la desviación típica, que es una medida de dispersión absoluta. Aquí, es más útil utilizar una medida de dispersión relativa, como es el coeficiente de variación (C.V.), que es el cociente entre la desviación típica y la media. Generalmente se expresa como un porcentaje entre 0 y 1.

Conociendo el valor medio y el coeficiente de variación, los valores mínimo y máximo de interés se encuentran entre más y menos tres veces la desviación típica del valor medio (Kaplan, 1989), es decir:

$$a = \mu(x) - 3 \cdot \sigma(x)$$

$$b = \mu(x) + 3 \cdot \sigma(x)$$

En ocasiones los modelos usan parámetros para los cuales no se dispone de información, estos parámetros suelen describirse mediante distribuciones uniformes o logarítmico-uniformes, de forma que se minimiza el sesgo en las distribuciones. Ambas distribuciones implican que no hay indicación de que un valor, en el rango, sea mejor que otro. Cuando el rango de los datos es de órdenes de magnitud, es el logaritmo del valor el que se asume que sigue la distribución uniforme.

7.3.2 Base de Datos de K_d en granito y bentonita

Aprovechando la información disponible, y utilizando las funciones de densidad de probabilidad, se presentan, en la Tabla XXIII, las funciones de distribución para el coeficiente de distribución, en el granito, de los radionucleidos de interés, junto con los parámetros que las determinan. La Tabla XXIV es equivalente pero para la bentonita compactada. Ambas tablas contienen una columna con el número de la figura que corresponde a la distribución de probabilidad, figuras que se presentan en el Anexo I.

Tabla XXIII.- Coeficientes de distribución, Kd (mL/g), en granito, tipo de función de distribución y parámetros determinante.

Elemento	Tipo de distribución	Mínimo a	Máximo b	Media μ (moda c)	C. V.	α	β	Fig.
C	uniforme	0	1					7
Cl	constante			0				
Ni	beta	50	500	200	0,4	2,01	4,02	7
Se	uniforme	1	8					7
Rb	constante			1				
Sr	beta	1	100	12	0,6	1,96	15,71	8
Zr	beta	400	5000	2000	0,3	4,29	8,04	8
Nb	uniforme	100	1000					8
Tc ox.	constante			0				
red.	beta	10	500	100	0,5	2,46	10,94	9
Pd	triangular	1	100	(10)				9
Sn	uniforme	50	300					9
I	constante			0				
Cs	uniforme	150	500					10
Sm	beta	100	1500	500	0,2	11,14	27,86	10
Ra	uniforme	100	500					10
Th	uniforme	100	1000					11
Pa	beta	10	1000	200	0,6	1,83	7,73	11
U ox.	uniforme	1	10					11
red.	uniforme	100	1000					12
Np ox.	beta	1	50	5	0,8	0,84	9,41	12
red.	uniforme	50	500					12
Pu ox.	beta	100	1000	300	0,4	1,94	6,78	13
red.	beta	500	5000	1500	0,4	1,94	6,78	13
Am	log-uniforme	100	2000					13
Cm	uniforme	100	1000					14

Tabla XXIV.- Coeficientes de distribución, Kd (mL/g), en bentonita compactada, tipo de función de distribución y parámetros determinante.

Elemento	Tipo de distribución	Mínimo a	Máximo b	Media μ (moda c)	C. V	α	β	Fig.
C	uniforme	0	1					7
Cl	constante			0				
Ni	beta	100	500	300	0,2	5,06	5,05	14
Se	uniforme	1	3					14
Rb								
Sr	uniforme	50	200					15
Zr	beta	100	2000	500	0,5	1,81	6,79	15
Nb	uniforme	100	1000					8
Tc ox. red.	constante log-uniforme			0				15
Pd	uniforme	1	100					16
Sn	beta	1	1000	300	0,5	2,48	5,82	16
I	uniforme	0	1					16
Cs	beta	100	1000	700	0,2	5,45	2,73	17
Sm	uniforme	200	1000					17
Ra	uniforme	10	500					17
Th	beta	100	3000	1000	0,4	3,18	7,07	18
Pa	uniforme	50	1000					18
U ox. red.	uniforme uniforme	1 100	10 1000					11 12
Np ox. red.	uniforme beta	5 100	10 2000	500	0,5	1,81	6,79	18 19
Pu ox. red.	uniforme beta	50 300	100 3000	1200	0,4	2,01	4,02	19 19
Am	uniforme	1000	3000					20
Cm	uniforme	300	3000					20

7.3.3 Base de Datos de Coeficientes de Difusión en bentonita compactada

Para el caso de los valores de coeficientes de difusión aparente, no se tiene ningún criterio que permita una mejor definición, por ello la Tabla XXV coincide con los intervalos de la tabla determinista y el tipo de distribución elegido es siempre uniforme.

Tabla XXV.- Coeficientes de difusión aparente, D_a (m^2/s), en bentonita compactada y función de distribución.

Elemento	Distribución	Máximo	Mínimo
Be	uniforme	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$
C	uniforme	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Cl	uniforme	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Ni	uniforme	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-13}$
Se	uniforme	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Rb	uniforme	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Sr	uniforme	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Zr	uniforme	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-14}$
Nb	uniforme	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-13}$
Tc Ox	uniforme	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$
(Red)	uniforme	$(1 \cdot 10^{-11})$	$(1 \cdot 10^{-12})$
Pd	uniforme	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Sn	uniforme	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-13}$
I	uniforme	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Cs	uniforme	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Sm	uniforme	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$
Hf	uniforme	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-15}$
Bi	uniforme	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Ra	uniforme	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Th	uniforme	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$
Pa	uniforme	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$
U Ox.	uniforme	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$
(Red)	uniforme	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-13}$
Np Ox.	uniforme	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$
(Red)	uniforme	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-13}$
Pu	uniforme	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$
Am	uniforme	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$
Cm	uniforme	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$

7.3.4 *Base de Datos de Solubilidades*

El estudio de solubilidades contenido en este documento está tomado del documento ENRESA-AGP 49-1PP-07-03 Rev. A, como se ha comentado anteriormente, pues no se dispone de datos experimentales propios.

La determinación de la solubilidad puede realizarse, o bien experimentalmente, mediante la reproducción del fenómeno en laboratorio, o bien matemáticamente, aplicando las leyes termodinámicas que gobiernan el proceso de disolución (ley de acción de masas, Debye-Hückel, neutralidad eléctrica, equilibrio de masas, conservación de electrones, etc.). En el primero de los casos, los resultados están asociados a una incertidumbre relacionada con el error experimental de medida, pudiendo caracterizarse adecuadamente aumentando el número de determinaciones. En el segundo caso, la incertidumbre está asociada con los datos termodinámicos (energía libre, entalpía de formación, etc.) que intervienen en la formulación matemática. Existen varias bases de datos que contienen datos estándar de un numeroso conjunto de especies químicas, sin embargo, los datos relativos a algunos elementos, en particular de los actínidos, son escasos o incluso inexistentes.

Otra de las fuentes importantes de incertidumbre que existe en los valores de la solubilidad, es la relacionada con el ambiente geoquímico en el cual se produce el fenómeno. No existe una certeza sobre el valor que pueden adquirir los distintos parámetros fisicoquímicos, aunque pueden marcarse unos límites máximos y mínimos de variabilidad de los mismos. Esta variabilidad ocasiona un rango más o menos ancho de valores de solubilidad, que se manifiestan según una función de distribución. Los valores extremos del rango, junto con la función de distribución, caracterizan la solubilidad y la incertidumbre asociada. La forma de la función de distribución dependerá fundamentalmente de la cantidad y tipo de datos de los que se dispongan, así como de la manera de determinación.

Los cálculos termodinámicos se han realizado mediante el código de especiación y solubilidad EQ3/6. Los cálculos de solubilidad se han realizado equilibrando, para cada radionucleido, el agua intersticial de la bentonita con la fase sólida que se considera limitante en dichas condiciones geoquímicas. Los resultados obtenidos se compararon con datos experimentales, datos de análogos naturales, y con datos propuestos en otros ejercicios de Evaluación del Comportamiento, de forma que se estableció un rango de valores (límite máximo y mínimo), la mejor estimación (para la base determinista), y la función de probabilidad asociada a la solubilidad de cada radionucleido.

En la Tabla XXVI se presentan los resultados de los cálculos, mostrando las fases sólidas que controlan la solubilidad y la especiación acuosa.

Tabla XXVI.- Fases sólidas limitantes de la solubilidad y especiación acuosa.

Elemento	Fases sólidas	Especies acuosas
Ni	NiO ₂	Ni ²⁺ , NiHCO ₃ ⁺
Se	Fe ₂ Se	HSe ⁻
Sr	SrSO ₄ , SrCO ₃	Sr ²⁺ , SrHCO ₃ ⁺ , SrCO ₃
Zr	ZrO _{2(am)}	Zr(OH) ₄
Nb	NaNbO ₃	NbO ₃ ⁻ , Nb(OH) ₅
Tc	TcO ₂ ·1,63H ₂ O	TcO(OH) ₂ , (TcO(OH) ₂) ₂ , TcOCO ₃ OH ⁻
Pd	PdO	Pd(OH) ₂
Ag	AgCl	AgCl, AgCl ₂ ⁺ , AgCl ₃ ²⁺
Sn	SnO ₂	Sn(OH) ₄ , Sn(OH) ₅ ⁻
Sm	Sm ₂ (CO ₃) ₃ , SmOHCO ₃	SmCO ₃ ⁺ , Sm(CO ₃) ₂ ⁻
Ra	RaSO ₄	Ra ²⁺ , RaSO _{4(aq)}
Th	Th(OH) _{4(am)}	Th(OH) ₄ , Th(OH) ₃ CO ₃ ⁻
Pa	Pa ₂ O ₅	PaO ₂ OH
U	UO _{2(fuel)}	U(OH) ₄
Np	Np(OH) ₄ , NpO ₂	Np(OH) ₃ CO ₃ ⁻ , Np(OH) ₄
Pu	Pu(OH) _{4(am)}	Pu(OH) ₄ , PuCO ₃ ⁺ , Pu(OH) ₂ ⁺
Am	AmOH(CO ₃)	AmCO ₃ ⁺ , Am(CO ₃) ₂ ⁻ , Am(CO ₃) ₃ ³⁻
Cm	CmOH(CO ₃)	CmOH ²⁺ , Cm ³⁺ , CmSO ₄ ⁺

En la Tabla XXVII se encuentran las solubilidad, con un valor máximo y otro mínimo, el tipo de distribución de probabilidad que sigue y la mejor estimación, parámetro que se utiliza en el análisis determinista del transporte de radionucleidos.

Tabla XXVII.- Límites de solubilidad establecidos para los diferentes radionucleidos. Solubilidad en mol/L.

	Máximo	Mínimo	Moda	Función de distribución
Ni	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-5}	-	Log uniforme
Se	10^{-7}	10^{-9}		Log uniforme
Sr	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-6}	10^{-5}	Log triangular
Zr	10^{-6}	10^{-10}		Log uniforme
Nb	10^{-3}	10^{-8}	10^{-5}	Log triangular
Tc	10^{-7}	10^{-8}		Log uniforme
Pd	10^{-6}	10^{-9}	$4 \cdot 10^{-9}$	Log triangular
Ag	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-10}	10^{-10}	Log triangular
Sn	10^{-6}	10^{-8}		Log uniforme
Sm	10^{-5}	10^{-7}		Log uniforme
Ra	10^{-6}	10^{-10}		Log uniforme
Th	10^{-6}	10^{-8}		Log uniforme
Pa	10^{-6}	10^{-7}		Log uniforme
U	$7 \cdot 10^{-5}$	10^{-8}	$5 \cdot 10^{-7}$	Log triangular
Np	10^{-7}	10^{-10}	10^{-9}	Log triangular
Pu	10^{-5}	10^{-10}	10^{-8}	Log triangular
Am	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-8}$	10^{-5}	Log triangular
Cm	10^{-6}	10^{-10}	10^{-6}	Log triangular

8 AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Tiziana Missana la lectura y corrección del manuscrito, y a José Luis Cormenzana su información sobre las funciones de distribución. La versión 0 de este trabajo se enmarcó dentro del Proyecto “Migración y Coloides (MYCO)”, estando esta versión 1 enmarcada dentro del Proyecto de “Fisicoquímica de Actínidos y Mecanismos de Sorción (FISQUIA)” ambos desarrollados bajo contrato con ENRESA.

9 REFERENCIAS

- Albinsson, Y. (1991) "Sorption of radionuclides in granitic rock. SKB Technical Report 91-07.
- Altmann, S.; Bruno, J. (1998) "Using Chemical Thermodynamics Models for guiding radioelement K_d investigations for Performance Assessment" Status Report, Sorption Modelling Forum, Issy-les-Moulineaux, 23-24 marzo 1998.
- Andersson, K. (1996) "Chemical and Physical Transport Parameters for SITE-94" SKI Report 96:2.
- Anderson, J.; Grundteknik, G. (1999) "SR 97. Data and data uncertainties. Compilation of data and data uncertainties for radionuclide transport calculations". Technical Report TR-99-09.
- Baes, C.F.; Mesmer, R.E. (1981) "The thermodynamics of Cations Hydrolysis" Am. J. of Science, 281, 935-962.
- Brandberg, F.; Skagius, K. (1991) "Porosity, sorption and diffusivity data compiled for the SKB 91 study". SKB TR-91-16.
- Bruno, J.; Duro, L. (1998) "Comentarios y sugerencias al programa de Ensayos de Adsorción del proyecto MYCO" QuantiSci, abril de 1998.
- Carbol, P.; Engkvist, I. (1997) "Compilation of radionuclides sorption coefficients for performance assessment" SKB rapport R-97-13.
- Coles, D.G.; Ramspott, L.D. (1982) "¹⁰⁶Ru migration in a deep tuffaceous alluvium aquifer, Nevada Test Site: discrepancy between field observations and prediction from laboratory measurements" Science 215, 1235-1237.
- Crank, J. (1975) "The mathematics of Diffusion" 2ª edición, Clarendon Press, Oxford.
- Davison, C.C.; Chan, T.; Brown, A.; Gascoyne, M.; Kamineni, D.C. Lodha, G.S.; Melnyk, T.W.; Nakka, B.W.; O'Connor, P.A.; Ophori, D.U.; Scheier, N.W.; Soonawala, N.M.; Stanchell, F.W.; Stevenson, D.R.; Thorne, G.A.; Vandergraaf, T.T.; Vilks, P.; Whitaker, S.H. (1994) "The Disposal of Canada's Nuclear Fuel Waste: The Vault Model for postclosure Assessment" AECL-10719, COG-93-9.
- Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. (1990) "Surface Complexation modeling. Hydrated Ferric Oxide". John Wiley and Sons, New York.
- ENRESA (1997) "Evaluación del Comportamiento y de la Seguridad de un Almacenamiento Geológico Profundo en granito". Publicación Técnica 06/97.
- ENRESA (1998) "FEBEX Bentonite: Origin, Properties and Fabrication of Blocks" Publicación Técnica 05/98.

- ENRESA (1999) "Evaluación del Comportamiento y de la Seguridad de un almacenamiento profundo en arcilla" ENRESA Publicación Técnica 03/99.
- ENRESA-AGP (1995), "Evaluación del Comportamiento. Opción granito. Almacenamiento Geológico Profundo". 48-1P-I-OOG-01.
- ENRESA-AGP (1996) "Evaluación del Comportamiento. AGP Granito. Modelo conceptual fisico-químico" 48-1P-I-OOG-16.
- ENRESA-AGP (1999) "Inventario de radionucleidos e isótopos estables en el combustible para cálculos de liberación y transporte. ENRESA 2000". 49-1PP-L-02-10.
- ENRESA-AGP (1999) "Límites de solubilidad de los radionucleidos considerados en el ejercicio de Evaluación del Comportamiento ENRESA 2000". 49-1PP-I-07-03 Rev. A.
- Fernández, A.M.; Rivas, P.; Cuevas, J. (1999) "Estudio del agua intersticial de la arcilla FEBEX". FEBEX Technical report 70-IMA-L-0-44.
- Gómez, P.; Garralón, A. (1999) "Composición del agua profunda del granito de referencia para los ejercicios de Evaluación del Comportamiento" CIEMAT/DIAE/54241/99/1 Informe interno.
- Hakanen, M.; Hölttä, P. (1992) "Review of sorption and diffusion parameters for TVO-92". Report YJT-92-14.
- Hernández Benítez, A. (1999) "Selección de muestras sólidas para la realización de ensayos de capacidades de sorción: CIEMAT/DIAE/54231/4/99.
- Hobar, D.E.; Bruton, C.J.; Millero, F.J.; Chou, I-M.; Trauth, K.; M.; Anderson, D. R. (1996) "Estimates of the Solubilities of Waste Element Radionuclides in Waste Isolation Pilot Plant Brines: A report by the Expert Panel on the Source Term". Sandia National Laboratories, SAND96-0098.
- JNC. (1999) "H12 Project to Establish Technical Basis for HLW Disposal in Japan." Supporting Report 3. Safety Assessment. The Draft Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan. Japan Nuclear Cycle Development Institute.
- Johnson, L.H.; LeNeveu, D.M.; Shoesmith, D.W.; Oscarson, D.W.; Gray, M.N.; Lemire, R.J.; Garisto, N.C. (1994) "The Disposal of Canada's Nuclear Fuel Waste: The Vault Model for postclosure Assessment" AECL-10714, COG-93-4.
- Johnson, L.H.; Tait, J.C.; Shoesmith, D.W.; Crosthwaite, J.L.; Gray, M.N. (1994) "The Disposal of Canada's Nuclear Fuel Waste: The Vault Model for postclosure Assessment" AECL-10718, COG-93-8.

- Kaplan, P.G. (1989) "Modeling the Uncertainties in the Parameter Values of a Sparse Data Set Using the Beta Probability Distribution". SAND89-2377CC.
- Kato, H.; Muroi, M.; Yamada, N.; Ishida, H.; Sato, H. (1995) "Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite" Scientific Basis for Nuclear waste Management XVIII, Mat. res. Soc. Symp. Proc. Vol. 353, 277-284.
- McKinley, I.G.; Alexander, W.R. (1992) "Constraints on the Applicability of 'In-situ Distribution Coefficient' Values" J. Environ. Radioactivity 15, 19-34.
- McKinley, I.G.; Savage, D. (1994) "Comparison of solubility databases Used for HLW Performance Assessment" Radiochimica Acta 66/67, 657-665.
- Mingarro, E. (1995) "Predicción de fenómenos de transporte en campo próximo y lejano. Interacción fases sólidas/fase líquida". ENRESA Publicación Técnica 06/95.
- Missana, T. (1999) "Caracterización de la superficie de un sólido en suspensión acuosa: Métodos experimentales para la determinación de los parámetros necesarios en la modelización de la complejación superficial. Teoría de la Doble Capa Eléctrica". Proyecto MYCO CIEMAT/DIAE/1999.
- Muurinen, A. (1992) "Transport processes in the buffer and backfill of spent fuel disposal. Data for TVO-92 safety analysis." Report YJT-92-09.
- Muurinen, A. (1994) "Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite" Technical Research Centre of Finland. VTT Publications 168.
- NEA-OCDE (1997) Working group on Integrated Performance Assessment of Deep repositories. "Lesson Learnt from Ten Performance Assessment Studies"
- Ohlsson, Y.; Neretnieks, I. (1997) "Diffusion data in granite. recommended values". SKB Technical Report 97-20.
- Papp, T.; Kjellbert, N.; Eng, T.; Nilsson, S.; Sellin, P.; Ström, A. (1990) "Arbetsbeskrivning för SKB 91, AR 90-26, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Suecia.
- Pearson F.J.; Scholtis, A. (1992) "Chemistry of reference waters of the Crystalline Basement of Northern Switzerland for safety assessment studies" NAGRA: Technical Report NTB 93-07. Wettingen (Suiza).
- Perez del Villar & Berta de la Cruz (1989) "Caracterización mineralógica y geoquímica del granito sano y alterado del macizo de El Berrocal (Sierra de Gredos, Toledo)" Studia Geologica Salmanticensia XXVI:47-80.
- Perez del Villar, B. de la Cruz, J.S. Cozar (1990) "Estudio mineralógico, petrográfico y geoquímico del granito de El Berrocal (Sierra de Gredos, Toledo)" Informe interno CIEMAT.

- Serne, R.J.; Muller, A.B. (1987) "A perspective on adsorption of radionuclides onto geologic media" en *The Geologic disposal of High Level Radioactive Waste* (D.C. Brookins editor) Theophrastus Publications, Atenas, Grecia, 407-443.
- Spiegel, M.R. (1976) "Teoría y problemas de Probabilidad y Estadística" Serie de compendios Schaum, McGraw-Hill.
- SKB (1992) "SKB-91. Final disposal of spent nuclear fuel. Importance of the bedrock for safety". SKB Technical Report 92-20.
- Stenhouse, M.J. (1995) "Sorpton Databases for Crystalline, Marl and Bentonite for Performance Assessment" NAGRA Technical report 93-06.
- Stenhouse, M.J.; Pöttinger, J. (1994) "Comparison of sorption databases used in recent performance assessment involving crystalline rock". *Radiochimica Acta* 66/67, p.267-275.
- Tierney, M.S. (1990) "Constructing Probability Distributions of Uncertain Variables in Models of the Performance of the Waste Isolation Pilot Plant: The 1990 Performance Simulations" SAND90-2510.
- Tierney, M.S. (1990) "Constructing Probability Distributions of Uncertain Variables in models of the Performance of the Waste Isolation Pilot plant: The 1990 Performance Simulations" Sandia National Laboratories, SAND90-2510.
- Vandergraaf, T.T.; Ticknor, K.V. (1994) "A Compilation and Evaluation of Sorption Coefficients Used in the Geosphere Model of SYVAC for the 1990 Assessment of Whiteshell Research Area". AECL-10546, COG-92-59.
- Vieno (1995) "Databases for transport in bentonite in the EIS, H-3, Kristallin-I, SKB-91 and TVO-92 performance analyses. In Proc. Crystalline Group Workshop on Role and Properties of Bentonite in the Performance Analysis of HLW Repositories, Helsinki, Finlandia, Febrero 1995.
- Vuorinen, U.; Leino-Forsman, H. (1992) "Solubility and Speciation calculations (EQ3/6) for the elements of importance in TVO-92". Report YJT-92-11.
- Yu, J-W.; Neretnieks, I. (1997) "Diffusion and Sorption properties of radionuclides in Compacted Bentonite" SKB Technical Report 97-12.

10 ANEXO I

- ♦ Gráficas de las funciones de distribución de probabilidad en la sorción de los radionucleidos seleccionados.

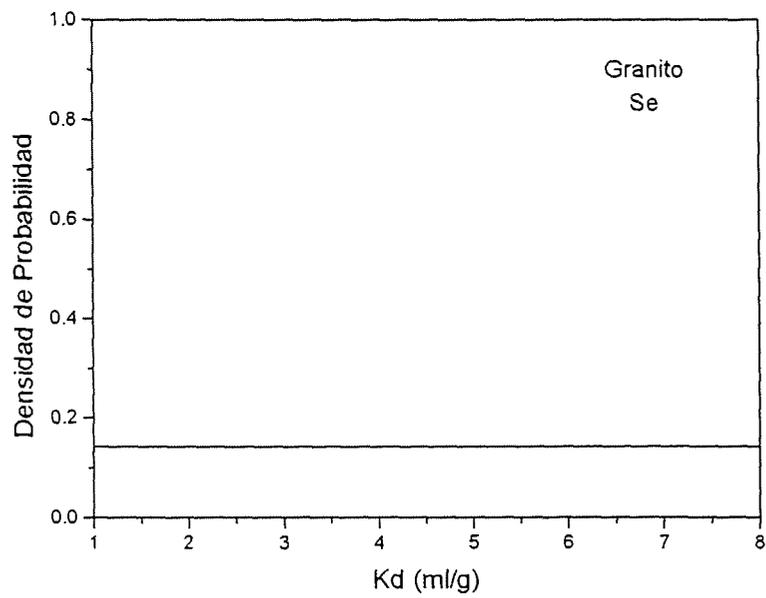
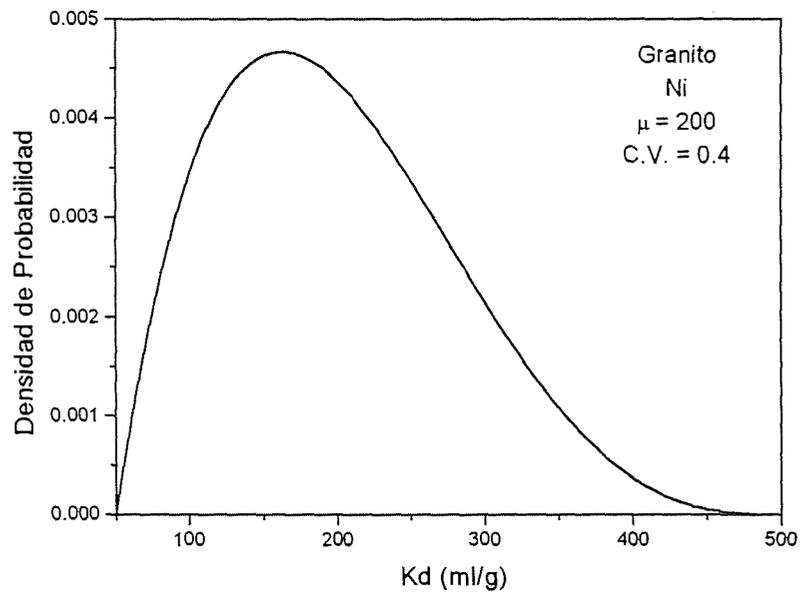
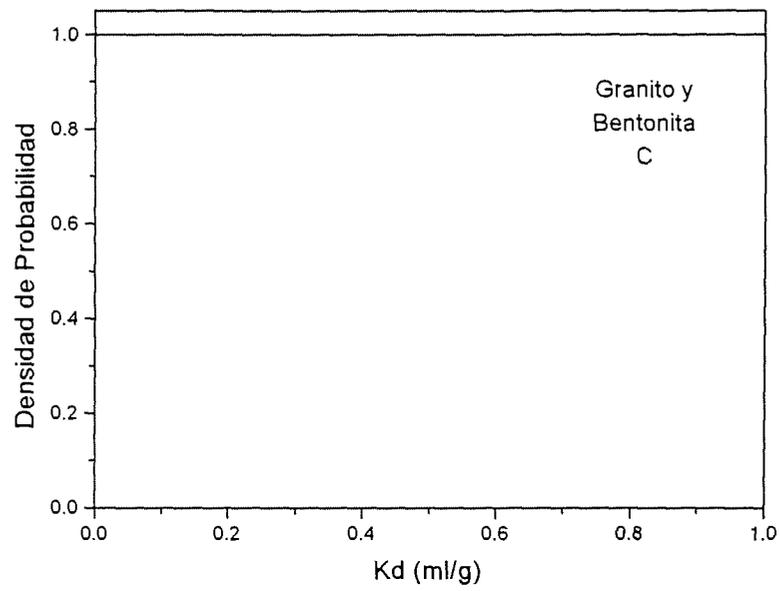


Figura 7.- Función de Densidad de Probabilidad para Carbono (granito y bentonita), Niquel y Selenio, en granito.

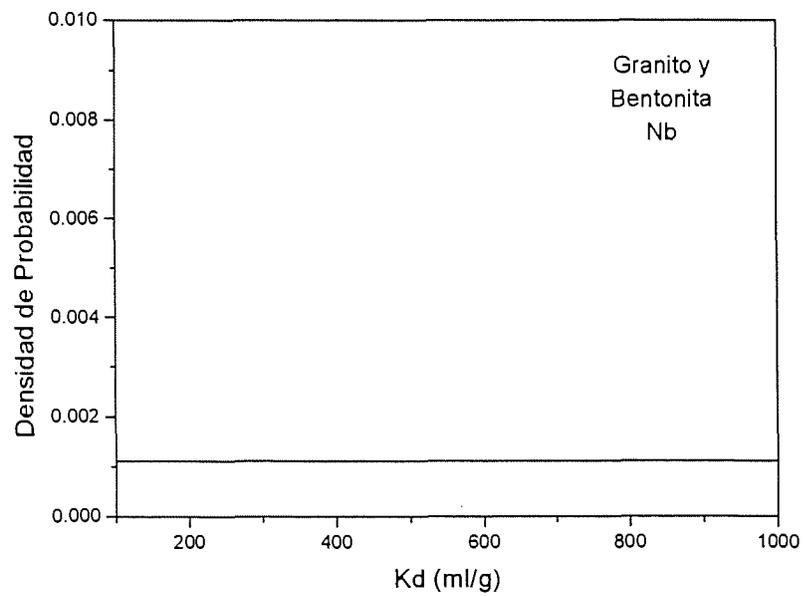
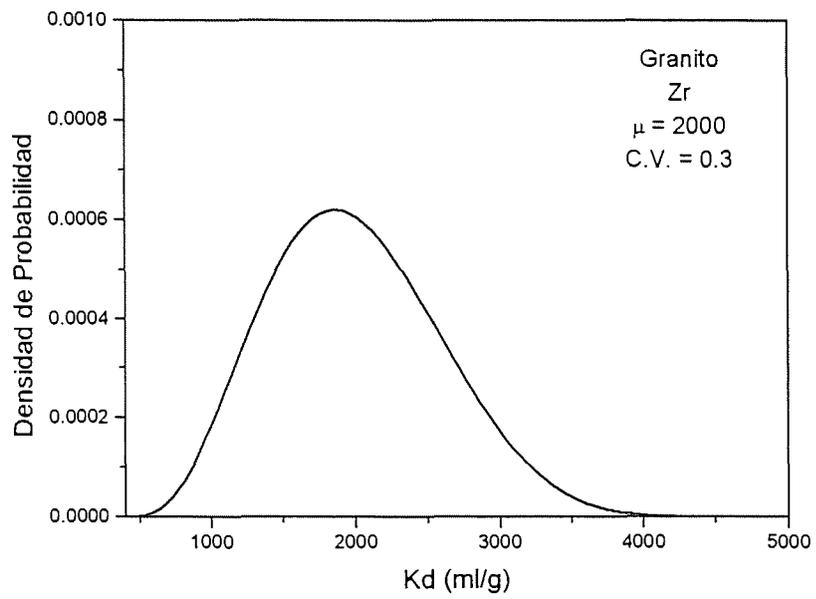
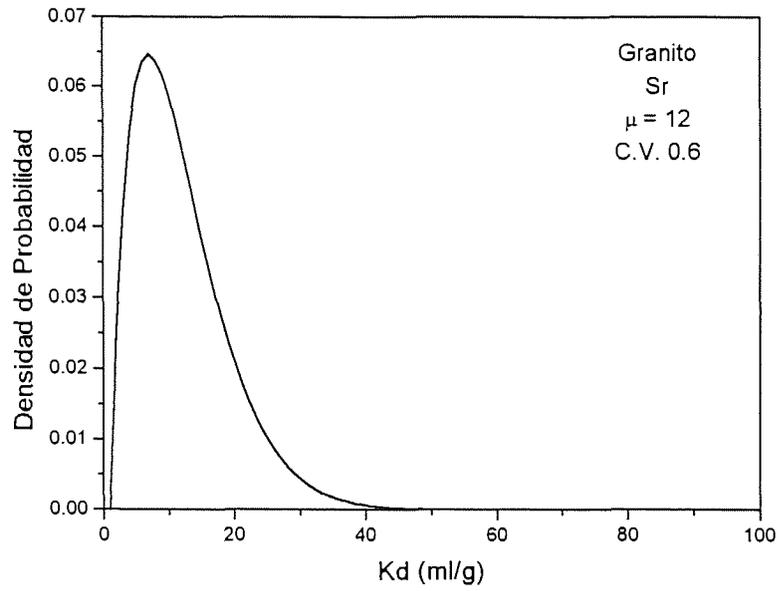


Figura 8.- Función de Densidad de Probabilidad para Estroncio y Circonio, en granito, y Niobio en granito y bentonita.

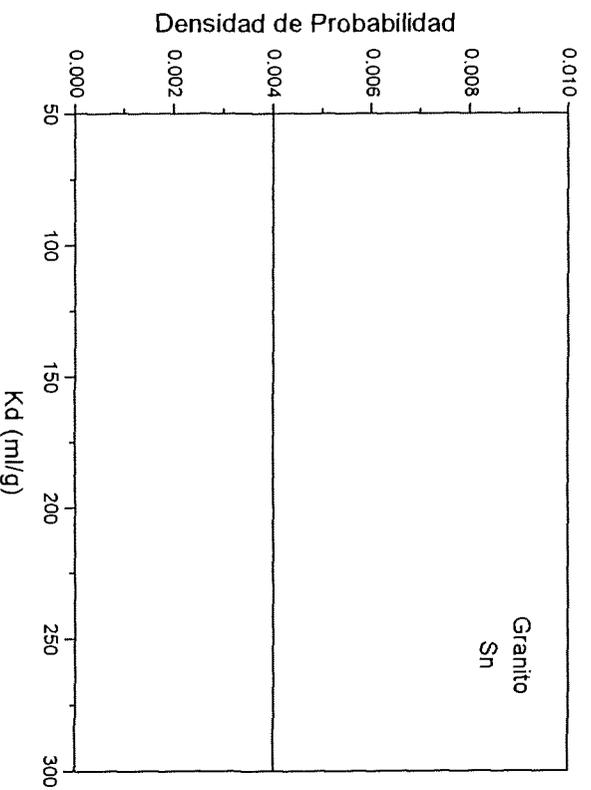
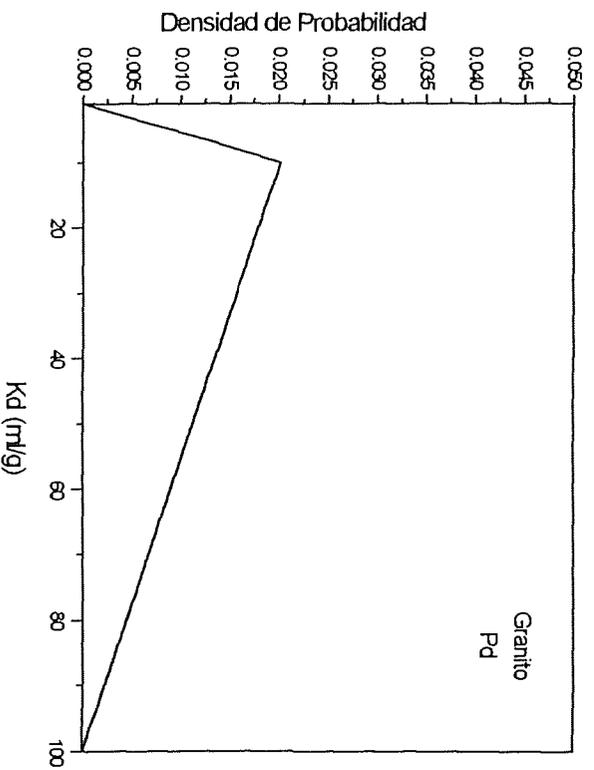
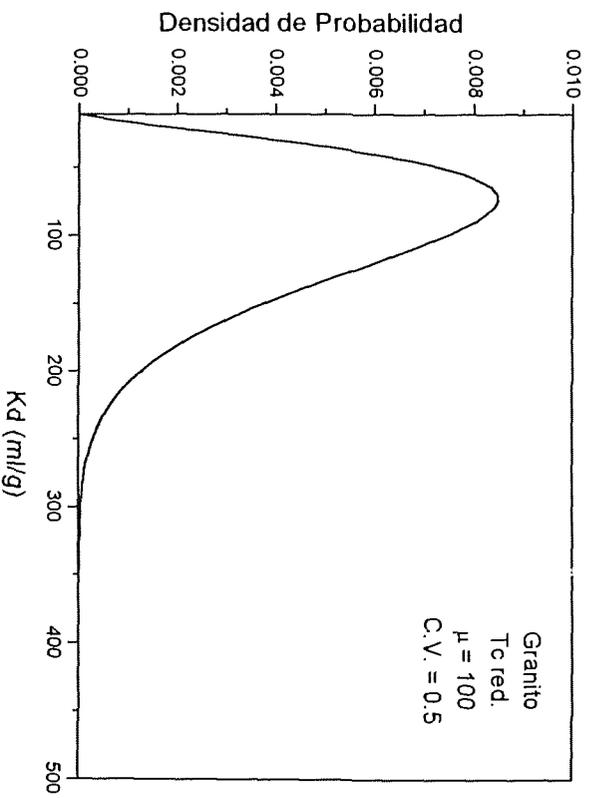


Figura 9.- Función de Densidad de Probabilidad para Tecnecio (red.), Paladio y Estaño en granito.

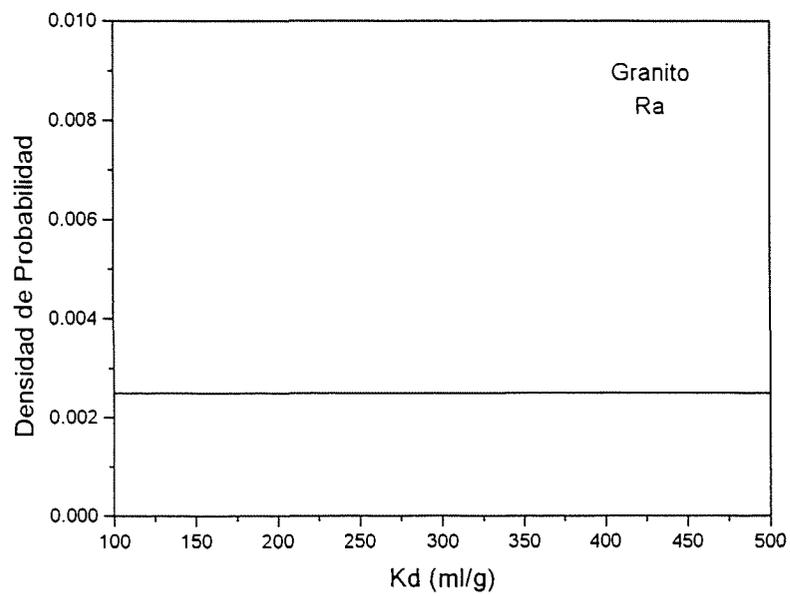
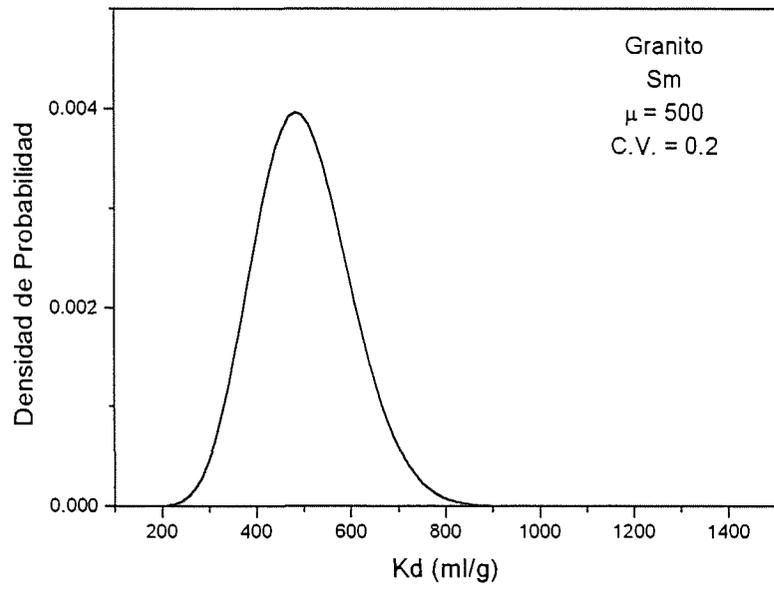
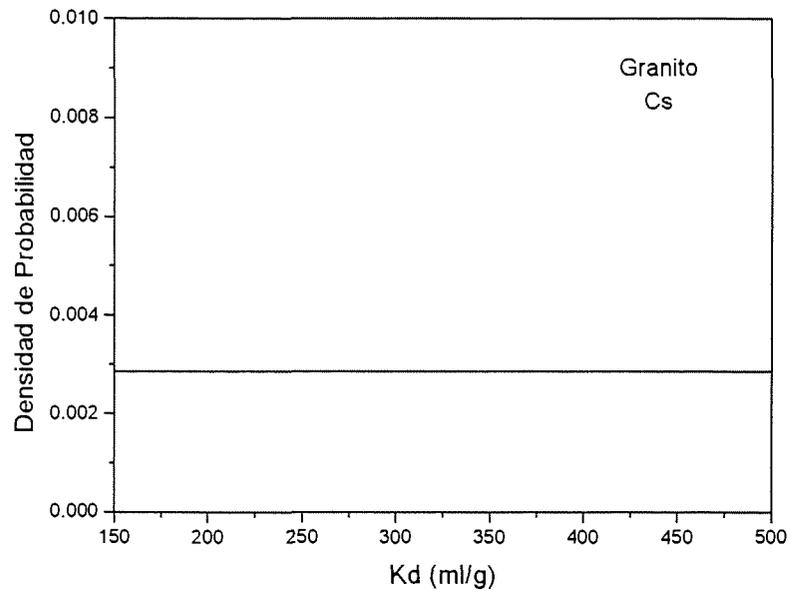


Figura 10.- Función de Densidad de Probabilidad para Cesio, Samario y Radio en granito.

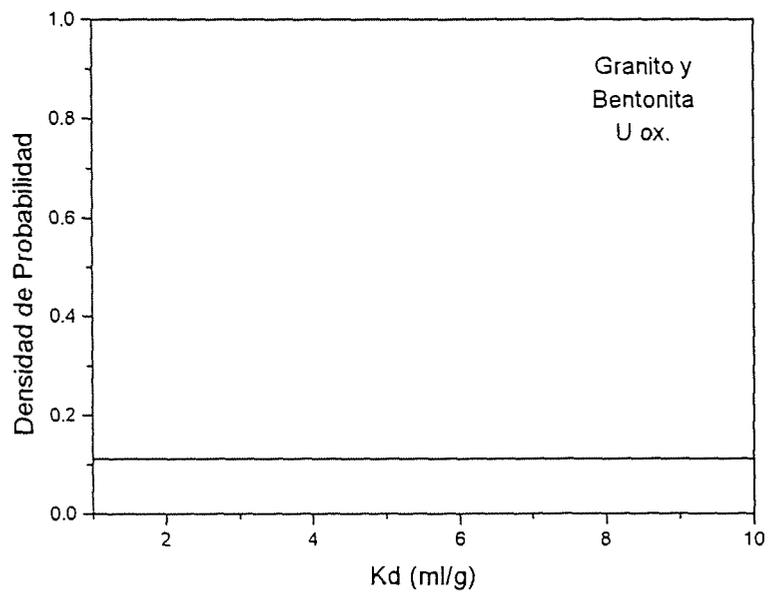
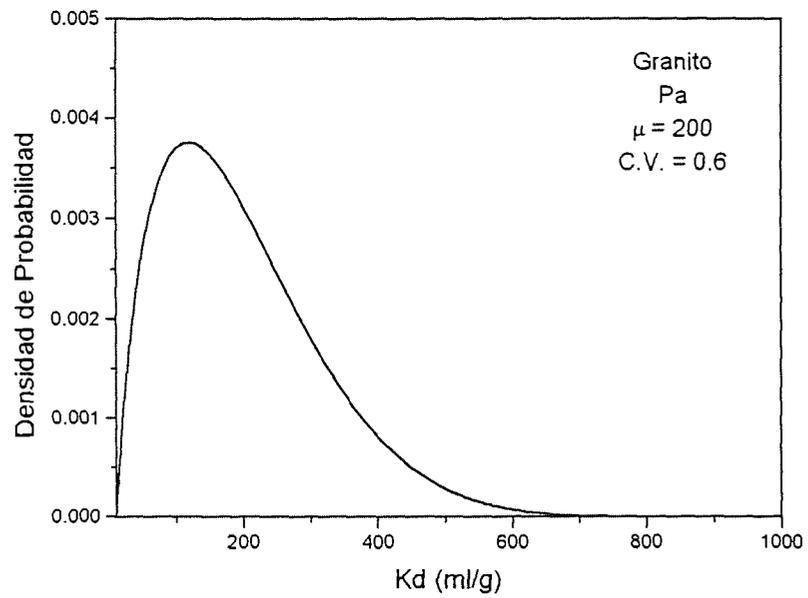
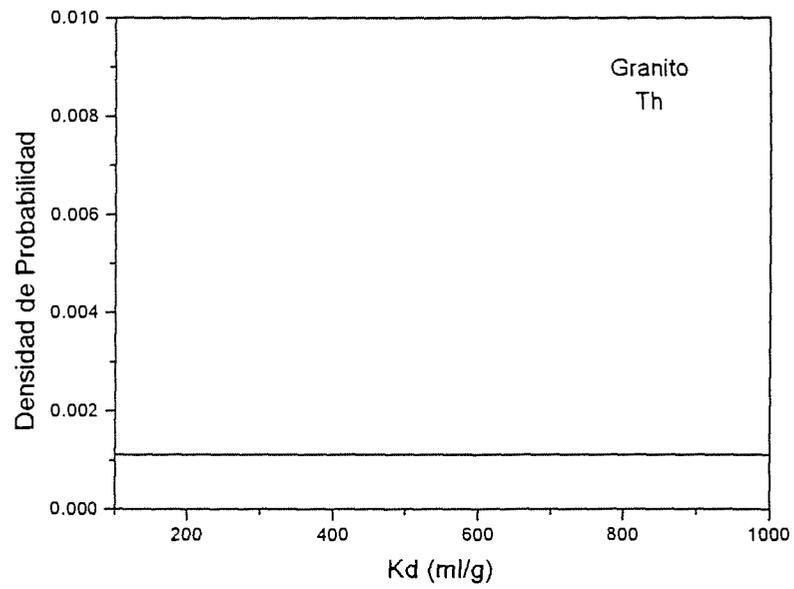


Figura 11.- Función de Densidad de Probabilidad para Torio y Protactinio, en granito, y Uranio (ox.) en granito y bentonita.

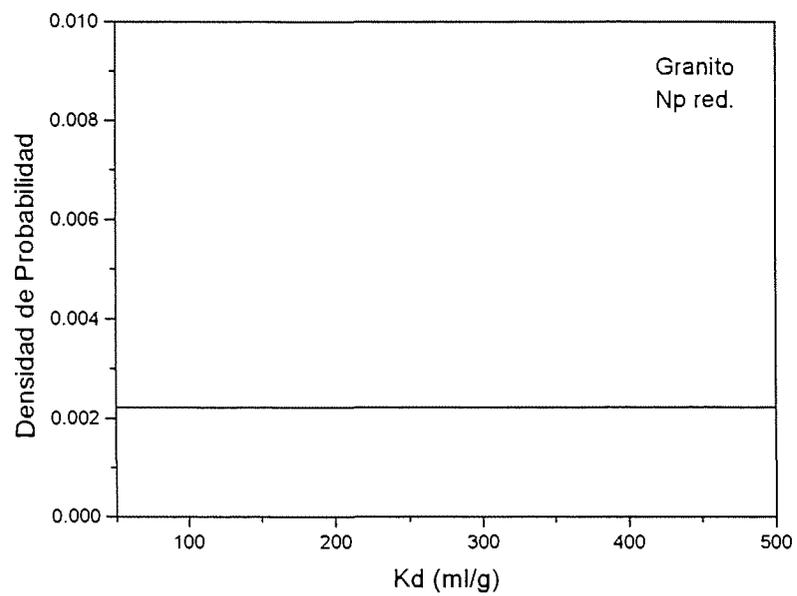
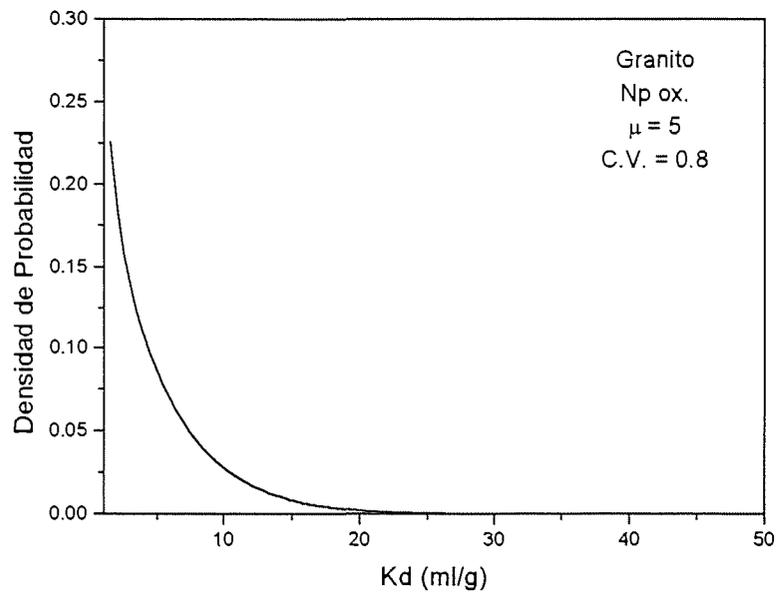
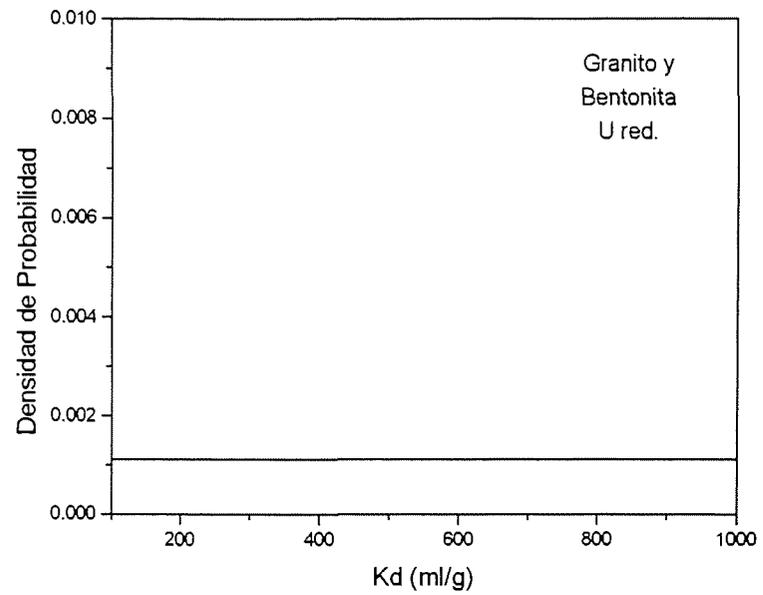


Figura 12.- Función de Densidad de Probabilidad para Uranio (red.) (granito y bentonita), y Neptunio (ox.) y (red.) en granito.

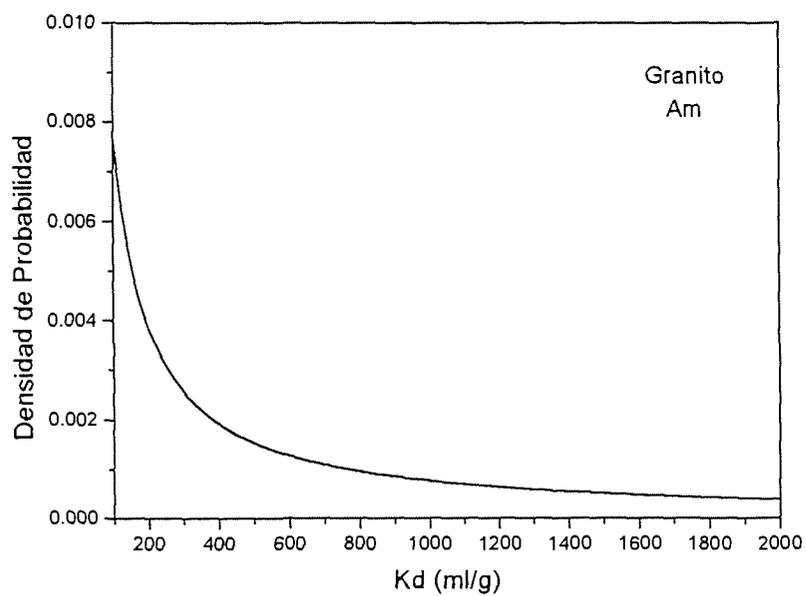
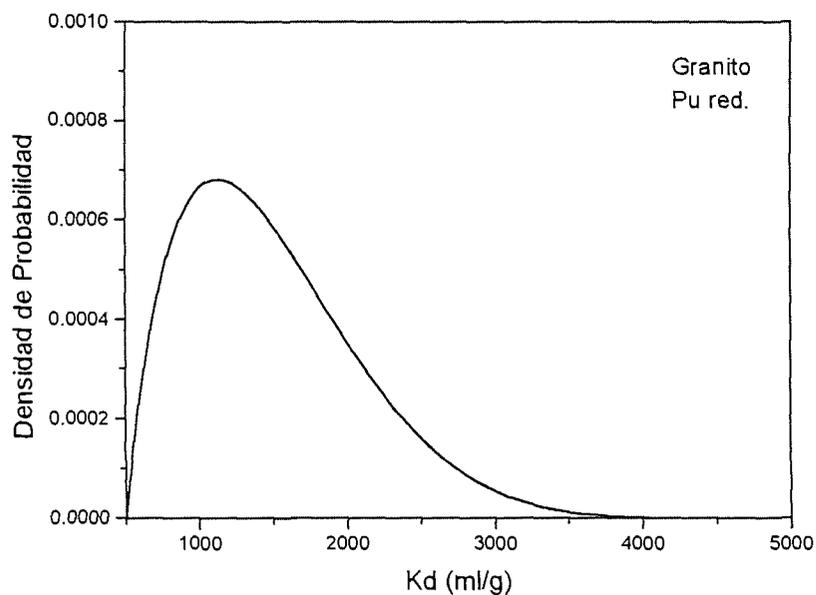
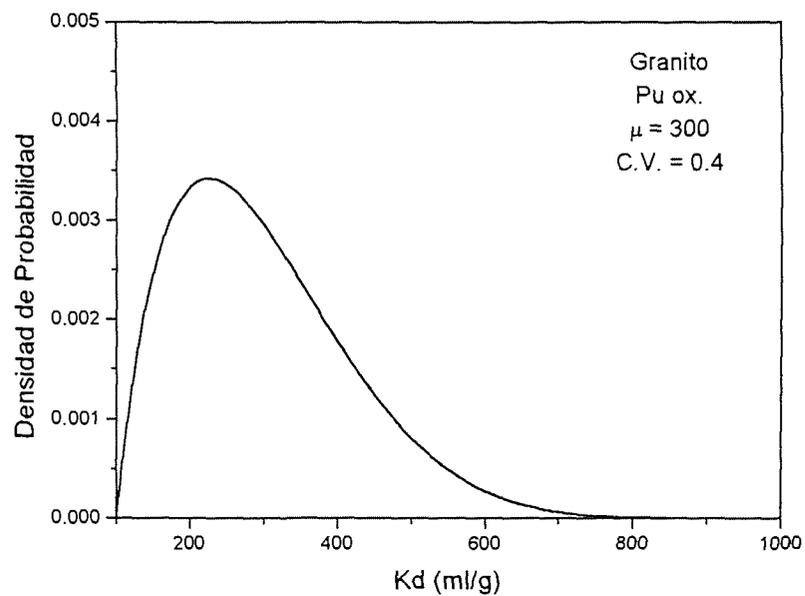


Figura 13.- Función de Densidad de Probabilidad para Plutonio (ox.) y (red.), y Americio en granito.

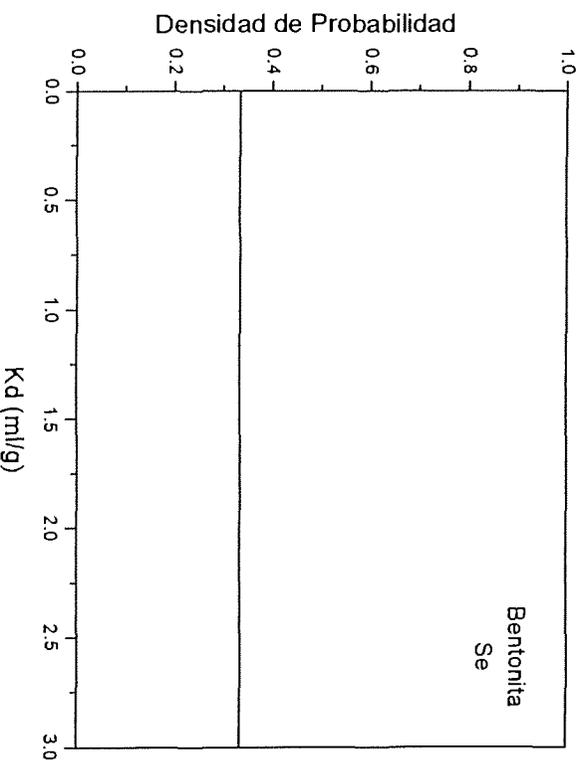
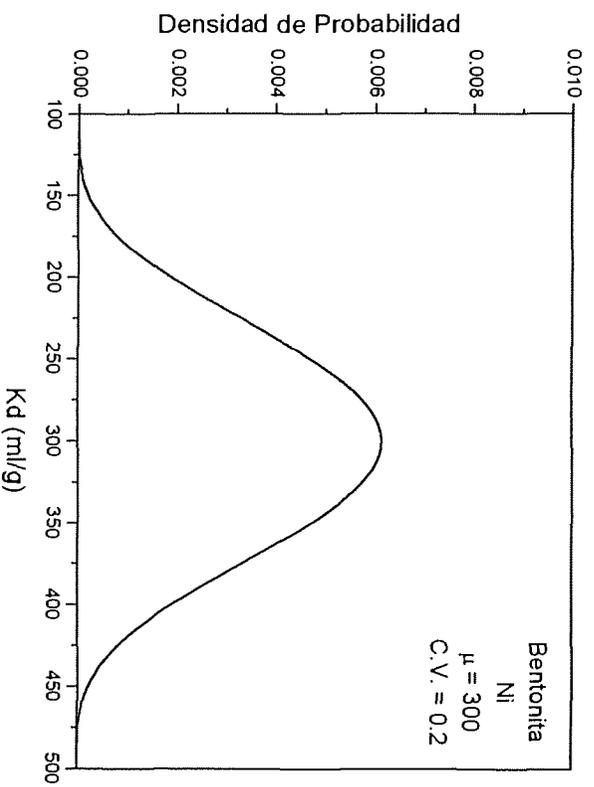
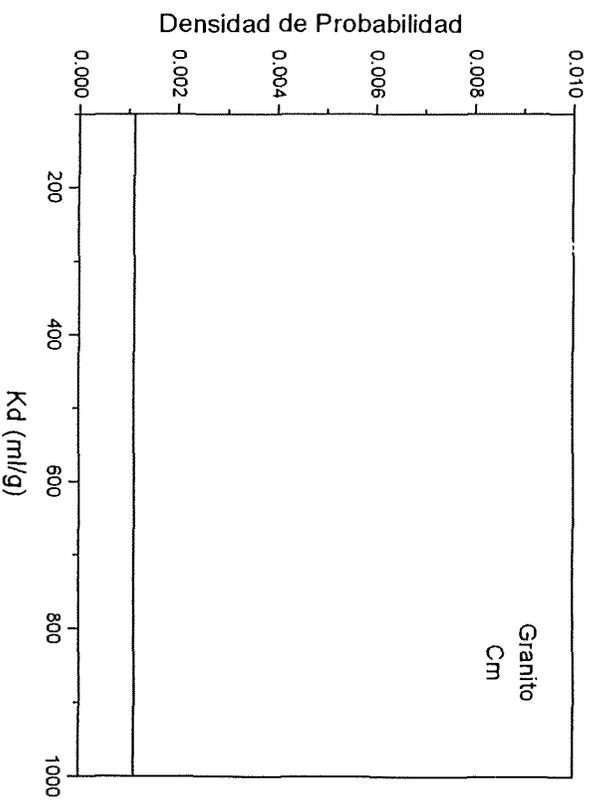


Figura 14 - Función de Densidad de Probabilidad para Curio en granito, y Níquel y Selenio en bentonita.

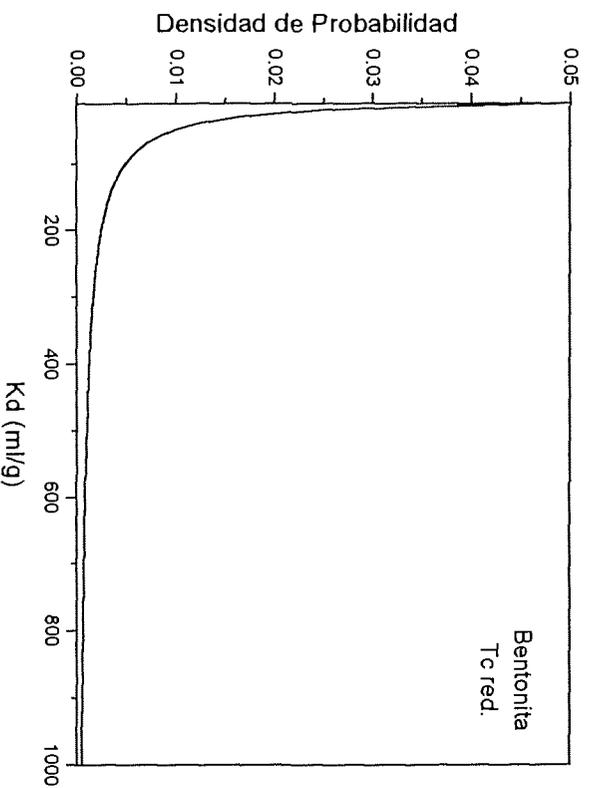
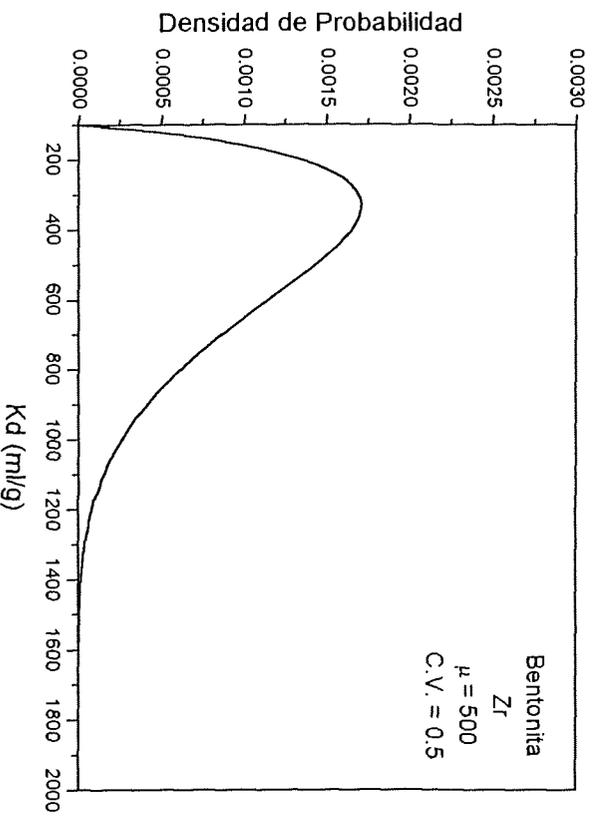
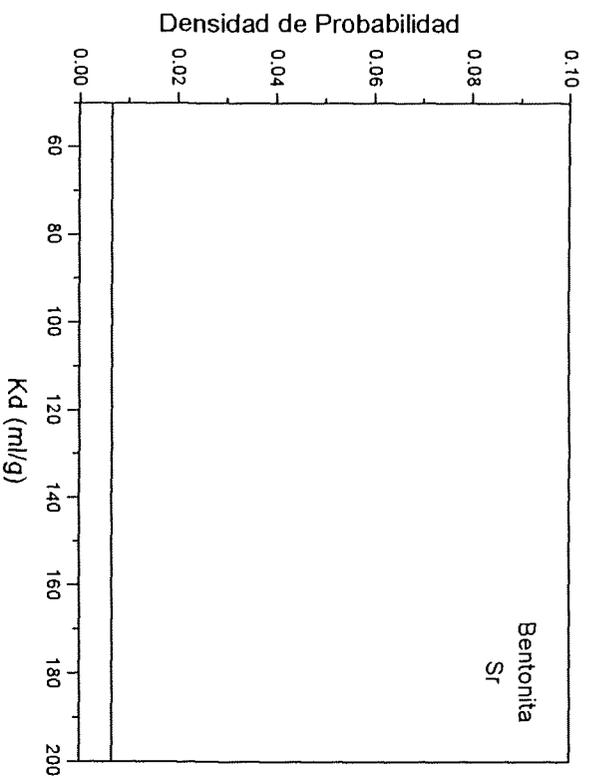


Figura 15.- Función de Densidad de Probabilidad para Estroncio, Circonio y Tecnecio (red.) en bentonita.

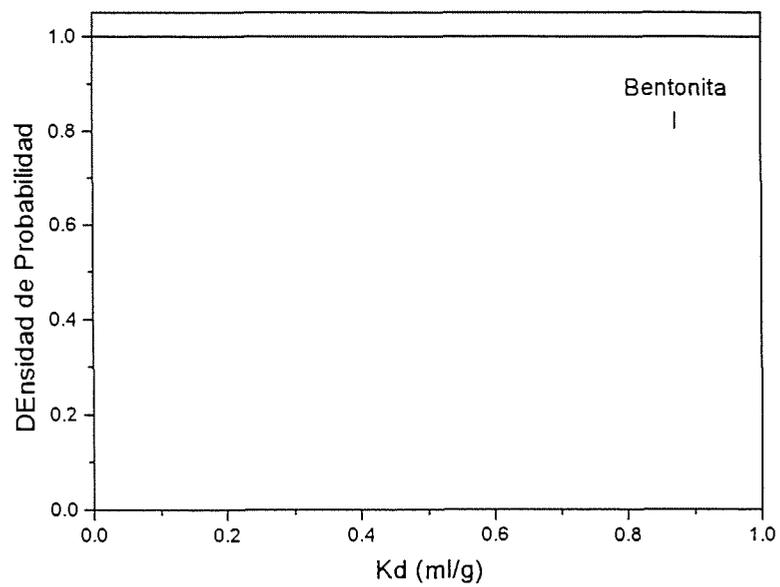
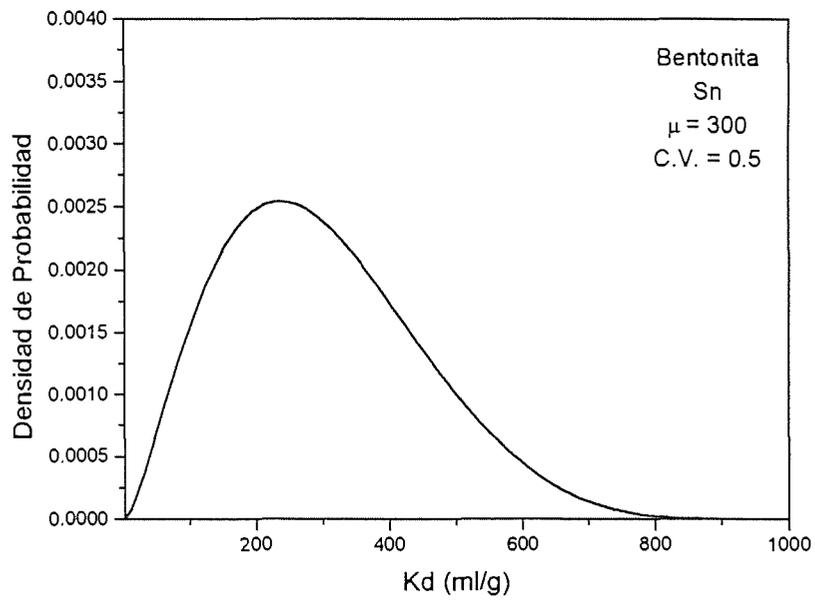
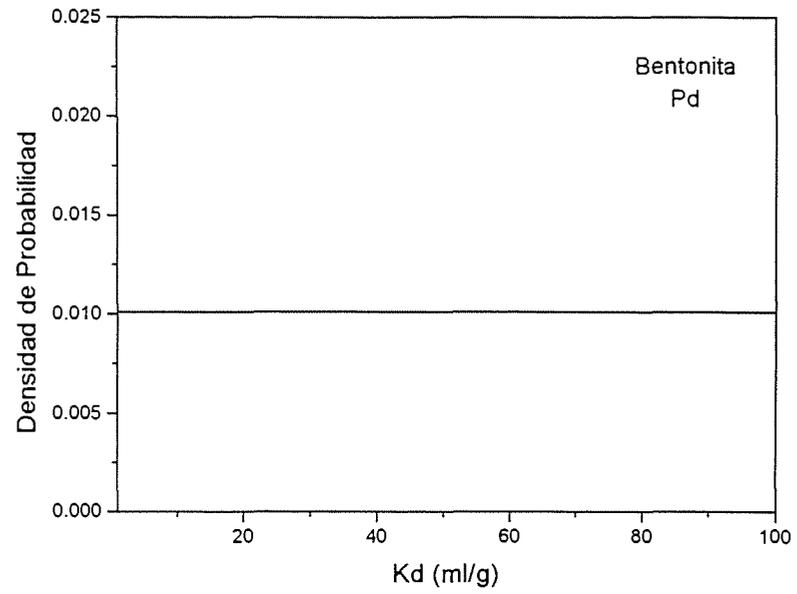


Figura 16.- Función de Densidad de Probabilidad para Paladio, Estaño y Yodo en bentonita.

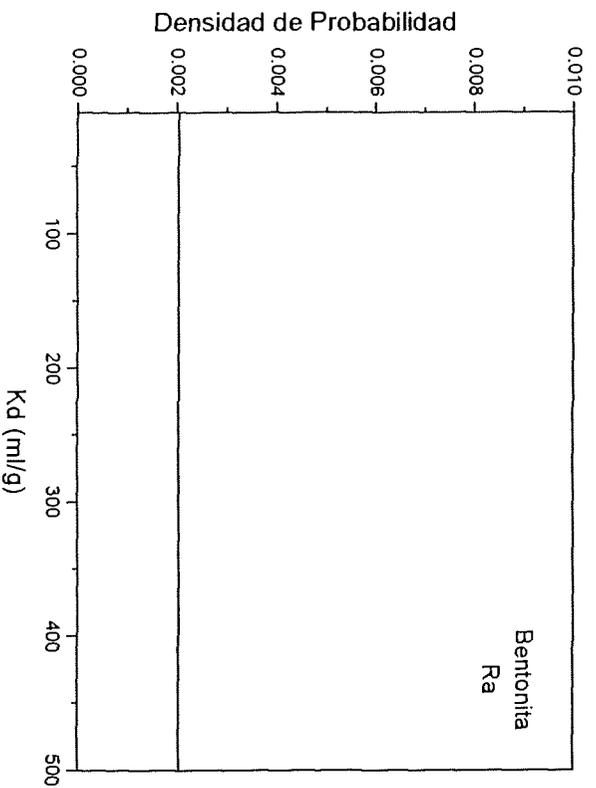
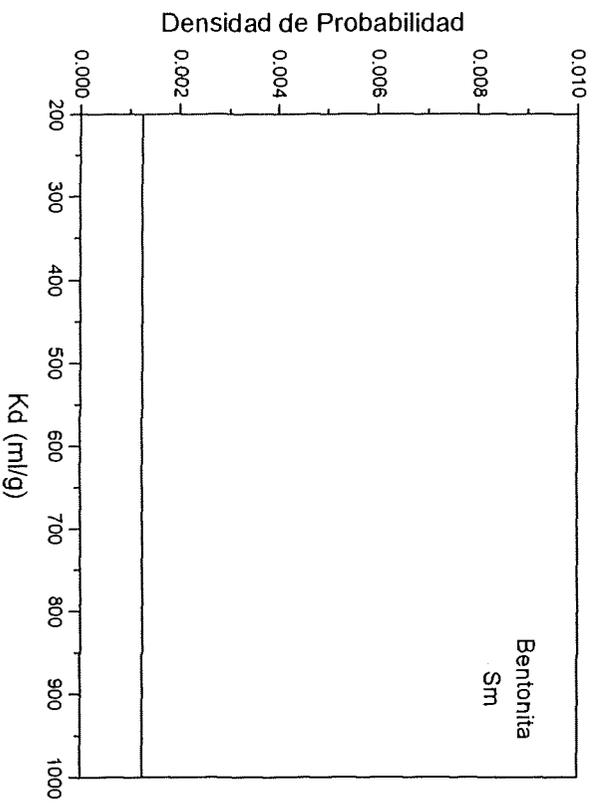
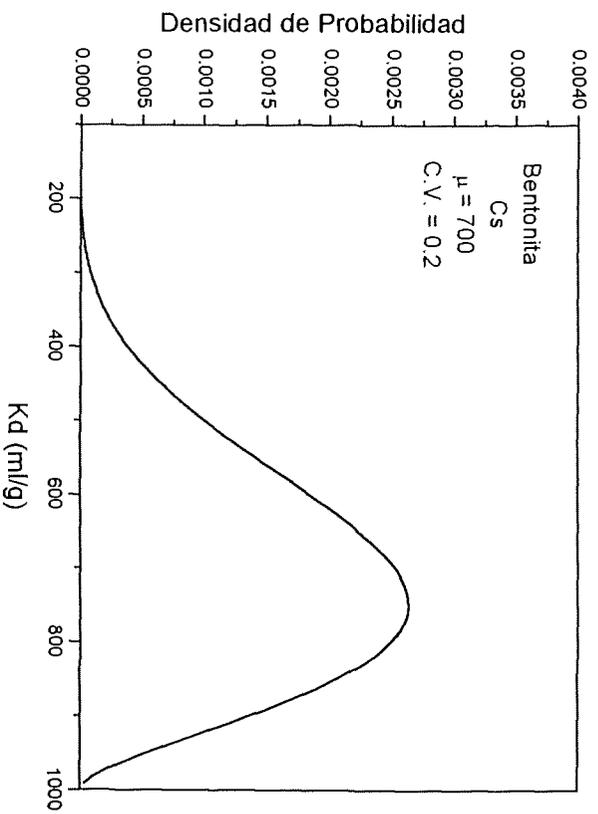


Figura 17. - Función de Densidad de Probabilidad para Cesio, Samario y Radio en bentonita.

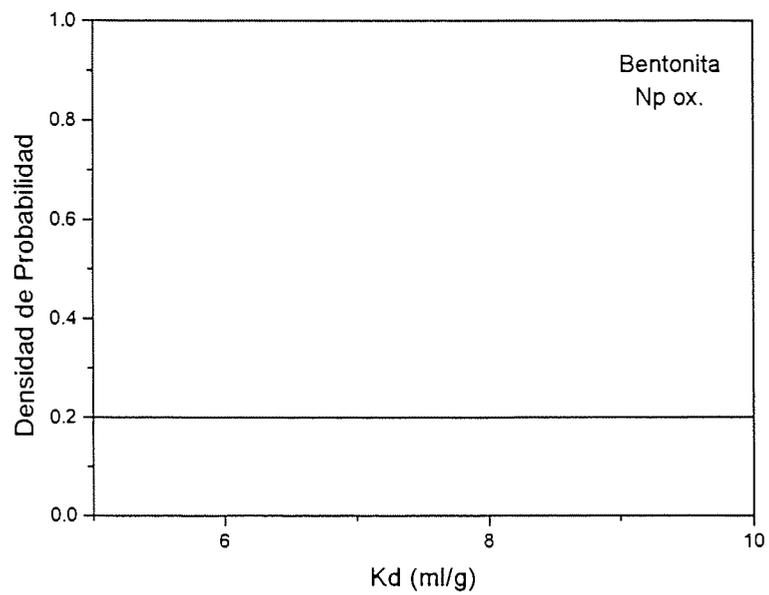
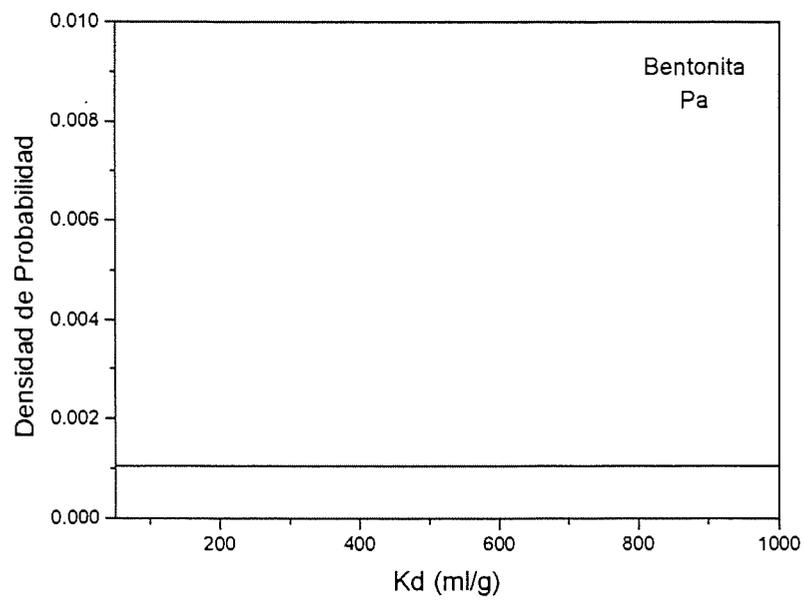
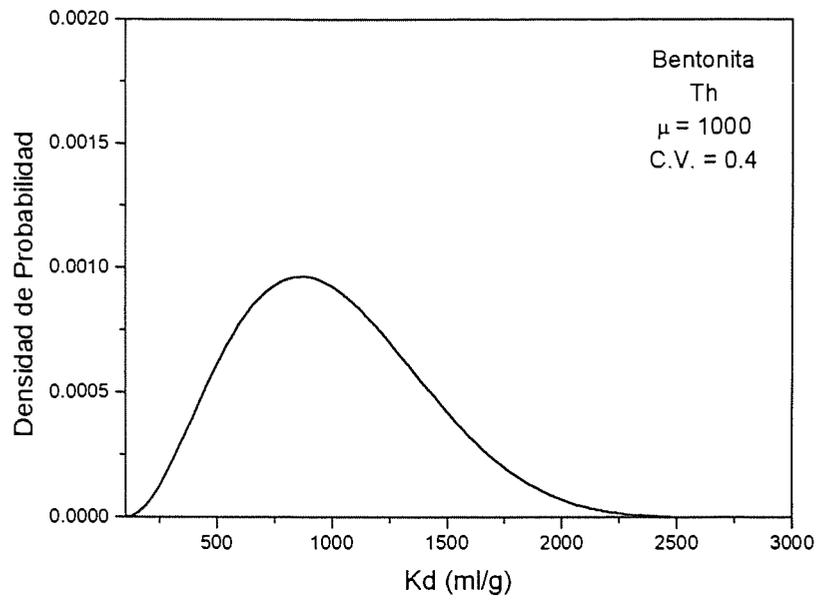


Figura 18.- Función de Densidad de Probabilidad para Torio, Paladio y Neptunio (ox.) en bentonita.

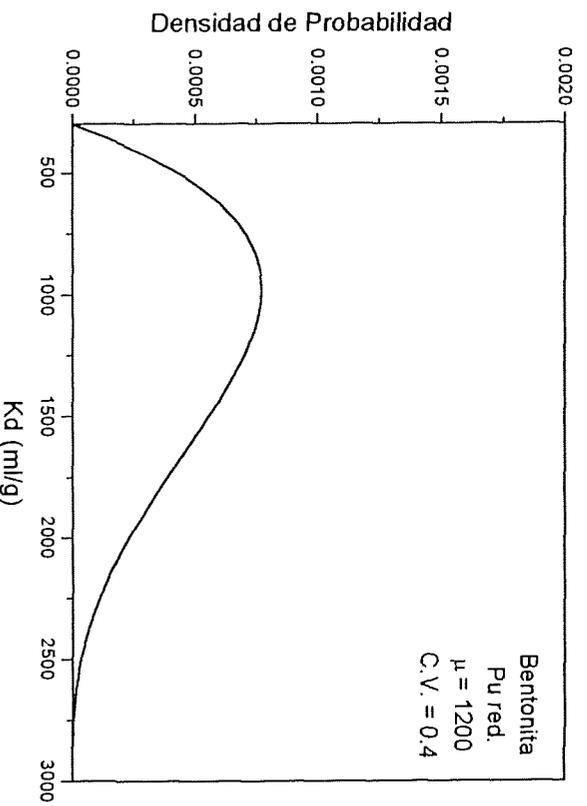
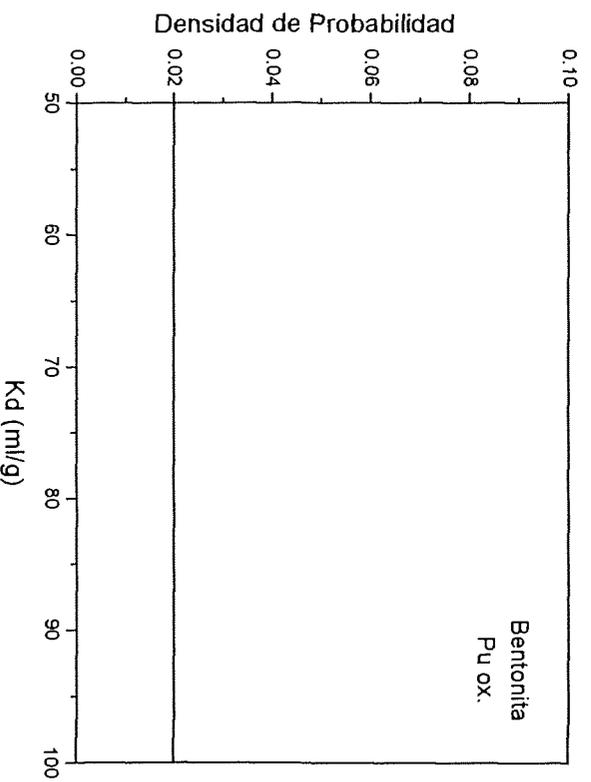
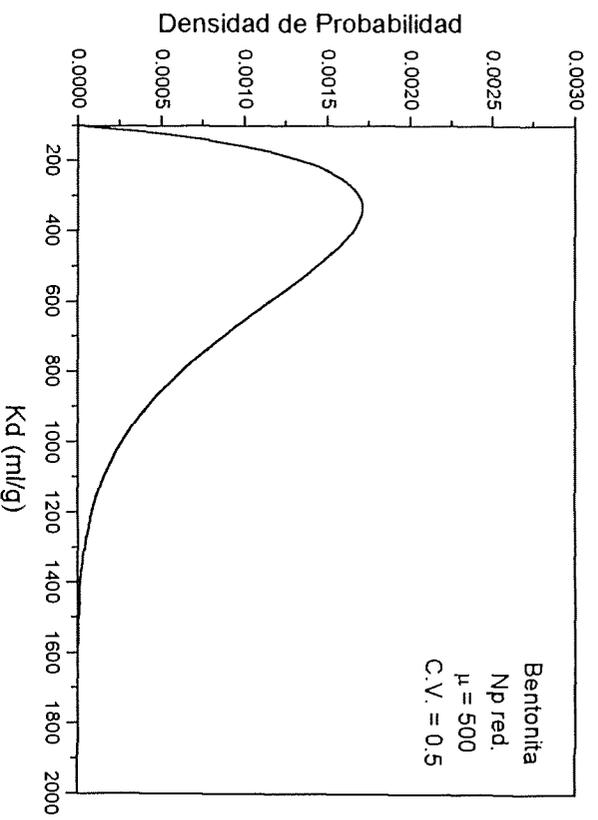


Figura 19.- Función de Densidad de Probabilidad para Neptunio (red.) y Plutonio (ox.) y (red.) en bentonita.

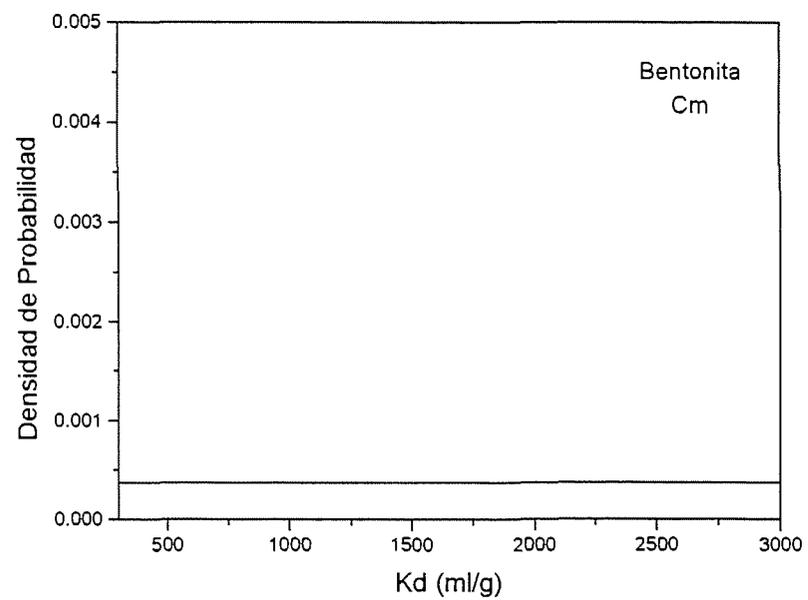
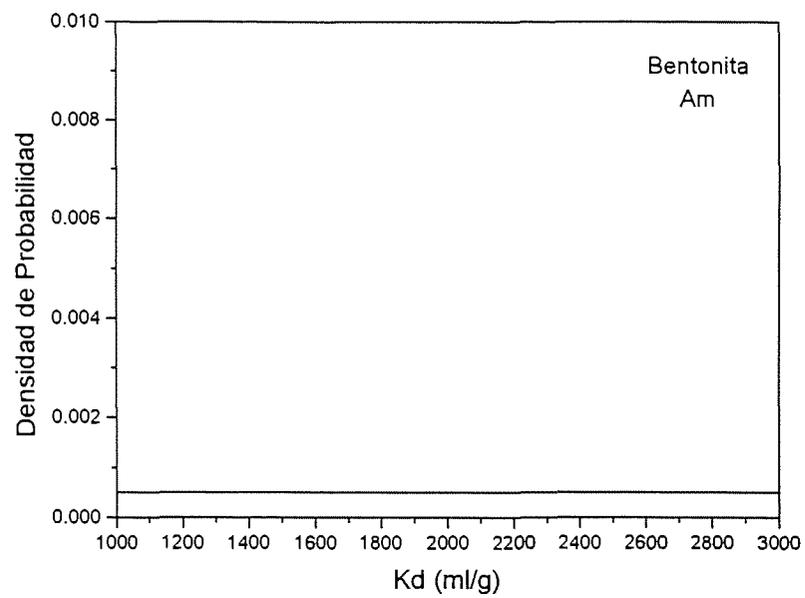


Figura 20.- Función de Densidad de Probabilidad para Americio y Curio en bentonita.