

Modelo de transporte reactivo de un experimento con calor y radiación en la arcilla de Boom (Bélgica)

L. Montenegro, J. Samper y J. Delgado

E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad de A Coruña, Campus de Elviña s/n, 15192 A Coruña.
E-mails: montenegro@iccp.udc.es - jsc@iccp.udc.es - delgado@iccp.udc.es

RESUMEN

El almacenamiento geológico profundo (AGP) es la opción considerada más segura en la mayoría de los países para la gestión final de los residuos radiactivos de alta actividad (RAA). Un AGP consta de un sistema de barreras múltiples colocadas entre los RAA y la biosfera. Los laboratorios subterráneos proporcionan información sobre el funcionamiento de estas barreras en condiciones reales. En este trabajo se presenta el modelo de transporte reactivo del experimento CERBERUS, realizado en un pozo vertical del laboratorio subterráneo HADES en Mol (Bélgica) con el fin de caracterizar la respuesta y el comportamiento térmico (T), hidráulico (H) y geoquímico (G) de la arcilla de Boom. La singularidad de este experimento radica en que considera de forma simultánea los efectos del calentamiento y la radiación generados por el almacenamiento de RAA en un AGP. El funcionamiento termo-hidro-geoquímico (THG) de la arcilla de Boom se modeliza mediante un modelo de transporte reactivo resuelto con el código CORE^{2D}. Los resultados del modelo indican que la acción conjunta del calor y la radiación inducen en la arcilla de Boom una ligera oxidación en las proximidades del pozo, la disolución de la pirita, una disminución del pH y pequeños cambios en la composición química del agua intersticial de la arcilla.

Palabras clave: arcillas, experimento CERBERUS, gestión de residuos radiactivos, modelos numéricos, transporte reactivo

Reactive transport modelling of a heating and radiation experiment in the Boom clay (Belgium)

ABSTRACT

Most countries around the world consider Deep Geological Repositories (DGR) as the most safe option for the final disposal of high level radioactive waste (HLW). DGR is based on adopting a system of multiple barriers between the HLW and the biosphere. Underground laboratories provide information about the behaviour of these barriers at real conditions. Here we present a reactive transport model for the CERBERUS experiment performed at the HADES underground laboratory at Mol (Belgium) in order to characterize the thermal (T), hydrodynamic (H) and geochemical (G) behaviour of the Boom clay. This experiment is unique because it addresses the combined effect of heat and radiation produced by the storage of HLW in a DGR. Reactive transport models which are solved with CORE^{2D}, are used to perform quantitative predictions of Boom clay thermo-hydro-geochemical (THG) behaviour. Numerical results indicate that heat and radiation cause a slight oxidation near of the radioactive source, pyrite dissolution, a pH decrease and slight changes in the porewater chemical composition of the Boom clay.

Key words: CERBERUS experiment, clays, numerical models, radioactive waste management, reactive transport

Introducción

Aproximadamente un 30% de la energía eléctrica producida en España se genera en los 9 reactores de las 7 centrales nucleares en fase de explotación. El combustible gastado de estas centrales nucleares constituye la mayor parte de la cantidad total de residuos radiactivos de alta actividad (RAA) de nuestro país. En menor proporción contribuyen también al inventario total de RAA los subproductos del reproceso del combustible gastado (MINER, 1999).

La estrategia de gestión final para los RAA aceptada en la actualidad a nivel internacional es el almacenamiento geológico profundo (AGP). El AGP de RAA tiene como finalidad el confinamiento e inmovilización temporal de radionucleidos, con el fin de evitar su migración hacia la biosfera de modo que, de acuerdo con las leyes de la desintegración radiactiva, su actividad haya disminuido por debajo de umbrales de aceptabilidad definidos de acuerdo con criterios de seguridad y riesgo asumibles por la sociedad. Para ello, el concepto de AGP utiliza el principio de barre-

ras múltiples, que consiste en interponer entre los RAA y la biosfera una serie de barreras artificiales (o de ingeniería) y naturales.

La primera barrera artificial o de ingeniería a la migración de radionucleidos es la propia forma química del residuo, que se consigue mediante la incorporación de los RAA en una matriz vitrificada, la cual, a su vez, se introduce en un contenedor metálico de alta resistencia mecánica y de baja susceptibilidad a la corrosión, que constituye la segunda barrera de ingeniería. La tercera barrera de ingeniería se compone de los materiales de relleno y sellado, que tienen una alta capacidad de retención de radionucleidos y una baja permeabilidad. La siguiente barrera es la barrera natural o geológica, constituida por el propio medio geológico (granitos, arcillas, sales, etc) en el que se emplazaría el repositorio de RAA.

Un aspecto clave del almacenamiento geológico profundo es el largo período de tiempo, cientos de miles de años, para el que es necesario demostrar que su funcionamiento no producirá un impacto no deseado a los seres vivos y al medio ambiente (Astudillo, 2001). Esto requiere conocer con detalle el funcionamiento a largo plazo de cada una de las barreras del AGP. Para el desarrollo y verificación del conocimiento y de la tecnología utilizadas se emplea la información proporcionada por laboratorios subterráneos, análogos naturales y arqueológicos, y la modelización numérica.

Los laboratorios subterráneos permiten el estudio del funcionamiento de los componentes de un AGP en condiciones casi reales así como la demostración de la viabilidad tecnológica de un AGP. La modelización numérica permite realizar predicciones cuantitativas del funcionamiento a largo plazo de los componentes individuales o en conjunto del AGP (Astudillo, 2001).

En este trabajo se presenta la modelización del transporte reactivo del experimento CERBERUS, realizado en el laboratorio subterráneo HADES de Mol en Bélgica (Bonne *et al.*, 1992, Beaufays *et al.*, 1994a, Noynaert *et al.*, 1998, 2000a,b). Se trata de un laboratorio construido en la formación arcillosa de Boom.

El uso de herramientas de modelización permite considerar conjuntamente el flujo de agua, el transporte de calor y de especies disueltas, junto con sus complejas interacciones con las fases sólidas de las barreras de ingeniería y de la formación geológica circundante. Una de estas herramientas es el código CORE^{2D} (Samper *et al.*, 2000), que permite la modelización termo-hidro-geoquímica (THG) de procesos de flujo de agua, transferencia de calor y transporte de solutos reactivos bajo condiciones de equilibrio químico y cinética. Durante el transporte subterráneo los

solutos reactivos están sujetos a distintos procesos hidrodinámicos y químicos. Los principales procesos hidrodinámicos son la advección, la dispersión y la difusión. Los procesos químicos más relevantes son las reacciones de formación de complejos acuosos, ácido-base, disolución-precipitación de minerales, oxidación-reducción, adsorción e intercambio iónico.

Dado que en un AGP de RAA la acción conjunta del calor y la radiación influye de forma muy acusada en los procesos geoquímicos, se realizó una verificación sistemática de las subrutinas de transporte reactivo en condiciones no isotermas del código CORE^{2D} (Montenegro *et al.*, 1999, 2001), como paso previo a su aplicación al experimento CERBERUS, ya que en este experimento se genera calor y radiación, de forma análoga a lo que ocurre con los RAA. La presencia de una fuente radiactiva en el experimento CERBERUS es un aspecto único y diferenciador de otros proyectos de investigación realizados en laboratorios subterráneos en los que, habitualmente, sólo se tiene en cuenta el calentamiento.

Además de describir las características más importantes del experimento CERBERUS, se realiza una revisión crítica de los datos geoquímicos disponibles obtenidos del experimento dada la dificultad que supone el muestreo de agua intersticial en arcillas. A continuación se presenta el modelo conceptual utilizado y se describe la estrategia de modelización y el código utilizado. Finalmente se muestran los resultados numéricos de la aplicación del código CORE^{2D} a la modelización THG del experimento CERBERUS.

Descripción del experimento CERBERUS

El experimento CERBERUS (Control Experiment with Radiation of the BElgian Repository for Underground Storage) simula los efectos que produciría el enterramiento de un contenedor de residuos radiactivos de alta actividad, tras un período de enfriamiento de 50 años, en el entorno de la formación arcillosa de Boom (Bonne *et al.*, 1992, Beaufays *et al.*, 1994a, Noynaert *et al.*, 1998, 2000a,b). Para ello se instaló una fuente radioactiva de ⁶⁰Co de 400 TBq y dos calentadores eléctricos, suministrando cada uno 363 W de potencia (Figura 1), en un pozo de 4.5 m de profundidad en el laboratorio subterráneo HADES excavado en Mol (Bélgica) a 223 m de profundidad. La duración del experimento fue de 5 años (1989-1994). Durante este tiempo se registraron datos de temperatura, presión intersticial, composición de agua intersticial, dosis de radiación, pH, Eh, gases producidos por la radiólisis y la corrosión (H_2 y CH_4) y mineralogía.

Los minerales mayoritarios de la arcilla de Boom

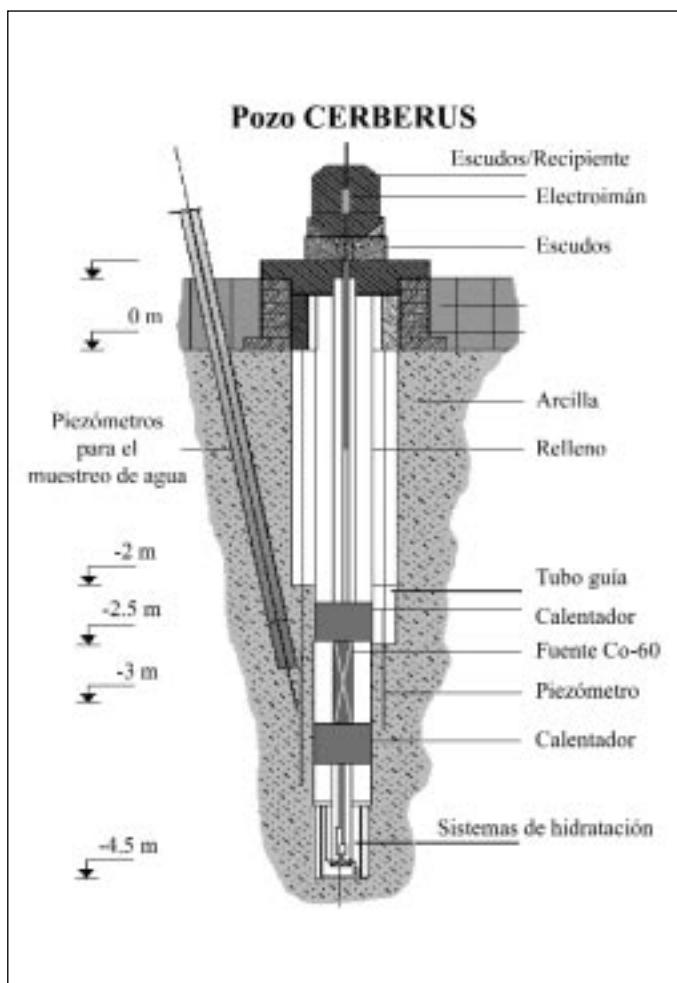


Fig. 1. Esquema del experimento CERBERUS
Fig. 1. Scheme of CERBERUS project

son: illita (32.7%), montmorillonita (12.5%), caolinita (10.1%), cuarzo (20%) y feldespato potásico (6%). Los minerales accesorios incluyen carbonatos y pirita (Tabla 1). Es de destacar el elevado contenido en materia orgánica de la arcilla de Boom. Sus principales parámetros termo-hidrodinámicos se muestran en la Tabla 2.

Una de las singularidades del experimento CERBERUS es que a lo largo de su desarrollo fue posible muestrear el agua intersticial de la arcilla de Boom próxima a la zona del ensayo gracias a un dispositivo emplazado durante la etapa de construcción del experimento. Para recoger el agua intersticial de la arcilla de Boom se utilizaron dos piezómetros situados a 0.1 m de la pared externa del pozo (0.303 m desde el eje central del experimento) y a una profundidad de 3 m desde el extradós de la galería del laboratorio subterráneo HADES (Figura 1). A través de estos piezómetros el agua intersticial de la arcilla de

Boom se dirigía hacia un dispositivo de muestreo en el que se tomaba la cantidad necesaria para su posterior análisis químico. El pH y el Eh se medían in situ. En la Tabla 3 se indica la composición química del agua intersticial de la arcilla de Boom antes de comenzar el experimento. La Tabla 4 presenta la composición química del agua intersticial de la arcilla de Boom recogida en diferentes campañas durante el experimento en el mismo punto de muestreo.

El dispositivo de muestreo consistía en una cámara termostática estabilizada a 80 °C conectada con los piezómetros por medio de tubos de acero inoxidable. La elección de esta temperatura se fundamenta en que es la inducida por el calentamiento y la radiación en el punto de muestreo. Con ello se pretendía evitar la precipitación de minerales, como por ejemplo yeso, en los tubos de acero por los que circula el agua intersticial (Beaufays et al., 1994a). En el interior de la cámara termostática se encuentra una celda anóxica con un sistema de electrodos para la medida de pH y Eh. Este sistema está compuesto por un electrodo de vidrio para la medida del pH, un electrodo de platino para la medida del potencial redox y un electrodo de referencia de Ag/AgCl con puente salino de KCl (3.5M). La muestra de agua intersticial de la arcilla de Boom se recogía antes o después de medir in situ el pH y Eh en el interior de la celda anóxica. Este dispositivo de muestreo estaba situado en la galería del laboratorio subterráneo HADES, lo suficientemente alejado de la fuente de ⁶⁰Co para evitar la irradiación de los electrodos, además de facilitar la calibración, mantenimiento y sustitución de los electrodos (Beaufays et al., 1994a).

Mineral	Fracción en peso
Caolinita	10.1
Illita	32.7
Montmorillonita	12.5
Clorita	2.1
Cuarzo	20.0
Feldespato potásico	6.0
Albita	2.8
Pirita	4.2
Calcita	1.0
Dolomita	0.9
Hematites	2.7
Siderita	0.4
Materia orgánica	3.0-4.6

Tabla 1. Principales minerales de la arcilla de Boom (Griffault et al., 1996)

Table 1. Main minerals of Boom Clay (Griffault et al., 1996)

Parámetro	Valor
Conductividad hidráulica	$2.40 \cdot 10^{-12}$ m/s
Porosidad	0.37
Coeficiente de difusión efectivo	$5.97 \cdot 10^{-11}$ m ² /s
Densidad seca	$1.70 \cdot 10^{-3}$ kg/m ³
Capacidad calorífica	850 J/kg·°C
Conductividad térmica	2.226 J/s·m·°C

Tabla 2. Parámetros termohidrodinámicos de la arcilla de Boom
Table 2. TH parameters of Boom Clay

Muestra	(1)	(2)	(3)
Fecha de muestreo	–	1993	01-01-84
Temperatura (°C)	17.2	16	16
Eh (mV)	-240	n.d.	-230
pH	8.2 (*)	9.48 (**)	8.68 (**)
Conductividad (mS/cm ⁻¹)	–	1.81	1.62
Na ⁺ (mol/L)	$1.24 \cdot 10^{-2}$	$1.863 \cdot 10^{-2}$	$1.762 \cdot 10^{-2}$
K ⁺	$2.20 \cdot 10^{-4}$	$1.348 \cdot 10^{-4}$	$2.839 \cdot 10^{-4}$
Mg ²⁺	$5.00 \cdot 10^{-5}$	$1.160 \cdot 10^{-4}$	$1.073 \cdot 10^{-4}$
Ca ²⁺	$7.00 \cdot 10^{-5}$	$1.140 \cdot 10^{-4}$	$1.380 \cdot 10^{-4}$
Al ³⁺	–	$2.743 \cdot 10^{-5}$	0.0
Fe ²⁺	–	$5.049 \cdot 10^{-5}$	$1.325 \cdot 10^{-5}$
Li ⁺	$4.00 \cdot 10^{-6}$	$8.000 \cdot 10^{-5}$	0.00
HCO ₃ ²⁻	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$1.350 \cdot 10^{-2}$	$1.519 \cdot 10^{-2}$
SO ₄ ²⁻	$3.00 \cdot 10^{-5}$	$4.580 \cdot 10^{-5}$	$1.488 \cdot 10^{-4}$
Cl ⁻	$5.00 \cdot 10^{-4}$	$8.377 \cdot 10^{-4}$	$1.035 \cdot 10^{-3}$
F ⁻	$1.20 \cdot 10^{-4}$	$2.110 \cdot 10^{-4}$	0.0
SiO ₂ ^(aq)	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$1.855 \cdot 10^{-4}$	$1.517 \cdot 10^{-4}$
B(OH) ₃ ^(aq)	–	$6.475 \cdot 10^{-4}$	n.d.

(1) Composición química de referencia obtenida del piezómetro 1 (Griffault *et al.*, 1996)
(2) Media de cuatro análisis (EG/BS) realizados para la caracterización del agua intersticial de la arcilla de Boom utilizada en los experimentos de migración (De Cannière *et al.*, 1994)
(3) Análisis químico de la arcilla de Boom publicado por Henrion *et al.*, (1985)
(*) Medidas in situ
(**) Medidas en laboratorio
n.d. no determinadas
(1) *Reference chemical composition of the interstitial fluid from piezometer 1 (Griffault *et al.*, 1996)*
(2) *Average of four analyses (EG/BS) made for the characterization of Boom Clay interstitial water used for migration experiments (De Cannière *et al.*, 1994)*
(3) *Chemical analyses of Boom Clay pore water reported by Henrion *et al.*, (1985)*
(*) *In situ measurement*
(**) *Laboratory determination*
n.d. *not determined*

Tabla 3. Composición química del agua intersticial de la arcilla de Boom antes del experimento CERBERUS

Table 3. Boom Clay pore water chemical composition before the CERBERUS experiment

Revisión de los datos experimentales

El dispositivo de muestreo utilizado presentó problemas con la calibración y la vida de los electrodos. La

calibración sólo se realizaba colocando los electrodos en la celda anóxica. Para cada campaña de muestreo se utilizaron nuevos electrodos, siendo su vida media de 6 meses. Los problemas asociados al envejecimiento de los electrodos son la disolución del vidrio del electrodo de pH, la pérdida de KCl del puente salino del electrodo de referencia, la difusión de materia orgánica soluble hacia el interior del electrodo de referencia y la presencia de coloides en los electrodos (Beaufays *et al.*, 1994a). De esta forma, las medidas de pH y Eh realizadas en las primeras campañas de muestreo (campañas 1 y 2) se deben tomar con cautela y son menos representativas que en el resto de campañas debido a que se excedió el tiempo de vida media de los electrodos.

La elevada temperatura (80 °C) a que se mantuvo el dispositivo de muestreo, para no modificar las condiciones existentes en el punto de muestreo y evitar precipitación de yeso, fue la causante del prematuro envejecimiento de los electrodos y de la pérdida de KCl. En las campañas 5 y 6 se pretendió minimizar estos efectos manteniendo la temperatura de la cámara termostatizada a 20 °C (Tabla 4).

Otro aspecto directamente relacionado con los procesos anteriores que también afecta a los datos experimentales es el hecho de que las muestras de agua intersticial se tomaron aguas debajo del sistema de electrodos de pH/Eh. Estas muestras están afectadas por la disolución del vidrio del electrodo de pH o por la pérdida de KCl del puente salino del electrodo de referencia. Esto se traduce en valores de concentración elevados de Cl, K, B y Si en los análisis químicos de estas muestras. También se produjeron procesos de corrosión en los piezómetros y en los tubos de acero inoxidable que afectaron a las concentraciones de Fe.

Los problemas asociados al muestreo del agua intersticial de la arcilla de Boom deben ser tenidos en cuenta para la correcta interpretación de la composición química de las muestras de agua tomadas en las diferentes campañas. Así en la Tabla 4 se observa un incremento en las concentraciones de Cl, K⁺, SiO₂^(aq) y B(OH)₃^(aq) entre las campañas 1 y 2 debido a la pérdida de KCl del puente salino del electrodo de referencia y a la disolución del vidrio del electrodo de pH, ya que el muestreo de la campaña 1 se realizó antes de la entrada en la celda anóxica mientras que el de la campaña 2 se hizo en su salida. En la campaña 3 también se aprecian valores de concentración elevados para estas especies químicas por las mismas razones que las esgrimidas para la campaña 2. En las campañas 5 y 6 se midieron valores similares de pH y Eh, cerca de la neutralidad para el pH y reductores para el Eh.

Campaña	# 1 [‡]	# 2 [†]	# 3/1 [†]	# 3/2 [†]	# 3/3 [†]	# 3/4 [†]	# 3/5 [†]	# 5 [‡]	# 6 [‡]	CB-1 [§]
Tiempo (años)	0.17	0.46	2.28	2.33	2.38	2.42	2.47	4.65	4.84	4.24
Temp. (°C)	-	-	23	80	80	80	80	20	20	80 (?)
Eh (mV)	-	-	-315	-220	-200	-180	-100	-270	-279	n.d.
pH in situ	8.68 (?)	6.89 (?)	7.32	7.09	6.59	6.35	6.31	7.27	7.27	n.d.
pH lab	-	-	7.44	7.43	7.49	7.51	7.44	n.d.	n.d.	n.d.
Presión (bar)	-	-	0.5	0.8	0.8	0.8	2.5	n.d.	n.d.	n.d.
Na ⁺ (mol/L)	2.64·10 ⁻²	1.83·10 ⁻²	3.30·10 ⁻²	3.10·10 ⁻²	3.20·10 ⁻²	3.00·10 ⁻²	3.00·10 ⁻²	2.92·10 ⁻²	2.40·10 ⁻²	1.85·10 ⁻²
K ⁺	7.00·10 ⁻⁴	4.19·10 ⁻³	2.80·10 ⁻²	9.00·10 ⁻³	3.40·10 ⁻²	2.10·10 ⁻²	1.50·10 ⁻²	2.33·10 ⁻³	9.20·10 ⁻⁴	7.20·10 ⁻⁴
Mg ²⁺	5.02·10 ⁻⁴	2.05·10 ⁻⁴	4.75·10 ⁻⁴	4.20·10 ⁻⁴	4.00·10 ⁻⁴	4.05·10 ⁻⁴	3.85·10 ⁻⁴	3.20·10 ⁻⁴	4.25·10 ⁻⁴	2.30·10 ⁻⁴
Ca ²⁺	2.40·10 ⁻⁴	1.70·10 ⁻⁴	2.20·10 ⁻⁴	1.90·10 ⁻⁴	2.20·10 ⁻⁴	2.15·10 ⁻⁴	2.10·10 ⁻⁴	1.55·10 ⁻⁴	3.50·10 ⁻⁴	1.20·10 ⁻⁴
Al ³⁺	1.67·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	<2.0·10 ⁻⁵	<2.0·10 ⁻⁵	<2.0·10 ⁻⁵	<2.0·10 ⁻⁵	<2.0·10 ⁻⁵	-	-	-
Fe ²⁺	5.00·10 ⁻⁶	1.50·10 ⁻⁵	2.50·10 ⁻⁵	1.00·10 ⁻⁵	0.0	5.00·10 ⁻⁶	0.0	0.0	1.50·10 ⁻⁵	0.0
HCO ₃ ⁻	1.36·10 ⁻²	1.17·10 ⁻²	n.d.	-	-	-	-	2.49·10 ⁻²	1.96·10 ⁻²	n.d.
SO ₄ ²⁻	9.13·10 ⁻³	2.39·10 ⁻³	3.00·10 ⁻³	2.50·10 ⁻³	2.00·10 ⁻³	2.50·10 ⁻³	2.00·10 ⁻³	1.29·10 ⁻³	1.13·10 ⁻³	1.20·10 ⁻³
Cl ⁻	1.35·10 ⁻³	4.82·10 ⁻³	3.00·10 ⁻²	8.00·10 ⁻³	3.80·10 ⁻²	2.00·10 ⁻²	1.50·10 ⁻²	2.32·10 ⁻³	8.74·10 ⁻⁴	5.40·10 ⁻⁴
SiO ₂ ^(aq)	4.90·10 ⁻⁴	5.85·10 ⁻³	2.60·10 ⁻³	2.30·10 ⁻³	2.60·10 ⁻³	2.40·10 ⁻³	2.20·10 ⁻³	8.40·10 ⁻⁴	6.69·10 ⁻⁴	n.d.
B(OH) ₃ ^(aq)	4.40·10 ⁻⁴	2.17·10 ⁻³	2.70·10 ⁻³	2.80·10 ⁻³	2.70·10 ⁻³	2.80·10 ⁻³	2.80·10 ⁻³	n.d.	4.26·10 ⁻³	n.d.

‡ Muestreo realizado antes de la celda de pH/Eh
 † Muestreo realizado después de la celda de pH/Eh
 § Agua intersticial analizada por CEA dentro del proyecto ARCHIMEDE
 Nota: Los valores iguales a 0 están por debajo del límite de detección; n.d.: no determinadas-no publicados
 ‡ Sampling performed upstream the pH/Eh cell
 † Sampling performed downstream the pH /Eh cell
 § Pore water analyzed by CEA within the framework of the ARCHIMEDE Project
 Note: Values equal to 0 were below the detection limit; n.d.: not determined-not reported

Tabla 4. Composición química del agua intersticial de la arcilla de Boom recogida durante el experimento CERBERUS (Noynaert *et al.*, 2000a)

Table 4. Summary of hydrogeochemical data available for the THG modeling measured in different sampling surveys along the CERBERUS experiment (Noynaert *et al.*, 2000a)

En la Tabla 4 se observa cómo los valores de pH medidos en laboratorio son sistemáticamente mayores que los medidos in situ a 80°C. Esto es debido a la pérdida (desgasificación) de CO_{2(g)} del agua intersticial de la arcilla de Boom durante el muestreo (disminución de presión de 3 a 1 bar) y su almacenamiento a presión atmosférica, lo cual podría, además, producir precipitación de carbonatos (Pearson *et al.*, 1978, Sacchi y Michelot, 2000).

Dado que el análisis químico de las muestras de agua intersticial de la arcilla de Boom recogidas antes (Tabla 3) y durante el experimento (Tabla 4) se realizó en condiciones de laboratorio, que no son representativas de las condiciones reales del punto de muestreo, fue necesario restituir algunos de estos valores a las condiciones originales. Esto se refiere básicamente a correcciones de temperatura y presión de gas, análisis de estabilidad de las distintas muestras de agua analizadas, y afecta al pH, Eh y la concentración de especies tales como bicarbonato, calcio, o hierro. Para la revisión de la consistencia de los datos hidroquímicos y mineralógicos disponibles de la arcilla de Boom (Tablas 1, 3 y 4) se utilizó el código geoquímico EQ3NR (Wolery, 1979), que resuelve las ecuaciones químicas en condiciones estáticas (en ausencia de flujo de agua y transporte de solutos). Se adoptó la hipótesis de equilibrio químico local en el sistema ya que el tiempo característico de reacción de los procesos químicos en la arcilla de Boom es menor que el tiempo de residencia del agua intersticial de esta formación arcillosa, que es superior a 30000 años (Beaufays *et al.*, 1994b). En la Figura 2 se muestra la metodología seguida en la revisión y corrección de los datos experimentales disponibles, tanto para generar las condiciones iniciales del modelo de transporte reactivo como para comparar con los resultados numéricos del modelo. El pH restituido para el agua intersticial de la arcilla de Boom antes del experimento es 8.31, que coincide con el medido in situ en la arcilla de Boom dentro del proyecto ARCHIMEDE (Griffault *et al.*, 1996, Beaucaire *et al.*, 2000).

El análisis de estabilidad de las distintas muestras de agua intersticial analizadas consiste en construir diagramas de los límites de solubilidad de distintos

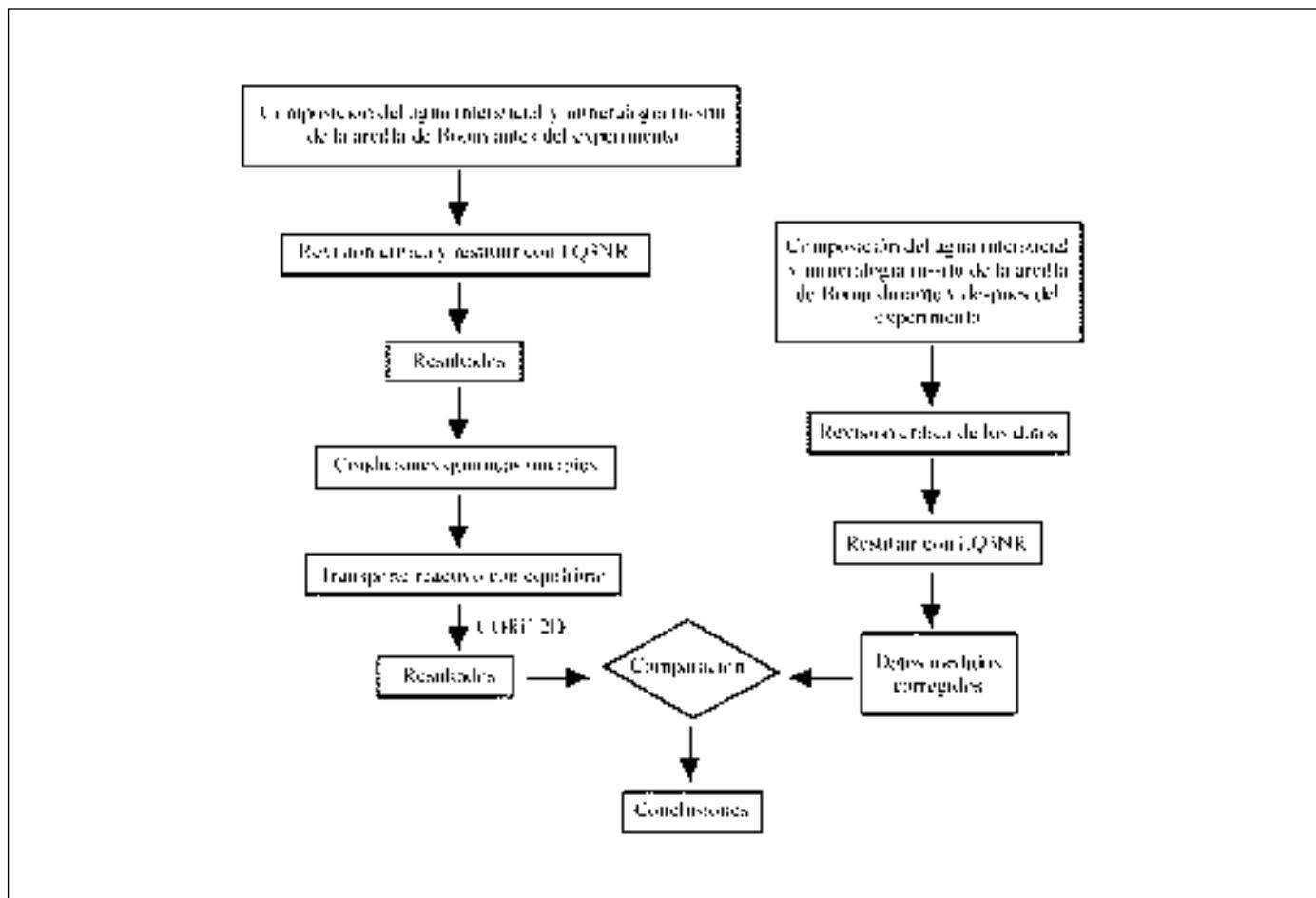


Fig. 2. Diagrama de flujo para la revisión y corrección de datos experimentales
 Fig. 2. Flow chart of experimental data review and back-calculation

minerales con un catión o anión común a temperatura constante, de 16.5 °C antes del experimento y de 80 °C durante el experimento, en función de la concentración de esa especie química común en equilibrio con cada uno de los distintos minerales, Eh y pH, mientras el resto de valores de concentración de las otras especies químicas del sistema se mantiene constante. Este análisis permite identificar los valores de pH, Eh y concentración de la especie química estudiada para los que existe equilibrio simultáneo entre los distintos minerales utilizados. En la Figura 3 se muestra el diagrama de fases a 16.5 °C para los minerales de hierro presentes en las muestras de arcilla en función de la concentración de hierro y pH para diferentes valores de Eh. Como cabe esperar, puede observarse que no es posible el equilibrio químico simultáneo entre hematites y goethita, dado que las líneas que representan sus límites de solubilidad son paralelas. Sin embargo, si que parece posible el equilibrio simultáneo entre goethita, siderita y pirita a

determinados valores de Eh y pH. La goethita no es coherente con la composición mineralógica de la arcilla de Boom (Tabla 1). Se trata de un oxihidróxido de hierro menos estable que la hematites. La presencia de goethita se puede explicar debido a que a menudo, la secuencia de fases minerales que se forman a lo largo del tiempo en un determinado sistema geoquímico no obedece a las leyes termodinámicas de la minimización de la energía libre, es decir, la asociación de fases más estables es aquella con menor energía libre (Morse y Casey, 1988). Esto se produce porque la cristalización de minerales está regida por aspectos cinéticos de acuerdo con la regla de Ostwald. Esta regla, aplicada a una serie de reacciones químicas consecutivas, establece que si una reacción puede dar lugar a diferentes productos alternativos, el que se obtiene en primer lugar en la secuencia temporal no es el más estable termodinámicamente sino aquel que, por comparación con la asociación de fases inicial, presenta una energía libre más parecida.

Modelo conceptual

Además del modelo de transporte reactivo se realizó un modelo 2-D termo-hidrodinámico (TH) resuelto con FADES-CORE (Juncosa *et al.*, 2000). Los resultados numéricos de este modelo reproducen adecuadamente los valores medidos de la evolución temporal de la temperatura y presión intersticial en 17 puntos de observación (Noynaert *et al.*, 2000a, Samper *et al.*, 2003). De los resultados de este modelo se concluyó que la arcilla de Boom permaneció siempre saturada durante todo el experimento y que el flujo de agua es suficientemente pequeño como para que la advección sea irrelevante frente a la difusión molecular.

Para el modelo de transporte reactivo se supone que todos los procesos tienen lugar en condiciones de equilibrio químico. Los procesos químicos considerados incluyen la formación de complejos acuosos, reacciones ácido-base, disolución/precipitación de minerales, procesos redox, intercambio catiónico y equilibrio con gases. El sistema químico está formado por los siguientes componentes; H_2O , $\text{O}_{2(\text{aq})}$, H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{+2} , $\text{B}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$, F^- y $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$. Las fases minerales consideradas incluyen: calcita, siderita, cuarzo, pirita y goethita. Para tratar el intercambio catiónico de Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ y K^+ se utilizan coeficientes de selectividad, calculados a partir de

los datos revisados y restituidos de estos cuatro cationes junto con la composición medida del complejo de cambio (Griffault *et al.*, 1996). Estos valores son similares a los obtenidos por Thellier y Sposito (1988) para la arcilla de Boom. Se considera que el principal proceso geoquímico inducido por la radiación es la radiólisis del agua intersticial de la arcilla de Boom.

La incidencia de la radiación gamma de la desintegración radiactiva del ^{60}Co utilizado como fuente radiactiva sobre la arcilla de Boom produce la radiólisis del agua intersticial de la arcilla. Aunque este proceso genera agentes oxidantes y reductores, existen modelos teóricos realizados en el ámbito de la gestión de residuos radiactivos que indican la presencia de un ambiente oxidante en las inmediaciones de un contenedor metálico de residuos radiactivos (o fuente radiactiva de ^{60}Co en el experimento CERBERUS) debido a que el $\text{H}_{2(\text{g})}$, que es el agente reductor más importante de los generados en la radiólisis del agua, es químicamente inerte y migra con facilidad dada su gran difusividad, mientras que los agentes oxidantes (H_2O_2 , $\text{O}_{2(\text{g})}$) son más reactivos y presentan una difusividad menor (Neretnieks, 1982, Liu *et al.*, 1996, 2000). De acuerdo con estos modelos, se genera un frente oxidante que se desplaza desde el contenedor hacia las barreras de ingeniería y geológica (arcilla de Boom). Estas barreras controlan la movilidad de este frente redox, ya que se produce un equilibrio entre los agentes oxidantes producidos en la radiólisis del agua y su reducción por parte de los minerales ricos en hierro (agentes reductores) que se encuentran en estas barreras (McKinley, 1985, Miller *et al.*, 2000). En el modelo de transporte reactivo la radiólisis del agua intersticial de la arcilla de Boom se simula asignando un flujo másico de $\text{O}_{2(\text{aq})}$ (agente oxidante) conocido en el contacto entre la arcilla y el pozo del experimento.

Modelo numérico

La modelización del transporte reactivo del experimento CERBERUS se realizó utilizando el código CORE^{2D}, un Código para la simulación numérica del flujo de agua, transferencia de calor y transporte de solutos REactivos (Samper *et al.*, 2000) que se basa en la formulación de Galerkin de elementos finitos para la discretización espacial y en diferencias finitas (esquema de Euler) para la discretización temporal. CORE^{2D} considera los siguientes procesos de transporte: advección, difusión molecular y dispersión hidrodinámica. Las condiciones de contorno del transporte de solutos pueden ser: (1) flujo másico de

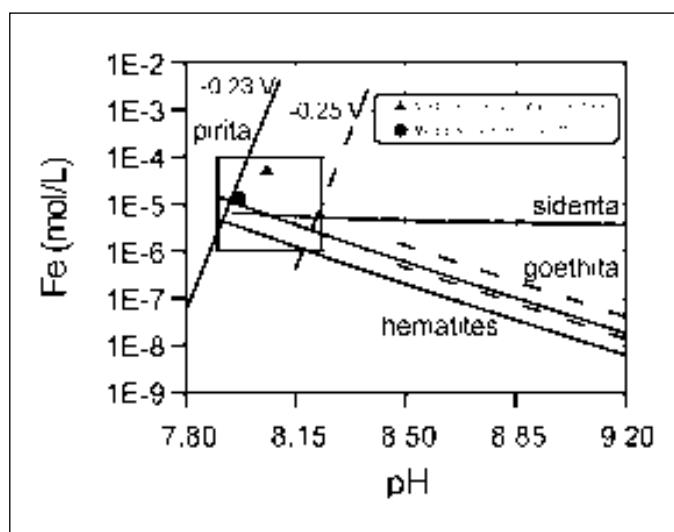


Fig. 3. Diagrama de fases que muestra los límites de solubilidad de pirita, siderita, goethita y hematites en función del pH y concentración de Fe para diferentes Eh y a 16.5°C. El recuadro señala la zona con equilibrio simultáneo entre las diferentes fases minerales de Fe
Fig. 3. Phase diagram showing the solubility limits of pyrite, siderite, goethite and hematite as a function of pH and Fe content for different Eh at 16.5°C. Square corresponds to the zone with simultaneous equilibrium among Fe mineral phases

solutos impuesto, (2) concentración fija, y (3) fuentes de soluto asociadas a las entradas de fluido. El código permite abordar problemas con reacciones ácido-base, complejación acuosa, redox, precipitación y disolución de minerales (con cinética o con equilibrio químico), disolución y ex-solución gaseosa, intercambio catiónico y complejación en superficie basada en el modelo de doble capa. CORE^{2D} permite considerar cualquier número de especies químicas acuosas, minerales, gaseosas, intercambiadas o adsorbidas. Para la resolución de las ecuaciones acopladas de transporte y reacciones químicas, utiliza el método de la iteración secuencial según el cual se resuelven de forma secuencial y por separado las ecuaciones de transporte (utilizando el método de descomposición LU) y las ecuaciones químicas. Esta secuencia se repite hasta que se cumplen los criterios de convergencia. Opcionalmente, permite utilizar un esquema parcialmente iterativo de forma que sólo es necesario repetir los cálculos geoquímicos en aquellos nudos en los que no se ha alcanzado la convergencia (Xu et al., 1999).

La solución de la ecuación del transporte de calor permite conocer la distribución espacial y la evolución temporal de las temperaturas con el fin de actualizar las constantes de equilibrio, dependientes de la temperatura, y las constantes para el cálculo de los coeficientes de actividad.

Dado que en el experimento CERBERUS la acción conjunta del calor y la radiación influye de forma muy acusada en los procesos geoquímicos, se realizó una verificación sistemática de las subrutinas de transporte reactivo en condiciones no isotermas del código CORE^{2D}, como paso previo a su aplicación a este experimento en el que se simulan estos dos procesos. Debido a que no hay soluciones analíticas disponibles para el transporte reactivo, la verificación de las reacciones químicas tales como disolución/precipitación de minerales, intercambio iónico, complejación en superficie, procesos redox y cinética, se realizó mediante la comparación con los resultados obtenidos con otros códigos o con casos publicados en la literatura (Montenegro et al., 1999, 2001).

Para facilitar el análisis de los resultados y permitir distinguir los efectos producidos por el calentamiento y por la radiólisis, se realizaron dos pasadas del modelo que difieren solamente en la consideración o no de la radiólisis.

El modelo supone simetría axial y por ello se utilizó una malla unidimensional que se extiende hasta una distancia de 1 m desde el eje central del pozo del experimento CERBERUS.

El dominio espacial se discretiza con una malla 1D de elementos finitos de 226 nudos y 224 elementos.

Los nudos 1 y 2 corresponden a la pared externa del pozo ($r = 0.203$ m). Los nudos 225 y 226 están a 1 m desde el eje central del pozo. La discretización espacial es más fina en las inmediaciones de la pared del pozo debido a que en esta zona se producen los mayores gradientes de concentraciones inducidos por el calentamiento y la radiación.

La discretización temporal de los 1825 días de duración el experimento CERBERUS se realizó en 75 períodos de tiempo, siendo de 0.2 días el incremento de tiempo más pequeño y 239 días el más grande.

La condición inicial para el transporte de calor es de 16.5 °C (Noynaert et al., 1998). La condición de contorno utilizada en los nudos 1 y 2 es una función de tiempo en la que la temperatura pasa de su valor inicial a 90 °C en 5 días y a partir de este tiempo se mantiene constante. En los nudos 225 y 226 la condición de contorno empleada es una función de tiempo según la cual la temperatura varía desde su valor inicial hasta alcanzar un estado estacionario de 53.5 °C. Esta función de tiempo se obtuvo previamente mediante la resolución del transporte de calor con un modelo de mayor extensión espacial.

La condición inicial del modelo para el transporte de solutos es la concentración de cada especie química del sistema generada a partir de los datos hidroquímicos y mineralógicos disponibles, una vez revisados y restituidos, para la arcilla de Boom antes de comenzar el experimento (Tablas 1 y 3). La condición de contorno utilizada en los nudos 1 y 2 (en contacto con la fuente de ⁶⁰Co) para simular la radiólisis del agua intersticial de la arcilla de Boom es la de flujo másico de $O_{2(aq)}$ ($3 \cdot 10^{-5}$ mol/día para los dos nudos). Este flujo másico es comparable al valor estimado de $5 \cdot 10^{-5}$ mol/día para esta fuente radiactiva utilizando el rendimiento radiolítico del $O_{2(g)}$ (0.1 moléculas/100 eV, Beaufays et al., 1994b). En el contorno exterior las concentraciones se mantienen constantes e iguales a sus valores iniciales. Los resultados numéricos se compararon con los datos hidroquímicos medidos durante y al final del experimento (Tabla 4), después de ser revisados y restituidos.

Resultados del modelo de transporte reactivo

La temperatura en el experimento CERBERUS (Figura 4) varía entre 90 °C en la pared externa del pozo (distancia de 2 dm) y la temperatura de la formación en condiciones naturales (16 °C). Esta variación térmica afecta al valor de las constantes de equilibrio (K) de las reacciones químicas, que a su vez afectan a los valores de concentración de las especies implicadas. CORE^{2D} (Samper et al., 2000) utiliza dos bases de

datos diferentes para calcular las constantes de equilibrio de las reacciones químicas. Una es para temperatura constante de 25 °C y la otra es para temperatura variable. La primera recoge sólo el valor de K a 25 °C en su forma logarítmica ($\log K$), mientras que la segunda contiene hasta ocho valores de $\log K$ a 0, 25, 60, 100, 150, 200, 250 y 300 °C. La función utilizada por CORE^{2D} para interpolar la constante de equilibrio a temperatura variable, entre 0 y 300 °C, viene dada por:

$$\log K(0-300 \text{ } ^\circ\text{C}) = \frac{b_1}{T^2} + \frac{b_2}{T} + b_3 \cdot \ln T + b_4 + b_5 \cdot T \quad (1)$$

donde b_1 , b_2 , b_3 , b_4 y b_5 son coeficientes calculados para cada reacción con esta ecuación a partir de los ocho valores de $\log K$ tabulados en la base de datos.

El gradiente térmico en el experimento CERBERUS induce variaciones en el potencial redox como se muestra en la Figura 5, que presenta los resultados numéricos de la modelización para la evolución espacial del Eh en la hipótesis de calentamiento sin radiólisis. En esta figura se observa cómo las condiciones se hacen más reductoras con el tiempo en el punto situado a 2 dm, que corresponde a la pared externa del pozo, donde la temperatura es mayor (90 °C a 5 años). El aumento de temperatura provoca también una disminución del pH en la zona más caliente. En la Figura 6 se aprecia el efecto combinado de la temperatura y la radiólisis para la evolución espacial del Eh a diferentes tiempos. Se observa un frente de oxidación que se propaga con el tiempo. Este efecto se deja de apreciar a distancias mayores de 5 dm al cabo de los 5 años de duración del experimento (Delgado *et al.*, 1999, Noynaert *et al.*, 2000a, Montenegro *et al.*, 2001). También se aprecia cómo el valor medido del Eh tras su restitución en la campaña 6 coincide con el numérico a 1825 días y a una distancia de 3.03 dm desde el eje central del experimento (punto de observación).

En la Figura 7 se muestra la influencia de la radiólisis en los resultados numéricos de la distribución espacial del pH al cabo de 1825 días. Cerca del pozo el pH es menor cuando además del calentamiento se tiene en cuenta el efecto de la radiólisis. En esta figura se muestra también el valor de pH medido y restituido en la campaña 6.

La radiólisis del agua intersticial de la arcilla de Boom provoca la oxidación de la pirita (FeS_2) presente en la arcilla (Figura 8) y, por tanto, la disminución del pH tal como se observa en la Figura 7. También produce la aparición de un frente de oxidación que se propaga con el tiempo (Figura 6). La disolución de la pirita produce un incremento de la concentración de SO_4^{2-} y Fe^{2+} , de acuerdo con:

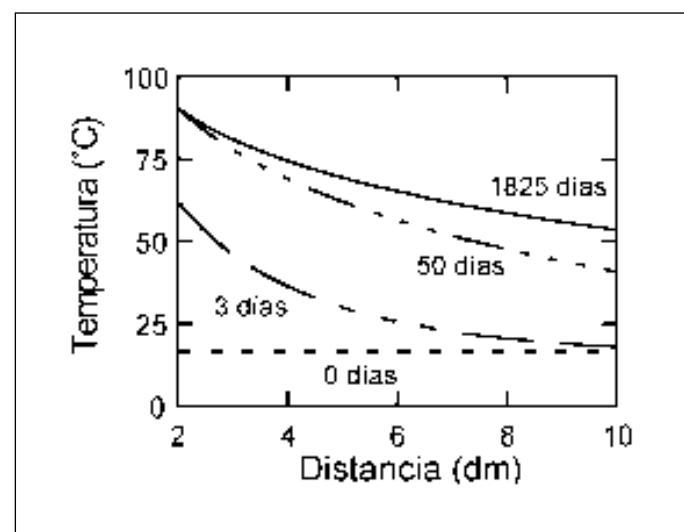


Fig. 4. Distribución espacial de la temperatura a distintos tiempos
Fig. 4. Evolution of temperature as a function of distance at different times

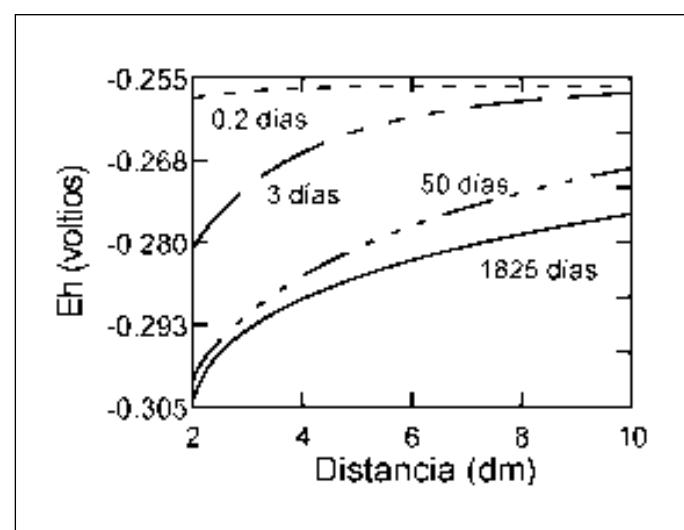
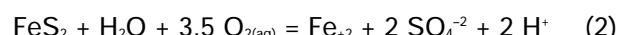
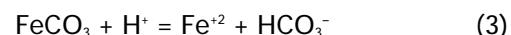


Fig. 5. Distribución espacial del Eh a distintos tiempos considerando sólo el calentamiento
Fig. 5. Evolution of Eh as a function of distance at different times considering only heating



La disminución de pH causada por la oxidación de la pirita induce la disolución de la siderita (FeCO_3) al comienzo del experimento cerca del pozo (Figura 8). La disolución de la siderita viene dada por:



que pone de manifiesto cómo el aumento de la concentración de protones favorece su disolución, la cual

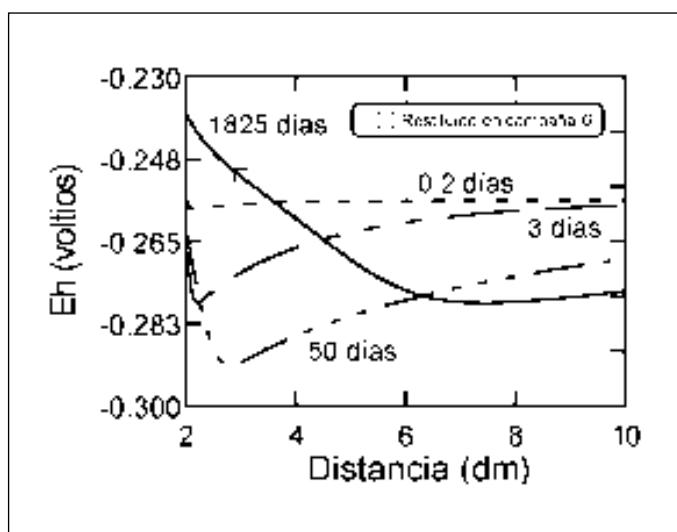


Fig. 6. Distribución espacial del Eh a distintos tiempos con calentamiento y radiólisis

Fig. 6. Evolution of Eh as a function of distance at different times with heating and radiolysis

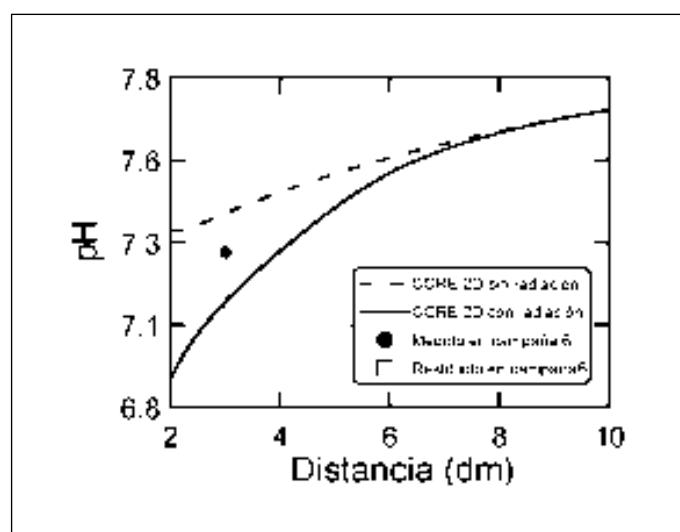


Fig. 7. Influencia de la radiólisis en la distribución espacial del pH a 1825 días

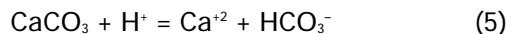
Fig. 7. Radiolysis influence of pH as a function of distance at 1825 days

provoca un aumento en la concentración de Fe^{+2} y HCO_3^- . El incremento de concentración de Fe^{+2} a su vez produce la precipitación de goethita, FeOOH , (Figura 8) de acuerdo con:



La disolución de siderita y la precipitación de goethita se producen sólo al inicio del experimento cerca del pozo.

La disminución de pH también provoca la disolución de calcita (CaCO_3), que se produce durante todo el experimento CERBERUS. Este proceso induce un incremento de la concentración de Ca^{+2} y HCO_3^- de acuerdo con:



que provoca una inversión en el comportamiento de la siderita, el cual a su vez afecta indirectamente a la goethita a partir de los primeros tiempos (Figura 8). Esto es debido a que el incremento de concentración de HCO_3^- induce la precipitación de la siderita (reacción 3) y ésta a su vez provoca la disolución de la goethita (reacción 4).

El aumento de Ca^{+2} en disolución con el tiempo produce un aumento de su concentración en el complejo de cambio de la arcilla de Boom y, por tanto, un desplazamiento de Mg^{+2} , Na^+ y K^+ desde el intercambiador hacia la disolución acuosa. Por tanto, la concentración de estos tres cationes en el complejo de cambio disminuye, aumentando consecuentemente sus concentraciones en la fase líquida. Los resultados numéricos obtenidos con el modelo de transporte reactivo reproducen estas tendencias, como se puede observar para el caso del magnesio y potasio en las Figuras 9 y 10.

Las Figuras 9 a 11 muestran los resultados numéricos obtenidos en la hipótesis de calentamiento y radiólisis para la evolución temporal de la concentración de magnesio y potasio y del pH en el punto de observación, situado a 1 dm de la pared externa del pozo y a una profundidad de 3 m desde el extradós de la galería del laboratorio subterráneo HADES. En las tres figuras se muestran los valores medidos y, además, en la Figura 11 se indican también los valores de pH restituidos en cada campaña de muestreo durante el experimento. Se observa que los resultados numéricos del pH reproducen las tendencias de los datos medidos y restituidos. Los valores medidos de Mg^{+2} (Figura 9) muestran un comportamiento fluctuante, lo cual contrasta con la tendencia de los valores calculados según la cual el Mg^{+2} disuelto aumenta debido al intercambio catiónico con el Ca^{+2} . Este proceso es también responsable del incremento en los valores calculados de concentración de K^+ que se observa en la Figura 10. Los valores medidos de K^+ en las campañas de muestreo tomadas después de la celda anóxica (campañas 2 y 3) están afectados por la pérdida del KCl del puente salino del electrodo de referencia. En la Figura 10 se muestra también la correlación existente entre los datos medidos de K^+ y Cl^- en la campaña 3, en la que el agua intersticial se recogió después de los electrodos. La evidente corre-

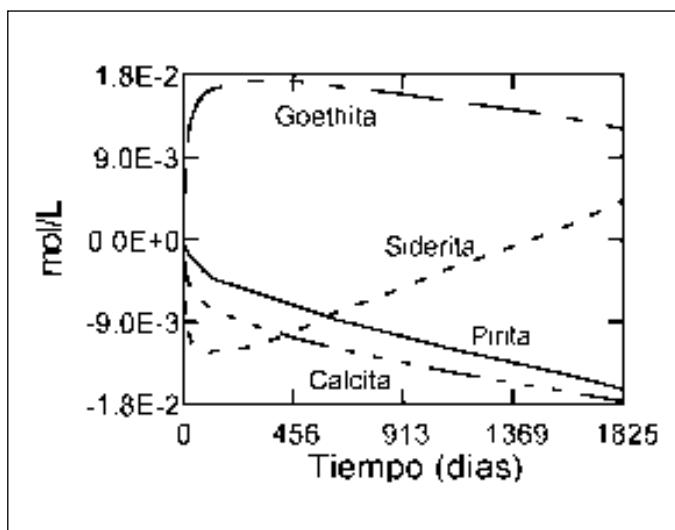


Fig. 8. Evolución temporal de la disolución-precipitación de minerales con calentamiento y radiólisis a 2.03 dm desde el eje central del experimento. Los números en mol/L representan valores acumulados. Los valores negativos indican disolución del mineral y los positivos precipitación

Fig. 8. *Evolution of mineral dissolution-precipitation as a function of time with heating and radiolysis at 2.03 dm of the experiment central axis. Numbers in mol/L represent cumulative values. Negative values indicate mineral dissolution whilst positive holds for precipitation*

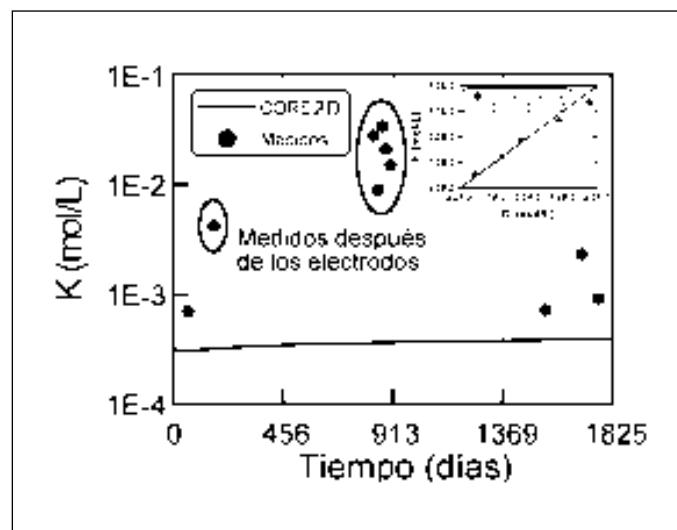


Fig. 10. Evolución temporal de la concentración de K^+ con calentamiento y radiólisis en el punto de observación (3.03 dm desde el eje central del experimento). En la esquina superior derecha se muestra la correlación entre los datos medidos de K^+ y Cl^- en la campaña 3

Fig. 10. *Evolution of K^+ concentration as a function of time with heating and radiolysis at the observation point (3.03 dm of the experiment central axis). Correlation between K^+ and Cl^- measured data from campaign 3 is showed on the top right corner*

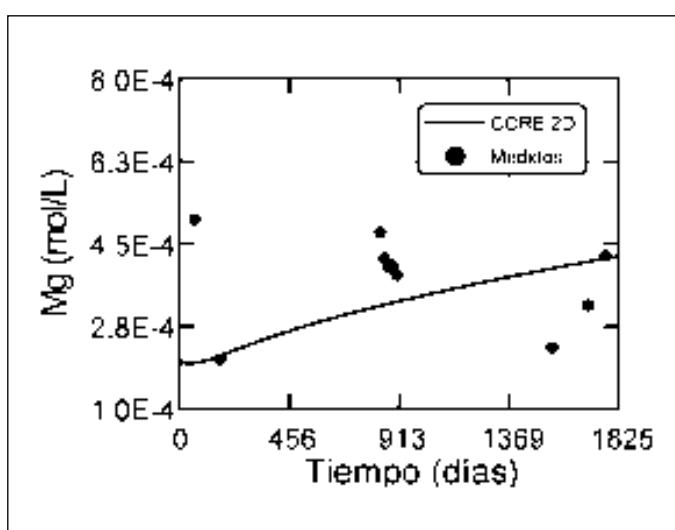


Fig. 9. Evolución temporal de la concentración de Mg^{2+} con calentamiento y radiólisis en el punto de observación (3.03 dm desde el eje central del experimento)

Fig. 9. *Evolution of Mg^{2+} concentration as a function of time with heating and radiolysis at the observation point (3.03 dm of the experiment central axis)*

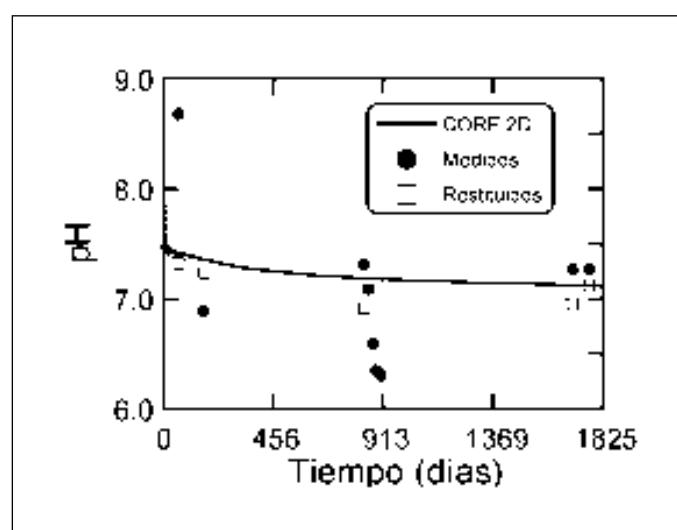


Fig. 11. Evolución temporal del pH con calentamiento y radiólisis en el punto de observación (3.03 dm desde el eje central del experimento)

Fig. 11. *Evolution of pH as a function of time with heating and radiolysis at the observation point (3.03 dm of the experiment central axis)*

lación entre K^+ y Cl^- ratifica el efecto contaminante producido por el dispositivo de muestreo.

En las Figuras 12 y 13 se muestran los resultados numéricos de la distribución espacial de cuarzo y

$SiO_{2(aq)}$ al final del experimento (5 años), así como el valor medido de $SiO_{2(aq)}$ en el punto de observación durante la campaña 6. Se observa que el valor medido coincide con el calculado (Figura 13). La disolución

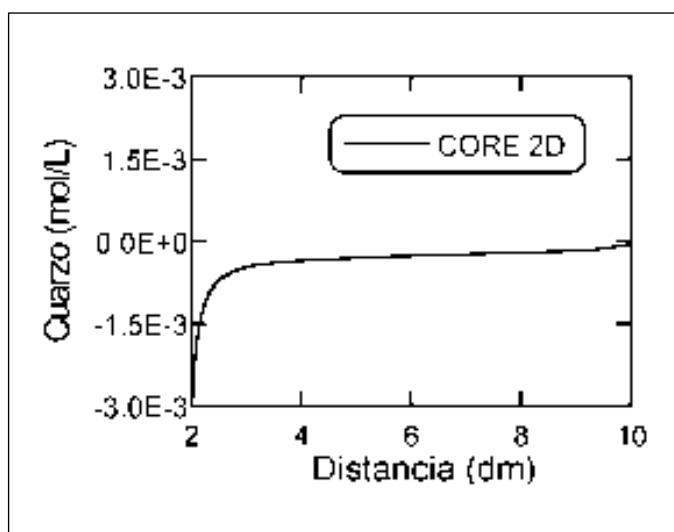


Fig. 12. Distribución espacial del cuarzo con calentamiento y radiólisis a 1825 días. Los números en mol/L representan valores acumulados. Los valores negativos indican disolución del mineral y los positivos precipitación

Fig. 12. Evolution of quartz as a function of distance with heating and radiolysis at 1825 days. Numbers in mol/L represent cumulative values. Negative values indicate mineral dissolution whilst positive holds for precipitation

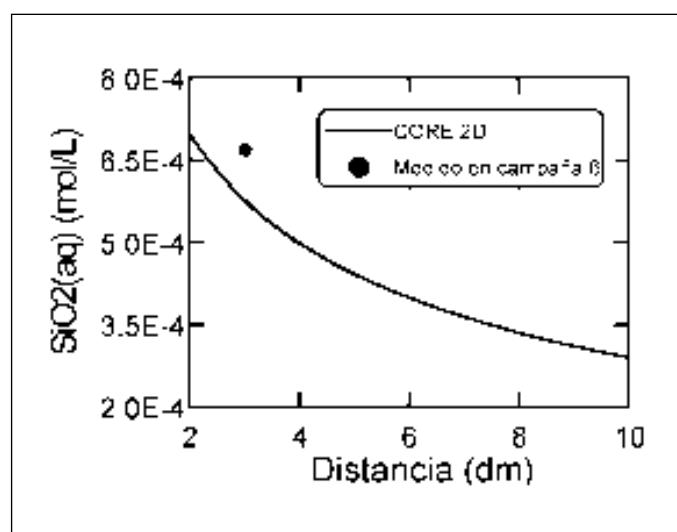


Fig. 13. Distribución espacial del $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ con calentamiento y radiólisis a 1825 días

Fig. 13. Evolution of $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ as a function of distance with heating and radiolysis at 1825 days

de cuarzo está controlada fundamentalmente por el incremento de temperatura (Figura 12). En la Figura 13 se aprecia que la respuesta a esta disolución de cuarzo es el aumento de la concentración de $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ según la reacción:



Los efectos más importantes que producen la acción conjunta del calor y la radiólisis en la arcilla de Boom son una ligera oxidación en las proximidades del experimento, la disolución de la pirita, una disminución del pH y ligeros cambios en la composición del agua intersticial de la arcilla de Boom. Los resultados del modelo de transporte reactivo con equilibrio químico reproducen satisfactoriamente la mayoría de las tendencias de los datos experimentales, salvo el sulfato, carbonato e hierro total (Delgado et al., 1999, Noynaert et al., 2000a, Montenegro et al., 2000, 2001) debido a que estas especies químicas están afectadas por procesos microbiológicos no considerados en el modelo presentado. El efecto reductor de la materia orgánica en presencia de procesos microbiológicos ha sido tenido en cuenta por Zhang y Samper (2001a,b) utilizando para ello modelos acoplados termo-hidro-bio-geoquímicos.

Conclusiones

Se ha presentado el modelo numérico del experimento CERBERUS que se ha resuelto con el código CORE^{2D}. La presencia de una fuente radiactiva en el experimento CERBERUS es un aspecto único y diferenciador de otros experimentos realizados en laboratorios subterráneos en los que, habitualmente, sólo se tiene en cuenta el calentamiento. La radiación gamma producida por el ^{60}Co produce la radiólisis del agua intersticial de la arcilla de Boom. Esto genera un frente oxidante que se desplaza desde el pozo del experimento hacia la formación de arcilla de Boom. El desplazamiento del frente redox está controlado por los minerales de hierro, especialmente por la pirita, de la arcilla que actúan como agentes reductores.

El modelo numérico contempla 14 especies primarias, 54 complejos acuosos, 5 minerales y 4 cationes de cambio y considera la formación de complejos acuosos, reacciones ácido-base, disolución/precipitación de minerales, procesos redox, intercambio catiónico y equilibrio con gases. En general, los resultados que se obtienen con el modelo de transporte reactivo reproducen satisfactoriamente la mayoría de las tendencias de los datos experimentales, lo que aumenta la confianza en la capacidad de predicción de los códigos de transporte reactivo. Se observan discrepancias para las concentraciones de sulfato, carbonato e hierro total debidas a los procesos microbiológicos favorecidos por la presencia de materia orgánica.

De los resultados numéricos obtenidos aplicando un modelo de transporte reactivo con equilibrio químico se concluye que los efectos más importantes que producen la acción conjunta del calor y la radiólisis

lisis en la arcilla de Boom son una ligera oxidación en las proximidades del experimento, la disolución de la pирita, una disminución del pH y ligeros cambios en la composición del agua intersticial de la arcilla de Boom.

Agradecimientos

El trabajo presentado se desarrolló en el marco de varios proyectos de I+D financiados por la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (ENRESA) a través de convenios de colaboración con la Universidad de La Coruña. También se contó con financiación de los Programas Marco de I+D de la Comisión Europea (Proyecto CERBERUS contrato FI4W-CT95-00006 del Programa de Fisión Nuclear, Proyecto FEBEX I contrato FI4W-CT95-00008, Proyecto FEBEX II contrato FIKW-CT-2000-0016), de la CICYT (Proyecto CICYT HID98-0282) y del Programa de I+D de la Xunta de Galicia (PGIDT00PX 111802). Agradecemos el apoyo de los investigadores de SCK-CEN (L. Noynaert y P. de Cannière), así como la colaboración de R. Juncosa, G. Zhang y A. Vázquez.

Referencias

- Astudillo, J. 2001. *El almacenamiento geológico profundo de los residuos de alta actividad. Principios básicos y tecnología*. ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.). Madrid. 200 pp.
- Beaucaire, C., Pitsch, H., Toulhoat, P., Motellier, S. y Louvat, D. 2000. Regional fluid characterisation and modelling of water-rock equilibria in the Boom clay formation and in the Rupelian aquifer at Mol, Belgium. *Applied Geochemistry*, 15, 667-686.
- Beaufays, R., De Cannière, P., Fontayne, A., Labat, S., Meynendonckx, L., Noynaert, L., Volckaert, G., Bruggeman, A., Lambrechts, M. y Vandervoot, F. 1994a. *Cerberus. A demonstration test to study the near-field effects of an HLW canister in an argillaceous formation*. SCK-CEN. Activity Report 1990-92. EUR 15718 EN. 86 pp.
- Beaufays, R., Blommaert, W., Bronders, J., De Cannière, P., del Marmol, P., Henrion, P., Monsecour, M., Patyn, J. y Put, M. 1994b. *Characterization of the Boom clay and its multilayered hydrogeological environment*. SCK-CEN. Informe final. EUR 14961 EN. 339 pp.
- Bonne A., Beckers H., Beaufays R., Buyens M., Coursier J., De Bruyn D., Fontayne A., Genicot J., Lamy, D., Meynendonckx P., Monsecour M., Neerdael B., Noynaert L., Voet M. y Volckaert G. 1992. *The HADES demonstration and pilot project on radioactive waste disposal in a clay formation*. SCK-CEN. Informe final EUR 13851 EN. 280 pp.
- De Cannière, P., Fontayne, A., Moors, H., Put, M. y Van Gompel M. 1994. Characterization of the interstitial Boom Clay water. En: *Continuation of the migration experiments in the Boom clay (laboratory and in situ)*. SCK-CEN. Informe de progreso, 16-30.
- Delgado, J., Montenegro, L., Samper, J., Vázquez, A. y Juncosa, R. 1999. Reactive solute transport modeling of thermally-perturbed and irradiated Boom clay. En: *Proceedings of the 5th International Symposium on Geochemistry of the Earth's Surface*, Ármannsson, H. (ed.), 445-448.
- Griffault, L., Merceron, T., Mossman, J.R., Neerdael, B., De Cannière, P., Beaucaire, C., Daumas, S., Bianchi, A., y Christen, R. 1996. *Project Archimede-Arcile: Acquisition et régulation de la chimie des eaux en milieu argileux*. ANDRA, Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs. Paris. Rapport Final. 189 pp.
- Henrion, P.N., Monsecour, M., Fontayne, A., Put, M. y De Regge, P. 1985. Migration of radionuclides in Boom Clay. *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, 6(3-4), 313-359.
- Juncosa, R., Navarro, V. y Samper, J. 2000. *Manual del usuario de FADES-CORE Versión 0.0a*, Escuela de Ingenieros de Caminos. Universidad de La Coruña, Informe FEBEX 70-ULC-H-5-006, 150 pp.
- Liu, J., Yu, J.W. y Neretnieks, I. 1996. Transport modelling in the natural analogue study of the Cigar Lake uranium deposit (Saskatchewan, Canadá). *Journal of Contaminant Hydrology*, 21, 19-34.
- Liu, J., Strömberg, B. y Neretnieks, I. 2000. *Study of the consequences of secondary water radiolysis within and surrounding a defective canister*. SKI Report 00:50, Estocolmo. 37 pp.
- Miller, W., Alexander, R., Chapman, N., McKinley, I. y Smellie, J. 2000. *The geological disposal of radioactive wastes: Lessons from nature and archaeology*. Waste Management Series, Vol 2, Pergamon. 316 pp.
- McKinley, I. 1985. The geochemistry of the near field. NAGRA. Informe Técnico NTB 84-48. Suiza.
- MINER, 1999. *Quinto Plan General de Residuos Radiactivos*. Ministerio de Industria y Energía. Madrid. 63 pp.
- Montenegro, L., Samper, J., Juncosa, R., Delgado, J. y Zhang, G. 1999. *Verificación del código CORE^{2D} versión 2*. Informe Técnico del Proyecto Validación. Escuela de Ingenieros de Caminos. Universidad de La Coruña, 179 pp.
- Montenegro, L., Vázquez, A., Delgado, J. y Samper, J. 2000. Simulación de procesos geoquímicos inducidos por el calor y la radiación en la arcilla de Boom (Bélgica). *Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, Vol. 25, 235-238.
- Montenegro, L., Zhang, G., Delgado, J. y Samper, J. 2001. Efectos térmicos en el transporte reactivo: Verificación del código CORE^{2D} y aplicación al experimento CERBERUS. En: *Las Caras del Agua Subterránea*, Barcelona, Ed. IGME, Tomo I, 145-152.
- Morse, J.W. y Casey, W.H. 1988. Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments. *American Journal of Science*, 288, 537-560.

- Neretnieks, I. 1982. Diffusivities of some dissolved constituents in compacted wet bentonite clay-MX80 and the impact on radionuclide migration in the buffer. Informe Técnico de SKB 87-27. Estocolmo. Suecia.
- Noynaert, L., Volckaert, G., De Cannière, P., Meynendonckx, L., Labat, S., Beaufays, R., Put, M., Aertsens, M., Fonteyne, A. y Vandervoort, F. 1998. *The Cerberus project: Demonstration test to study the near-field effects of an HLW canister in argillaceous formation*. SCK-CEN, Final Report, EUR 18151 EN, 146 pp.
- Noynaert, L., De Cannière, P., De Bruyn, D., Volckaert, G., Put, M., Kursten, B., Sneyers, A., Van Iseghem, P., Beaucaire, C., Pitsch, H., Bouchet, A., Parneix, J.C., Samper, J., Delgado, J., Navarro, V., Montenegro, L. y Zhang, G. 2000a. *Heat and radiation effects on the near field of a HLW or spent fuel repository in a clay formation (CERBERUS Project)*. Final Report. EUR 19125 EN, 157 pp.
- Noynaert, L., De Cannière, P., Kursten, B., De Bruyn, D., Van Iseghem, P., Volckaert, G., Beaucaire, C., Pitsch, H., Bouchet, A., Parneix, J.C., Samper, J., Delgado, J., Navarro, V., Montenegro, L., Juncosa, R. y Zhang, G. 2000b. Study of the effects of heat and radiation on the near field of a HLW or spent fuel repository in clay. The Cerberus project. En: *Euradwaste 1999. Radiactive waste management strategies and issues*, Luxemburgo, EUR 19143 EN, 378-381 pp.
- Pearson, F.J., Fisher, D.W. y Plummer, L.N. 1978. Correction of ground-water chemistry and carbon isotopic composition for effects of CO₂ outgassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1799-1807.
- Sacchi, E. y Michelot, J.L. 2000. Porewater extraction from argillaceous rocks for geochemical characterisation. *Radiactive Waste Management*. NEA, 185 pp.
- Samper, J., Juncosa, R., Delgado, J. y Montenegro, L. 2000. *CORE^{2D}: A code for non-isothermal water flow and reactive solute transport. Users manual version 2*, Publicación Técnica ENRESA 6/2000, 131 pp.
- Samper, J., Zhang, G. y Navarro, V. 2003. Modeling the hydraulic response of Boom clay under thermal impacts. En: *International high-level radioactive waste management Conference*. Las Vegas, USA, 293-300.
- Thellier, C. y Sposito, G. 1988. Quaternary cation exchange on Silver Hill illite. *Soil Science Society American Journal*, 52, 979-985.
- Wolery, T.J. 1979. *Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: The EQ3/6 software package*. Lawrence Livermore National Laboratory. Informe UCRL-52658.
- Xu, T., Samper, J., Ayora, C., Manzano, M. y Custodio, E. 1999. Modeling of non-isothermal multicomponent reactive transport in field scale porous media flow systems. *Journal of Hydrology*, 214, 144-164.
- Zhang, G. 2001. *HydroBioGeochemical Models in Porous Media*, Tesis Doctoral, Universidad de La Coruña, 368pp.
- Zhang, G. y Samper, J. 2001a. *BIO-CORE^{2D}: A code for non-isothermal hydrobiogeochemical reactive transport. Users Manual V0*. Informe Técnico. Escuela de Ingenieros de Caminos. Universidad de La Coruña, 244 pp.
- Zhang, G. y Samper, J. 2001b. Biohydrogeochemistry: "A new face" of groundwater chemistry. En: *Actas de Las Caras del Agua Subterránea*, Barcelona, Ed. IGME, Tomo I, 63-69.

Recibido: Junio 2003

Aceptado: Septiembre 2003