Aplicación de los
análogos a la evaluación
de seguridad y comunicación
del almacenamiento geológico
Catálogo de análogos más significativos

Colección Documentos I+D
13.2005

CSN CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR

Aplicación de los análogos a la evaluación de seguridad y comunicación del almacenamiento geológico. Catálogo

Colección Documentos I+D 13.2005

Aplicación de los análogos a la evaluación de seguridad y comunicación del almacenamiento geológico
Catálogo de análogos más significativos

i+d

Colección Documentos I+D 13.2005

CSN CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR

Aplicación de los análogos a la evaluación de la seguridad y la comunicación del almacenamiento geológico

Catálogo de análogos más significativos

Aplicación de los análogos a la evaluación de la seguridad y la comunicación del almacenamiento geológico

Catálogo de análogos más significativos

Autores: Mª José Gimeno Serrano, Luis F. Auqué Sanz, Javier Gómez Jiménez, Patricia Acero Salazar y Álvaro González Gómez (Universidad de Zaragoza)

Javier Samper Calvete, Luis Montenegro Peréz, Jorge Molinero Huguet y Jordi Delgado (Universidad de A Coruña)

José A. Criado Portal, Juan A. Martínez García y Susana Ruiz (Universidad Complutense de Madrid)

Fernando Recreo Jiménez, Celsa Ruiz Rivas y Pedro Prado Herrero (Ciemat)

Pedro Hernán Reguera (Enresa)

Mª Carmen Ruiz López y Javier Rodríguez Arévalo (CSN)

enresa

Colección
Documentos I+D
13.2005

CSN CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR

Colección: Documentos I+D
Referencia: DID-13.05

Agradecimientos:

A Eva Salas Sánchez (Iberinco) por su apoyo a la labor de coordinación y revisión de este documento,

A Antonio Vela Guzmán (CSN) por su colaboración en la presentación y divulgación del proyecto en foros internacionales.

A Enrique García Fresneda (CSN) por la labor de revisión para la edición de este documento.

Copyright 2005. Consejo de Seguridad Nuclear

Publicado y distribuido por:
Consejo de Seguridad Nuclear
Justo Dorado, 11. 28040 - Madrid
http://www.csn.es
peticiones@csn.es

Maquetación: Digrafic, C.B.
Imprime: ELECE Industria Gráfica, S.L.

Depósito Legal: M-37842-2005

Índice

Introducción 11

1. Análogos naturales 17
1.1 Yacimientos de Uranio 26
1.1.1 Análogo natural de Poços de Caldas (Brasil) 28
1.1.2 Análogo natural de Koongarra (Australia) 66
1.1.3 Análogo de Cigar Lake (Canadá) 133
1.1.4 Análogo natural de Oklo (Gabón) 206
1.1.5 Análogo natural de El Berrocal (España) 295
1.1.6 Análogo natural de Palmottu (Finlandia) 336
1.2 Análogos de la barrera arcillosa 378
1.2.1 Las bentonitas de Kinnekulle (Suecia) 386
1.2.2 El bosque fósil de Dunarobba (Italia) 403
1.3 Ambientes hiperalcalinos 423
1.3.1 Análogo natural de Maqarin (Jordania) 427
1.3.2 Análogo natural de Omán 478
1.4 Otros Análogos 490
1.4.1 Yacimientos de uranio y torio 491
1.4.2 Análogos de la barrera arcillosa 523
1.4.3 Estudios de sedimentos 525
1.4.4 Zonas de contacto con rocas ígneas 532
1.4.5 Alteración de rocas 534
1.4.6 Sistemas hidrotermales 535
1.4.7 Análogos naturales de otros materiales presentes en AGP de RAA 537

2. Análogos arqueológicos 549
2.1 Análogos arqueológicos metálicos 554
2.1.1 Cañón del Kronan (Suecia) 556
2.1.2 Clavos romanos de Inchtuthil (UK) 561
2.1.3 Santorini (Grecia) 564
2.1.4 Sarcófago de Tournai (Bélgica) 565
2.1.5 Piezas arqueológicas metálicas en estudio en España 568
2.1.6 Otros análogos metálicos 580
2.2 Análogos arqueológicos del cemento y el vidrio 581
2.2.1 Acquarossa (Italia) 582
2.2.2 Muralla de Adriano (UK) 584
2.2.3 Tanque del Castillo de Uppsala (Suecia) 587
2.3 Análogos arqueológicos de la barrera arcillosa 588
2.3.1 Tumba de Changsha (China) 588

3. Bibliografía 593

PRÓLOGO

Esta publicación forma parte del Proyecto "La aplicación de los análogos naturales y arqueológicos a la evaluación de la seguridad del almacenamiento geológico de residuos de alta actividad y la comunicación" del Plan de Investigación del CSN[1], denominado en forma abreviada "Análogos Naturales", que se enmarca dentro de las funciones atribuidas al CSN[2] y de los objetivos estratégicos de este Organismo en relación con la gestión a largo plazo del combustible irradiado y los residuos radiactivos[3].

El proyecto de Análogos Naturales, iniciado en 1999, se ha desarrollado mediante un Acuerdo Específico entre el CSN, Enresa[4], Ciemat y la Universidad de Zaragoza (UZ), la Universidad de A Coruña (UDC) y la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

El objetivo fundamental del proyecto, promovido y coordinado por el equipo del CSN, ha sido profundizar en el conocimiento de los análogos naturales y arqueológicos para identificar su contribución a la evaluación de seguridad de los sistemas de almacenamiento geológico profundo de los residuos de alta actividad (AGP) y su comunicación a audiencias no técnicas.

El alcance del proyecto ha incluido la revisión y análisis de los análogos más significativos estudiados hasta ahora y bien documentados en la bibliografía existente, haciendo especial hincapié en los más relevantes para los conceptos de AGP en granito y en arcillas, que son los que se encuentran en una fase más avanzada en el programa español.

El proyecto ha comprendido las tres partes siguientes: 1) Revisión y análisis de la información bibliográfica existente, clasificación de los estudios de análogos, y selección de los mas relevantes de acuerdo con el objetivo y alcance del proyecto; 2) análisis detallado de la aplicación de los estudios de análogos a la evaluación de la seguridad de los sistemas de AGP; y 3) análisis de las estrategias e información existente sobre el uso de los análogos en la comunicación al público de la seguridad del AGP.

Para su desarrollo, se han realizado las siguientes tareas:

Parte 1: Recopilación bibliográfica, análisis general, clasificación y selección de análogos:

---

[1] Plan Quinquenal de Investigación del CSN (1996-2000 y 1997-200).

[2] Ley 15/1980, de 22 de abril, de creación del Consejo de Seguridad Nuclear y Ley 14/1999 de 4 de mayo, de Tasas y Precios Públicos por servicios prestados por el Consejo de Seguridad Nuclear.

[3] Plan de Orientación Estratégica del CSN, de 1998 y Plan Estratégico del CSN 2005-2010 (http://www.csn.es).

[4] En virtud del Convenio Marco de Colaboración CSN-Enresa para el cumplimiento de sus respectivas funciones, de 2 de junio de 1998.

- Identificación de los componentes de un sistema de AGP, de los procesos que afectan a la evolución futura de los mismos, y de las áreas de la evaluación de la seguridad, susceptibles de recibir información obtenida de los estudios de análogos.
- Recopilación de información sobre estudios de análogos desarrollados hasta la fecha, y selección, clasificación y descripción de los análogos más significativos según diferentes criterios.

Parte 2: Análisis detallado de la aplicación de los análogos a la evaluación de la seguridad del AGP

- Estudio de las analogías de cada uno de los procesos que puede afectar al comportamiento de los diferentes componentes del sistema de almacenamiento y valoración de dichas analogías.
- Revisión de un amplio conjunto de evaluaciones del comportamiento y la seguridad de sistemas de AGP realizados por agencias y organismos reguladores de numerosos países, y de informes de apoyo o referencias de las mismas, para analizar el uso real de la información de los análogos en la evaluación de la seguridad, en cuanto a la definición del concepto y diseño del almacenamiento, el análisis de escenarios, el desarrollo de modelos conceptuales y el aumento de confianza en los mismos.

Parte 3: Análisis del uso de los análogos en la comunicación al público de la seguridad del AGP

- Recopilación y análisis del material desarrollado por organismos reguladores, agencias de residuos y otras organizaciones, en diferentes soportes (artículos y folletos divulgativos, vídeos, páginas webs, etc.), en el que se ha utilizado la información de los análogos naturales para ilustrar al público aspectos relevantes del AGP y de su seguridad.
- Valoración preliminar del uso potencial y del papel real de los estudios de análogos en la comunicación e ilustración de los aspectos relevantes de la seguridad del AGP a audiencias no técnicas.

Los resultados del proyecto se han estructurado en varios documentos y publicaciones del CSN con diferente grado de detalle y contenido técnico dirigidos a diferentes audiencias. Estos documentos son los siguientes:

- Un *catálogo* de los análogos más significativos, con la descripción detallada de los mismos, dirigido a una audiencia principalmente técnica, que constituye la presente publicación.
- Una *síntesis ilustrativa* general del proyecto, dirigida a una amplia audien-

cia, no necesariamente técnica, publicada en la Colección de Documentos de I+D del CSN en 2004 en español e ingles.

- El estudio sobre el estado del arte de la aplicación potencial y real de los análogos a la evaluación de la seguridad y la comunicación de los sistemas de almacenamiento geológico de los residuos de alta actividad, donde se analiza su potencialidad a estos efectos y el uso real realizado hasta ahora (pendiente de publicación).
- Una *base de datos documental* con la información sintetizada e interrelacionada de los documentos analizados durante el proyecto, que incluye alrededor de 2000 referencias bibliográficas en el área de los análogos y de la evaluación de la seguridad, publicada en el CD-ROM adjunto al documento "Síntesis Ilustrativa" del estudio antes citada.

Los resultados de este proyecto han sido presentados en foros internacionales, tales como en las reuniones del proyecto NAnet de la Comisión Europea, la Conferencia Internacional "Migration 03", celebrada en septiembre de 2003 en Korea y el Seminario de EPRI sobre análogos naturales que tuvo lugar en Palo Alto, en octubre de 2003.

El presente documento contiene una descripción detallada de los principales análogos naturales y arqueológicos de los sistemas de AGP seleccionados para su estudio en el proyecto, en forma de *Catálogo*, e incluye un análisis preliminar sobre su aportación potencial a la evaluación de la seguridad y la comunicación. En la selección de los análogos se han tenido en cuenta criterios de representatividad, relevancia de los estudios y disponibilidad de información, y el interés para los conceptos de AGP considerados el programa español.

Los análogos naturales estudiados, 10 en total, se han agrupado en función del sistema geológico que representan, en *yacimientos de uranio, medios arcillosos y ambientes hiperalcalinos*, mientras que los análogos arqueológicos, también en numero de 10, se han agrupado, en función del material o componente del AGP al que pueden asimilarse, en *análogos metálicos, análogos del cemento y el hormigón y análogos de la barrera arcillosa*, según se presentan en el índice abreviado de esta publicación.

El principal objetivo de este catalogo ha sido concentrar de forma organizada, la información disponible en el ámbito internacional sobre cada uno de los análogos, que se encuentra ampliamente difundida y dispersa en gran cantidad de publicaciones, y agrupar dicha información por temas y ámbitos de conocimiento, para finalmente analizar la potencial contribución de los análogos a la evaluación de seguridad y a la comunicación.

Para cada uno de los análogos estudiados se ha seguido un análisis sistemático, que para el caso de los análogos naturales se presenta bajo los siguientes epígrafes o apartados: *marco geológico, mineralogía y geoquímica de las fases sólidas, hidrogeología, modelos de flujo, hidrogeoquímica, modelización geoquímica, analogías de materiales y procesos, y aportaciones potenciales a la seguridad*, según se muestra en el índice detallado de esta publicación. En el caso de los análogos arqueológicos la información resultante del estudio se ha estructurado en los apartados siguientes: *descripción del hallazgo, estudio del análogo, analogías, aportación a la evaluación de la seguridad y a la comunicación*, según se muestra igualmente en el índice detallado del documento.

La iniciativa, coordinación y revisión del proyecto y del catálogo en particular ha correspondido al Área de Residuos de Alta Actividad del CSN, que ha contado con el apoyo de los participantes de Ciemat y Enresa La distribución del trabajo entre los grupos de trabajo participantes en el estudio ha sido la siguiente:

- El Grupo de Modelización Geoquímica del Departamento de Ciencias de la Tierra de la UZ, ha elaborado los apartados correspondientes al marco geológico de los análogos naturales seleccionados, las características mineralógicas e hidrogeoquímicas, los procesos de interacción agua-roca y los distintos tipos de modelización geoquímica , así aquellos correspondientes a la descripción de las "Analogías" de "Aportaciones a la evaluación de la seguridad". Este equipo de trabajo ha elaborado, además, la base de datos documental antes referida
- El Grupo de Hidrología Subterránea de la E.T.S. Ingenieros de Caminos Canales y Puertos de la UDC, ha elaborado la descripción de los aspectos relativos a la hidrogeología y a los modelos de flujo estudiados en los análogos naturales y ha contribuido a la alimentación de la base de datos documental con las referencias sobre hidrogeología.
- El Grupo de Tecnología Mecánica y Arqueometalurgia de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM, han aportado la descripción de los análogos arqueológicos metálicos y no metálicos seleccionados y ha contribuido a la alimentación de la base de datos documental con las referencias sobre análogos arqueológicos.
- El equipo de trabajo del Ciemat, ha colaborado con el CSN en la coordinación y revisión del proyecto y del catálogo, aportando su experiencia en metodologías de evaluación del comportamiento de sistemas de almacenamiento.

Introducción

La estrategia de gestión a largo plazo de los residuos de alta actividad con mayor consenso internacional, es su aislamiento en instalaciones construidas en formaciones geológicas a varios cientos de metros de profundidad.

Las instalaciones de almacenamiento geológico profundo (AGP) se basan en sistemas pasivos de barreras múltiples, diseñados para aislar los residuos radiactivos y retener la actividad durante un tiempo suficiente como para asegurar que los riesgos a las generaciones futuras, debidos a las liberaciones potenciales de radionucleidos al medio ambiente, sean en todo caso inferiores a los limites hoy día aceptables.

Los diseños genéricos de AGP elaborados en la mayor parte de los programas nacionales, incluido el español, contemplan el encapsulado de los residuos en contenedores metálicos herméticos que se disponen en galerías excavadas a varios cientos de metros de profundidad en una formación rocosa estable, rodeados, en el caso de rocas graníticas o arcillosas, de materiales arcillosos con el objetivo de retardar su degradación y limitar la movilidad del material radiactivo liberado.

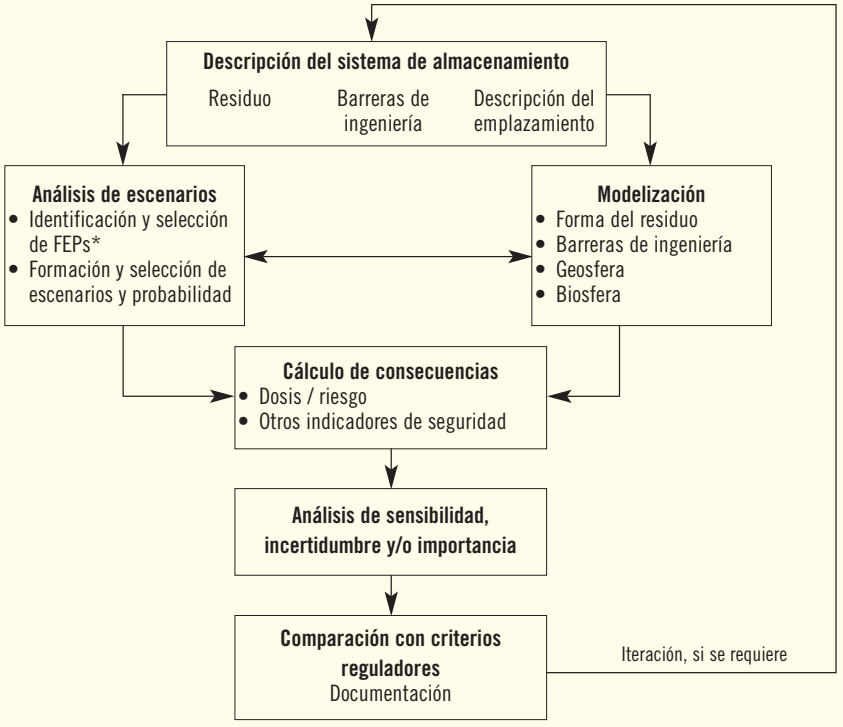
El desarrollo de estos sistemas de AGP tiene lugar en una serie de etapas sucesivas y sigue un proceso de toma de decisiones largo y flexible apoyado en un marco legal y regulador, que permite el refinamiento del diseño a medida que se progresa, la incorporación de los avances tecnológicos y de las bases científicas necesarias, así como el incremento de la confianza en la seguridad del sistema. Este proceso de toma de decisiones "etapa por etapa", apoyado fundamentalmente por la evaluación iterativa de la seguridad, permite la revisión técnica independiente por los organismos reguladores de cada país, por otras instituciones internas o externas, si así se considera, y la participación del público.

La evaluación de la seguridad a largo plazo de un sistema de AGP, comprende fundamentalmente las siguientes actividades interrelacionadas (NEA, 1991, 1997 y 1999):

- Definición del contexto de la evaluación (objetivo, alcance, marco legal y regulador, etc.).
- Descripción del sistema a través de la identificación y caracterización de:
  – el residuo o tipos de residuos
  – las barreras de ingeniería (contenedor, buffer, materiales de relleno/ sellado)
  – el emplazamiento (hipotético o real)
- Análisis de escenarios: Identificación y estudio de las situaciones que describen la posible evolución futura del sistema de almacenamiento.
- Desarrollo y aplicación de modelos, para representar el comportamiento del sistema.
- Evaluación integrada de las potenciales consecuencias radiológicas.

- Análisis de sensibilidad e incertidumbre.
- Garantía de calidad.
- Comparación de los resultados con los objetivos de diseño y los criterios de seguridad y protección radiológica.

En la figura AN-1 se ilustra de forma simplificada las componentes de una evaluación de seguridad y su naturaleza iterativa.



* FEPs: Características, sucesos y procesos (del inglés: Features, Events and Processes).

Figura AN-1. Componentes de la evaluación de la seguridad.

La evaluación de la seguridad requiere realizar previsiones del comportamiento de los diferentes materiales que componen sus barreras y del propio sistema en su conjunto ante sucesos y procesos que pueden tener lugar en periodos de cientos de miles de años, y evaluar sus consecuencias radiológicas a largo plazo para su comparación con los límites aceptables.

Gran parte del conocimiento del comportamiento de los *materiales* del sistema de AGP y de los *procesos* por los que se verán afectados puede obtenerse de ensayos de campo y experimentación en laboratorio, no obstante, debido a las escalas temporal y espacial implicadas, la modelización predictiva del comportamiento del sistema conlleva cierto grado de incertidumbre. Por ello, la evaluación

cuantitativa debe completarse con otros argumentos adicionales, en lo que se conoce como uso de "múltiples líneas de razonamiento", para aumentar la confianza en la seguridad y su comunicación a los agentes implicados en la toma de decisiones (IAEA, 1997; NEA, 1999).

Los análogos naturales se definen como la presencia en el medio ambiente de materiales o procesos que son similares o que pueden relacionarse con aquellos que se prevé ocurrirán en alguna parte del sistema de AGP (IAEA, 1989). Por ello, su estudio puede aportar evidencias del comportamiento a largo plazo de materiales similares a los componentes de las barreras de ingeniería, así como de los diferentes procesos en medios geológicos que pueden producirse en los sistemas de AGP, y de este modo, constituyen un argumento adicional para el aumento de confianza en la evaluación de la seguridad y su comunicación a los agentes implicados en las decisiones asociadas al AGP (NEA, 1999; IAEA, 1997, 2002).

En concreto, la información de los estudios de análogos puede: a) contribuir al desarrollo de escenarios y modelos conceptuales, ayudando a definir y comprender los posibles procesos de interés, y/o proporcionando argumentos para la eliminación en los cálculos de evaluación de aquellos procesos no relevantes, (b) proporcionar estimaciones semicuantitativas sobre la evolución de determinados procesos (especialmente los de degradación de las barreras de ingeniería), o rangos de valores de determinados parámetros sobre los que estimar el conservadurismo de los considerados en los cálculos o de los resultados de dichos cálculos, y (c) proporcionar un elemento para el aumento de la confianza en los códigos de modelización y las bases de datos termodinámicos.

En relación con lo anterior, la consideración de los análogos naturales en desarrollos normativos en curso sobre el AGP como una de las líneas de razonamiento para aumentar la confianza en la evaluación de seguridad, (IAEA, 2002), viene a acrecentar el interés de su estudio por parte de organismos reguladores.

Además, el papel de los análogos para ilustrar el concepto de almacenamiento geológico y su seguridad a un amplio espectro de audiencias, es considerado, en los ambientes ajenos a la evaluación de la seguridad, como una de las principales razones de ser de los análogos. En general hay un amplio consenso sobre el hecho de que, muchos grupos no familiarizados con los aspectos conceptuales y técnicos del almacenamiento geológico encontrarán más creíbles aquellas conclusiones de una evaluación del comportamiento que vayan acompañadas de ejemplos naturales paralelos para su comparación y comprensión (Miller *et al.*, 2000).

Por todo ello existe una tendencia creciente y expresa de las agencias de residuos y los organismos reguladores de hacer uso de la información de estudios de análogos en su evaluaciones de seguridad.

1. OBJETIVO Y ESTRUCTURA DE LA PUBLICACIÓN

Esta publicación tiene como *objetivo* la presentación y descripción de los principales análogos naturales y arqueológicos enfocada, fundamentalmente, hacia la definición del uso de estos sistemas como herramientas de apoyo y de aumento de la confianza en la seguridad de un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad.

En el documento, además de este capítulo y la introducción, se presentan los distintos sistemas estudiados agrupados en dos grandes capítulos que engloban, los análogos naturales (capítulo 3) y los análogos arqueológicos (capítulo 4). Dada la gran cantidad de estudios de análogos existentes, ha sido necesaria una selección previa al análisis, que se ha realizado teniendo en cuenta los siguientes criterios:

- *Representatividad* de los sistemas análogos de los conceptos de almacenamiento geológico profundo para residuos de alta actividad que se contemplan en el programa español en granito y arcillas.
- *Relevancia de los estudios* de análogos, valorada en función del número de organizaciones implicadas y de la documentación aportada por los mismos.
- Capacidad potencial de los estudios de dichos análogos de aportar información a los distintos aspectos de la evaluación del comportamiento a largo plazo de los materiales y componentes de los sistemas de AGP y de los procesos de liberación, movilización y retardo de los radionucleidos en los subsistemas de campo próximo y geosfera, susceptibles de recibir apoyo de dichos estudios.

Así, en el capítulo 3, se tratan un total de 43 análogos naturales geológicos que, en función de la importancia de la información que pueden aportar a la evaluación de la seguridad, se dividen en 10 análogos principales y 33 análogos secundarios.

En el capítulo 4 se describen 12 análogos arqueológicos, agrupados en 8 análogos metálicos, 3 análogos del cemento y el hormigón, y un análogo de la barrera arcillosa.

En la descripción de cada análogo se ha buscado una cierta homogeneidad en la presentación de una información que es altamente heterogénea en si misma, con objeto de aumentar la claridad en la exposición de cada análogo y facilitar la búsqueda de la información aportada por cada uno de ellos sobre cada uno de los aspectos analizados. La heterogeneidad de la información de partida se debe principalmente al diferente tipo de sistemas estudiados, que comprenden desde yacimientos de uranio a formaciones arcillosas o hallazgos arqueológicos, y a los distintos enfoques con los que los diversos autores han abordado estos trabajos. A esto se une también la diferencia en los objetivos, alcance, recursos y fechas de los proyectos de análogos, debido principalmente al diferente estado de desarrollo de los programas nacionales de AGP en los que se enmarcan.

El esquema de descripción seguido en cada sistema analizado pretende ser común (en la medida que el propio sistema lo permita) para todo el conjunto de análogos naturales, por un lado, y para el conjunto de los arqueológicos, por otro. Sin embargo, no siempre se ha podido homogeneizar la forma de presentación y por tanto, en la introducción de los siguientes capítulos se indican con más detalle las peculiaridades de cada uno de ellos.

En términos generales, la descripción de cada uno de los análogos, naturales y arqueológicos, ha comprendido los siguientes aspectos:

- *Descripción y caracterización del sistema natural*, que es, obviamente, mucho más extensa para los análogos naturales. En ese caso la descripción incluye marco geológico, mineralogía, hidrogeología, hidrogeoquímica, modelos de flujo, modelos geoquímicos y modelos de transporte de radionucleidos.
- Análisis de las *analogías* existentes en cada uno de los sistemas estudiados (análogos naturales y arqueológicos) enfocado a determinar cuál es la información que se ha obtenido de cada uno de los estudios utilizable en un ejercicio de evaluación de la seguridad (haya sido o no realmente usada). Se establecen dos grandes campos en los que los análogos pueden aportar información:
  – los *materiales y componentes* que van a formar parte del sistema de almacenamiento (residuo, matriz de estabilización, contenedor, material de relleno y sellado y geosfera), y el comportamiento esperable de esos materiales a largo plazo en las condiciones del almacenamiento, y
  – los *procesos de liberación, movilización y retención de los radionucleidos* en los distintos componentes del sistema de almacenamiento y todos los procesos esperables durante la evolución del sistema (radiólisis, especiación-solubilidad, procesos de retardo, difusión molecular, frentes redox, coloides y actividad microbiana).
- Presentación preliminar de la *aportación de los estudios realizados a diferentes aspectos de la evaluación de la seguridad* (descripción del sistema, escenarios y modelos conceptuales, aportación de datos cuantitativos, comprobación de modelos y bases de datos).
- Indicación, siempre que ha sido posible, de la *contribución de los análogos a la comunicación a audiencias no técnicas.*

Como consecuencia de la gran cantidad de información recopilada y debido a la utilidad para los objetivos del proyecto de establecer relaciones entre diferentes campos de información (organizaciones implicadas y proyectos de análogos; autores y sus campos de especialidad; o materiales, procesos y áreas de evaluación de la seguridad de un sistema de AGP y potenciales analogías), la Universidad de Zaragoza ha elaborado una Base de Datos de documentos (referencias bibliográficas).

Análogos naturales

1. ANÁLOGOS NATURALES

Los análogos naturales seleccionados que se describen a continuación se han categorizado en función de la relevancia de la información aportada por cada uno de ellos a la evaluación de la seguridad (análogos principales y análogos secundarios). Dichos análogos se han clasificado, a su vez, en distintos grupos en función del sistema geológico que representan (yacimientos de uranio, medios arcillosos y ambientes hiperalcalinos), como se indica en la tabla AN-1. La situación geográfica de estos análogos se muestra en la figura AN-2.

Tabla AN-1: Análogos naturales analizados

Nivel	Tipo de sistema geológico	Análogo Natural	
Análogos principales	Yacimientos de uranio	Poços de Caldas (Brasil) Koongarra (Australia) Palmottu (Finlandia)	Oklo (Gabón) Cigar Lake (Canadá) El Berrocal (España)
	Análogos de la barrera arcillosa	Kinnekulle (Suecia)	Dunarobba (Italia)
	Ambientes hiperalcalinos	Maqarin (Jordania)	Omán
Análogos secundarios	Yacimientos de uranio	Tono Mine (Japón) Shinkolobwe (Zaire) Needle's Eye (UK) Broubster (UK) South Terras (UK)	Krunkelbach (Alemania) Marysvale (EEUU) Lianshanguan (China) Steenkampskraal (Sudáfrica) Kanyemba (Zimbabwe) Peña Blanca (Méjico)
	Análogos de la barrera arcillosa	Orciático (Italia) Condados de Li An y An Ji (China)	Murakami (Japón)
	Estudios en sedimentos	Loch Lomond (UK) Llanura Abisal de Madeira (Portugal)	Nódulos ricos en U (Suiza, UK, Holanda) Gorleben (Alemania)
	Zonas de contacto con rocas ígneas	Stock Eldora (EEUU) Stock Alamosa River (EEUU)	Valles Caldera (EEUU)
	Alteración de rocas	Rompeolas de Falmouth (UK)	Plutón de Eye Dashwa (Canadá)
	Sistemas hidrotermales	Granito de Auriat (Francia) Newberry (EEUU)	Plutón de East Bull Lake (Canadá)
	Hierro y cobre	Bühl (Alemania) Disko (Groenlandia)	Keweenaw (EEUU) Hyrkköla (Finlandia)
	Vidrio y SYNROC	Vidrios basálticos Vidrios riolíticos	Zirconolitas

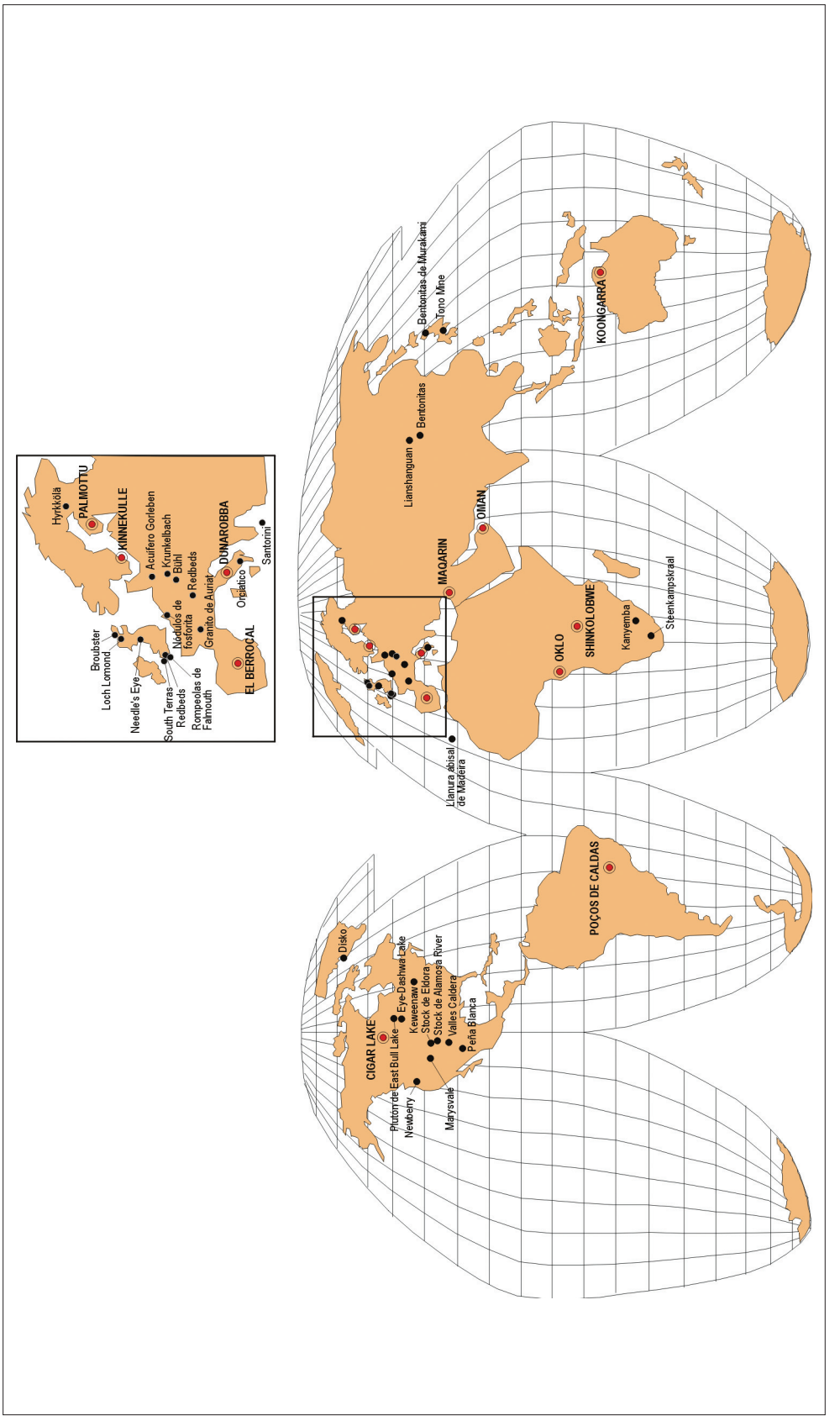


Figura AN-2. Localización geográfica de los análogos naturales estudiados.

De los tres grupos de sistemas naturales geológicos y geoquímicos considerados, los *yacimientos de uranio* son los mejor representados, con seis análogos calificados como principales (Poços de Caldas, Koongarra, Cigar Lake, Oklo, El Berrocal y Palmottu) y 11 entre los secundarios.

El segundo grupo de análogos naturales es el de los *análogos de la barrera arcillosa*. Las arcillas pueden utilizarse bien como material de relleno y sellado de un almacenamiento de residuos radiactivos excavado en formaciones cristalinas (en ese caso se trata de arcillas de composición esmectítica), o bien directamente como roca almacén del sistema de almacenamiento. El estudio de sistemas naturales de este tipo puede ser de gran ayuda en el conocimiento del comportamiento a largo plazo de estos materiales, en los que los procesos geoquímicos no son aún bien conocidos debido a su complejidad y a la naturaleza acoplada del transporte de solutos y los procesos geoquímicos. Se ha seleccionado el análogo de Kinnekulle (Suecia) como el más representativo de este grupo, aunque se considera también como análogo principal el bosque fósil de Dunarobba (Italia), además de otros de carácter secundario.

Un tercer grupo son los *ambientes hiperalcalinos*, analogía potencial de las aguas intersticiales del cemento y de los hormigones utilizados en los almacenamientos de alta actividad para la estabilización de los túneles de acceso (durante la fase de construcción) y para el aislamiento, como tapones permanentes, de túneles y galerías durante el sellado final del sistema. Como análogos principales se describen las surgencias del área de Maqarin y el complejo ofiolítico de Omán.

Además de los análogos principales, se presentan una serie de sistemas geológicos que han sido estudiados, en mayor o menor medida, como análogos naturales, pero que, en cuanto a su utilidad o aportación a la evaluación de la seguridad, se han considerado de menor relevancia y se han denominado *análogos secundarios*. El estudio de estos sistemas no se ha contemplado en la propuesta inicial del proyecto pero, puesto que parecen haber sido de ayuda en la aportación de información complementaria a la de los análogos naturales o arqueológicos de mayor entidad, se han incluido en otro apartado general para todos ellos. Se agrupan bajo los epígrafes de: yacimientos de uranio y torio; análogos de la barrera arcillosa; estudios realizados en sedimentos no consolidados; zonas de contacto con rocas ígneas; sistemas hidrotermales naturales; y análogos naturales de otros materiales del sistema de almacenamiento tales como yacimientos de cobre y hierro nativos y vidrios basálticos y riolíticos.

De acuerdo con la clasificación anterior, se presentan en primer lugar los análogos principales (yacimientos de uranio, análogos de la barrera arcillosa y ambientes hiperalcalinos) y en segundo lugar, los análogos secundarios.

En general, la descripción de cada uno de los análogos comienza por el *marco geológico* en el que se sitúa el sistema, de forma que, aunque brevemente, queden perfectamente establecidos el contexto y los límites del mismo. En los casos

en que se disponía de información suficiente, se ha tratado de describir la historia geológica del sistema y la génesis del yacimiento, resaltando las etapas y procesos que han sido estudiados con mayor detalle como análogo natural.

A continuación se pasa a describir las características particulares de cada análogo, fundamentalmente la *mineralogía y geoquímica* de las fases sólidas (en los yacimientos, las menas metálicas o las arcillas). Con esta descripción se pretende entender la situación actual del sistema sólido y la situación de los radionucleidos y demás elementos traza en estas fases. También en este apartado se incluyen los distintos procesos de movilización-retención sufridos por los elementos de interés en el sistema: procesos de sorción, difusión en la matriz, que han condicionado la distribución actual de dichos elementos en las fases sólidas.

El siguiente tema que se trata son los *aspectos hidrogeológicos* del sistema y los modelos conceptuales de funcionamiento hidrogeológico en aquellos análogos donde hay información disponible. El estudio hidrogeológico tiene como objetivo conocer las vías de flujo preferente para el movimiento de los radionucleidos, tanto en el pasado como en la actualidad para así entender los procesos de transporte que han operado y pueden operar en el sistema. Este tema se completa a continuación con la descripción de la *hidrogeoquímica* de los distintos sistemas acuosos presentes[5]; en esta descripción se incluye la caracterización fisicoquímica de las soluciones, de las partículas coloidales y de las poblaciones microbianas.

Una vez descritos por un lado el componente sólido y por otro el fluido, se presenta la interacción sólido-fluido y los procesos más relevantes para la caracterización de cada sistema en particular. El estudio de la interacción agua-roca pretende presentar el contexto geoquímico (basado en los elementos mayores) en el que se encuentra la anomalía radiactiva natural y que la va a condicionar para su conservación o movilización. El conocimiento del comportamiento hidrogeoquímico de los componentes mayores es un paso esencial para comprender el de los elementos traza, por ello, en todos los sistemas estudiados se ha realizado un esfuerzo muy importante en este tema (como sucede en algunos casos con la fase sólida). Esto se traduce en apartados bastante extensos de descripción y caracterización que pueden resultar demasiado específicos para algunos lectores, pero que se han indicado, en muchos casos, con párrafos de tamaño de letra menor, y que pueden saltarse sin por ello perder el hilo de la descripción general.

Como complemento de esto se presentan los distintos tipos de aproximaciones a la modelización llevadas a cabo para la descripción más o menos cuantitativa de dichos procesos. Sobre este último aspecto, el epígrafe dedicado a *modelización*

[5] En esta fase del proyecto no se contempla la valoración de la metodología de muestreo y análisis usada en estos estudios y por ello no se mencionará aquí.

geoquímica sigue básicamente el mismo esquema (aunque no siempre de forma completa, en función de los ejercicios o simulaciones realizados en cada caso).

Los cálculos de modelización identificados en los análogos incluyen las cuatro categorías (o tipos de códigos) clásicamente sistematizadas en *Modelización Geoquímica* (Plummer *et al.*, 1983; Plummer, 1984, 1992):

- Códigos de especiación-solubilidad.
- Códigos de balance de masas.
- Códigos de pautas o caminos de reacción.
- Códigos acoplados de transporte y reacción.

Esta sistematización se ampliará en el caso de los dos últimos tipos de códigos, en función de que se hayan realizado cálculos termodinámicos o cinéticos. La gran mayoría de los códigos de pautas de reacción se basan en aproximaciones totalmente termodinámicas aunque algunos, de forma más o menos limitada, plantean la posibilidad de cálculos cinéticos. En el caso de los códigos acoplados de transporte reactivo, el modelo de reacción puede incluir también aproximaciones termodinámicas (basadas en el supuesto de equilibrio local) o cinéticas.

En cada análogo se presentan las aproximaciones metodológicas empleadas, que pueden cubrir todo el espectro de las utilizadas en modelización geoquímica (caracterización del sistema hidrogeoquímico, modelización de la génesis del yacimiento, evolución del frente redox, modelización de un frente hiperalcalino, modelización de la transformación esmectita-illita y modelización predictiva a ciegas, BPM[6]).

La descripción de las distintas metodologías de modelización utilizadas no sólo es de interés para el conocimiento y caracterización del sistema, sino también para la valoración de la adecuación de las herramientas de modelización a su aplicación en distintos ambientes y para distintos procesos de los esperables en la evolución de un sistema de almacenamiento.

Una vez descritos cada uno de los sistemas estudiados se discuten las *analogías* encontradas (siguiendo el esquema planteado en el capítulo de objetivo y estructura de la publicación) para después presentar las aportaciones que estos estudios han hecho al ámbito del análisis de seguridad y de la comunicación a audiencias no técnicas.

En el apartado de *aportaciones de los análogos a la evaluación de la seguridad*[7] se presenta la información obtenida a partir de estos estudios que ha sido, o puede ser, utilizada en los ejercicios de evaluación de la seguridad de sistemas de AGP.

Por las propias características de los sistemas, la información aportada es de utilidad principalmente para las áreas de la evaluación de la seguridad siguientes:

---

[6] BPM: Blind predictive modelling.

[7] Se debe ver este apartado como el resultado del estudio preliminar de la información aportada por los análogos a los análisis de seguridad, estudio que se abordará con mayor profundidad a lo largo de la etapa siguiente del presente proyecto (ver Prólogo).

- *Desarrollo de escenarios y formulación de modelos conceptuales.*

  Los análogos pueden ayudar a identificar los principales factores (características del sistema y su entorno, procesos y sucesos) que afectan a la evolución a largo plazo de un sistema de almacenamiento al aportar evidencia de los mismos en los sistemas análogos y, en algunos casos incluso, las condiciones bajo las que se darían. En este sentido contribuyen a definir los escenarios o estados futuros más plausibles para los que deberá estudiarse el comportamiento del sistema de AGP.

  Pueden también ayudar a determinar las relaciones e influencias existentes entre estos factores y su relevancia relativa a lo largo del tiempo bajo condiciones específicas, ya que integran los resultados de procesos a gran escala tanto espacial como temporal. Suministran, además, información sobre procesos que no se pueden estudiar ni, a veces, detectar en el laboratorio por las escalas espacial y temporal involucradas. De este modo contribuyen a aumentar la confianza en el resultado de los análisis de escenarios, ya que permiten garantizar que no se han olvidado sucesos o procesos de relevancia que podrían pasar desapercibidos en estudios de laboratorio no expuestos a la complejidad de un sistema natural.

  El desarrollo y análisis de escenarios ha sido un objetivo específico en el estudio de algunos de los grandes análogos (por ejemplo, Koongarra). No obstante, los propios intereses de la evaluación de la seguridad han diversificado notablemente la utilización de sistemas naturales como fuente de datos para algunos de los escenarios de mayor interés como los de cambio climático. Aunque sin referencia explícita a análogo alguno, la utilización de datos paleohidrogeológicos o de permafrost en el desarrollo de escenarios de glaciación de TVO-91 ó SR-97, puede incluirse como una nueva contribución de la "analogía" a la evaluación de la seguridad (Smellie *et al.*, 2000). De hecho, en el TSPA-VA (US DOE, 1998) se ha acuñado el término de "análogos climáticos" para aquellas ubicaciones o sistemas naturales con caracteres climáticos similares a los esperables en la futura evolución del emplazamiento elegido. Y en uno de los análogos más recientemente estudiados, Palmottu, las aportaciones realizadas para el desarrollo de escenarios de glaciación constituye uno de los resultados más destacados. Evidentemente, el desarrollo de este tipo de escenarios de cambio climático es uno de los más susceptibles de recibir apoyo de las analogías en sistemas geológicos.

  Además de ayudar a identificar los factores de mayor relevancia que darán lugar a los escenarios a considerar en la evaluación de la seguridad, los estudios de análogos pueden ayudar, a un nivel de mayor detalle, a profundizar en el conocimiento de los procesos individuales que pueden afectar a la integridad de los diferentes componentes de un AGP y a desarrollar modelos conceptuales de los mismos.

  Para poder describir la evolución en el tiempo de los materiales y procesos importantes que pueden ocurrir en un almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad, y sus posibles análogos, es necesario revisar las secuencias completas de fallo o degradación de las barreras del sistema de AGP y de posterior movilización y transporte o retención de los radionucleidos, y descomponer su compleja evolución en un número de mecanismos o procesos interrelacionados que se puedan evaluar de manera relativamente independiente.

  Para predecir el comportamiento a largo plazo de las barreras y el transporte de radionucleidos a través de ellas se usan distintos modelos que se basan en extrapolaciones en el tiempo de las propiedades iniciales de las barreras, considerando mecanismos de degradación potenciales debidos a futuros cambios en las condiciones geológicas, hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del

emplazamiento. El estudio de análogos proporciona una oportunidad para contrastar estos modelos y sus hipótesis desde una perspectiva a largo plazo.

- *Adquisición de datos cuantitativos.*

  Los estudios de análogos naturales son una vía potencial (en algunos casos la única vía) para obtener cierta información cuantitativa. Éste es un aspecto de la evaluación de la seguridad que, históricamente, se ha considerado como el más factible de recibir apoyo de los análogos puesto que se esperaba que proporcionaran los datos que requieren los modelos. Desgraciadamente, la complejidad de los sistemas naturales a veces hace difícil obtener resultados tan precisos como los que se necesitan para la modelización. De hecho, el número de ocasiones en las que los datos cuantitativos derivados de análogos han sido usados directamente en la evaluación de la seguridad es muy limitado, siendo la profundidad de difusión en la matriz y los factores de picadura en metales los únicos ejemplos conocidos (Miller *et al.*, 2000).

  La información derivada de los análogos suele ser semicuantitativa puesto que no satisface directamente el requerimiento de proporcionar un valor de entrada para el código de evaluación de la seguridad. Por su parte, los datos de laboratorio, aunque medidos de forma más precisa, tienen incertidumbres relacionadas con la diferencia entre las condiciones del laboratorio y las del sistema de almacenamiento, fundamentalmente en cuanto a la escala temporal. Por tanto, el papel de los análogos en la adquisición de datos (aunque estos sean imprecisos) es proporcionar una forma de validación de los datos de laboratorio.

  Dicho esto, podríamos señalar una serie de conclusiones sobre la adquisición de datos cuantitativos a partir de los estudios de análogos: (a) la extracción de valores numéricos para la evaluación de la seguridad es mucho más difícil en los análogos que en el laboratorio, de forma que los datos de laboratorio siguen siendo el medio principal para la adquisición de datos cuantitativos, (b) los análogos deberían usarse para identificar cuándo los datos derivados de laboratorio son apropiados y cuándo no lo son, y (c) los análogos son muy útiles para proporcionar valores límite (mínimos o máximos) o rangos en procesos que son demasiado lentos para ser analizados en el laboratorio.

- *Comprobación de modelos y códigos.*

  Pese a la existencia de algunos análogos en los que se han utilizado y verificado modelos (códigos) muy específicos de la evaluación de la seguridad (modelos de disolución del combustible, radiólisis), lo cierto es que al hablar de la comprobación de códigos en análogos naturales se está haciendo referencia, fundamentalmente, a los de modelización geoquímica (códigos de especiación, pautas de reacción y transporte reactivo). La aportación de los análogos en este caso consiste en comprobar el potencial de estos códigos (y sus bases de datos termodinámicos) para simular diferentes tipos de problemas de aplicación a dicha evaluación con datos reales de sistemas naturales complejos. Especialmente destacable resulta el empleo de códigos de transporte reactivo con el propósito de mejorar el desarrollo de este tipo de herramientas y potenciar su uso en los ejercicios de evaluación de la seguridad donde el estudio de los procesos acoplados de este tipo está adquiriendo cada vez mayor interés.

  La utilización de estas herramientas en los análogos se realiza fundamentalmente con dos propósitos: predecir las concentraciones de elementos menores y traza, así como las fases limitantes de su solubilidad en las aguas del análogo (ejercicios de predicción ciega o BPM) y caracterizar el modelo de evolución hidrogeoquímica del análogo. La metodología de cálculo

utilizada en ambos casos es perfectamente equiparable a algunas de las aproximaciones consideradas en la mayoría de los ejercicios de evaluación de la seguridad.

La determinación de los límites de solubilidad elemental, que luego se incorporan a los códigos de transporte manejados en los ejercicios de evaluación de la seguridad, se realiza frecuentemente mediante el uso de códigos y bases de datos similares a los manejados en los ejercicios de BPM y con planteamientos predictivos muy parecidos (SITE-94, SKI, 1996; KRISTALLIN-1, NAGRA, 1994a; SR-97, SKB, 1999; TILA-99, Vienno y Nordman, 1999). Desde esta perspectiva, resulta perfectamente justificable la especial atención puesta en los ejercicios de BPM como analogía de uno de los cálculos fundamentales que se realizan en una evaluación de la seguridad.

La caracterización de la evolución hidrogeoquímica de un análogo muestra notables paralelismos, en su metodología y objetivos, con los planteamientos utilizados en la caracterización hidrogeoquímica de los emplazamientos considerados en los ejercicios de evaluación de la seguridad. La metodología utilizada descansa en aproximaciones clásicas de problema inverso (mediante la realización de cálculos de especiación-solubilidad y de balance de masas) que luego se integran o completan mediante aproximaciones de problema directo (con códigos de pautas de reacción o de transporte reactivo). Este aspecto metodológico común ha provocado que en algunos de los últimos ejercicios de evaluación de la seguridad realizados (caso del TSPA-VA; US DOE, 1998) se hable del empleo de los análogos para el aumento de la confianza en la metodología de modelización geoquímica más que en los códigos específicamente utilizados.

Las metodologías de caracterización de emplazamientos para almacenamientos de residuos radiactivos tienen notables similitudes con las utilizadas en los grandes análogos (Cigar Lake, Koongarra, Poços de Caldas, Oklo, Palmottu y Maqarin). Todos esos análogos constituyen, *per se*, investigaciones de caracterización sobre localizaciones específicas que han requerido una aproximación integrada, multidisciplinar, flexible y bien organizada; investigaciones en las que, además de comprobar nuevos códigos de modelización o técnicas instrumentales de análisis, se ha desarrollado la experiencia de los investigadores en el empleo de determinadas metodologías que luego han sido o serán utilizadas en la caracterización de emplazamientos (Smellie *et al.*, 2000). En este sentido, tampoco es desdeñable la experiencia obtenida en algunos análogos (como Koongarra o Cigar Lake) en la elaboración de distintos tipos de bases de datos bien estructuradas y organizadas con la información obtenida sobre los mismos. Este aspecto constituye una de las preocupaciones de los ejercicios de evaluación de la seguridad ya que es necesaria una muy buena organización de la información para facilitar la posterior revisión de datos, hipótesis y modelos manejados en el ejercicio ("trazabilidad" de la información; véase por ejemplo SITE-94, SKI, 1996). Por ello, se presenta además la aportación de los estudios de análogos a la etapa que se ha denominado caracterización o descripción del sistema, que abarcaría todos estos aspectos anteriormente comentados.

Finalmente, en algunos de los análogos estudiados, se incluye un apartado de **aportación de los análogos a la comunicación a audiencias no técnicas**, en el que se perfila de forma preliminar el uso potencial o real de la información de estos estudios para facilitar la comprensión del sistema de AGP y de la seguridad del mismo.

1.1. Yacimientos de Uranio

Su interés como análogos naturales estriba en que son anomalías geoquímicas en las que pueden estudiarse los mecanismos que han sido responsables de su formación y de cualquier removilización subsiguiente de radionucleidos a las escalas espacial y temporal de interés para el AGP. Sin embargo, pese a que uno de los aspectos más interesantes es el hecho de que se trata de anomalías de acumulación y retención natural de uranio, se ha prestado muy poca atención a este tema y a su posible utilidad como analogía de un sistema de almacenamiento. En ningún caso se ha planteado el estudio de la génesis del yacimiento como parte de las analogías. En los sistemas en que se han realizado este tipo de estudios, se ha hecho como parte de la caracterización geológica del propio sistema, o incluso fuera del contexto de los análogos, sin tener como objetivo la búsqueda de información relevante para la evaluación de la seguridad (caso de Koongarra, Cigar Lake y Oklo).

Por el contrario, los yacimientos secundarios y las regiones removilizadas adyacentes a los yacimientos son los temas a los que se ha prestado más atención debido a que normalmente se forman a temperaturas que son más representativas de las condiciones del sistema de almacenamiento (<100 ºC) que las propias condiciones de formación del yacimiento.

Una de las limitaciones de muchos yacimientos es que suelen estar a profundidades relativamente someras en las que flujos importantes de aguas subterráneas oxigenadas dominan los procesos de transporte, lo cual difiere de las condiciones de bajo flujo y ambiente reductor esperables en un sistema de almacenamiento. Sin embargo, este tipo de situaciones han sido usadas para aumentar el grado de conocimiento sobre la evolución de un sistema de almacenamiento que se ve sometido a condiciones mucho más agresivas de lo que inicialmente se esperaba y en el que falla la capacidad de retención prevista.

Otra limitación es que los yacimientos explotados en minería pueden estar perturbados y hacer difícil el conocimiento de las condiciones limitantes de los sistemas geoquímico e hidrogeológico.

Las principales características de los yacimientos de uranio de potencial interés como análogos son:

- la composición y el comportamiento de estabilidad y corrosión/disolución a largo plazo de la uraninita como análogo del combustible gastado,

- el papel de los procesos redox en la movilización y el retardo de los radionucleidos, incluyendo los frentes redox y otras discontinuidades geoquímicas,
- los controles de la especiación y solubilidad de los radionucleidos en las aguas subterráneas, incluyendo la formación y el comportamiento de los coloides,
- los procesos de retardo que afectan a los radionucleidos removilizados, incluyendo los fenómenos de sorción sobre superficies y la difusión en la matriz, y
- la posibilidad de usar las series de desequilibrio radiactivo para estimar la longevidad de varios procesos de movilización y depósito.

En la tabla AN-2 se resume la clasificación de los yacimientos de uranio según Plant *et al.* (1999), que se basa en las clases distinguidas por la OECD/NEA[8] (1998). En la columna de la derecha aparece un número que corresponde a uno o varios de los análogos estudiados en este informe.

Yacimientos asociados con rocas plutónicas y volcánicas	Asociados con rocas plutónicas	Yacimientos magmáticos de uranio, formados por diferenciación de magmas uraníferos evolucionados	Yacimientos en complejos alcalinos	1
		Yacimientos formados como resultado de actividad hidrotermal de alta a baja temperatura asociada con magmatismo granítico de alto nivel	Yacimientos asociados a granitos,incluyendo los yacimientos filonianos (*vein-type*) encajados en granitos	2
			Yacimientos filonianos perigraníticos	3
			Yacimientos en metasomatitas	
	Asociados a rocas plutónicas y volcánicas	Yacimientos asociados con magmatismo granítico y secuencias volcanoclásticas y volcánicas ácidas en contextos anorogénicos	Yacimientos en complejos de brecha	
	Asociados con rocas volcánicas	Formados como resultado de actividad hidrotermal de alta a baja temperatura asociada con rocas volcánicas, principalmente félsicas, de alto nivel	Yacimientos volcánicos	4

Tabla AN-2. Clasificación de yacimientos de uranio en la que se indican a qué categorías pertenecen los sistemas naturales estudiados como análogos naturales.

[8] Las principales diferencias de la clasificación indicada aquí con la sugerida por la IAEA (1996) son que en ésta última se clasifica los yacimientos según el orden de su importancia económica, y se distingue como una clase separada a los yacimientos de uranio en filones, mientras que en esta de la NEA se incluyen en clases diferentes en función de su contexto geológico.

Tabla AN-2 (continuación). Clasificación de yacimientos de uranio en la que se indican a qué categorías pertenecen los sistemas naturales estudiados como análogos naturales.

Asociados con rocas metamórficas	Formados por fluidos metamórficos derivados de rocas ígneas o sedimentarias previamente enriquecidas en U	Yacimientos sinmetamórficos		
		Yacimientos filonianos en rocas metamórficas		
Yacimientos asociados con rocas o cuencas sedimentarias	Continentales	Asociados con cuencas sedimentarias postorogénicas tardías con un relleno sedimentario principalmente clástico; formados o modificados en algunos casos por flujo de fluidos dentro de la cuenca	Yacimientos en conglomerados de clastos de cuarzo	
			Yacimientos relacionados con discordancias (*unconformity-type*)	**5**
			Yacimientos en arenitas	**6**
			Yacimientos filonianos encajados en sedimentos	
			Yacimientos en brechas de colapso	
			Yacimientos en lignitos	
		Penecontemporáneos con la sedimentación o formados por alteración superficial	Yacimientos superficiales	**7**
	Marinos	Oceánicos	Yacimientos en fosforitas	
		Epicontinentales	Yacimientos en pizarras negras	

Los números de la columna de la derecha indican los análogos que pueden incluirse en esa categoría de la clasificación. Estos son los siguientes:

1. Poços de Caldas.
2. El Berrocal, Palmottu, South Terras, Steenkampskraal, Krunkelbach, Lianshanguan y Marysvale.
3. Needle's Eye.
4. Peña Blanca.
5. Cigar Lake y Koongarra.
6. Oklo, Tono Mine, Kanyemba.
7. Broubster y Shinkolobwe.

Los análogos principales estudiados dentro de este grupo son: Poços de Caldas, Koongarra, Cigar Lake, Oklo, El Berrocal y Palmottu. El orden de presentación elegido está en función del año de inicio del proyecto de análogo natural.

1.1.1. Análogo natural de Poços de Caldas (Brasil)

Introducción

Poços de Caldas es una caldera volcánica situada en el estado de Minas Gerais (Brasil) en la que se encuentra la mina de uranio a cielo abierto de Osamu

Utsumi y la prospección de torio y REE[9] en Morro do Ferro. Las perturbaciones producidas en el sistema por la actividad antrópica ligada a la explotación minera de la zona de la mina de Osamu Utsumi han provocado en este emplazamiento el ascenso de aguas reductoras hacia las proximidades de la superficie, donde su confluencia con las aguas de recarga oxidantes ha dado lugar a la aparición de numerosos frentes redox, a cuyo estudio se ha dedicado un esfuerzo importante dentro de la labor científica realizada. En el caso de la mineralización de torio de Morro do Ferro, al no haber estado sometido a explotación, no existen perturbaciones del medio natural, por lo que este emplazamiento resulta idóneo para el estudio de procesos de interacción agua-roca incluyendo el comportamiento de los coloides y la predicción de la solubilidad de los elementos de interés.

El proyecto de estudio de la caldera volcánica de Poços de Caldas como análogo natural de un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos se desarrolló entre 1986 y 1989 bajo supervisión de SKB (Swedish Nuclear Fuel and Waste management Co., Suecia), NAGRA (Nationale Genossenshaft für die Lagerung Radioaktiver Abfälle, Suiza), el Departamento de Energía de Gran Bretaña (UK DOE) y el Departamento de Energía de EEUU (US DOE).

Los principales objetivos del estudio de estos emplazamientos que constituyen realmente dos análogos naturales han sido (Chapman *et al*., 1991):

- la generación de un modelo de evolución geoquímica de frentes redox con el propósito de caracterizar la movilidad de los radionucleidos más sensibles a los cambios redox, y
- la comprobación de códigos y bases de datos termodinámicos habitualmente empleados en la evaluación de los procesos de interacción agua-roca y en los cálculos de especiación-solubilidad, y
- la caracterización de las interacciones entre los radionucleidos, las fases coloidales y las superficies minerales en relación con la estabilidad de coloides y con los procesos de migración de radionucleidos en un sistema natural.

Los resultados del proyecto se recogen en una serie de informe publicados independientemente por SKB (TR 90-10 a TR 90-24), NAGRA (NTB 90-19 a 90-33) y UKDoE (WR 90-041 a WR 90-055).

La descripción siguiente se ha estructurado teniendo en cuenta que se trata de dos sistemas diferentes, Osamu Utsumi y Morro do Ferro, por lo que la presentación de sus características se hará por separado. Esto afecta a los aspectos

[9] REE: Rare Earth Elements; Lantánidos.

mineralógicos y geoquímicos, destacando la presencia de frentes redox en Osamu Utsumi, y a los aspectos hidrogeológicos, diferenciando los distintos sistemas de flujo existentes en cada caso. Sin embargo, la hidrogeoquímica y la modelización de los procesos de interacción agua-roca es común a ambos sistemas y, por tanto, se presentan en un único apartado. Finalmente se describen las analogías de los sistemas estudiados y las aportaciones que estos estudios han hecho a la evaluación de la seguridad.

Marco geológico

La meseta de Poços de Caldas (figura Po-1), situada en el estado de Minas Gerais (Brasil), corresponde a una caldera volcánica fuertemente erosionada de unos 30 km de diámetro. Actualmente se halla situada a unos 1.500 m sobre el nivel del mar (unos 500 m por debajo de su nivel de formación). Se trata de un complejo circular formado por rocas volcánicas alcalinas y rocas plutónicas (principalmente fonolitas y sienitas).

Génesis de los yacimientos

La evolución geológica (según Schorscher y Shea, 1991) de la caldera comenzó hace unos 89 Ma con un vulcanismo alcalino (fonolitas), seguido de la subsidencia de la caldera y de la intrusión de diques anulares de sienita nefelínica (hace unos 75 Ma) y otros cuerpos intrusivos. Estas rocas primarias, que originalmente poseían concentraciones normales de U, Th y REE, estuvieron

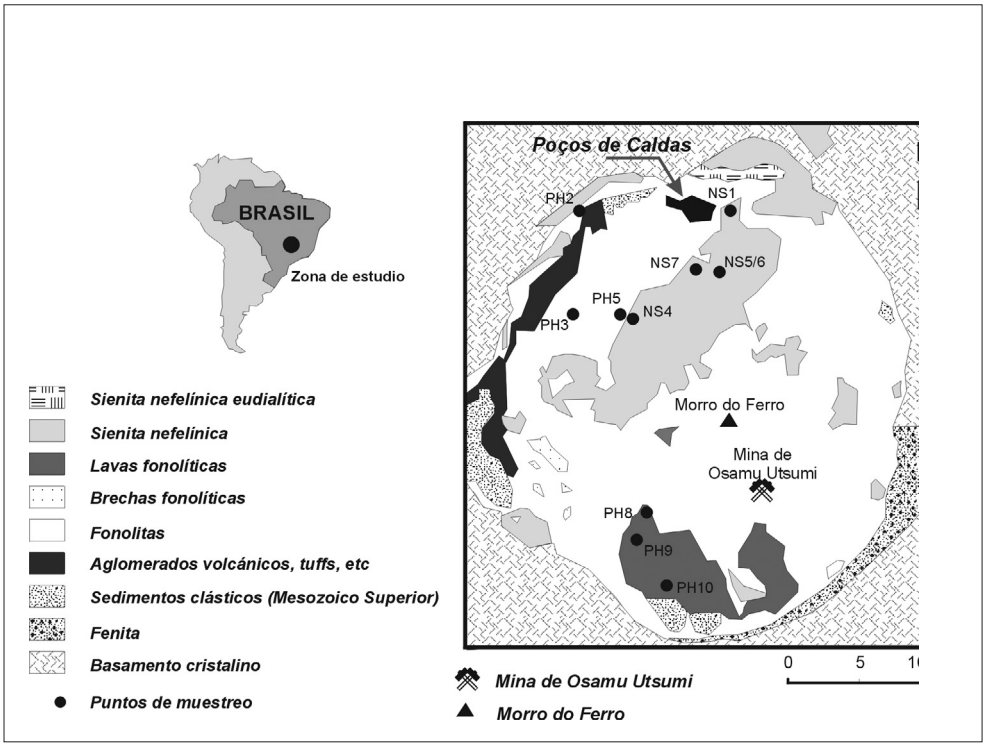


Figura Po-1. Geología de la caldera volcánica de Poços de Caldas (modificado de Chapman et al., 1991).

sometidas a una serie de procesos de alteración postmagmática y deutérica, dando lugar a un importante metasomatismo potásico y al desarrollo general de un proceso de ceolitización.

Los procesos hidrotermales tardíos, desarrollados a menor temperatura, provocaron nuevos cambios en la roca, entre los que destacan los fenómenos de piritización, alteración potásica y, sobre todo, el emplazamiento de mineralizaciones de uranio (como la de Osamu Utsumi, con torio, circonio, molibdeno y REE como subsidiarios) y de torio y REE (como la de Morro do Ferro, con uranio y circonio subsidiarios).

Las características geológicas, tectónicas y climáticas de la zona, con un clima subtropical en el que los inviernos son secos y los veranos cálidos y húmedos, han favorecido los procesos posteriores de meteorización con velocidades de unos 12 m por Ma durante los últimos 10 Ma, cuyos principales efectos sobre las características de la zona han sido (Schorscher y Shea, 1991):

- la aparición de una importante alteración laterítica, con desarrollo local de depósitos bauxíticos, de arcillas refractarias o incluso de enriquecimientos de uranio supergénico[10], y
- el desarrollo de frentes redox asociados a esta alteración y relacionados principalmente con la oxidación de pirita.

  Estos efectos provocados por el proceso de meteorización son el objetivo fundamental del estudio de estos sistemas como análogos.

Mineralogía y geoquímica de las fases sólidas

Osamu Utsumi

La mina a cielo abierto de Osamu Utsumi, activa desde 1975 hasta 1990, ocupa un área de unos 2 km^2 (Waber *et al.*, 1992) y está emplazada en el borde de una estructura circular menor situada en el extremo SE de la caldera de Poços de Caldas (figura Po-1). Las rocas encajantes están constituidas principalmente por fonolitas y sienitas nefelínicas, con intrusiones menores de fonolitas seudoleucíticas. La actividad hidrotermal, a temperaturas de entre 200 y 360ºC, ha provocado la aparición en estas rocas de una importante alteración potásica y piritización.

Las mayores concentraciones de U hipogénico, fundamentalmente constituidas por pechblenda con uraninita subordinada, se localizan en el interior de dos conductos brechoides que actuaron como zonas principales de circulación para los fluidos hidrotermales mineralizantes. En la zona meteorizada, que afecta tan-

[10] Algunos de estos depósitos se han explotado localmente.

to a las brechas como a las fonolitas y sienitas encajantes, el uranio se ha removilizado, dando lugar a yacimientos de uranio supergénico que pueden contener notables cantidades de Th, REE, Mo y Zr como subsidiarios (figura Po-2).

La combinación de los datos petrográficos y mineralógicos de las muestras tomadas en los sondeos permite diferenciar, según el tipo de alteración, tres zonas en el perfil de Osamu Utsumi (Chapman *et al.*, 1991):

- Zona con alteración laterítica (de 0-40 m de profundidad):
  Esta zona se caracteriza por un empobrecimiento en SiO_2 y K_2O y un enriquecimiento en Al_2O_3 y Fe. La mineralogía está dominada por minerales de la arcilla (entre un 75 y un 90%), gibbsita ($Al(OH)_3$, entre un 5 y un 15%) e hidróxidos de hierro (entre 4 y 14%). En la parte inferior de la zona pueden aparecer relictos de feldespato potásico.

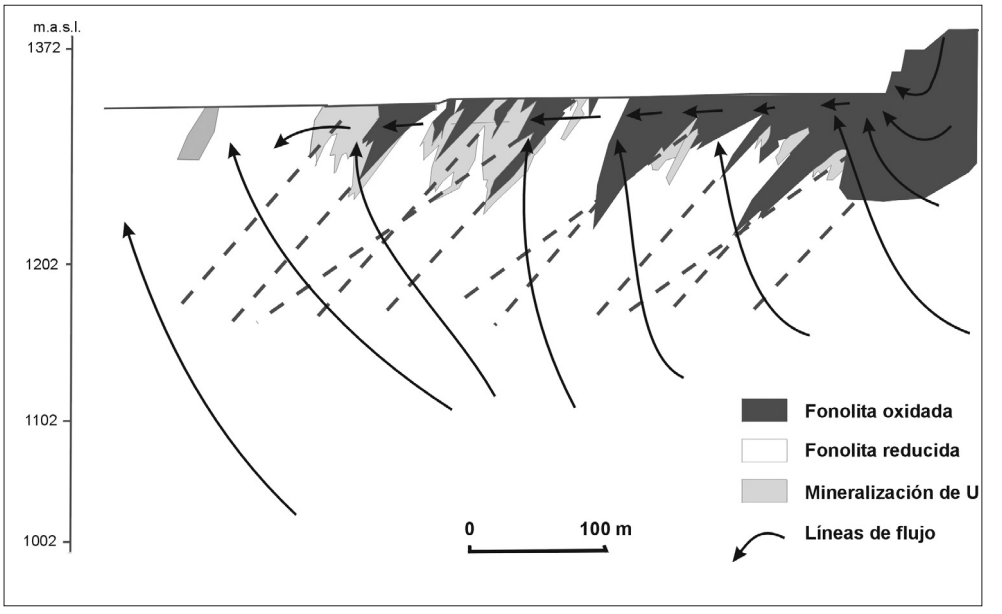


Figura Po-2. Esquema del entorno de Osamu Utsumi y direcciones predominantes de flujo en la actualidad. (modificado de Chapman et al., 1991).

- Zona oxidada (de 40-190 m de profundidad):
  En esta zona la nefelina [$(Na, K)AlSiO_4$)] y la seudoleucita originales de las rocas volcánicas están completamente alteradas hidrotermalmente a minerales de la arcilla. La mineralogía se caracteriza por la abundancia de feldespato potásico (entre 40 y 60%) y minerales de la arcilla (entre 40 y 50%, principalmente caolinita e illita) y por la presencia de oxihidróxidos de hierro como accesorios. También es característica la ausencia de pirita, fluorita (CaF_2), baritina ($BaSO_4$) y de fases primarias o secundarias de uranio y molibdeno.
- Zona reducida (por debajo de los 200 m de profundidad):
  En relación con las fonolitas inalteradas originales, las rocas de esta zona se encuentran empobrecidas en Na_2O, CaO y MgO y muy enriquecidas en K_2O. La fase mineral dominante es el feldespato potásico (entre un 50 y un 75%), seguida de los minerales de la arcilla (entre 25 y 40%, principalmente caolinita e illita). También aparecen cantidades menores de pirita, fluorita, baritina y fases de Ti, Zr y REE.

Frentes redox en Osamu Utsumi

Las aguas oxidantes presentes en Osamu Utsumi derivan de la interacción de aguas meteóricas saturadas en oxígeno atmosférico que al infiltrarse en los suelos y la roca alterada, capturan agentes potencialmente oxidantes (SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, Fe^{3+}) provocando la disolución de muchos de los elementos inicialmente contenidos en las fases sólidas. Cuando estas aguas, muy oxidantes y concentradas, alcanzan la roca fracturada, el transporte de solutos se produce de dos formas combinadas:

- Transporte advectivo:
  Ésta es la forma más común de transporte y se produce por circulación de los fluidos oxidantes cargados de U, Th, REE y otros elementos a lo largo de las fracturas debido a gradientes hidráulicos. En este tipo de flujo la dirección de transporte es paralela a la dirección de migración del frente.
- Transporte difusivo:
  Se produce cuando las aguas oxidantes intercambian solutos con la roca encajante en las regiones adyacentes a las zonas de fractura debido a gradientes de concentración. En este caso la dirección de transporte es aproximadamente perpendicular a la dirección de migración del frente redox.

La combinación de estas dos formas de transporte da lugar a la aparición de digitaciones *(fingering)* en la línea del frente (Romero *et al*., 1991). Estas digitaciones, junto con el marcado cambio de color que se observa en la zona de transición entre la zona oxidada (en la que el hierro aparece predominantemente en forma de Fe^{3+}, lo que le confiere un aspecto anaranjado) y la zona reducida (rica en Fe^{2+} y de color grisáceo), evidencian la presencia y migración de frentes redox en Osamu Utsumi.

El estudio de estos frentes fue uno de los objetivos más importantes del proyecto de Poços de Caldas en un intento de estudiar la movilidad de los radionucleidos sensibles a los cambios redox. Como resultado de este estudio se han descrito con mayor detalle un conjunto de cambios geoquímicos y mineralógicos en estos frentes:

Cambios geoquímicos

- El frente redox constituye un mínimo en la concentración de uranio, concentración que aumenta en torno al frente provocando la aparición de dos máximos: uno en la zona oxidada y otro en la zona reducida.
- La disolución del uranio se produce en las mismas zonas que el cambio de color asociado al paso Fe^{2+}/Fe^{3+}, lo que evidencia la existencia en esta zona de un marcado gradiente de Eh. La transición de la disolución reductora a la disolución oxidante de la uraninita se produce a más de 300 mV de potencial redox (Miller *et al*., 2001).
- Existen evidencias del enriquecimiento preferente en uranio en la zona reducida (inclu-

so a distancias de varios metros desde el frente redox) en los últimos $3 \cdot 10^5$ años, probablemente como uranio disperso en las superficies de otros minerales o en forma de nódulos. Este enriquecimiento también se observa para el Th pero, al contrario que en el caso del U, el efecto disminuye al aumentar la profundidad y la longitud de las líneas de flujo.

- Por el contrario, el ^{226}Ra tiende a movilizarse hacia la zona oxidada en los frentes más profundos (aunque esta tendencia no se observa en el resto de frentes), lo que sugiere que su concentración en solución está controlada por la presencia de óxidos de hierro y manganeso y/o por el sistema sulfuro/sulfato.
- La porción de roca que rodea a la línea de frente muestra un desequilibrio isotópico $^{234}U/^{238}U$ que se mantiene en unos 8 m en torno al frente, lo que sugiere una rápida movilización y reprecipitación del uranio en relación a su vida media ($2.5 \cdot 10^5$ años). La distribución de valores para la relación $^{230}Th/^{234}U$ apoya este hecho y permite calcular velocidades de movimiento del frente que oscilan entre unos pocos centímetros y 2-20 m en 10^6 años, lo que resulta consistente con las velocidades de erosión estimadas a escala regional.
- Los datos de REE revelan una pérdida general de estos elementos en la zona oxidada (especialmente importante en el caso de las LREE) tendiendo a concentrarse preferentemente en la zona reducida próxima al frente, aunque el Eu y, sobre todo, el Ce muestran en ocasiones enriquecimiento en la zona oxidada.
- Otros elementos traza, como Re, Mo, Ti, Rb, Bi, Tl, Sn y Ga, tienden a redistribuirse a ambos lados del frente de forma bimodal o asimétrica.
- Las determinaciones de la relación Pu/U en los nódulos de pechblenda indican que ambos elementos se encuentran en equilibrio y no han sufrido fraccionamiento en los últimos 10^5 años.

Cambios mineralógicos y texturales: aparición de fases minerales en la zona reducida

- Nódulos de pechblenda formando agregados botroidales en intercrecimiento con illita, feldespato potásico, pirita y, en ocasiones, greenockita (CdS). Estos nódulos se caracterizan por concentraciones medias de entre el 22 y el 30% de uranio y equilibrio isotópico $^{234}U/^{238}U$ (hecho que no ocurre en las aguas subterráneas) salvo en el centro de los nódulos. En esta zona, algo empobrecida en uranio, se observa una deficiencia en torno al 8% de ^{234}U con respecto al resto (MacKenzie *et al.*, 1991). Los cálculos realizados en Osamu Utsumi estiman un tiempo de formación para estos nódulos de al menos 10^5 años y unos tiempos de disolución por el paso del frente redox de entre 10^4 y 10^5 años.
- Pirita secundaria, localizada prácticamente en los mismos emplazamientos que los nódulos de pechblenda. Los estudios realizados en Osamu Utsumi sugieren que la génesis de pirita secundaria estaría controlada por la actividad microbiana, circunstancia que posibilitaría el siguiente proceso (West *et al.*, 1991):
  - Etapa 1: Oxidación incompleta de pirita primaria por el paso del frente redox.
  - Etapa 2: Formación de sulfuros metaestables (polisulfuros o sulfuros coloidales).
  - Etapa 3: Transformación de estos sulfuros en pirita secundaria.
- Jarosita ($K_2Fe^{3+}_6(SO_4)_4(OH)_{12}$) y minerales tipo alunita ($K_2Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}$) en las proximidades del frente.
- Greenockita ocasional asociada a los nódulos de pechblenda.

Cambios mineralógicos en la zona oxidada:

- Aparición de fases minerales del grupo de la crandallita ($CaAl_3[PO_4]PO_3OH[OH]_6$) como principales fases de REE.

Cambios mineralógicos y texturales en la línea de migración del frente:

- Desaparición de pirita primaria que, al oxidarse, da lugar a la aparición de óxidos y oxihidróxidos de hierro (que delimitan la zona oxidada y originan el cambio de color descrito anteriormente), con gran capacidad de capturar elementos mediante coprecipitación o sorción.
- Desaparición del feldespato potásico en los 2 cm de zona reducida adyacentes a la línea de frente.
- Desaparición en la zona oxidada de fluorita, carbonatos, esfalerita y otros sulfuros.
- Desaparición, al menos parcial, de la caolinita y la illita presentes en la zona oxidada.
- Incremento de la porosidad como resultado de la disolución y pérdida de fases minerales (llegando a alcanzar hasta el 18%, mientras en la zona reducida raramente se supera el 10%).

Morro do Ferro

La mineralización de Morro do Ferro se sitúa a unos 5 km al norte de la mina de Osamu Utsumi (figura Po-1), formando una colina redondeada de 1 km de diámetro y unos 140 m de altitud sobre el nivel de base de la meseta (figura Po-3). La colina es drenada por dos arroyos: uno al norte y otro al sur. Este yacimiento, detectado en los años 50 durante una prospección radiométrica en la región, está situado directamente por debajo de la superficie, en el flanco sur de la colina. La mineralización cubre un área de unos 150 x 320 m y se extiende unos 30 m en profundidad.

Las rocas de Morro do Ferro parecen corresponder a un complejo carbonatítico formado por magnetita ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$, en forma de venas mineralizadas), jacobsita [$(Mn^{2+},Fe^{2+}, Mg)(Fe^{3+}, Mn^{3+})_2O_4$)], apatito [$(Ca_5(PO_4)_3(F, OH, Cl)$] y fases carbonatadas (Chapman *et al.*, 1991). Este complejo original ha sufrido una intensa alteración laterítica, favorecida por el entrelazado de venas de magnetita, que ha dado lugar a la aparición de gibbsita (que en profundidad deja de ser el componente dominante y da paso a caolinita e illita), oxihidróxidos de hierro y manganeso e importantes concentraciones residuales de accesorios ricos en Th y REE, como monacita [$(La, Ce, Nd, Th)PO_4$)], cheralita [$(Ce, Ca, Th, U)(P, Si)O_4$)], torita [$(Th, U)SiO_4$)] y pirocloro [$(Ca, Na)_2Nb_2O_6(O,OH,F)$].

Aunque la mineralización está dominada por minerales de Th y REE, también aparecen fases subsidiarias de U y Zr (Waber *et al.*, 1992; Waber, 1992). Los contenidos de Th en la zona mineralizada oscilan entre 0,1-2,9 % y los de REE entre 1,5 y 2,1% en peso. Los estudios mineralógicos de Eisenbud *et al.* (1984) mostraron que la mayoría del Th removilizado y, presumiblemente, de las REE, aparecen en asociación con las superficies de los minerales de la arcilla y los oxihidróxidos de hierro y manganeso.

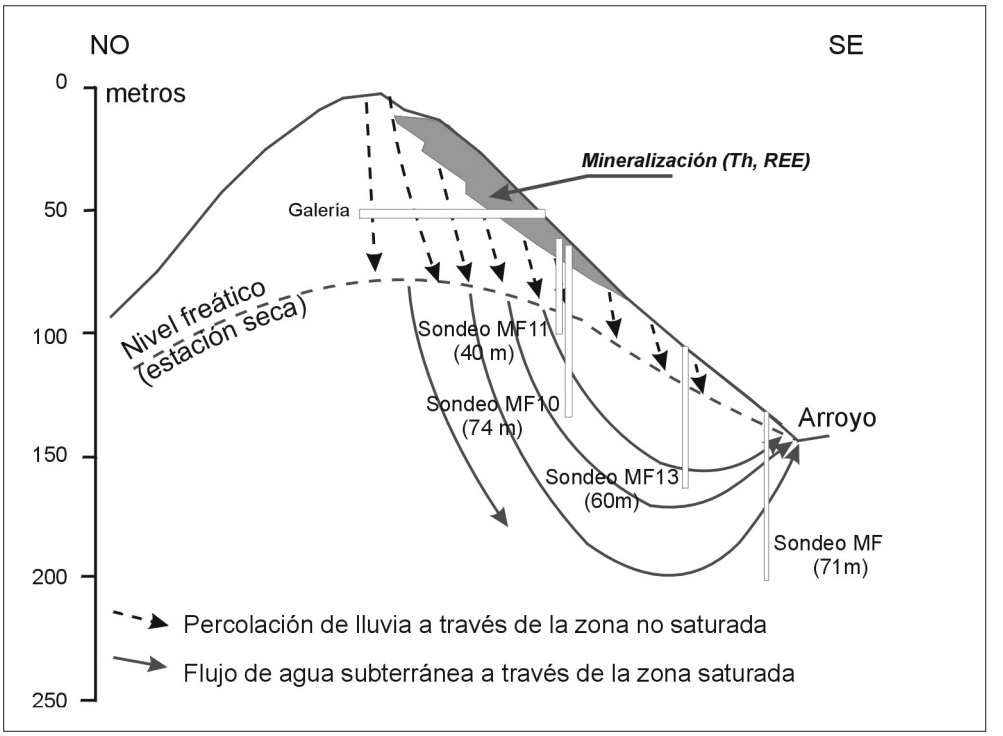


Figura Po-3. Modelo de flujo para Morro do Ferro y situación de los sondeos realizados en la zona en un corte NW-SE (modificado de Chapman et al.(1991).

Hidrogeología

El estudio hidrogeológico llevado a cabo en estos análogos tuvo como objetivo fundamental apoyar la interpretación de las características hidrogeoquímicas afectadas por la explotación minera en Osamu Utsumi, y confirmar el esquema de flujo en Morro do Ferro.

Osamu Utsumi

Los mapas topográficos disponibles antes del comienzo de la explotación minera indican la existencia de una topografía accidentada con valles con fuertes pendientes y arroyos efímeros. En estas condiciones la recarga se producía en las zonas de interfluvio y las partes altas de los valles. La descarga subterránea tenía lugar en los fondos de los valles.

El agua de recarga es oxidante pero este poder se ve reducido como consecuencia de los procesos de oxidación de fases mineralizadas (pirita) y materia orgánica. El resultado es que en las zonas de recarga se produce un frente redox mientras que en las zonas de descarga convergen líneas de corriente de aguas oxidantes de corto recorrido y líneas de corriente de aguas reductoras de largo recorrido.

La explotación del yacimiento, primeramente desde galerías subterráneas y posteriormente a cielo abierto, modificó drásticamente la topografía, rebajando la cota de la superficie del terreno (de 25 a 100 m), y modificando la geometría de los valles e interfluvios (figura Po-4). Estas actividades rebajaron el nivel

freático alterando notablemente el sistema de flujo subterráneo. En las condiciones actuales existe un flujo ascendente de aguas reductoras en zonas que originalmente eran de recarga de aguas oxidantes. La cantera es una amplia zona de descarga (figura Po-5) en la que el flujo es vertical y ascendente. La zona superficial ha sufrido el efecto de las explosiones que han provocado un aumento de la permeabilidad, que favorece la existencia de un flujo subterráneo cuasihorizontal de descarga (figura Po-2).

El flujo además está modificado por los numerosos sondeos de exploración de 40 m de profundidad perforados en una malla de 5 a 10 m para la estimación de las reservas de uranio. Estos sondeos constituyen auténticos "cortocircuitos" para el flujo vertical. Se perforaron además varios piezómetros en los que se realizaron ensayos hidráulicos y medidas de nivel en diferentes tramos. Las conductividades hidráulicas deducidas a partir de ensayos de cuchareo y de inyección a nivel constante realizadas en tramos de 6 m disminuyen con la profundidad desde valores de 10^{-3} hasta 10^{-7} m/s a más de 40 m de profundidad. Aparentemente el flujo tiene lugar a través de la mayoría de las fracturas cuyo espaciamiento es menor de unos pocos metros, lo cual permite suponer que el macizo rocoso se comporta como un medio poroso equivalente.

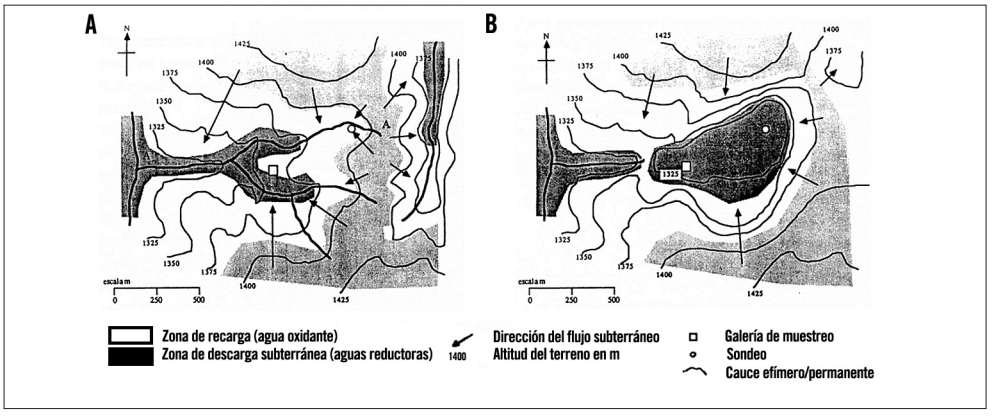


Figura Po-4. Mapas topográficos del entorno de la mina de Usamu Utsumi mostrando las líneas de flujo subterráneo antes (a) y después (b) de la excavación de 1998 (Holmes et al. *1991).*

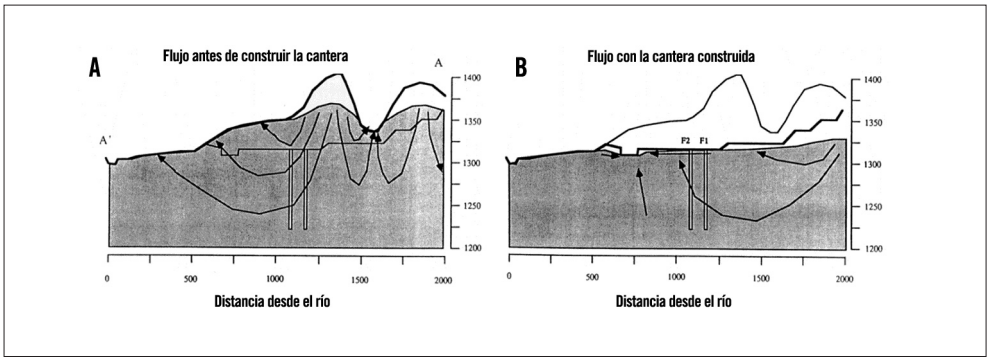


Figura Po-5. Cortes topográficos y esquema conceptual de flujo en Osamu Utsumi antes y después de las actividades mineras (Holmes et al.*, 1991).*

Los datos de tritio e isótopos estables (Holmes *et al.*, 1991) también confirman que la zona de Osamu Utsumi se encuentra muy influenciada por las excavaciones realizadas en la zona.

Morro do Ferro

El yacimiento de Morro de Ferro se encuentra en una de las zonas más altas de la caldera en la que la topografía es abrupta y los arroyos están encajados (figura Po-6). La zona presenta fuertes pendientes con un desnivel de 120 m en una distancia de aproximadamente 400 m. La superficie freática reproduce de forma suavizada la topografía. El nivel en los interfluvios se encuentra a 80 m de profundidad y presenta fuertes fluctuaciones, de hasta 20 m en la zona central de la colina (Chapman *et al.*, 1991), en respuesta a los episodios de lluvia. En el fondo de los valles el nivel freático se encuentra cerca de la superficie del terreno.

La recarga se produce en los interfluvios por infiltración del agua de lluvia y percolación a través de la zona no saturada. En las zonas de recarga el flujo tiene una importante componente vertical descendente como lo confirma el hecho de que los niveles piezométricos medidos en varios sondeos próximos decrecen con la profundidad. En la zona de descarga las líneas de flujo son convergentes hacia los arroyos y presentan una componente vertical ascendente (figura Po-3).

Durante la perforación de los sondeos (figura Po-3) se observó que la roca estaba muy alterada, siendo necesario colocar entubación para evitar fenómenos de colapso. En ciertos casos hubo problemas de zunchamiento de la entubación que impidieron la colocación de obturadores para la realización de ensayos y toma de muestras de agua. Se realizaron dos ensayos de cuchareo en el sondeo MF10. En los primeros 6 m saturados la conductividad hidráulica es de $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ m/s. El segundo ensayo se realizó en los últimos 10 m de sondeo (64-74m), obteniéndose una conductividad casi diez veces menor (10^{-6} m/s). En el sondeo MF11 de 40 m de profundidad perforado en el entorno del sondeo MF10 (de 70 m) se registran niveles piezométricos de 3 m por encima de los niveles en el sondeo MF10, indicando claramente la existencia de un fuerte gradiente vertical (mayor de 0,1).

El sondeo MF12 perforado en el fondo del valle (zona de descarga) atraviesa en sus primeros 27 m roca friable en la que las pérdidas de agua durante la perforación fueron continuas. En esta zona no se realizaron ensayos, pero se le supone una alta conductividad. Además atraviesa un frente redox a 35,7 m de profundidad. El resto del sondeo atraviesa roca competente en la que los ensayos slug realizados con obturadores indican una conductividad hidráulica decreciente con la profundidad desde $3 \cdot 10^{-7}$ m/s en el tramo 40-57 m hasta $7 \cdot 10^{-9}$ m/s en el

tramo 54-64 m. Los niveles piezométricos medidos durante la perforación confirmaban la existencia de un flujo vertical ascendente.

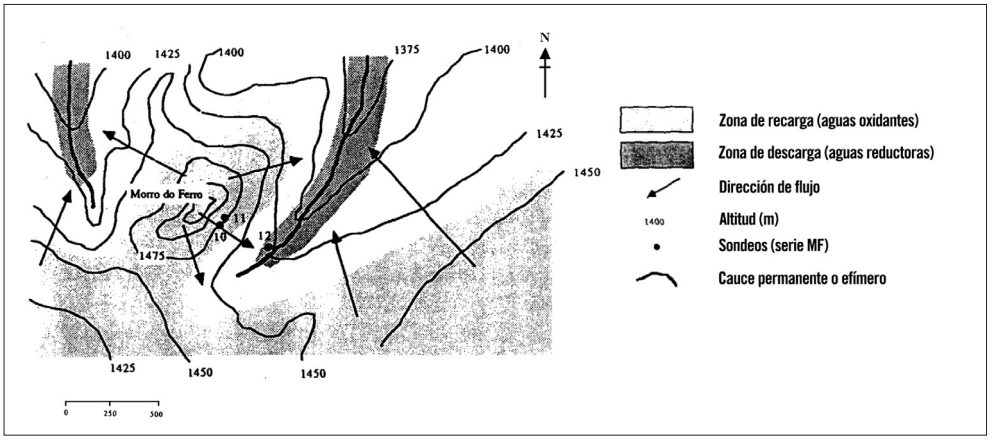


Figura Po-6. Mapa topográfico de Morro de Ferro en el que se indican cualitativamente las direcciones del flujo subterráneo (Holmes et al., 1991).

Modelos de Flujo

Con los datos disponibles de niveles piezométricos y parámetros hidrodinámicos se construyeron modelos de flujo de Osamu Utsumi y Morro do Ferro (Holmes *et al.*, 1991) con el fin de determinar el sistema de flujo (velocidades y direcciones de flujo) y los tiempos de tránsito del agua subterránea con los que poder interpretar los datos geoquímicos. Holmes *et al.*, (1991) indican claramente que los modelos de flujo desarrollados sólo proporcionan una indicación del orden de magnitud de las propiedades del flujo subterráneo.

Osamu Utsumi

El flujo del yacimiento de Osamu Utsumi es básicamente tridimensional y por ello se recurrió a un código 3D (TRANSFLO, Noy 1982). Este código considera flujo saturado y requiere conocer la posición de la superficie freática. Dado que los datos piezométricos disponibles no eran suficientes para definir esta superficie en toda la zona del modelo, fue necesario introducir varias hipótesis simplificativas. El medio se trató como un medio poroso equivalente homogéneo con una conductividad de 10^{-8} m/s y una porosidad de 0,1. No se consideraron vías preferentes de flujo a través de zonas de fracturación intensa.

Los resultados del modelo en términos de distribución espacial de niveles piezométricos, velocidades de flujo y tiempos de tránsito confirman que en las condiciones actuales la zona de la mina es una zona de descarga. Para que el modelo reproduzca las descargas subterráneas medidas en la zona de la mina es necesario multiplicar la conductividad hidráulica por un factor de 60, es decir, hay que considerar una conductividad hidráulica equivalente de $6{\cdot}10^{-7}$ m/s.

El agua subterránea se recarga en las zonas topográficamente altas y se descarga en los valles y en la zona de mina. Las velocidades de flujo son en general altas, del orden de $2{\cdot}10^{-2}$ m/día. En este rango de valores la advección domina sobre la difusión. Holmes *et al.* (1991) ponen de manifiesto que en el sistema real la heterogeneidad espacial de los parámetros hidrodinámicos provocará que las velocidades varíen considerablemente entre $8{\cdot}10^{-5}$ y $4{\cdot}10^{-1}$ m/día.

En resumen, se construyó un modelo de flujo tridimensional a partir de información "limitada" de niveles y conductividades. El modelo proporciona información sobre el esquema general del flujo en el entorno de la zona de la mina y confirma que:

- la topografía controla el flujo subterráneo que, en líneas generales, va desde los interfluvios a los fondos de los valles,
- la excavación de la mina acentúa este esquema de flujo, aunque altera localmente las condiciones preexistentes, y
- las velocidades de flujo (antes y después de la construcción de la mina) son en general elevadas, poniendo claramente de manifiesto que en las condiciones actuales el transporte advectivo predomina sobre el difusivo. Los tiempos de tránsito son del orden de unas pocas décadas.

Morro do Ferro

Aunque son escasos los datos hidrogeológicos disponibles, se elaboró un modelo de flujo con el código TRANSFLO (Noy, 1982). Se seleccionó el perfil vertical que contiene los sondeos MF10, MF11 y MF12 (figura Po-3). En este perfil se construyó un sencillo modelo homogéneo con una conductividad de $5{\cdot}10^{-6}$ m/s (excepto en el fondo del valle donde la conductividad es algo mayor, 10^{-5} m/s). Las líneas de flujo calculadas tanto en épocas secas como húmedas confirman el esquema conceptual de flujo expuesto en la sección de hidrogeología.

Holmes *et al.* (1991) presentan los resultados de los cálculos del tiempo de tránsito de las aguas subterráneas que oscilan entre 30 y 60 años. La fiabilidad de estos cálculos es bastante cuestionable ya que:

- supone que el medio es homogéneo.
  En la realidad la heterogeneidad espacial provocará que existan vías de flujo preferente a través de las cuales el tiempo de tránsito será bastante menor y por otro lado existirán zonas mucho menos permeables, las más profundas, en los que los tiempos serán mucho mayores que los estimados;
- el valor adoptado para la porosidad, 0,3, parece muy elevado incluso para una zona de roca alterada.
  Para la roca competente, la porosidad cinemática podría ser varias órdenes de magnitud menor.

Hidrogeoquímica

El estudio hidrogeoquímico del análogo se realizó a partir de las muestras de agua tomadas en los sondeos subsuperficiales y profundos de los dos sistemas (su posición se indica en las figuras Po-2 y Po-3). Se determinaron los contenidos de elementos mayores, menores y traza en las aguas (destacando la de los lantánidos y especies redox) y se abordó la caracterización tanto de las poblaciones coloidales como microbianas, realizándose análisis isotópicos de las soluciones y de la fracción particulada.

Características generales de las aguas subterráneas

Las aguas de ambos emplazamientos, de tipo K-Fe-SO_4, presentan características composicionales poco comunes que pueden resumirse en (Nordstrom *et al.*, 1992):

- Elevadas concentraciones de Fe y SO_4^{2-} y notable acidez, como consecuencia de la oxidación de la pirita. En algunos casos, sin embargo, las aguas muestran un carácter más próximo a la neutralidad, probablemente como consecuencia de la disolución de aluminosilicatos y carbonatos.
- El K^+ es el catión predominante y sus concentraciones en las aguas son casi siempre hasta 10 veces superiores a las de cualquier otro catión (los valores de Ca y Mg casi nunca superan 1 mg/l y aparecen en valores comparables a los de Sr y Ba). Este hecho es consecuencia de la alteración hidrotermal sufrida por las rocas presentes en la zona, ricas en minerales potásicos (feldespato potásico, illita/sericita y posiblemente feldespatoides típicos de las sienitas nefelínicas).
- Concentraciones de fluoruro derivadas de la disolución de fluorita (mineral predominante en los rellenos de fractura) típicamente mayores que las de cloruro.
- Elevada presión parcial de CO_2 procedente de los suelos.
- La mayor parte de las aguas, a excepción de las aguas jóvenes de recarga y las aguas ácidas, presentan elevados contenidos de SiO_2 disuelta (30-35 mg/l).

Además de estas características, comunes para ambas zonas de estudio, también existen peculiaridades en cada una de ellas. Las más importantes se detallan a continuación.

Las principales características hidrogeoquímicas de Osamu Utsumi son (Nordstrom *et al.*, 1992) las siguientes. Las mayores concentraciones de Fe, U, F^- y SO_4^{2-} aparecen en las aguas subsuperficiales de menor pH (2,35-4,43), mientras que en aguas profundas (con mayores valores de pH y alcalinidad) los contenidos son mucho menores. Este hecho sugiere la existencia de un flujo oxidante muy activo en los 10 m superficiales de roca y un cambio en torno a los 50 m de profundidad hacia condiciones más reductoras (figura Po.5).

Las aguas subsuperficiales muestran variaciones estacionales que se manifiestan en forma de marcados incrementos en las concentraciones de Fe, SO_4^{2-}, F^- y U y descensos de pH ligados a la estación lluviosa, en la que aumenta la producción de aguas ácidas. Estas variaciones no se reflejan en las aguas subterráneas más profundas.

Las concentraciones de uranio muestran valores inusualmente elevados para aguas naturales subsuperficiales (entre 200 y 9000 µg/l, la mayor parte como UO_2^{2+}) y relaciones $^{234}U/^{238}U$ próximas al equilibrio, ya que ambos isótopos se movilizan en igual medida como consecuencia de la *agresividad* de estas aguas, notablemente ácidas y oxidantes. Por el contrario, a medida que las aguas son más profundas y reductoras comienzan a liberar preferentemente ^{234}U de los sólidos con los que se encuentran en contacto, con lo que aumenta la relación $^{234}U/^{238}U$ a la vez que disminuyen las concentraciones de uranio disuelto (entre 3 y 15 µg/l en el caso de aguas a 45-125 m de profundidad).

Las concentraciones de REE presentan pautas similares a las del uranio: concentraciones totales de hasta 29000 µg/l en las aguas subsuperficiales (las más altas recogidas en la literatura científica, posiblemente como consecuencia de la formación de complejos sulfatados y fluorurados), que disminuyen notablemente en profundidad debido a la menor presencia de agentes complejantes, lo que posibilita la aparición de importantes fenómenos de sorción e hidrólisis (Chapman *et al.*, 1991). En el caso del torio, las concentraciones de este elemento se encuentran entre 0,01 y 0,1 µg/l y también disminuyen notablemente en profundidad.

Las relaciones $^{87}Sr/^{86}Sr$ se hallan en torno a 0,7 y no son consistentes con los valores determinados para calcita y fluorita, lo que sugiere la existencia de otras fuentes distintas para este elemento, como la goyazita ($SrAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$), el feldespato potásico, las esmectitas y otras fases ricas en Sr.

Los estudios hidrogeoquímicos en Morro do Ferro mostraron que el quimismo de las aguas subterráneas era muy similar al de Osamu Utsumi, aunque en Morro do Ferro éstas se encuentran más diluidas y no perturbadas por las labores de minería. Las aguas de descarga de este emplazamiento muestran concentraciones mayores que las aguas de recarga para casi todos los elementos estudiados, hecho que puede ser explicado por el mayor tiempo de residencia de las primeras.

Las concentraciones de Fe y F^- en las aguas subterráneas profundas son muy similares a las del mismo tipo en Osamu Utsumi. Sin embargo, los valores de U, HCO_3^- y SO_4^{2-} parecen ser ligeramente inferiores aquí y el pH algo superior, probablemente como consecuencia del menor grado de perturbación de este emplazamiento. La relación $^{234}U/^{238}U$ presenta en superficie valores próximos a la unidad, y aumenta con la profundidad hasta valores de 1,31, siguiendo las mismas pautas que en Osamu Utsumi (Chapman *et al.*, 1991).

Estado redox

Para estudiar las características redox de las aguas de ambos emplazamientos se llevaron a cabo determinaciones de los contenidos de Fe, Mn, SO_4^{2-}, H_2S, As[11], Se, Cr y O_2 (disuelto). Casi todas las aguas estudiadas se caracterizan por elevadas concentraciones de hierro. En las aguas subsuperficiales (profundidades inferiores a 10 m) casi todo el Fe aparece en forma de Fe^{3+}, mientras que a profundidades superiores a los 50 m predomina claramente el Fe^{2+}.

[11] Algunos de estos elementos (As, Se, H_2S y Cr) se hallaban en concentraciones inferiores a los límites de detección efectivos de la técnica analítica empleada.

También se realizaron comparaciones entre los valores medidos de Eh(Pt[12]) y los obtenidos a partir de las concentraciones medidas de Fe^{2+}/Fe^{3+}. Como se observa en la figura Po-7, muchos de los datos de pares redox muestran excelente acuerdo y las mayores diferencias se producen para las concentraciones más elevadas de Fe^{3+}, lo que puede atribuirse al efecto inducido por la presencia de partículas coloidales de oxihidróxidos de hierro ($5Fe^{3+}{}_2O_3 \cdot 9H_2O$) al atravesar el filtro del electrodo (esta explicación está apoyada por los elevados índices de sobresaturación obtenidos para esta fase amorfa). El buen acuerdo entre los datos calculados y medidos sugiere que el control de las condiciones redox de ambos sistemas lo ejerce fundamentalmente el par Fe^{2+}/Fe^{3+}.

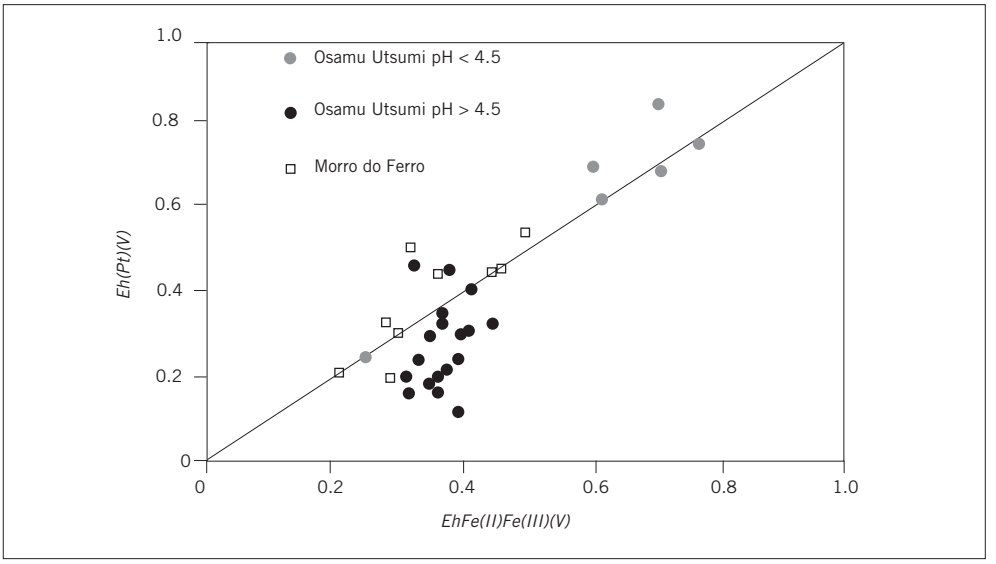


Figura Po-7. Comparación entre los Eh (Pt) medidos y los calculados a partir de las concentraciones medidas de Fe^{2+}/Fe^{3+} en aguas de Osamu Utsumi y Morro do Ferro (Nordstrom et al.*, 1992).*

Casi todas las muestras analizadas mostraron concentraciones muy bajas de HS^-, lo que es consistente con la formación de pirita secundaria acompañando a la sulfatorreducción. En cuanto al Mn, se trata de un elemento muy insoluble y sensible a las condiciones redox y su concentración normalmente aumenta al disminuir el Eh del medio. Sin embargo, esta tendencia únicamente se observa en Morro do Ferro, mientras que en Osamu Utsumi las concentraciones inusualmente altas de este elemento en aguas oxidantes se deben, al menos en parte, a la capacidad de las aguas ácidas para disolver todo tipo de fases minerales.

Caracterización de los coloides en las aguas subterráneas

Los estudios de coloides llevados a cabo en Osamu Utsumi se centraron fundamentalmente en las variaciones asociadas a la presencia de frentes redox, mientras que en Morro do Ferro se evaluaron principalmente los mecanismos de

[12] Eletrodo de platino-cloruro de plata.

transporte y retardo de radionucleidos, ya que esta mineralización brinda la oportunidad de muestrear y comparar la zona de recarga, el flujo subterráneo y las zonas de descarga en relación con una fuente de aporte de elementos traza bien conocida.

Con estos propósitos se realizó un ultrafiltrado de las muestras de agua tomadas en Osamu Utsumi y Morro do Ferro para estudiar por separado varias fracciones diferenciadas:

- Partículas en suspensión (tamaño de partículas superiores a 0,45 μm).
- Fracción coloidal (tamaño de partículas entre 0,45 μm y 1,5 nm).
- Fracción en solución verdadera (considerando como tal la que atraviesa el filtro de 1,5 nm de tamaño de poro).

Partículas en suspensión

Esta fracción se caracteriza por la presencia de películas de compuestos orgánicos (probablemente húmicos) recubriendo a las partículas, así como por concentraciones de uranio y torio que oscilan entre los 100 y 1000 μg por gramo de partículas (Miekeley *et al.*, 1992b).

Dentro de esta fracción se detectaron variaciones con la profundidad tanto en la composición de las partículas como en las concentraciones, que permiten distinguir dos grupos principales de aguas:

- Aguas subsuperficiales, en las que las partículas en suspensión, fundamentalmente compuestas por minerales de la arcilla (illita, gibbsita, caolinita) y por microclina ($KAlSi_3O_8$, en las proximidades de la mina de uranio), se encuentran en concentraciones en torno a los 8 mg/l.
- Aguas profundas, en las que esta fracción, formada por oxihidróxidos amorfos de hierro y de aluminio, se presenta en menor concentración (entre 0,05 y 0,5 mg/l).

En general la relación $^{234}U/^{238}U$ en esta fracción tiene valores similares a los detectados en las aguas subterráneas equivalentes (entre 1 y 2,6), con las que parece hallarse en equilibrio. La relación $^{230}Th/^{234}U$, por el contrario, presenta valores hasta 20 veces mayores en esta fracción (entre 0.1 y 0.9) que en las aguas (entre 0.002 y 0.09), indicando la elevada capacidad de sorción de torio por parte de las partículas en suspensión.

Las pautas de distribución de REE en las partículas en suspensión son muy similares a las encontradas en las aguas subterráneas (Miekeley *et al.*, 1991, 1992a), lo que indica que estos elementos pasan de la solución a la fracción en suspensión sin apenas fraccionamiento.

Los coeficientes de asociación (R_a en ml/g), cuyo significado es similar al del coeficiente de distribución (K_d) en modelos de transporte, presentan en estas aguas valores que varían entre 10^4 y 10^5 para el U, entre 10^5 y 10^6 para los REE y entre 10^6 y 10^7 para el Th. En las aguas subsuperficiales, de menor pH y mayor carácter oxidante, esta relación es hasta dos órdenes de magnitud menor que en las aguas subterráneas más profundas. Estos valores son muy constantes para cada elemento en distintas localizaciones y similares a los documentados para las aguas subterráneas en otros análogos naturales como el de Koongarra (Duerden *et al.*, 1988).

En Morro do Ferro se analizó la relación partículas en suspensión/agua subterránea a lo largo de una vía de flujo, desde la zona de recarga (donde está el yacimiento de torio) hasta la de descarga. Las características de los coloides identificados en este sistema son similares a las de los propios de Osamu Utsumi, con partículas arcillosas en las zonas someras y oxihidróxidos de hierro en las profundas. Sin embargo, las poblaciones de coloides son más elevadas en Morro do Ferro, de 0,1 a 3,1 mg/l aunque la distribución de elementos de interés como U, Th y REE son similares a las del sistema anterior. A pesar de la notable tendencia de estos elementos a ser sorbidos en partículas en suspensión (según demuestran los elevados coeficientes de asociación), la importancia relativa de este proceso en el transporte de radionucleidos debe ser evaluada teniendo en cuenta la capacidad de estas partículas para migrar a través de la matriz rocosa. En Morro do Ferro existen evidencias de un transporte muy limitado de partículas en suspensión a través de dicha matriz a lo largo de la vía de flujo estudiada. Esto parece ser debido, fundamentalmente, a la elevada capacidad de la roca para filtrar el material particular, impidiendo su migración incluso en medios porosos y fracturados como el de Poços de Caldas en los que la relación de poros residuales o de diámetro inferior al micrométrico alcanza el 40% (Buffle, 1989).

Fracción coloidal y en solución verdadera (< 450 nm)

Las concentraciones de coloides determinadas en las aguas son mucho menores que las que cabría esperar en un medio tan alterado y nunca superan los 500 μg/l. Estos contenidos son muy similares a los hallados (Degueldre *et al.*, 1989) en aguas circulantes por fracturas subsuperficiales en rocas graníticas.

La composición de esta fracción (Miekeley *et al.*, 1992b) corresponde a oxihidróxidos amorfos de Fe (probablemente ferrihidrita), compuestos húmicos y carbono orgánico disuelto (entre 3 y 10%, fundamentalmente en solución verdadera).

Los compuestos húmicos son más abundantes en las aguas subsuperficiales, donde aparecen en forma de ácidos fúlvicos de origen pedogénico (que pueden formar cubiertas en torno a los hidróxidos coloidales de hierro, contribuyendo a

estabilizarlos durante varios meses; Brown *et al.*, 1972) u otros compuestos, muchos de los cuales actúan como excelentes agentes complejantes de metales polivalentes (sobre todo Th y REE).

En cuanto a la tendencia de los distintos elementos estudiados a asociarse con esta fracción, se pueden diferenciar variar pautas (Chapman *et al*., 1991):

- Uranio: la mayor parte se encuentra en solución verdadera (sólo se asocia con coloides entre un 5 y un 30% del uranio total). Se observa un equilibrio entre la fracción coloidal y la solución verdadera con respecto a este elemento, como lo demuestra la existencia de valores de $^{234}U/^{238}U$ similares entre ambas fracciones.
- Torio: se observa un marcado enriquecimiento (entre 60 y 80% del total) en este elemento para la fracción coloidal en las aguas subterráneas profundas, fundamentalmente relacionado con los oxihidróxidos coloidales de hierro. En las aguas subsuperficiales de Osamu Utsumi, por el contrario, los porcentajes de torio asociados a la fracción coloidal no superan el 10%, probablemente como consecuencia de la elevada presencia de sulfatos (hasta 4000 mg/l) con elevada capacidad de sorción y supresión de la hidrólisis.
- REE: las pautas de distribución de estos elementos son cualitativamente similares a las descritas para el torio, aunque los contenidos asociados a coloides se encuentran entre el 30 y el 50%.

Caracterización de las poblaciones microbianas

En todas las muestras sólidas y de aguas subterráneas analizadas se encontraron bacterias, en su mayoría aerobias y heterótrofas, asociadas con las aguas subterráneas en mayor medida que con el material sólido. Las mayores cantidades de bacterias detectadas aparecen por encima de los 20 m de profundidad, aunque se ha detectado su presencia hasta los 90 m.

Los análisis realizados permiten confirmar la existencia de bacterias del ciclo del azufre, pero no de bacterias oxidantes del hierro (posiblemente debido a deficiencias en la toma y preparación de las muestras).

En Osamu Utsumi se observó la distribución de elementos traza en las mismas zonas donde era esperable el desarrollo de actividad microbiana. No obstante, como indican MacKenzie *et al.* (1991) y Bruno *et al.* (1991a), las concentraciones de elementos traza probablemente están controladas más por los procesos de coprecipitación o sorción en los oxihidróxidos de hierro, cuya formación está a su vez propiciada por la actividad microbiana, que por la actividad microbiana de forma directa.

Además de las determinaciones analíticas, en este emplazamiento se realizaron cálculos de balance de masas considerando los aportes de energía y nutrien-

tes al sistema. Los resultados de la modelización son bastante consistentes con los medidos en las diferentes muestras.

Los estudios en Osamu Utsumi se centraron especialmente en el entorno de los frentes redox, con el fin de hallar explicación a algunas de las observaciones realizadas en los mismos:

- En la zona oxidada: (1) oxidación de pirita y formación de oxihidróxidos de hierro; y (2) disolución de pechblenda.
- En la zona reducida: (1) formación de pirita secundaria; y (2) aparición de nódulos de pechblenda.
- En la zona de transición: (1) concentraciones de sulfato hasta tres veces superiores al resto; (2) fuerza iónica hasta cuatro veces superior; (3) aumento de la concentración de Fe^{2+} (con un factor de hasta 8 veces más que en el resto); (4) valores de pH relativamente constantes (o ligeramente mayores) y (5) disminución de Eh en torno a 100 mV.

Estas observaciones no son compatibles con la hipótesis de una oxidación total de la pirita por el oxígeno disuelto según la reacción

$$FeS_2 + 3{,}5H_2O + 7{,}5\ O_2 \rightarrow Fe(OH)_3 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

ya que se produciría una marcada disminución de pH. Incluso si el pH fuera tamponado por las reacciones derivadas de la alteración de la matriz de la roca, la formación de pirita secundaria no podría ser explicada.

Una posible explicación (West *et al.*, 1991) es la oxidación incompleta de la pirita en la zona oxidada del frente redox, dando lugar a la aparición de especies metaestables de azufre (polisulfuros, azufre elemental, tiosulfato) además de los oxihidróxidos de hierro. Estas especies metaestables podrían ser transportadas a continuación a la zona reducida, donde entrarían a formar parte de las reacciones de fermentación microbiana (Bak and Cypionka, 1987; Kelly, 1987) que cumplen una doble función: (a) aportan a los microbios la energía necesaria y (b) producen la reducción necesaria para la formación de la pirita secundaria e incluso para la formación de los nódulos de pechblenda. Es decir, de una forma indirecta se deduce la necesidad de la actividad bacteriana para dar explicación a lo observado en los frentes redox.

Modelización geoquímica

Los cálculos de modelización geoquímica en el análogo de Poços de Caldas se realizaron en tres contextos perfectamente diferenciados incluyendo: (a) la caracterización del modelo hidrogeoquímico de evolución de las aguas subterráneas, (b) la realización de un ejercicio de predicción ciega (BPM), y (c) la realización de un análisis intercomparado de códigos (fundamentalmente de

transporte reactivo) tomando como referencia la modelización del frente redox asociado a este análogo.

En conjunto fueron empleados 8 códigos y 6 bases de datos termodinámicos para completar estas tareas (tabla Po-1). Tres de ellos, PHREEQE, WATEQ4F y BALANCE, fueron empleados en la caracterización del modelo hidrogeoquímico desde aproximaciones de problema inverso. A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del modelo hidrogeoquímico, en el ejercicio de BPM y en el de modelización del frente redox.

Tabla Po-1. Principales códigos y bases de datos termodinámicos empleados en los estudios dePoços de Caldas

Código	Base de Datos	Objetivo / Autores
PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980)	Nordstrom *et al.* (1991b)	Cálculos de balance de masas (Nordstrom *et al.*, 1992)
BALANCE (Parkhurst *et al.*, 1982)		Cálculos termodinámicos para la comprobación de los resultados de balance de masas (Nordstrom *et al.*, 1992)
WATEQ4F (Ball *et al.*, 1987, Ball y Nordstrom, 1991)	Nordstrom *et al.* (1990b)	Cálculos de especiación (Nordstrom *et al.*, 1992)
EQ3/6	LLNL	BPM (Bruno *et al.*, 1991a)
PHREEQE	SKBU/HATCHES	
MINEQL	PSI	
HARPHRQ	HATCHES	
PHREEQE	CHEMVAL	
CHEQMATE (Haworth *et al.*, 1988)	HATCHES (Cross y Ewart, 1991)	Modelización de frentes redox (Cross *et al.*, 1991)
CHEMTARD (Liew y Read, 1988)	CHEMVAL 3 (Read *et al.*, 1990)	Especiación del uranio (Bruno *et al.*, 1991a)
PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1985)		*citado en Cross *et al.* (1991)

Modelo conceptual hidrogeoquímico: interacción agua-roca

Para el estudio de los procesos de interacción agua-roca que caracterizan a ambos emplazamientos se realizó la representación de diagramas binarios de concentración de iones *(ion plots)* y diagramas de índices de saturación, lo que permitió formular un modelo geoquímico inicial (Nordstrom *et al.*, 1992). Los altos contenidos de K y SiO_2 hallados en las aguas, como consecuencia de la interacción de éstas con rocas encajantes muy alteradas, parecen estar controlados por un equilibrio entre las velocidades de disolución del feldespato potásico y de precipitación de caolinita. Por su parte, las concentraciones de Ca y F en las aguas más diluidas parecen coincidir con las proporciones estequiométricas de la fluorita, de cuya disolución deben derivar. El enriquecimiento en calcio que aparece en las

aguas subsuperficiales, más ácidas, es debido probablemente a una mayor velocidad de disolución de carbonatos, que también actuarían en esta zona como fases de control de la solubilidad (Nordstrom *et al.*, 1992).

En el caso del Sr, los altos contenidos observados para este elemento no son compatibles con la existencia de una fuente de aporte común de este elemento y de calcio (Nordstrom *et al.*, 1992), por lo que el estroncio debe provenir en su mayoría de la disolución de otros minerales detectados en el área (goyazita, grannetita, esmectita, feldespato potásico y nefelina). Esta hipótesis está apoyada por los estudios isotópicos.

Las concentraciones de Ba parecen estar controladas por la presencia de baritina, cuya solubilidad en estas aguas está muy condicionada por el efecto del ion común con Na_2SO_4, que explica gran parte de las observaciones realizadas. Hasta concentraciones de 10 mg/l de SO_4^{2-} (procedente en su mayor parte de la oxidación de pirita) la solución está subsaturada con respecto a la baritina (Nordstrom *et al.*, 1992), como ocurre en la mayor parte de las aguas de Morro do Ferro, donde solo ha sido documentada la presencia de un mineral de bario muy infrecuente: la gorceixita ($BaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$). Cuando se superan los 10 mg/l de SO_4^{2-} las concentraciones de baritina aumentan hasta dos órdenes de magnitud (como se observa en las aguas de Osamu Utsumi). Si la concentración de SO_4^{2-} sigue aumentando, la concentración de bario en solución comenzará a decrecer según la pauta marcada por la línea de ion común con el Na_2SO_4. Los resultados obtenidos muestran cierto grado de sobresaturación con respecto a baritina, lo que puede ser explicado por la existencia de velocidades tan elevadas de oxidación de pirita que permiten la existencia de un estado de sobresaturación "metaestable".

Este conjunto de observaciones se integró dentro de un modelo geoquímico de evolución mediante el empleo de metodologías de modelización geoquímica (considerando la base de datos termodinámicos de Nordstrom *et al.*, 1990b) que incluyeron la realización de:

- cálculos de especiación con WATEQ4F (Ball *et al.*, 1987; Ball y Nordstrom, 1990),
- cálculos de balance de masas (código BALANCE; Parkhurst *et al.*, 1982), y
- cálculos de pautas de reacción con el código PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980), destinados a comprobar la validez termodinámica de los resultados obtenidos en los cálculos de balance de masas.

El modelo propuesto identifica la presencia de un conjunto de procesos responsables del control geoquímico de las soluciones entre los que destacan

(Nordstrom *et al.* (1991a): (1) la disolución de fluorita, calcita, feldespato potásico, albita ($NaAlSi_3O_8$), clorita (u otros minerales de la arcilla) y óxidos de manganeso[13], (2) la oxidación y disolución de pirita y esfalerita [(Zn, Fe)S)], (3) la precipitación de caolinita, sílice criptocristalina y ferrihidrita (o goethita; α–$Fe^{3+}O(OH)$ o hematites; α-Fe_2O_3), y (4) concentraciones de Ba controladas por la solubilidad de la baritina. Además de estos procesos, en el caso de Osamu Utsumi es destacable el desarrollo de frentes redox, expuesto con anterioridad por su gran influencia en el control del quimismo de las aguas subterráneas.

Modelización predictiva: BPM

Este ejercicio consistió en dos fases: una primera de comparación inicial de las diferentes bases de datos termodinámicos empleadas, y una segunda de predicción en sentido estricto.

En la primera fase, cuatro grupos trabajaron con diferentes códigos y bases de datos (ver tabla Po-2, excepto grupo PSI) con el objetivo de predecir las fases limitantes de la solubilidad, la concentración en equilibrio con esas fases y la especiación para U, Th, Pb, V, Ni, Sn, Se y Ra, a partir de los resultados analíticos para elementos mayores de tres aguas seleccionadas de Morro do Ferro.

En general los resultados de los diferentes grupos son bastante similares:

- Variaciones de ± 1 unidad logarítmica para todos los elementos excepto el uranio, en el que se produjeron mayores variaciones, probablemente debido a diferencias en las especies de U^{4+} consideradas por las distintas bases de datos.
- Para los elementos para los que existen datos analíticos se observa que los modelos son conservadores (predicen mayores solubilidades que las observadas).
- La solubilidad no parece estar controlada por fases sólidas puras (excepto para el U^{4+} en la zona reducida) sino por procesos de coprecipitación, sobre todo con oxihidróxidos férricos.
- Es necesario disponer de un mayor número de datos termodinámicos (sobre Al, Cu, Cd, Zn y REE) y de mayor calidad para realizar mejores aproximaciones.

Tabla Po-2. Grupos participantes en los ejercicios de modelización predictiva realizados en Poços de Caldas, así como los códigos y bases de datos termodinámicos empleados por cada uno de ellos (Bruno et al., 1991a).

Grupo	Base de Datos	Código
SKB	LLNL	EQ3/6
KTH	SKBU/HATCHES	PHREEQE
PSI	PSI	MINEQL
Harwell	HATCHES	HARPHRQ
Atkins	CHEMVAL	PHREEQE

[13] Las velocidades de disolución parecen ser mayores en las aguas de Osamu Utsumi que en las de Morro do Ferro, probablemente por la presencia de aguas ácidas.

Para la segunda fase del ejercicio, los cinco grupos (tabla Po-2) recibieron los resultados analíticos de elementos mayores en tres aguas seleccionadas de Morro do Ferro y Osamu Utsumi (prefiltradas a < 0,45 μm, por lo que incluyen coloides) con el objetivo de predecir las fases limitantes de la solubilidad, las concentraciones en equilibrio con dichas fases y las pautas de especiación para dos grupos de elementos: (1) elementos de relevancia en un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos (U, Th, Pb, Sr y Ni); y (2) elementos para los cuales se dispone de buenos datos analíticos (Mn, Al y Zn), que actuaron como grupo de control. Una vez realizados los diferentes cálculos se compararon los resultados obtenidos por los grupos participantes y su aproximación a los datos reales medidos en campo.

Resultados

Las principales conclusiones que se pueden extraer, para cada elemento, son (Bruno *et al.*, 1991a) las siguientes.

- Uranio

  Existe un buen acuerdo entre las concentraciones predichas por todos los grupos, aunque éstas son 2 ó 3 órdenes de magnitud mayores que las concentraciones reales. Este desacuerdo se debe probablemente a que en los cálculos realizados no se tuvo en cuenta la influencia de los oxihidróxidos de hierro, cuya importancia en el sistema natural ha quedado evidenciada por los estudios de series radiactivas naturales y por los resultados de las extracciones secuenciales realizadas (McKenzie *et al.,* 1991).

  Aunque los resultados de todos los grupos indican que la fase limitante de la solubilidad del uranio es $U_3O_{8(\alpha)}$ (pechblenda, consistente con las observaciones de campo; Waber *et al.*, 1991), existen notables divergencias en los resultados de especiación, debido no tanto a las pequeñas variaciones en los valores de las constantes de estabilidad de las bases de datos, sino más bien a las diferencias en las hipótesis de partida y a las variaciones existentes entre los distintos códigos en el cálculo de pH y alcalinidad. Las especies dominantes son fluoruros, hidroxilos, carbonatos y fosfatos de uranilo.
- Torio

  El grado de acuerdo entre los distintos grupos en la predicción de la concentración para este elemento es excelente y bastante aproximado a las concentraciones halladas en las aguas. La torianita (ThO_2) es señalada como la fase limitante de la solubilidad, lo que coincide con los datos de campo. Los cálculos de especiación, al igual que en el caso del uranio, arrojan resultados diferentes en los distintos grupos, aunque las especies consideradas son las mismas, fluoruros, hidroxilos y fosfatos.
- Plomo

  Para este elemento el grado de acuerdo en las predicciones de solubilidad entre los distintos grupos y con las medidas de campo es aceptable aunque la cerusita ($PbCO_3$), que se señala como fase limitante de la solubilidad, no ha sido hallada en el sistema natural. También existen diferencias en los resultados de los cálculos de especiación ya que, en función del pH y la alcalinidad, se considera como especie dominante Pb^{2+} o $PbCO_{3(aq)}$; sin embargo, los resultados de los distintos grupos proporcionan conclusiones similares.

- Níquel

  Para este elemento el grado de acuerdo entre los distintos grupos y en relación con los datos reales de campo es muy bajo, ya que los modelos resultan notablemente conservadores (sobrestimación de la concentración). Este desacuerdo se puede atribuir en parte a la baja calidad de los resultados analíticos, muy próximos a los límites de detección de la técnica analítica empleada. Sin embargo, también hay que considerar el efecto de la fase seleccionada como limitante de la solubilidad. Cuando se seleccionan óxidos o hidróxidos de níquel ($NiO_{(s)}$ y $Ni(OH)_{2(s)}$) la concentración de Ni en equilibrio es muy elevada, mientras que usando como fase limitante la ferrita de Ni, la solubilidad es de 5 a 9 órdenes de magnitud menor. Cualquiera de los dos valores está muy lejos del observado en el sistema. La explicación de este resultado puede estar relacionada o bien con un control de la solubilidad limitado por la fuente de Ni, o bien por un control por fases mixtas de oxihidróxidos de Fe y Ni.

  Con respecto a la especiación, casi todos los grupos predicen un predominio del ion libre. Sin embargo, este buen acuerdo probablemente sea el resultado de la limitación de los datos termodinámicos para este elemento y no de una generalizada coincidencia entre las distintas bases de datos termodinámicos usadas.

- Estroncio

  El grado de acuerdo entre grupos es aceptable tanto para las solubilidades predichas como para la fase limitante de la solubilidad (estroncianita; $SrCO_3$). En algunos casos también puede haber un cierto control por los fosfatos de Ca y Sr (goyacita, por ejemplo), fases identificadas en el sistema natural, pero no incluidas en las bases de datos.

  En cuanto a la especiación, el 99% del Sr aparece en forma de ion libre, como le sucede al resto de los alcalinotérreos (Ba, y por extrapolación también al Ra).

- Vanadio

  Existen notables discrepancias entre los resultados obtenidos por los distintos grupos en función de la fase limitante de la solubilidad considerada por cada uno de ellos. Si se elige $V_2O_{4(s)}$ (fase estable en el frente redox) la solubilidad es muy elevada, mientras que si se eligen fases silicatadas mezcla de U y V (carnotita y tyuyamunita) la solubilidad es considerablemente menor (4 ó 5 órdenes de magnitud). En lo referente a la correlación con los datos de campo, la baja calidad de éstos impide extraer conclusiones fiables.

  La especiación, sin embargo, es bastante similar en todos los grupos y aparece dominada por los complejos con hidroxilos.

- Aluminio

  Existe un buen acuerdo entre los resultados de los diferentes grupos, tanto en las solubilidades predichas como en la fase limitante (caolinita), que resulta consistente con las observaciones de campo. Las mayores divergencias se producen en los resultados de los cálculos de especiación, aunque en general el predominio lo tienen los complejos fluorurados y en mucha menor proporción los hidrolizados.

- Manganeso

  Las concentraciones calculadas por los distintos grupos, asumiendo como fase limitante la rodocrosita, son mucho mayores que las determinadas analíticamente. Las concentraciones de este elemento raramente están controladas por la solubilidad de una fase sólida individual. Las variaciones de concentración entre los distintos grupos son debidas, en primer lugar, a las diferencias en los valores de pH obtenido después de equilibrar la solución con

rodocrosita; y, en segundo lugar, al hecho de que el manganeso, previsiblemente, estará asociado a los óxidos e hidróxidos de hierro.

En cuanto a los cálculos de especiación, se señalan como especies dominantes Mn^{2+} o $MnHCO_3^-$ (en los casos en los que se toman valores de pH mayores que 7).

- Zinc

  El grado de acuerdo entre los diferentes grupos y con los datos de campo es muy bajo debido a divergencias en la elección de las fases limitantes de la solubilidad [$ZnFe_2O_4$, $ZnCO_3$ y $Zn_3(PO_4)_2$]. En la mayor parte de los casos las concentraciones predichas son mayores que las medidas en el sistema natural, pero cuando se equilibra con $ZnFe_2O_4$ el resultado es completamente no conservador, obteniéndose valores muy por debajo de los determinados analíticamente. Sin embargo todos los grupos coinciden en señalar que la especie dominante es el Zn^{2+}.

El método empleado en la comprobación está en este caso muy condicionado por el hecho de que se desconoce si las aguas de Poços de Caldas han tenido el tiempo y la oportunidad de alcanzar la saturación. Por ello, únicamente se puede asegurar que los modelos empleados son incorrectos si las solubilidades que predicen son inferiores a las observadas en las aguas y, si esto no ocurre, únicamente se puede afirmar que no existen evidencias de que el modelo sea incorrecto (Bruno *et al.*, 1991a).

En general, las predicciones de los distintos grupos de modelización fueron razonablemente comparables y consistentes con las observaciones de campo. Únicamente en algunos casos (Ni y, sobre todo, Zn) se han obtenido valores no conservadores cuando se considera como fase limitante de su solubilidad una ferrita, mineral que no se formará en condiciones de baja temperatura. La conclusión de este resultado fue el sugerir que en lo sucesivo no se usasen estas fases en los cálculos a menos que se tuviese constancia de su presencia en el sistema natural.

En las aguas más saturadas se obtuvieron buenos ajustes entre las concentraciones predichas y las observadas para Th, Pb y Al. Sin embargo, hay que destacar que la concentración de Th resultaba mucho más elevada si se incluía la presencia de complejos fosfatados en la base de datos. Esto llevó a considerar la posible sobreestimación de las constantes de estabilidad de estos complejos o la presencia de un problema analítico en la determinación del fosfato en solución.

Para todos los demás elementos, las concentraciones medidas estaban por debajo de los límites de solubilidad predichos. Para el V este hecho está relacionado con la inexistencia de una fuente mineral en proporciones suficientes como para permitir alcanzar una situación de equilibrio químico con las aguas. En el caso de U y Sr, no parece haber una limitación de este tipo, y así para el Sr, las discrepancias pueden reflejar la ausencia de minerales clave en la base de datos (como el fosfato complejo de Ca y Sr, goyacita). Para el U, la discrepancia

podría ser debida a las incertidumbres en las bases de datos usadas (que se seleccionaron para sobreestimar de forma conservadora la solubilidad), o podría también ser debida (como en el caso de Ni, Zn y Mn) al hecho de que este elemento está controlado por procesos de coprecipitación en los oxihidróxidos de hierro que se forman en el frente redox (sumideros muy efectivos de muchos elementos traza).

El papel de la coprecipitación o la solución sólida de los radionucleidos en estas fases no ha sido incluido de forma cuantitativa en los modelos de evaluación de la seguridad debido a la falta de datos apropiados. A partir de los resultados obtenidos en este estudio se sugiere la necesidad de mejorar este tipo de aproximaciones e intentar incluirlas en los modelos geoquímicos para evitar las sobrestimaciones que se obtienen considerando fases puras[14].

El acuerdo entre las predicciones de la especiación fue también muy variable, desde muy bueno en el caso de Sr, Ni, Zn, Al y Mn, hasta bastante deficiente para U y Th. Las discrepancias reflejan la variabilidad de cantidad y calidad de sus datos termodinámicos en las bases de datos usadas.

Modelización de frentes redox

Como complemento a los ejercicios de modelización geoquímica más generales expuestos en los apartados precedentes, en Osamu Utsumi se realizaron ejercicios de intercomparación de códigos y bases de datos termodinámicos con el propósito de evaluar su capacidad para la simulación de las observaciones realizadas en los frentes redox de este emplazamiento (Cross *et al.*, 1991). Para ello, se llevaron a cabo tres tipos de cálculos:

- modelización de balance de masas (transporte), en la que se obtuvieron velocidades de migración del frente redox mucho mayores que las observadas,
- modelización de transporte reactivo, con una aproximación de equilibrio local para el término reactivo, mediante los códigos y las bases de datos indicados en la tabla Po-1, y

[14] En este sentido, varios años después de terminado el proyecto de Poços de Caldas como análogo natural, Bruno et al. (1998) retoman los datos utilizados y realizan nuevos cálculos utilizando la aproximación desarrollada y mejorada para la predicción de la solubilidad de elementos traza (inclusión de los procesos de coprecipitación y codisolución) en el proyecto de El Berrocal. En el apartado correspondiente a este análogo se comenta la forma de cálculo de estas aproximaciones. En general el ajuste de las predicciones obtenidas con esta aproximación, con respecto a los valores medidos en el sistema natural, es considerablemente mejor. Las aguas estudiadas en Poços de Caldas muestran una sobresaturación en oxihidróxidos de hierro que sugiere la posibilidad de plantear una aproximación de coprecipitación de algunos elementos traza con estas fases. Los resultados para el U siguiendo este planteamiento son excelentes. De forma similar, se observa la asociación de Sr con Ca en este sistema y se plantea la posible relación de ambos en la fluorita (mineral de gran importancia volumétrica en el sistema). Dado que este mineral aparece subsaturado en todas las aguas, la aproximación usada es la de un proceso de codisolución. También en este caso el resultado de la concentración predicha para el Sr es extraordinariamente similar al medido analíticamente (Bruno et al., 1998).

- modelización de transporte reactivo, con aproximación cinética para el término reactivo, en la cual los resultados obtenidos únicamente lograron proporcionar una representación detallada del frente tras numerosos ajustes, por lo que proporcionaron una baja capacidad predictiva.

La calidad de los resultados obtenidos ha estado muy determinada por las limitaciones de los modelos empleados en la modelización de frentes redox. Algunas de ellas son:

- los modelos no consideran la actividad microbiológica, que podría ser determinante para controlar el comportamiento de algunos elementos (sobre todo el azufre) y que podría ser el factor de control principal en la formación de los nódulos de pechblenda y pirita secundaria que aparecen en la zona reducida,
- los modelos son unidimensionales, con las limitaciones que ello impone,
- los procesos de coprecipitación/solución sólida no están incluidos en los códigos manejados (solo el código CHEMTARD permite cierto grado de aproximación, pero únicamente a los procesos de sorción superficial), y finalmente
- los códigos no permiten incluir el proceso de fraccionamiento en las REE como respuesta a cambios redox de pequeña entidad.

Analogías

Siguiendo el esquema planteado en la introducción general de este informe los sistemas naturales de Osamu Utsumi y Morro do Ferro pueden considerarse análogos tanto de algunos de los materiales del sistema de almacenamiento como de algunos de los procesos más relevantes de transporte y retardo de radionucleidos. Las principales analogías son las que se detallan a continuación (Chapman *et al.*, 1991).

Analogías de materiales

Combustible gastado

Los estudios realizados en Poços de Caldas han permitido deducir que la transición entre la disolución reductora y la disolución oxidante de la uraninita corresponde a valores de potencial redox superiores a 300 mV (Miller *et al.*, 2000), notablemente más elevados que los valores deducidos en laboratorio, que se sitúan en 120 mV.

Contenedor

En Osamu Utsumi se ha constatado el enriquecimiento de muchos de los radionucleidos estudiados en las proximidades de las líneas de frente redox, principalmente como consecuencia de la capacidad de los oxihidróxidos amorfos de hierro para capturar elementos disueltos mediante coprecipitación o sorción.

Estas observaciones son muy importantes para el análisis de la seguridad de sistemas de almacenamiento en cuyo diseño se contempla el almacenamiento de los residuos radiactivos en el interior de un contenedor metálico, ya que evidencia la capacidad de algunos de los productos de corrosión de esta barrera para retardar la migración de radionucleidos en el campo próximo. El interés de este tipo de procesos es reconocido, por ejemplo, en KRISTALLIN-I (Nagra, 1994a), ejercicio en el que se clasifica específicamente como "fep de reserva" (proceso beneficioso para la seguridad pero no incluido en los cálculos predictivos de la evaluación de la seguridad). No obstante, y hasta donde abarca el conocimiento de este grupo de investigación, los procesos de retención de elementos como el Pu en los productos de corrosión del acero, sólo han sido considerados en el ejercicio de evaluación del comportamiento TSPA-VA (US DOE, 1998).

Analogías de los procesos de transporte y retardo de radionucleidos

Especiación-solubilidad

Dentro de este apartado se incluyen dos aspectos fundamentales relacionados con la caracterización y predicción del comportamiento de los radionucleidos mediante metodologías de modelización geoquímica: por un lado, los cálculos realizados para la interpretación de los procesos de interacción agua-roca que controlan el comportamiento del sistema (caracterización hidrogeoquímica del sistema) y, por otro, las simulaciones llevadas a cabo con el objetivo de predecir el comportamiento de elementos traza y de comprobar la aplicabilidad de códigos y bases de datos termodinámicos en tareas predictivas como las requeridas por la evaluación de la seguridad (ejercicios de BPM).

Caracterización hidrogeoquímica del sistema

La comparación y combinación de los resultados obtenidos en Poços de Caldas mediante los cálculos realizados con los códigos BALANCE (Parkhurst *et al.*, 1982), PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980) y WATEQ4F (Ball *et al.*, 1987) permitieron elaborar un modelo geoquímico para los procesos de interacción agua-roca en el sistema[15].

[15] Además, un aspecto específico de la caracterización hidrogeoquímica realizada en este análogo fue el exhaustivo análisis realizado sobre la geoquímica y comportamiento de las REE en el sistema. Las bajas concentraciones en las que se encuentran estos elementos en la mayoría de las aguas naturales y los subsiguientes problemas en su determinación analítica han provocado que el tratamiento de estos elementos sea muy escaso en el ámbito de los análogos naturales. Sin embargo, las especiales características de las aguas subterráneas de Poços de Caldas (en las que se han obtenido las mayores concentraciones de lantánidos de todas las analizadas hasta la fecha a nivel mundial) permitieron soslayar este problema y proceder a su caracterización, no sólo en la fracción disuelta sino también en la coloidal. Independientemente de su interés para la evaluación de la seguridad (ya que los lantánidos son "análogos químicos" de los actínidos), los resultados obtenidos en Poços de Caldas permitieron avanzar en el conocimiento general del comportamiento geoquímico de las Tierras Raras.

Ejercicio de BPM

En este análogo los elementos considerados fueron U, Th, Pb, Sr, Ni, Mn, Al y Zn. Las concentraciones y fases limitantes obtenidas por los distintos grupos, mediante la aplicación de diferentes códigos y bases de datos termodinámicos, son razonablemente comparables y se aproximan a los datos y observaciones de campo realizadas, excepto en el caso del níquel y, sobre todo, del zinc. Se concluye que este problema probablemente quede solventado con la exclusión de los minerales del grupo de la ferrita de los cálculos de solubilidad.

En general los resultados de los diferentes grupos son bastante similares y resultan conservadores (predicen mayores solubilidades que las observadas), siendo las principales fuentes de error: (a) las incertidumbres en las bases de datos, (b) la ausencia en éstas de importantes fases minerales clave (ej. goyazita, para Sr), y (c) la exclusión de las fases coloidales y oxihidróxidos de hierro de los cálculos. Se concluye que para solventar estos problemas es necesario el desarrollo de modelos de coprecipitación y de formación de soluciones sólidas, sin los cuales no es posible aplicar modelos realistas en zonas tan importantes del almacenamiento como el contenedor o el desarrollo de frentes redox.

Los resultados de los cálculos de especiación arrojan un buen nivel de acuerdo para Sr, Ni, Zn, Al y Mn, y un bajo nivel de acuerdo para U y Th, lo que probablemente se puede atribuir a deficiencias en las bases de datos. Se concluye que la única solución para este desajuste es la mejora de las bases de datos y el desarrollo de técnicas para evaluar la especiación *in situ* y poder comparar los datos con los obtenidos en las predicciones.

Frentes redox

Formación y comportamiento de un frente redox en rocas cristalinas

Los frentes redox en la mina de Osamu Utsumi fueron el objetivo de una parte importante del proyecto de Poços de Caldas con la intención de estudiar la movilidad de los radionucleidos sensibles a los cambios redox.

En Osamu Utsumi hay evidencias claras de que existe precipitación de uranio y enriquecimiento en la cara reductora del frente en los últimos $3{\cdot}10^5$ años. Este uranio aparece como finas películas precipitadas sobre otros minerales y como nódulos de pechblenda. También se ha observado un enriquecimiento algo menor en la cara oxidante del frente en los últimos $5{\cdot}10^5$ años, sorbido en asociación con óxidos de hierro. Se concluyó que los frentes redox migran a velocidades de 1 a 20 m/Ma, que es aproximadamente la misma velocidad que la de la meteorización del sistema. A medida que migra el frente los nódulos uraníferos formados en la parte reductora quedan expuestos a condiciones oxidantes y se disuelven lentamente. Parte de este uranio se mantiene en los óxidos de

hierro de la cara oxidante en cantidad suficiente como para causar un enriquecimiento neto en la roca oxidada. Sin embargo, la mayoría del uranio se difunde a través del frente redox hacia la parte reductora. A medida que el frente avanza, el uranio en la roca a través de la que pasa es movilizado de forma que, progresivamente, la parte reductora del frente aumenta gradualmente su enriquecimiento en uranio.

En general, todos los elementos sujetos a la redistribución oxidante migran y se acumulan junto al uranio. Sin embargo, otra observación importante fue que muchos de los elementos no redox también sufrían una concentración (en mayor o menor grado) en el frente redox debido a la coprecipitación, formación de soluciones sólidas o sorción en oxihidróxidos de hierro formados en la cara oxidante. Lo mismo sucede en la cara reductora, donde los elementos no redox pueden acumularse incorporándose en minerales secundarios tipo UO_2 o FeS_2.

Modelización de la migración de radionucleidos en un frente redox

Dado que no hay ninguna duda de que las condiciones redox en un sistema de almacenamiento pueden influir en la migración de radionucleidos, se ha puesto mucho interés (en el ámbito de la evaluación de la seguridad del AGP) en el desarrollo de códigos geoquímicos capaces de modelizar los procesos de un frente redox. Sin embargo, debido a que el ambiente fisicoquímico en un frente es complicado por la cantidad de gradientes involucrados, la capacidad de los códigos clásicos de pautas de reacción no fue suficiente durante el desarrollo de este proyecto para dar respuesta a este problema.

Una de las actividades desarrolladas en Poços de Caldas fue la comprobación de distintas aproximaciones de modelización acoplada de transporte reactivo para describir las reacciones que ocurren en los frentes de Osamu Utsumi (Cross *et al.*, 1991). Se aplicaron los códigos CHEQMATE y CHEMTARD con las bases de datos termodinámicos HATCHES y CHEMVAL (respectivamente), lo que permitió la identificación de numerosas carencias en los mismos y de la necesidad de desarrollar códigos que permitan incluir parámetros relacionados con la presencia e influencia de la actividad microbiológica y con los procesos de coprecipitación, solución sólida y fraccionamiento isotópico. Las principales conclusiones de estos ejercicios fueron que, aunque los códigos podrían simular la oxidación principal de la pirita a oxihidróxidos de hierro y pechblenda, no podían simular el comportamiento de los elementos traza o demostrar cualquier capacidad predictiva en el frente redox.

Los cálculos de balance de masa (transporte) tendían a sobreestimar la velocidad de movimiento del frente, mientras que los códigos acoplados predecían los cambios mineralógicos principales pero simulaban mal las reacciones de tamponamiento pH/Eh. Los modelos cinéticos fueron capaces de proporcionar una re-

presentación detallada del frente pero sólo después de muchos ajustes al sistema y por tanto dejando muy poca capacidad predictiva "ciega" a la aproximación[16].

Influencia de coloides

Otro de los temas importantes de estudio en Poços de Caldas fue la cuantificación de la importancia de los coloides con respecto al transporte elemental. En general podría decirse que las concentraciones de coloides determinadas en las aguas de los dos emplazamientos estudiados son mucho menores que las que cabría esperar en un medio tan alterado y nunca superan los 500 μg/l, muy similares a los hallados (Degueldre *et al.*, 1989) en aguas circulantes por fracturas subsuperficiales en rocas graníticas.

Las determinaciones analíticas realizadas en estos emplazamientos permiten estimar que entre un 60 y 80% del total de Th y entre un 30 y un 50% del total de REE presentes en las aguas subterráneas profundas se encuentran ligados a la fracción coloidal, fundamentalmente en asociación con los oxihidróxidos coloidales de hierro, mientras que sólo un 5 a un 30% del U se asocia con coloides estando en su mayor parte en solución verdadera. Dada la escasa movilidad de estas partículas en el sistema, la retención de estos elementos por parte de los coloides actúa eficazmente retardando su migración.

Otra importante observación realizada en Poços de Caldas es la comprobación de la notable influencia de los compuestos húmicos en el transporte de los elementos tratados, tanto directa (formando complejos muy estables con metales polivalentes) como indirectamente (favoreciendo la estabilidad de otros compuestos coloidales).

Influencia de poblaciones microbianas

Las poblaciones microbianas encontradas en todas las aguas y sólidos estudiados de Poços de Caldas corresponden en su mayoría a organismos aerobios y heterótrofos, fundamentalmente bacterias del ciclo del azufre, que obtienen su energía de las reacciones desarrolladas en el frente redox.

Aunque el papel de los microbios es de forma directa poco relevante para el aumento de la movilidad del uranio y los radionucleidos, la actividad microbiana parece desempeñar un importante papel en la catálisis de reacciones redox específicas (por ejemplo, la de la oxidación de la pirita, que parece ejercer un control fundamental sobre las condiciones redox del sistema) que pueden condicionar las características químicas y mineralógicas de los frentes redox y, en definitiva, la migración de los radionucleidos.

---

[16] Actualmente existen códigos acoplados capaces de dar una mejor aproximación a problemas de este tipo (Bäverman ,1993; Bäverman et al., 1999; Lichtner y Waber, 1992; Lichtner, 1996ª; Saaltink et al., 1997a y b).

Aportaciones a la evaluación de la seguridad

De los distintos aspectos en las que puede ser útil la información obtenida de los análogos, en el caso de Poços de Caldas se pueden señalar los siguientes:

Descripción del sistema

La utilidad de los estudios de Poços de Caldas en este sentido ha sido, además de la comprobación de una metodología de modelización geoquímica y de transporte acoplado, el desarrollo de metodologías de muestreo y análisis específicas para este tipo de sistemas. En especial, cabe destacar el diseño y aplicación de un cuidadoso programa de muestreo y tratamiento de las muestras destinadas a la caracterización de la fracción coloidal y de las examinadas con el objetivo de conocer los perfiles de concentración de los radioelementos en las porciones de roca adyacentes a las líneas de migración de frentes redox.

La participación y experiencia adquirida por NAGRA en todas estas actividades son resaltadas en el ejercicio de KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) y en varios de los documentos asociados a esta evaluación de la seguridad, como demostrativas de la capacidad de ese organismo.

Además de estas aportaciones específicas, el programa de caracterización general de los emplazamientos de Osamu Utsumi y Morro do Ferro, incluyendo la evaluación previa del grado de perturbación antrópica presente en cada uno de los subsistemas, puede proporcionar valiosas contribuciones metodológicas a la etapa de caracterización del sistema en los ejercicios de evaluación de la seguridad.

Escenarios y modelos conceptuales

La principal aportación a la creacción de modelos conceptuales derivada del estudio de Poços de Caldas como análogo natural es la caracterización y modelización de frentes redox. Según este modelo, la migración de frentes redox viene dada por el acoplamiento de dos tipos de flujo: advectivo y difusivo. La combinación de estas dos formas de transporte da lugar a la aparición de digitaciones *(fingering)* en la línea de frente. Estas investigaciones revelaron que durante un periodo de 10^6 años, ha tenido lugar un flujo advectivo de aguas subterráneas a lo largo de las fracturas y paralelo al frente redox. El transporte difusivo de especies disueltas ha tenido lugar perpendicularmente a las fracturas y, en general, todos los elementos sujetos a la redistribución oxidante migran y se acumulan junto al uranio. Otra observación importante fue que muchos de los elementos no redox también sufrían una concentración en el frente redox debido a la coprecipitación, solución sólida o sorción sobre oxihidróxidos de hierro formados en la cara oxidante. Lo mismo sucede en la cara reductora, donde los elementos no redox pueden acumularse incorporándose en minerales secundarios tipo UO_2 o FeS_2.

Sobre la coprecipitación, en el informe de Procesos de SR-97 (SKB, 1999b) se cita precisamente este ejemplo para ilustrar la importancia que puede tener este fenómeno en la retención de los radionucleidos. También en KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a), en el apartado de identificación de escenarios, se alude a la contribución de este análogo como apoyo a la capacidad de retención de los radionucleidos por los productos de corrosión del contenedor (aunque este proceso no se contempla en los cálculos predictivos de ese estudio).

Otra importante aportación de este estudio ha sido la comprobación de la gran capacidad de la fracción particular para captar Th y REE de las aguas subterráneas, capacidad que resulta mucho más reducida en el caso del uranio que, en su mayor parte se encuentra en solución verdadera (sólo se asocia con coloides entre un 5 y un 30% del uranio total) y en equilibrio isotópico con el contenido en la fracción particular. Sin embargo, la relevancia de la fracción particular en el transporte y migración de U, Th y REE parece ser bastante reducida debido a su escasa presencia en las aguas subterráneas (mucho menor de la que cabría esperar en un medio tan alterado) y a la elevada capacidad de la roca para filtrar el material particular, impidiendo su migración incluso en medios porosos y fracturados como el de Poços de Caldas. Los compuestos húmicos también parecen representar un importante papel en el transporte de los elementos tratados, tanto directa como indirectamente.

Esta información ha sido discutida en SR-97 (SKB, 1999a) al valorar la capacidad de transporte de los radionucleidos en la fracción coloidal, dentro del escenario de fallo del contenedor.

En cuanto a los estudios sobre la influencia de la actividad microbiana en el aumento de la movilidad del uranio y los radionucleidos, ésta parece deberse fundamentalmente a su capacidad para catalizar reacciones redox específicas. Un ejemplo es la catálisis de la oxidación de la pirita, que parece ejercer un control fundamental sobre las condiciones redox del sistema y, en definitiva, la migración de los radionucleidos.

Además de estos temas, y siguiendo con los modelos conceptuales, también se hace referencia en KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) a este análogo al describir las dificultades sobre la determinación en campo de los procesos de difusión en la matriz.

Aportación de datos cuantitativos

Los datos más importantes para la evaluación de la seguridad obtenidos en este estudio son relativos a la cuantificación de las velocidades de migración de frentes redox. Se concluyó que los frentes redox migran a velocidades de 1 a 20 m/Ma, que es aproximadamente la misma velocidad que la de la meteorización del sistema.

Además, los estudios realizados en Poços de Caldas han permitido deducir que la transición entre la disolución reductora y la disolución oxidante de la uraninita corresponde a valores de potencial redox superiores a 300 mV (Miller *et al.*, 2000), notablemente más elevados que los valores deducidos en laboratorio, que se sitúan en 120 mV. Esta observación, por tanto, puede ser empleada como evidencia para el aumento de confianza en la estabilidad del combustible gastado en un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos.

Otros datos semicuantitativos proceden de los estudios realizados sobre la asociación de los radionucleidos movilizados con la fracción coloidal. En este sentido, las determinaciones analíticas realizadas en estos emplazamientos permiten estimar que entre un 60 y un 80% del total de Th y entre un 30 y un 50% del total de REE presentes en las aguas subterráneas profundas se encuentran ligados a la fracción coloidal, fundamentalmente en asociación con los oxihidróxidos coloidales de hierro. En el caso del uranio, los análisis comparativos de la fracción en solución verdadera y la fracción coloidal muestran que este elemento aparece casi completamente asociado a la primera de ellas.

Independientemente de estos aspectos, las concentraciones de radionucleidos y elementos traza determinadas en este análogo, han sido utilizadas como referentes de los límites de solubilidad establecidos en ejercicios de evaluación de la seguridad como SR-97 (Bruno *et al.*, 1997) o TILA-99 (Vourinen *et al.*, 1998).

Comprobación de códigos y bases de datos

Respecto a comprobación de códigos, bases de datos y metodología de modelización geoquímica, en Poços de Caldas, como en la mayoría de los grandes análogos, destacan tres actividades fundamentales:

- Comprobación de las aproximaciones, códigos de modelización geoquímica y bases de datos termodinámicos utilizables en la metodología de caracterización hidrogeoquímica de un almacenamiento *(site characterization)* en los ejercicios de evaluación de la seguridad.
- Comprobación de las capacidades predictivas de códigos y bases de datos termodinámicos (ejercicio de BPM).
- Intercomparación de los resultados proporcionados por algunos códigos acoplados hidrogeoquímicos en la modelización del frente redox.

En la tabla Po-3 se presentan todos los códigos utilizados en el análogo de Poços de Caldas, indicándose adicionalmente aquellos ejercicios de Evaluación de la Seguridad, proyectos de intercomparación u otros análogos en los que también se han empleado dichos códigos.

Para la **caracterización del modelo hidrogeoquímico** del análogo se utilizaron

los códigos desarrollados por el *US Gelogical Survey* WATEQ4F (Ball y Nordstrom, *1991*), PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980; y BALANCE (Parkhurst *et al.*, 1982) dentro de la metodología de problema inverso clásicamente definida en Modelización Geoquímica con esas herramientas. De ellos, únicamente el código BALANCE (cálculo de balance de masas) se encuentra actualmente desfasado y reemplazado por el más moderno NETPATH (Plummer *et al.*, 1991). Como puede observarse en la tabla Po-3, los otros dos códigos han sido utilizados tanto en ejercicios de evaluación de la seguridad como en otros análogos naturales, destacando en este sentido el código PHREEQE, uno de los más utilizados dentro del ámbito de la evaluación de la seguridad.

En el **ejercicio de Predicción Ciega**, además de PHREEQE también se utilizaron los códigos EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992) y HARPHRQ (Brown *et al*, 1991). La presencia de EQ3/6 en este ámbito es equiparable a la de PHREEQE (tabla Po-3). Por otro lado, ese código ha sido admitido como código verificado para su uso en Yucca Mountain y se encuentra explícitamente contemplado como uno de los módulos del programa general de evaluación de la seguridad utilizado en TSPA-VA (U.S. DOE, 1998). La utilización de HARPHRQ (código derivado del PHREEQE) ha sido menor que la de EQ3/6 o PHREEQE y, aunque sólo existen referencias a su utilización por parte de uno de los grupos integrantes del proyecto SPA (Baudoin *et al.*, 1999), ha sido utilizado en el estudio de otros análogos (tabla Po-3).

La utilización de los códigos de modelización geoquímica en análogos naturales en general, y en ejercicios de BPM en particular, se contempla como uno de los métodos de aumento de la confianza en sus resultados (NAGRA, 1994a). De hecho, en KRISTALLIN-I, el empleo del código MINEQL (Westall *et al.*, 1976) y de la base de datos PSI (tabla Po-2) para el cálculo de los límites de solubilidad utilizados en este ejercicio se apoya, explícitamente, en la verificación realizada en Poços de Caldas.

El ejercicio de **intercomparación de modelos acoplados hidrogeoquímicos** para la modelización del frente redox constituye, quizás, una de las actividades más destacadas de este análogo respecto al resto de los estudiados en este trabajo. El planteamiento de este ejercicio *(Cross et al., 1991)* tiene muchas analogías con los realizados en los proyectos de intercomparación CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) y CHEMVAL-2 (Read, 1994); proyectos en los que se comparaban, entre otros, códigos de transporte reactivo (especialmente en CHEMVAL-2) incluyendo dos de los usados en Poços de Caldas, CHEQMATE y CHEMTARD[17] (códigos que, además, han sido frecuentemente usados en otros análogos naturales aunque no en ejercicios de evaluación de la seguridad; tabla Po-3).

[17] Respecto a los códigos CHEMTRN y TMCL sólo existen referencias a su utilización en una etapa anterior del estudio del frente redox pero no son incluidos en el ejercicio de intercomparación (tabla Po-3).

Tabla Po-3. Utilización en ejercicios de evaluación de la seguridad, ejercicios de intercomparación y en otros análogos naturales de los códigos manejados en Poços de Caldas

	Códigos usados en Poços de Caldas	Ejercicios de evaluación de la seguridad	Otros análogos naturales	Ejercicios de intercomparación
Carcterización hidrogeoquímica del análogo y ejerciccio de BPM	WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991)	SITE-94 (SKI, 1996)	Oklo El Berrocal	
	PHREEQE (Parkhurst *et al*., 1980)	Project-90 (SKI, 1991) NRC IPA-2 (Wescott *et al*., 1994) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Granitos (ENRESA, 1997) AGP-Arcilla (ENRESA, 1999) SPA (Baudoin *et al*., 1999)	Cigar Lake El Berrocal Oklo Needle`s Eye Broubster South Terras Maqarin Koongarra Oman Tono Steemkampskraal	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b)	Project-90 (SKI, 1991) KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Arcilla (ENRESA, 1999) TSPA-VA (U.S. DOE, 1998) SR-97 (SKB, 1999a) TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999)	Koongarra Oklo Palmottu Maqarin El Berrocal Kinnekulle Santorini	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	MINEQL (Wetall *et al*., 1976)	KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a)	Maqarin Oman	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	HARPHRQ (Brown *et al*., 1991)	SPA (Baudoin *et al*., 1999)	Cigar Lake El Berrocal Maqarin	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	BALANCE (Parkhurst *et al*., 1982)	Catálogo de códigos de la CEE (Ashton et al., 1993)		
Comprobación de modelos acoplados	CHEMTRN (Miller y Benson, 1983)	Catálogo de códigos de la CEE (Ashton *et al*., 1993)		
	TMCL	Royal Institute of Technology (Stockholm)		
	CHEQMATE (Haworth *et al*., 1988)		Cigar Lake Maqarin	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	CHEMTARD (Liew y Read, 1988)		South Terras Broubster Koongarra	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	MPATH (Lichtner, 1992)	SITE-94 (SKI, 1996)	Oklo	

Este ejercicio de intercomparación ha pasado a ser referencia casi obligada en aquellos ejercicios de evaluación de la seguridad en los que se han empleado códigos de transporte reactivo. Así, en SR-97 (SKB, 1999a), la modelización del avance de un frente redox de aguas oxidantes desde la superficie hacia el sistema de almacenamiento (planteada en el escenario de cambio climático) incluye una referencia explícita al ejercicio realizado en Poços de Caldas (Guimerá *et al.*, 1999). Más directa es todavía la referencia en SITE-94 (SKI, 1996), ejercicio en el que la utilización del código MPATH (Lichtner, 1992), para el planteamiento de simulaciones de *scoping* similares a las referidas en SR-97, se encuentra apoyada por su empleo en Poços de Caldas (Arthur y Apted 1996). Todo este conjunto de actividades de modelización descansa sobre el uso de hasta seis **bases de datos termodinámicos** distintas (tablas Po-1 y Po-2) y cuya utilización en Poços de Caldas puede considerarse como una verificación, en mayor o menor medida, de las mismas.

En este sentido, la tarea de comprobación de los resultados proporcionados por las bases de datos manejadas en el ejercicio de BPM (HATCHES, SKBU1, PSI, CHEMVAL y LLNL) se integra dentro de los ejercicios de este tipo realizados en otros análogos. Así distintas versiones de la base de datos HATCHES han sido utilizadas en los ejercicios de BPM realizados en Cigar Lake, El Berrocal y Maqarin. Por otro lado, esta base de datos fue la utilizada por uno de los participantes del proyecto SPA y ha sido empleada como referencia en la determinación de los límites de solubilidad de distintos ejercicios de evaluación de la seguridad (como, por ejemplo, KRISTALLIN-1, SR-97 o TILA-99; Pearson *et al.*, 1992; Berner, 1995; Bruno *et al.*, 1997; Olilla y Ahonen, 1998).

La base de datos SKBU1 fue utilizada en el ejercicio de BPM de Cigar Lake y Maqarin y en distintos tipos de cálculos de modelización realizados en el análogo de Palmottu. Pero además, esta base de datos constituyó una fuente fundamental para la construcción de la base de datos de la NEA (Grenthe *et al.*, 1992a) y también ha sido consultada para la determinación de los límites de solubilidad en los ejercicios de evaluación de la seguridad indicados en el párrafo anterior.

La base de datos PSI pasó a constituir la de NAGRA (Pearson *et al.* 1991; Pearson y Berner, 1992) y como tal fue utilizada para determinar los límites de solubilidad utilizados en KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a).

La base de datos CHEMVAL (en alguna de sus diferentes versiones) constituye una de las más verificadas en otros análogos (Koongarra, Cigar Lake, Maqarin, Neddle's Eye, Broubster, South Terras y Steemkampskraal) y usada directamente en algunos ejercicios de evaluación de la seguridad (como es el caso de CHEMVAL-6 en el AGP-Arcillas y el AGP-Granitos; ENRESA, 1999 y 1997, respectivamente).

La denominada base de datos LLNL (mantenida en el *Lawrence Livermore National Laboratory*) es, en realidad, la única "base de datos de bases de datos" (a veces también referida como GEMBOSCH) actualmente existente. Se inició dentro del proyecto de estudio de Yucca Mounatain y es la suministradora de las bases de datos manejadas por el código EQ3/6 (incluyendo las denominadas DATA0.COM y SUPCRT.COM). Las versiones generadas con esta base de datos han sido ampliamente utilizadas en otros análogos naturales (Oklo, Palmottu o el Berrocal, por ejemplo), en el establecimiento de los límites de solubilidad de distintos ejercicios de evaluación de la seguridad como SITE-94 (SKI, 1996), SR-97 (SKB, 1999a) o TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999) y ha sido la base de datos termodinámicos utilizada para realizar todos los cálculos geoquímicos planteados en el TSPA-VA (U.S. DOE, 1998).

Por último, la base de datos de Nordstrom *et al.* (1990b) fue la utilizada por los códigos WATEQ4F y PHREEQE en la caracterización del modelo hidrogeoquímico del análogo. Se trata de una de las revisiones periódicas que se realizan con las bases de datos termodinámicos utilizadas por el *U.S. Geological Survey,* de muy amplia difusión en el ámbito científico. Debido al mantenimiento de que es objeto, esta base de datos es utilizada frecuentemente como fuente en la construcción y refinamiento de otras, incluidas algunas de las más utilizadas en los ejercicios de evaluación de la seguridad.

1.1.2. Análogo natural de Koongarra (Australia)

Introducción

El yacimiento de uranio de Koongarra está situado en la región de Alligator Rivers en el Territorio Norte de Australia y es uno de los numerosos yacimientos de uranio de tipo disconforme que jalonan la cuenca del Geosinclinal de Pine Creek (figura Ko-1). El principal interés de este yacimiento es el haber estado sometido durante los dos últimos millones de años a procesos de meteorización y de lixiviación de los radionucleidos contenidos en el mismo por parte de las aguas cercanas. Estas interacciones, que han provocado en el emplazamiento la aparición de un abanico de dispersión de uranio, presentan un excelente grado de analogía con el comportamiento esperable en un sistema de AGP de RAA que hubiera sufrido un fallo en la capacidad de retención y sellado del combustible gastado.

En 1987 se firmó un acuerdo para poner en marcha el Proyecto Internacional del Análogo de Koongarra (ARAP: Alligator Rivers Analogue Project)[18] con el objetivo de estudiar todos los aspectos relevantes de la evolución hidrogeológica y geoquímica del área de Koongarra como análogo na-

tural del comportamiento del campo próximo y la geosfera de un sistema de almacenamiento de residuos de alta actividad con posterioridad a la entrada de aguas subterráneas debido a un fallo en el sellado. El acuerdo fue financiado por la NEA y firmado por las siguientes organizaciones: ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organization; organización directora); JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute); PNC (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Japón); SKI (Swedish Nuclear Power Inspectorate); UKDoE (U.K. Department of Environment); y USNRC (U.S. Nuclear Regulatory Commission).

Sus dos objetivos fundamentales fueron:

- contribuir al desarrollo de modelos realistas y fiables de la migración de radionucleidos en ambientes geológicos relevantes para la evaluación del comportamiento de un sistema de AGP de RAA y
- desarrollar métodos de comprobación de códigos usando una combinación de datos de laboratorio y de campo tomados del mismo yacimiento de Koongarra.

Los resultados del proyecto (abreviado a ARAP de aquí en adelante) se recogen en un informe final que consta de 16 volúmenes, publicado independientemente por OECD/NEA-ANSTO (ISBN 0-642-59927 a 59942), UKDoE (DOE/HMIP/RR/92/071 a 086) y SKI (TR 92:20-1 a 92:20-16).

El trabajo se dirigió al estudio de la evolución de la mineralización secundaria de uranio y a la distribución de los radionucleidos dentro del abanico de dispersión, por lo que las investigaciones se concentraron en: (i) la meteorización del área de Koongarra, (ii) el flujo del agua subterránea, (iii) la alteración de la roca encajante y de la mineralización primaria de uranio, (iv) la interacción agua-roca (incluyendo los procesos de adsorción-desorción), (v) el transporte de radionucleidos, (vi) el desarrollo del abanico de dispersión y (vii) la producción y movilización *in situ* de algunos productos de fisión de vida larga (como Tc-99 y el I-129) y algunos nucleidos transuránidos (como el Pu-239).

El programa experimental dio como resultado adicional la compilación de una extensa base de datos de testigos de sondeo y de análisis de aguas subterráneas para todas las unidades geológicas en los alrededores de Koongarra. Ello ha hecho posible

[18] Estudios previos en el mismo área, y que sirvieron de base para el proyecto ARAP, incluyen: la exploración de uranio llevada a cabo por la empresa Noranda de 1970 a 1973 (Noranda Australia Limited, 1978), la tesis doctoral de A.A. Snelling (1980), el proyecto del USNRC titulado "*Radionuclide migration around uranium ore bodies: analogue of radionuclide waste repositories*", de 1981 a 1986 (Airey et al., 1986) y un estudio de coloides financiado por el UKDoE (Ivanovich et al., 1988).

comprobar varios aspectos de la modelización de la especiación/solubilidad de los radionucleidos, comparar diferentes modelos de complejamiento superficial y ensayar diferentes modelos teóricos de la formación de minerales secundarios de uranio.

La descripción de este sistema comienza por la presentación del ambiente geológico pasado y presente que ha dado lugar a la génesis del yacimiento y a su evolución a lo largo del tiempo. A continuación se describen las características mineralógicas y geoquímicas de las fases minerales sólidas de la roca encajante y del yacimiento, poniendo especial énfasis en los procesos de meteorización causantes de la distribución actual (tras los procesos de movilización-retención) del U y demás elementos relevantes en la evaluación de la seguridad. A continuación se describen las características del sistema de flujo para poder entender los mecanismos que han movilizado los elementos traza. También se describen las características químicas de las aguas subterráneas y se encajan en un modelo de evolución hidrogeoquímica general. Una vez expuestas las características fundamentales de las fases sólidas y acuosas se presentan los distintos ejercicios de modelización realizados, incluyendo los modelos geoquímicos de interacción agua-roca, de evolución del yacimiento secundario y los de transporte de radionucleidos. Por último se presentan las principales analogías del sistema y las aportaciones de este estudio a la evaluación de la seguridad.

Marco geológico

En este apartado se describen, someramente, la localización geográfica y geológica del yacimiento así como la historia geológica que indica la génesis del mismo, con el objetivo de entender las características del yacimiento en la actualidad.

Localización

El depósito de uranio de Koongarra está situado 225 km al este de la ciudad de Darwin y 25 km al sur del pueblo de Jabiru a una latitud de 12°52'S y una longitud de 123°50'E, en el Territorio Norte de Australia (figura Ko-1). El área geográfica y geológica se conoce con el nombre de Región de *Alligator Rivers* por estar drenada (y dominada geográficamente) por dos sistemas fluviales principales: los ríos *South Alligator* y *East Alligator*. El nacimiento de estos dos ríos está en el Plateau de Arnhem, que es una plataforma elevada formada por rocas areníticas muy fracturadas que forma un resalte importante en el terreno, limitado por fuertes escarpes.

Koongarra es uno de los cuatro yacimientos principales de uranio que se han descubierto hasta la fecha en la región (figura Ko-1). El más pequeño y de mayor riqueza de todos, el de Nabarlek, ya ha sido explotado completamente, mientras que el de Ranger esta siendo explotado en la actualidad. Los otros dos, Jabiluka (el mayor de todos) y Koongarra todavía no han sido puestos en explotación a la espera de los permisos correspondientes del gobierno australiano. Los cuatro yacimientos están situados bien en valles excavados cerca de la periferia del Plateau de Arnhem o

en la llanura circundante muy cerca de escarpes prominentes. Koongarra ocupa un valle entre la masa principal del Plateau de Arnhem y el monte Brockman, que es un resalte arenítico dejado atrás por la erosión del plateau (figura Ko-2).

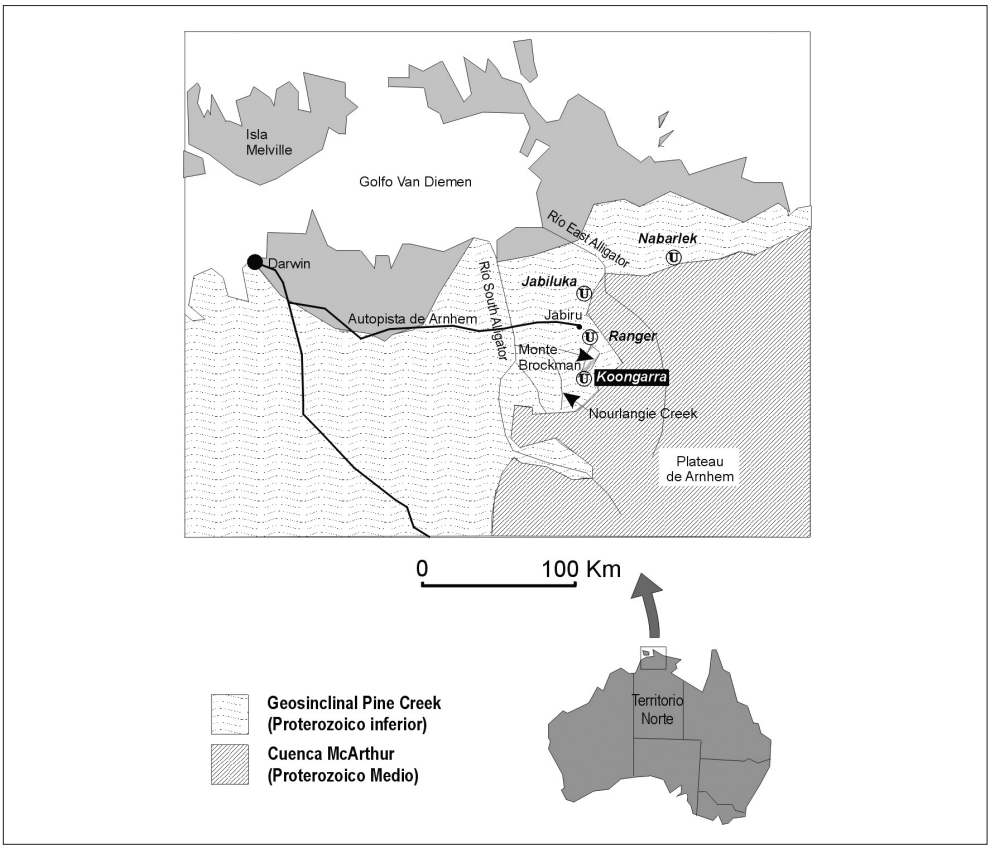


Figura Ko-1. Localización del análogo natural de Koongarra

Las reservas en el cuerpo nº 1 del yacimiento de Koongarra son de 3453 Mt (millones de toneladas) de mena de uranio con una riqueza de 0,44% U_3O_8, aunque la mayor parte del uranio (94%) está contenida en 1831 Mt de mena con una riqueza de 0,795% U_3O_8. En Snelling (1990) se incluye la descripción reciente más detallada del depósito de Koongarra.

Génesis del yacimiento

La geología regional del área está descrita en detalle en Needham y Stuart-Smith (1980) y Snelling (1980). Lo que sigue es un breve resumen de la génesis y evolución del yacimiento extraído principalmente del volumen 2 del informe final de ARAP (Snelling, 1992).

La mineralización de uranio de Koongarra está emplazada en una secuencia de esquistos del Proterozoico inferior, depositados como lutitas y limolitas hace unos 2.200 millones de años (Ma). Estratigráficamente por debajo de los esquistos aparecen capas potentes de dolomías, afectadas también por metamorfismo y

que originalmente se depositaron como bancos de rocas carbonatadas. Los esquistos y las dolomías componen la *Formación Cahill*, que flanquea y parece haberse depositado en los bordes de un domo de rocas graníticas arcaicas, el *complejo de Nanambu*, que actúa de basamento y contiene las rocas más antiguas del área (>2500 Ma). Más en detalle, la historia geológica de los alrededores de Koongarra puede dividirse en las siguientes etapas:

- Intrusión del Complejo granítico de Nanambu en rocas sedimentarias más antiguas, ahora completamente erosionadas. Esta intrusión se produjo hace unos 2500 Ma.
- Sedimentación de la Formación Cahill en disconformidad sobre el basamento granítico del Complejo de Nanambu, hace 2200-1900 Ma.
- Instrusión de la dolerita de Zamu hace 1900-1885 Ma, contemporáneamente con la sedimentación de la formación Cahill o justo después.
- Metamorfismo y deformación (orogenia, hace 1870-1800 Ma). Durante esta fase los sedimentos de la formación Cahill (y el basamento inferior) fueron plegados, fracturados, metamorfizados e intruídos por granitos, dando como resultado los esquistos que se encuentran en la actualidad. El metamorfismo de estos materiales se produjo a varios kilómetros de profundidad, en condiciones de presión (5-8 kbar) y temperatura (550-630 °C) correspondientes a las facies de anfibolitas en el suroeste y de granulitas en el noreste.
- Erosión (hace 1800-1650 Ma). El final de la orogenia vino seguido de un periodo de 150 Ma de levantamiento, meteorización y erosión. Durante este periodo se emplazó la dolerita de Oenpelli (noroeste de Koongarra), a una profundidad de 1-2 km, hace 1690 Ma.
- Sedimentación de los materiales areníticos de la Fm. Kombolgie (hace 1650-1610 Ma) en discordancia angular sobre los materiales de la Fm. Cahill. Se trata de arenitas mayoritarias y conglomerados minoritarios depositados en un ambiente continental fluvial y cuyos dos miembros principales, el inferior de 300 m y el superior de 350 m, están separados por una serie de rocas volcánicas de hasta 170 m de espesor y de 1648 Ma de antigüedad.
- Etapa de fracturación (hace aproximadamente 1600 Ma). Poco después del depósito de la Fm. Kombolgie, un episodio compresivo compartimentó el área en horsts y grabens. El yacimiento de Koongarra se encuentra en un horst (área elevada tectónicamente con respecto a las zonas adyacentes) limitado por la falla inversa de Koongarra y las fallas de Sawcut y Nourlangie. La importancia del movimiento vertical de este bloque no se conoce con precisión, aunque valores de 100-200 m parecen los más pro-

bables. En Koongarra el movimiento inverso de la falla ha puesto los materiales más antiguos de la Fm. Cahill sobre los más modernos de la Fm. Kombolgie, todo ello a favor de un plano de falla brechificado con una inclinación de unos 55°.

- Formación del yacimiento primario de Koongarra (hace 1600-1550 Ma). La mayor parte de la uraninita primaria precipitó en o cerca de las brechas de falla que se habían formado durante el episodio compresivo recién terminado (falla inversa de Koongarra) en los esquistos de la Formación Cahill. La formación del yacimiento primario estuvo acompañada de un importante proceso de alteración hidrotermal, que se extiende en forma de halos concéntricos alrededor de la mineralización.
- Estabilidad geológica y erosión (hace 1500-135 Ma). Después del episodio de mineralización la región ha sido tectónicamente estable durante unos 1400 Ma, durante los cuales los únicos procesos de importancia han sido la erosión paulatina de las arenitas de la Fm. Kombolgie (que cubren los esquistos donde se encuentra el yacimiento) y la intrusión de pequeños diques verticales de rocas subvolcánicas hace 1370, 1320 y 1200 Ma. Al comienzo del Cretácico, hace 135 Ma, las arenitas de la Fm. Kombolgie habían sido ya erosionadas hasta niveles muy similares al actual.
- Cambios geomorfológicos, meteorización y mineralización secundaria (135 Ma-actualidad). Desde el comienzo del Cretácico hasta la actualidad se ha producido la denudación subaérea del área de Koongarra. Durante este periodo de tiempo una parte significativa de la cubierta de arenitas Kombolgie ha sido eliminada por erosión, exponiendo así los esquistos Cahill subyacentes. Esto ha sido favorecido por la fracturación masiva que afecta a la Fm. Kombolgie y que ha desembocado en la separación del macizo del Monte Brockman del Plateau de Arnhem. Una vez que la cubierta Kombolgie fue eliminada, la superficie Cahill comenzó su descenso por erosión, que se estima en un total de 100 m hasta la actualidad. Con ello, el yacimiento de Koongarra ha pasado a estar en un ambiente de meteorización, lo que ha provocado la formación de la mineralización secundaria. De las velocidades de denudación calculadas, se estima que la parte superior del yacimiento de Koongarra no alcanzó la base de la zona de meteorización hasta hace 1-2 Ma.
- Cambios paleoclimáticos en los últimos 2 Ma. El área de Koongarra ha sufrido cambios climáticos significativos desde que la mineralización alcanzó la base de la zona de meteorización hace unos 2 Ma, pero las características precisas de estos cambios no se conocen. Sin embargo, usando los eventos paleoclimáticos generales del final del Cuaternario, los indicios son

> que desde el Pleistoceno medio los cambios climáticos han consistido en largos periodos (100 Ka) de condiciones áridas (glaciales) interrumpidas por cortos periodos (10 Ka) de condiciones similares a las actuales (interglaciales, es decir, con un clima cálido y húmedo con una marcada estación seca en invierno; Wyrwool, 1992 [ARAP, Vol. 3]).

El resultado de estas dos últimas etapas es lo que se ha estudiado como análogo natural.

El yacimiento de Koongarra en la actualidad

El yacimiento de Koongarra en la actualidad está debajo de una topografía plana con un ligera inclinación, muy cerca del escarpe de rocas areníticas de Kombolgie del macizo del Monte Brockman, a una altitud de 30 m sobre el nivel del mar. Esta superficie plana está cubierta por un talud arenoso procedente de la erosión de las arenitas y por arenas y limolitas de la llanura de inundación de los diferentes cursos de agua que atraviesan la región.

Por debajo de la cubierta arenosa están los materiales meteorizados de la Fm. Cahill, que gradan en profundidad hacia esquistos no meteorizados. El tránsito entre la zona de esquistos meteorizados y la de esquistos no meteorizados se desarrolla en una zona intermedia, la *zona de transición*, marcada por cambios importantes en las propiedades físicas y mineralógicas que serán descritos con más detalle en los epígrafes posteriores.

En los esquistos de la zona no meteorizada aparecen unas mineralizaciones dominadas por uraninita y otras dominadas por silicatos de uranilo, tanto de alta como de media-baja ley. Ambos tipos de mineralizaciones forman el *yacimiento primario* (figura Ko-2). Junto a la mineralización aparece una extensa zona de alteración hidrotermal que se extiende hasta 1,5 km del yacimiento. Se reconocen dos halos de alteración principales, uno externo y otro interno, y la mineralización de uranio sólo aparece dentro del halo interno, donde se ha producido una casi completa cloritización, con pérdida de cuarzo y obliteración total de la textura original de los esquistos. En consecuencia, la ganga principal del yacimiento son cuarzo y clorita rica en magnesio. El halo interno se extiende unos 50 m más allá de la mineralización y refleja en su composición química el resultado de la alteración: enriquecimiento en Mg y empobrecimiento en Si.

Inmediatamente por encima de la mineralización primaria y ocupando tanto la zona de transición como la zona meteorizada más superficial, aparece una mineralización que en su tiempo fue primaria pero ahora esta meteorizada. En consecuencia se le ha denominado el *yacimiento primario meteorizado*. Junto a éste y pendiente abajo, ocupando también las zonas de transición y meteorizada, se localiza una mineralización que representa uranio movilizado del yacimiento primario meteorizado

y dispersado para formar el denominado abanico de dispersión. El yacimiento primario meteorizado y el *abanico de dispersión* reciben el nombre conjunto de *yacimiento secundario*. La mineralización secundaria del abanico de dispersión está formada sobre todo por fosfatos de uranilo (en las proximidades de la prolongación hacia la superficie del yacimiento primario). Más allá, en el frente del abanico de dispersión, el uranio parece estar adsorbido sobre las superficies de minerales de la arcilla y óxidos de hierro y no se han identificado en él fosfatos de uranilo.

Como ya se ha dicho al resumir la historia geológica, a la mineralización primaria se le asigna una edad de 1650-1550 Ma, datada por el método Sm-Nd sobre uraninita. Esta edad es consistente con la observación de que la mineralización ocupa las zonas de brecha de falla formadas después de la fase de fracturación post-Kombolgie, hace aproximadamente 1600 Ma.

El uranio del yacimiento de Koongarra se concentra en dos cuerpos independientes (parte izquierda de la figura Ko-2), separados por unos 100 m de esquistos estériles y consiste en cuerpos lenticulares alargados coalescentes con una inclinación de 55°, aproximadamente paralelos a la falla inversa que hace de muro para el yacimiento. El cuerpo nº 1 tiene en planta una morfología groseramente elíptica con un eje mayor de 450 m y una continuidad en profundidad de 100 m. La mineralización secundaria, que se deriva del lixiviado de la mineralización primaria, ocupa la zona que va desde la superficie hasta la base de la zona de transición (25-30 m de profundidad) y se extiende pendiente abajo en forma de pluma sobre una distancia de unos 80 m hacia el sureste. En el cuerpo n° 2 la mineralización tiene una extensión horizontal máxima de 100 m y se extiende en profundidad hasta los 250 m con una inclinación de 55°. Este cuerpo no ha desarrollado un abanico de dispersión.

Mineralogía y geoquímica de las fases sólidas

La geoquímica y la mineralogía de las rocas y los suelos de Koongarra se han estudiado para comprender mejor la migración de los radionucleidos. De especial relevancia ha sido el estudio de la movilidad y el retardo del uranio sobre periodos de tiempo largos. Los datos geoquímicos y mineralógicos recogidos han servido, además, para el desarrollo y la comprobación de modelos geoquímicos y de transporte. Edis *et al.* (1992) (ARAP, Vol. 8) resumen la química y la mineralogía de las rocas y los suelos de Koongarra, incluyendo la distribución de radionucleidos.

Este estudio ha servido para conocer la extensión y la dirección de la distribución del uranio desde el yacimiento primario. Tanto el lixiviado como el depósito del uranio están fuertemente ligados a los procesos de meteorización. Las concentraciones de uranio en la zona meteorizada y en la zona de transición son

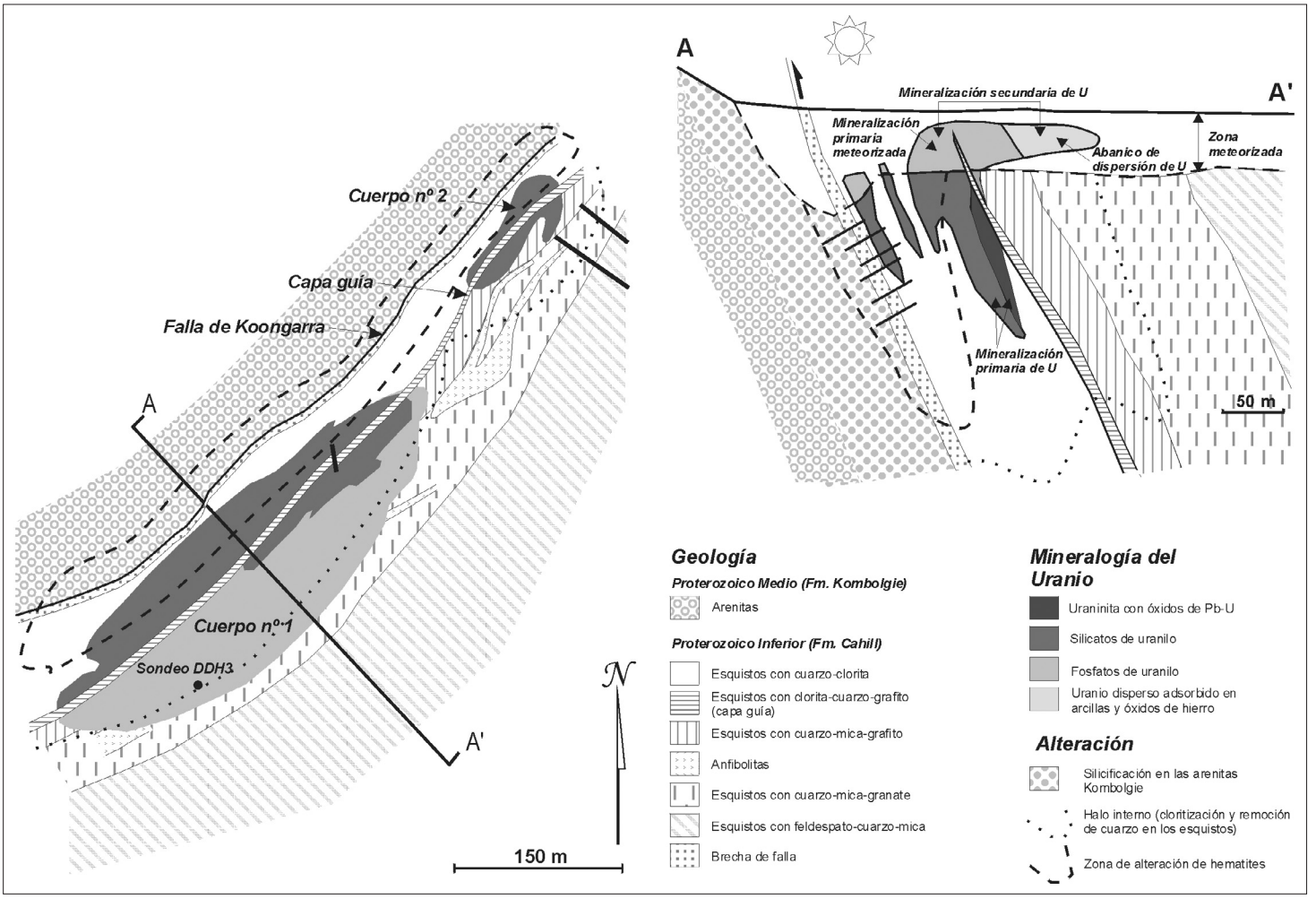


Figura Ko-2. Mapa geológico y corte transversal simplificados del yacimiento de Koongarra, junto con la distribución de los minerales de uranio y los halos de alteración, así como la nomenclatura de las diferentes zonas del yacimiento (modificado de Snelling, 1992 [ARAP, Vol. 1], págs. 10 y 11).

altas comparadas con las del yacimiento no meteorizado, al menos hasta unos 300 m de distancia desde la fuente. La dirección aparente de la pluma es sur a sur-suroeste y se corresponde bien con las direcciones marcadas por otros parámetros hidráulicos y geofísicos. Las zonas de enriquecimiento más importantes parecen ser la base de la zona meteorizada y la parte más superficial.

En este apartado se describen la roca encajante, el yacimiento y el resultado del proceso de meteorización.

Mineralogía y geoquímica de la roca encajante

Roca encajante no meteorizada

Las rocas no meteorizadas en las inmediaciones del yacimiento pertenecen a las dos formaciones ya mencionadas: Kombolgie y Cahill (figura Ko-2) y de noroeste a sureste pueden distinguirse las siguientes litologías (Snelling, 1980; Edis *et al.*, 1992 [ARAP, Vol.8]):

- Formación Kombolgie: arenitas y conglomerados con bajos contenidos en uranio.
- Formación Cahill: formada por cuatro litologías diferenciadas:
  - esquistos con cuarzo y clorita, con bandas silíceas, que son los que albergan la mineralización. Se extienden hasta unos 50 m de distancia a la falla,
  - una unidad formada por esquistos con clorita, cuarzo y grafito, que sirven de techo a la mineralización y definen su límite suroriental. Tiene unos 5 m de espesor y en ella los esquistos están brechificados y contienen cantidades importantes de grafito y pirita,
  - esquistos con cuarzo, moscovita y clorita, con zonas granatíferas, piríticas y grafíticas y donde aparecen algunas anfibolitas. Se extiende unos 100 m desde la unidad grafítica anterior, y
  - esquistos con cuarzo, moscovita, biotita y feldespato, con anfibolitas ocasionales.

Dentro del yacimiento primario la clorita es rica en magnesio, mientras que fuera de él y en el halo interno de alteración hidrotermal predomina la clorita rica en hierro.

La hematites aparece dispersa en los esquistos cercanos a la falla de Koongarra, dando una coloración rojiza característica. Es el resultado de un proceso de alteración intenso y penetrante asociado a la circulación de fluidos por la falla y forma un halo de alteración centrado en la falla de Koongarra (figura Ko-2). También aparece como resultado de la meteorización en la zona más superficial del yacimiento.

El apatito aparece en la zona no meteorizada del yacimiento, en concentraciones de hasta un 2%, y es el único mineral fosfatado identificado en los esquistos no meteorizados. Está presente como inclusiones en clorita o pirita y es la fuente de fósforo para la formación de los fosfatos de uranilo del yacimiento secundario. La distribución del apatito y el fósforo en los esquistos apoya la hipótesis de un origen metamórfico primario, aunque la presencia de apatito incluido en piritas hace pensar en una generación de apatito hidrotermal posterior, superpuesta a los apatitos metamórficos.

En la *roca no meteorizada* (esquistos de la Fm. Cahill) el uranio parece estar asociado a varios elementos traza, pero a ningún mineral mayoritario en particular.

Roca encajante meteorizada

En la *zona meteorizada* por encima del yacimiento primario la caolinita es el único mineral abundante, aunque en la zona de transición domina la vermiculita. Aguas abajo, hacia el sureste, donde el grado de alteración de la roca es menor, la esmectita pasa a ser un componente mayoritario de la zona meteorizada.

En cuanto a los óxidos de hierro, goethita, hematites y ferrihidrita son los mayoritarios y su porcentaje es muy variable. Aparecen en fisuras, tapizando los planos de esquistosidad, recubriendo arcillas dispersas y en forma de nódulos. Es muy probable que cada tipología juegue un papel distinto en la captura y la re-

tención de las diferentes especies móviles. La concentración de ferrihidrita, estimada por extracción química, varía entre 9 y 29 mg/g y supone, en promedio, un 10% del hierro total. La litioforita es el único mineral con manganeso identificado en la zona meteorizada y aparece sobre todo recubriendo fisuras y planos de esquistosidad. Tanto los óxidos de hierro como los de manganeso están favorablemente situados en la superficie de las fisuras y los poros para entrar en contacto con las especies móviles en solución (Murakami *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 9]).

En la *zona meteorizada* el uranio también se asocia con óxidos secundarios de hierro y manganeso y es accesible al agua subterránea en un 10-73% (adsorbido o asociado con fases amorfas) y no accesible en un 27-82% (incorporado en fases cristalinas de óxidos de hierro). Esto parece indicar que la sorción es el mecanismo inicial para la asociación del uranio con los óxidos de hierro. Por el contrario, con los óxidos de manganeso el uranio está casi exclusivamente asociado con zonas puntuales que contienen además un óxido de cerio. Este mineral de cerio aparece formando glóbulos de pequeño tamaño (2μm) y se trata probablemente de un óxido mixto de cerio-uranio. No se conoce el mecanismo por el que el cerio y el uranio se asocian, pero probablemente implica una reacción redox entre el manganeso y el cerio. No se han encontrado concentraciones anómalas de cerio en Koongarra.

Mineralogía y geoquímica del yacimiento

En apartados previos se han distinguido dos zonas en el yacimiento de Koongarra: el yacimiento primario y el yacimiento secundario. Sin embargo, uno de los aspectos más importantes del yacimiento de uranio de Koongarra es la presencia, además de los minerales primarios (uraninita o pechblenda), de abundantes minerales secundarios de uranio, sobre todo en la zona del abanico de dispersión en el cuerpo nº 1 (fosfatos de uranilo), pero también en la zona del yacimiento primario justo debajo de la base de la meteorización y en las inmediaciones de la falla de Koongarra (silicatos de uranilo).

Minerales primarios

La mineralización primaria esta formada por venas milimétricas de uraninita o pechblenda que cortan la foliación de los esquistos brechificados y alterados hidrotermalmente que forman el encajante de la mineralización. Las venas de uraninita están intercrecidas con clorita, que es el mineral mayoritario de la matriz. La uraninita aparece también como cristales idiomorfos de tamaño de grano muy fino (10-100 micras) diseminados en la matriz clorítica adyacente a las venas, cristales que, cuando aumenta su concentración, llegan a coalescer formando grupos, rosarios e incluso uraninita masiva. Ocasionalmente la uraninita se presenta en forma de masas botroidales, coloformes y esferulíticas, pero la mayor parte de la mineralización es de tipo diseminado.

Asociados con la uraninita hay volúmenes menores (hasta el 5%) de sulfuros, sobre todo galena (PbS) y algo de calcopirita ($CuFeS_2$), bornita (Cu_5FeS_4) y pirita (FeS_2), junto con trazas de oro nativo, clausthalita (PbSe), gersdorfita-cobalita [(Ni,Co,Fe)AsS] y mackinawita [$(Fe,Ni)_{1-1}S$].

La clorita es la ganga principal del yacimiento; es de tipo magnésico y está íntimamente asociada a la uraninita, lo que indica que ambos minerales se formaron a la vez. El rutilo (TiO_2) puede suponer hasta un 5% del volumen del yacimiento y la hematites aparece ocasionalmente como finas películas asociadas a las venas de uraninita, diseminada en la brecha de la falla de Koongarra y también en la zona de transición (parte inferior de la zona meteorizada) como mineral secundario.

Desde un punto de vista geoquímico, la zona de la mineralización se caracteriza por un enriquecimiento en magnesio y un empobrecimiento en sílice con respecto a los valores en los esquistos fuera del halo de alteración hidrotermal. Además de en uranio, el yacimiento está enriquecido en cobre, plomo, azufre, arsénico y vanadio (Gasparrini, 1978), elementos asociados a los minerales mencionados arriba.

Minerales secundarios

La oxidación y la alteración de la uraninita en el yacimiento primario ha producido una variedad de minerales secundarios de uranio, en especial los silicatos de uranilo kasolita, sklodowskita y uranofana (ver figura Ko-3 para las fórmulas químicas). Venas de uraninita de hasta 1 cm de espesor han sido completamente alteradas *in situ*. Algunas venas de uraninita están rodeadas concéntricamente de dentro a fuera por capas de los óxidos de uranio-plomo vandendriessheita, fourmarierita y curita, para terminar en el exterior con una capa de sklodowskita. Otras venas están parcial o totalmente reemplazadas por intercrecimientos de diferentes silicatos de uranilo.

La zona meteorizada del cuerpo nº 1 se caracteriza por la presencia de fosfatos de uranilo (figura Ko-3), sobre todo saleeita, metatorbernita y renardita. La ganga de esta mineralización secundaria son esquistos con cuarzo, mica y arcillas, estas últimas procedentes de la meteorización de la clorita.

Se ha observado que la mayor parte de estos minerales son el producto del lixiviado del yacimiento primario y que se localizaban originalmente, antes de la meteorización, en la prolongación hacia la superficie del yacimiento primario. Su posición actual, aguas abajo, es el resultado del transporte por aguas subterráneas y representa la última fase en la formación del yacimiento de Koongarra, proceso que es muy probable que siga funcionando en la actualidad.

Las diferencias de distribución y estilo entre los silicatos de uranilo y los fosfatos de uranilo implican un proceso de formación en dos etapas, bajo condiciones fisicoquímicas distintas (Snelling, 1992 [ARAP, Vol.2]). La primera etapa ha

sido la alteración *in situ* de la uraninita para formar silicatos de uranilo. La intersección posterior de la base de meteorización con el techo del yacimiento primario ha dado como resultado el lixiviado y la alteración de la uraninita y los silicatos de uranilo para formar, en una segunda etapa, fosfatos de uranilo en el abanico de dispersión (figura Ko-3).

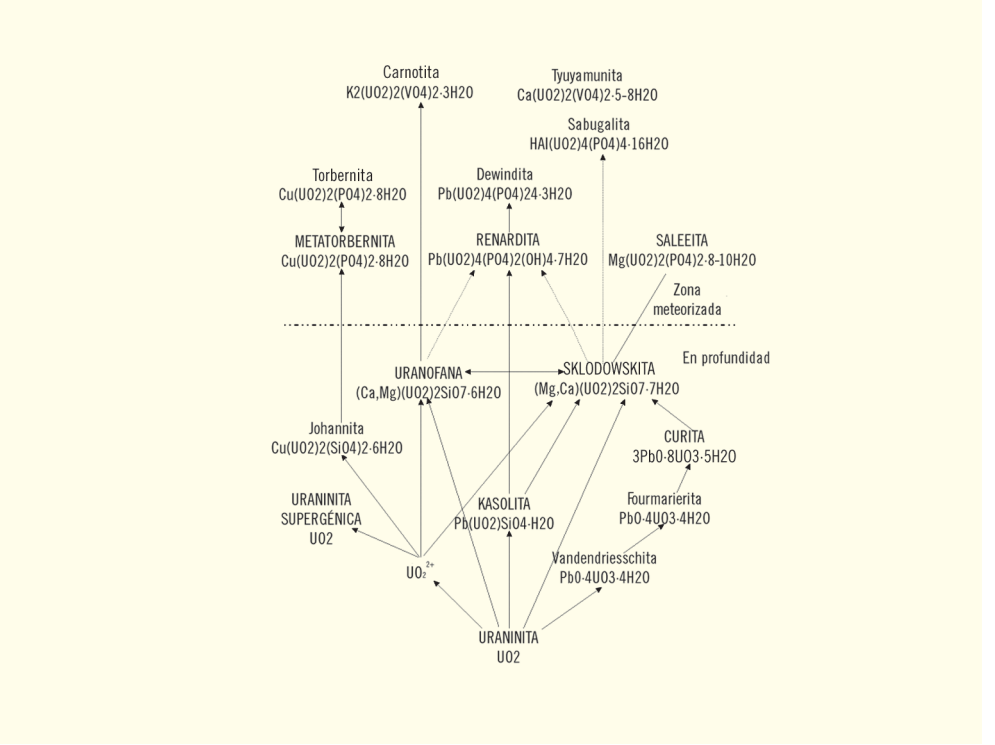


Figura Ko-3. Secuencia de minerales de uranio generada durante la meteorización y el ataque de aguas subterráneas oxidantes en Koongarra (Murakami et al., 1992 [ARAP, Vol. 9], modificado de Snelling, 1980).

En el *yacimiento primario*, donde el apatito (fuente principal del fósforo) es estable, los silicatos de uranilo, que son bastante solubles, precipitan bajo condiciones ligeramente reductoras y débilmente ácidas sólo si la concentración de fosfato y vanadato en las aguas es muy baja (Snelling, 1980). Por otro lado, en la zona meteorizada, la precipitación de los relativamente insolubles fosfatos de uranilo se ha visto favorecida por las condiciones oxidantes reinantes en esta zona y la elevada concentración de fosfato en las aguas (con respecto a la zona no meteorizada del yacimiento primario), debida a la disolución del apatito. Se puede concluir que las concentraciones de vanadio en las aguas subterráneas han sido siempre muy bajas comparadas con las de fosfato, ya que la carnotita (un vanadato de uranio) es muy rara en la zona meteorizada.

En el yacimiento secundario (meteorizado), existe una correlación entre el uranio y el fósforo, habiéndose detectado saleeita (fosfato de uranilo), sobre todo cerca de la base de la zona meteorizada. La concentración de fósforo en el yacimiento secundario no es, sin embargo, superior a la de áreas adyacentes, lo que sugiere que

la formación de los fosfatos de uranilo no está relacionada con una anomalía geoquímica del fósforo. La fuente principal de fósforo en Koongarra es el fluorapatito, aunque en el halo interno de alteración aparece también otra fase distinta no identificada. Más lejos del yacimiento, en el abanico de dispersión, el uranio está correlacionado con el hierro y con otros elementos que se asocian a los óxidos de hierro.

Desequilibrios en la serie del uranio

Los desequilibrios en la serie del uranio han sido estudiados con detalle, sobre todo en la zona meteorizada (Payne *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 7]). Los isótopos que han centrado el interés han sido ^{238}U, ^{234}U, ^{230}Th y ^{226}Ra. En la zona no meteorizada los minerales de uranio y la roca encajante están en equilibrio secular, excepto por un pequeño empobrecimiento aparente de ^{226}Ra. En la roca meteorizada sobre la mineralización primaria las elevadas relaciones de actividad $^{230}Th/^{234}U$ indican un lixiviado reciente muy importante del uranio. En estas zonas lixiviadas las relaciones de actividad $^{234}U/^{238}U$ son también altas (mayores de uno en la roca total y cercanas a uno en las fases accesibles, extraíbles con una solución Tamm[19]). Esto indica un lixiviado preferente de ^{238}U con relación al ^{234}U. El lixiviado mayor se produce muy cerca de la superficie por encima del borde de la mineralización primaria más cercano a la falla de Koongarra (es decir, aguas arriba).

La acumulación reciente más intensa de uranio parece haber ocurrido cerca de la base de la zona meteorizada, entre 0 y 50 m aguas abajo del limite de la mineralización primaria más lejano a la falla de Koongarra. Esto pone de manifiesto la importancia de las etapas iniciales de la meteorización en la migración y el retardo del uranio. Las muestras que tienen una relación $^{230}Th/^{234}U$ baja, que indican depósito de uranio, tienen también relaciones $^{234}U/^{238}U$ bajas. Más allá de 50 m aguas abajo ambos cocientes de actividad tienden a aumentar con la distancia. A distancias mayores de 100 m del yacimiento primario, la fijación del uranio (en oxihidróxidos de hierro y minerales de la arcilla) se ha producido sobre todo hacia el SSW y cerca de la superficie.

Los datos de extracción secuencial muestran que las relaciones de actividad $^{234}U/^{238}U$ más altas están asociados a fases resistentes con concentraciones bajas de uranio (como cuarzo y moscovita). El exceso de ^{234}U parece estar relacionado con el contenido en uranio de los óxidos de hierro cristalinos. Estas relaciones elevadas en las fases resistentes sugieren que el emplazamiento de ^{234}Th por retroceso α es un proceso significativo en Koongarra.

Se ha propuesto el siguiente escenario para el desarrollo de los desequilibrios entre ^{234}U y ^{238}U: El comienzo de la meteorización provoca la disolución rápida de

[19] Oxalato ácido Tamm.

los minerales primarios de uranio, dando como resultado la liberación congruente de ^{238}U y ^{234}U. A esto le sigue una inmovilización preferente del ^{234}U por procesos de retroceso a que produce una lixiviación preferencial aparente del ^{238}U, un aumento del coeficiente de actividad $^{234}U/^{238}U$ en las zonas lixiviadas y un descenso en aquellas zonas donde se produce precipitación de uranio aguas abajo. Es probable que los minerales relativamente estables que contienen uranio, como el circón y la monacita, lixivien preferentemente ^{234}U en relación con ^{238}U debido a la posición estructural del uranio, produciendo cocientes de actividad $^{234}U/^{238}U$ más altos en las fases accesibles y en las aguas subterráneas. Se sugiere que allí donde el contenido de uranio en las fases accesibles es alto, la relación de actividad $^{234}U/^{238}U$ en las aguas tenderá a disminuir con el tiempo y la distancia como consecuencia del retardo preferente del ^{234}U.

Retención y migración de Pu-239, Tc-99 y I-129

El plutonio-239 (vida media 24100 años), el tecnecio-99 (vida media $2{,}1 \cdot 10^5$ años) y el iodo-129 (vida media $1{,}6 \cdot 10^7$ años) son los isótopos radiactivos resultantes de la fisión nuclear más persistentes en los residuos radiactivos de alta actividad. La proporción en que estos isótopos radiactivos son retenidos en un sistema de almacenamiento depende de las propiedades de la matriz del residuo, del contenedor, del material de sellado y relleno y de la roca encajante. Los análogos naturales en yacimientos de uranio ofrecen un medio muy valioso para evaluar la migración y la retención geoquímicas de estos isótopos en las escalas de tiempo adecuadas para un análisis de la seguridad de un sistema de almacenamiento.

Durante el proyecto ARAP se midieron las abundancias naturales de ^{239}Pu, ^{99}Tc y ^{129}I en la mineralización de uranio de Koongarra y se compararon con las abundancias calculadas mediante códigos de inventario de radionucleidos con el propósito de conocer el grado de retención de estos isótopos en el yacimiento. La figura Ko-4 resume en forma de diagrama de flujo cómo se lleva a cabo dicha modelización.

Las principales conclusiones obtenidas de este estudio se pueden resumir de la siguiente forma:

- Las concentraciones medidas de ^{129}I en las muestras de la zona primaria del yacimiento (no meteorizada) exceden las concentraciones mínimas predichas por fisión espontánea del ^{238}U, pero son menores que las calculadas por los códigos de término fuente.
- Aunque la producción de ^{129}I por fisión de ^{235}U y ^{238}U inducida por neutrones es difícil de estimar con precisión, las medidas realizadas en Koongarra parecen indicar que hay un empobrecimiento en ^{129}I en el yacimiento mucho mayor que el que se observa en el yacimiento de uranio de Cigar Lake, situado a mayor profundidad (450 m). Las muestras de la zona superficial del yacimiento primario meteorizado contienen cantidades de ^{129}I muy por debajo del mínimo calculado por producción *in situ*, lo que es una indicación

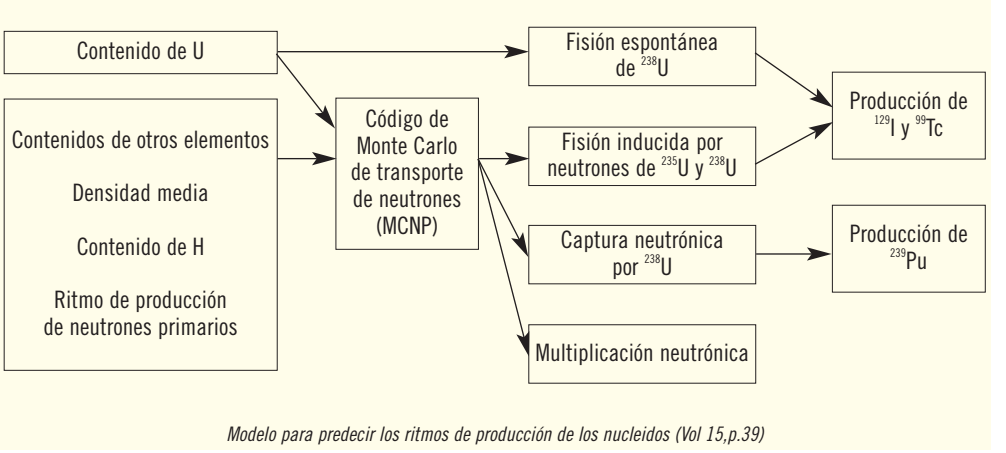


Figura Ko-4. Modelo usado en el proyecto ARAP para predecir los ritmos de producción de los nucleidos ^{239}Pu, ^{99}Tc y ^{129}I (Fabryka-Martin y Curtis, 1992 [ARAP, Vol. 15]).

clara de una pérdida de ^{129}I, posiblemente debido a los procesos de alteración que han afectado a esta parte de la mineralización. La movilidad del iodo radiogénico también se pone de manifiesto por su elevada concentración en las aguas subterráneas que atraviesan la mineralización.

- Las predicciones del modelo de término fuente indican que la producción de ^{99}Tc en los yacimientos de uranio está dominada por la fisión espontánea del ^{238}U. En las muestras estudiadas en Koongarra, la producción de ^{99}Tc por fisión inducida del ^{235}U supone un 5-15% del total, y por fisión inducida del ^{238}U menos del 4%. Este dominio de la producción de ^{99}Tc por fisión espontánea simplifica bastante la interpretación de las concentraciones medidas de ^{99}Tc en los minerales de uranio. La presencia de este producto de fisión en las aguas subterráneas apunta hacia una movilidad moderada durante la meteorización del yacimiento primario.
- Las predicciones de los modelos de término fuente para la abundancia de ^{239}Pu proporcionan resultados ambiguos. Esto es debido a que en un sistema tan heterogéneo como la mineralización de Koongarra es muy difícil determinar con precisión los parámetros químicos necesarios para calcular, mediante los códigos de término fuente, la abundancia de ^{239}Pu. En particular, los modelos son muy sensibles a las variaciones espaciales en la concentración de U, H y Gd en un radio de 20-40 cm alrededor del punto de muestreo. En conclusión, los métodos actuales para estimar la producción de ^{239}Pu no son suficientemente precisos para proporcionar resultados no ambiguos sobre la movilidad del plutonio.

La meteorización y su efecto sobre la distribución del uranio

Los procesos, mecanismos y cinética de la meteorización de la clorita y la evolución de las concentraciones de uranio en los minerales asociados han sido objeto de un estudio detallado durante el proyecto ARAP. El objetivo fue comprender el efecto de la meteorización de la clorita sobre la distribución del uranio en las cercanías del yacimiento. La referencia principal es Murakami *et al.* (1992) (ARAP, Vol. 9), mientras que en Murakami *et al.* (1997) se hace un resumen de

los aspectos más importantes de la movilidad del uranio durante los procesos de alteración en Koongarra.

Si la migración de radionucleidos se quiere estudiar sobre periodos de tiempo grandes, es necesario estudiar también los cambios que durante ese tiempo se producen en la roca encajante como consecuencia de los procesos de interacción agua-roca (como la meteorización o la alteración). En Koongarra este estudio se centró en la roca encajante, un esquisto con cuarzo y clorita que ha estado sometida a meteorización. Aunque el cuarzo es estable en estas condiciones, la clorita ha sido alterada a minerales de la arcilla y óxidos de hierro. Otros dos minerales menos abundantes, la biotita y la moscovita, también han sufrido este proceso de meteorización. La biotita sufre el mismo tipo de meteorización que la clorita, con conversión primero en vermiculita y después en caolinita. La moscovita, en cambio, se transforma primero en illita y luego, probablemente, también en caolinita.

La secuencia de conversión de la clorita en caolinita por meteorización es: (1) clorita, (2) clorita/vermiculita *intergrade*, (3) interestratificados clorita/vermiculita *intergrade* y vermiculita, (4) vermiculita y (5) caolinita (+ esmectita). En Koongarra la clorita no está alterada por debajo de los 25 m de profundidad; su cantidad decrece rápidamente entre los 25 y los 24 m hacia la superficie; la vermiculita aparece a los 25 m de profundidad y la caolinita hace su aparición a los 24 m. Finalmente, la vermiculita desparece a los 20 m de profundidad, donde la caolinita es ya predominante. Desde esa profundidad hasta la superficie, la caolinita es el único mineral abundante (figura Ko-5).

Durante este proceso se liberan hierro y magnesio en todas las etapas de conversión (paso de clorita a vermiculita y paso de vermiculita a caolinita). Los óxidos de hierro que se producen durante la meteorización de la clorita (y que están íntimamente relacionados con el uranio) se localizan en un principio entre las láminas de clorita y de vermiculita (tamaños de unas pocas micras) para luego acumularse en los bordes de grano y, más raramente, en pequeñas venas. En última instancia, la meteorización transforma los granos de clorita en productos de alteración con tamaños del orden de micras o menores (óxidos de hierro y caolinita).

La alteración de la clorita parece haber afectado a la redistribución del uranio, tanto microscópica como macroscópicamente. En uno de los sondeos, cercano a uno de los extremos de la mineralización secundaria, se comparó la composición mineralógica de la roca con las concentraciones de uranio (mg/kg). Esto se muestra también en la figura Ko-5. En escalas métricas, las abundancias de clorita, vermiculita y caolinita se corresponden bien con las concentraciones de uranio. Así, la zona dominada por clorita tiene unas con-

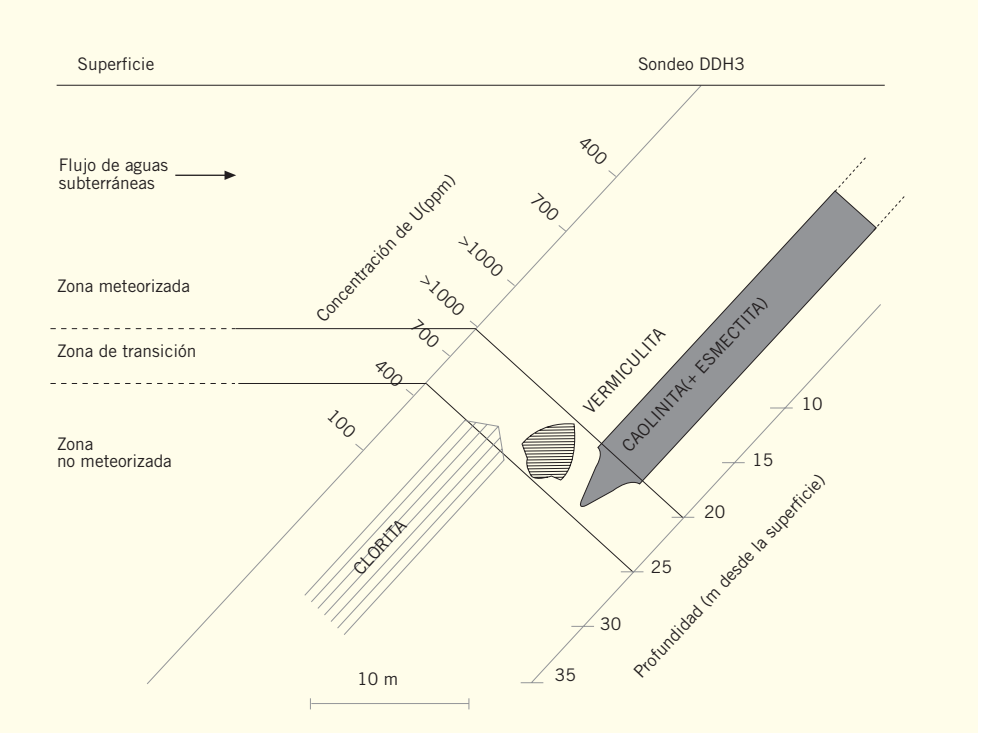


Figura Ko-5. Comparación de las concentraciones de uranio y la abundancia de los minerales mayoritarios en la ganga del yacimiento en función de la profundidad (según Murakami et al., 1992 [ARAP, Vol. 9]).

centraciones de uranio bajas, la zona de vermiculita tiene unas concentraciones intermedias y la zona de caolinita tiene las mayores concentraciones de uranio (por encima de 1000 mg/kg). En escalas milimétricas, sin embargo, la concentración de uranio está relacionada con el grado de meteorización (los granos de clorita meteorizados tienen concentraciones de uranio más altas que los no meteorizados).

Los análisis de microsonda electrónica y de microespectrometría visible han revelado que el uranio aparece junto a los óxidos de hierro, que son uno de los principales productos de alteración de la clorita Los métodos de extracción secuencial apoyan también este resultado, mostrando que más del 60% del uranio se asocia con los minerales de hierro, probablemente goethita y hematites. La forma más probable del uranio en esta asociación es como granos de saleeita menores de una micra y el mecanismo de fijación es probablemente la coprecipitación (y sorción) con la saleita y los óxidos de hierro formados durante la meteorización de la clorita.

Estos resultados sugieren que la interacción de la clorita con las aguas con uranilo provocan la meteorización de aquélla y la precipitación y sorción del uranio en los productos de meteorización, retardando de esta forma su migración[20].

[20] Como extensión de este estudio, se desarrolló un código unidimensional de advección-dispersión-sorción para analizar cuantitativamente los efectos de la meteorización de la clorita en la migración del uranio.

Procesos de retención

Difusión en la matriz

El grado de migración del uranio en la matriz de la roca desde las fisuras ha sido estudiado en rocas en diferentes estados de meteorización. El gradiente de concentración de uranio (desde la pared de las fisuras hacia el interior de la matriz) se ha estimado a partir de (i) microsonda electrónica, (ii) análisis puntuales a varias distancias de la fisura, y (iii) cambios en la densidad de huellas alfa.

Roca no meteorizada. Los datos de microsonda electrónica muestran una profundidad de penetración del uranio de unas 80 micras, mientras que las autoradiografías alfa indican una penetración del uranio en la matriz clorítica de alrededor de 150 micras. Este último valor ha sido usado para calcular una difusividad aparente del uranio en la roca fresca de 10^{-24} m^2/s. Este valor, basado en la distancia de penetración de los radionucleidos que se desintegran por emisión alfa, es el resultado de varios procesos, entre ellos la difusión, la sorción-desorción y el retroceso alfa (Edis *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 8]) y ha sido calculado aplicando la ecuación estándar de difusión a partir de una fuente lineal. Teniendo en cuenta que los datos de microsonda proporcionan un valor de penetración menor (aproximadamente en un factor 2), se puede asumir que el valor de difusividad tiene una incertidumbre asociada de un orden de magnitud y es conservador.

El valor calculado de difusividad aparente, 10^{-24} m^2/s, es mucho más pequeño que los calculados por Shea (1984) para granos individuales de clorita (10^{-22}–10^{-19}) o los calculados por el mismo autor para la penetración en rocas graníticas (10^{-19}–10^{-16}). Esto sugiere que la difusión en la matriz ha sido un proceso de escasa relevancia para el transporte de radionucleidos en Koongarra.

Roca meteorizada. En la roca meteorizada la penetración del uranio desde las fisuras es bastante mayor. Análisis puntuales a diferentes distancias de la fisura muestran valores de concentración de uranio mayores que el valor de fondo hasta distancias de 30-40 mm de la pared de las fisuras. Aunque el gradiente de concentración de uranio que se observa en la actualidad es compatible con un proceso de difusión, no se puede descartar que la disminución de la concentración de uranio con la distancia se deba en parte a una disminución pareja de los óxidos de hierro y manganeso con los que se sabe que el uranio se asocia. Los resultados no han sido concluyentes (Edis *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 8]).

Sorción del uranio

Como ya se ha comentado previamente, la migración de radionucleidos en los sistemas de interacción agua-roca está controlada por las reacciones de precipita-

ción/disolución y adsorción/desorción. La importancia relativa de estos procesos depende de la concentración y el estado redox de los radionucleidos presentes, la tendencia a precipitar o disolverse de los minerales que los contienen, y la disponibilidad y tipo de superficies sobre las que sorberse.

Aunque se han realizado muchos estudios sobre el reparto del uranio entre las fases sólidas y las soluciones, la mayoría de estos estudios sólo sirven para un substrato particular en un ambiente natural concreto. Por tanto, los valores de coeficientes de distribución (K_d) obtenidos de estos estudios no sirven para predecir la migración del uranio a través de medios porosos de composición variable y bajo condiciones también muy variables (temporal y espacialmente) de las soluciones en contacto.

Teniendo en cuenta esta situación, en el proyecto ARAP se llevaron a cabo estudios muy específicos y detallados sobre el proceso de sorción siguiendo dos etapas de trabajo. En la primera se investigaron experimentalmente los factores que influyen sobre la sorción del U^{6+} en fases minerales bien definidas (ferrihidrita, sílice cristalina y caolinita, las tres presentes en el sistema natural) y en substratos naturales seleccionados directamente del sistema de Koongarra. En esta etapa se definieron de forma rigurosa las propiedades superficiales de los materiales y luego se llevaron a cabo los estudios de sorción para un amplio rango de condiciones de la solución (pH, fuerza iónica, contenido en carbonatos, concentraciones de adsorbentes y adsorbatos, presencia de agentes complejantes de U y presencia de adsorbatos competidores como el fosfato y el fluoruro). En la segunda etapa, se desarrollaron modelos de sorción de uranilo para el amplio rango de condiciones químicas estudiadas experimentalmente[21].

Algunos de los resultados más relevantes de la primera etapa de estudio indican que apenas hay diferencia en la extracción de U^{6+} por los óxidos de hierro tanto si estaban previamente formados como si coprecipitan en el momento del experimento; este resultado sugiere que el envejecimiento de las fases amorfas de óxidos de hierro no influye de forma dramática sobre su capacidad de sorción. En el caso de transformaciones a fases más cristalinas (envejecimiento de ferrihidrita a goethita o hematites) se produce una reducción importante del área superficial y se observó que paralelamente la adsorción de U^{6+} disminuía. Sin embargo, en esos casos, el uranio ya sorbido pasaba a formar parte de la fase sólida resultante disminuyendo así su disponibilidad para la desorción.

[21] Después de esta primera etapa se llevó a cabo la modelización del proceso de sorción mediante distintas aproximaciones que se comentarán en el apartado de modelización.

Los experimentos sobre las fracciones finas (<10 μm) indicaron que el U^{6+} se sorbía fuertemente a los substratos naturales en la región de pH intermedio (5-8) pero mostraba una creciente preferencia por la solución para condiciones de pH más ácidas o más básicas. También se observó que la presencia de fosfato aumentaba la adsorción de U^{6+} en la ferrihidrita en condiciones ácidas. La formación de complejos superficiales de fosfatos ternarios de uranilo parece ser la razón más probable para este aumento de la retirada de U^{6+} de la solución.

Hidrogeología

Para el conocimiento de la hidrogeología de Koongarra se partió de la información disponible que se obtuvo en dos periodos a lo largo de 21 años. Se dispuso de hidrogramas de niveles, mapas piezométricos, ensayos hidráulicos de inyección y bombeo, registros en sondeos y análisis químicos e isotópicos de las aguas subterráneas. La hidrogeología de Koongarra se recoge en los volúmenes 5 (Davis *et al.*, 1992) y 6 (Townley *et al.*, 1992) del informe final del proyecto ARAP.

Unidades hidrogeológicas

En los materiales del área de Koongarra se pueden distinguir 5 unidades hidrogeológicas (figura Ko-2):

- Formación Kombolgie (arenitas y conglomerados):
  Posee una porosidad de baja a moderada y una conductividad hidráulica baja. Existen zonas de mayor conductividad asociadas con fracturas en las arenitas. Esta unidad bordea el área por el noroeste.
- Arenas, limos y arcillas superficiales.
  Cubren la mayor parte del área y se extienden desde la superficie hasta una profundidad variable entre 0,5 y 9 m. Las arenas superficiales son probablemente el material más permeable del área. Estos materiales permanecen no saturados durante la mayor parte del año.
- Arcillas residuales que gradan en profundidad a los esquistos moderadamente meteorizados de la formación Cahill.
  La arcilla tiene un espesor que varía desde 2 a 20 m. Su conductividad hidráulica es muy baja.
- Esquistos de la formación Cahill parcialmente meteorizados y fracturados.
  En las condiciones climáticas actuales esta zona está saturada durante todo el año y constituye un acuífero con un espesor que varía de unas zonas a otras entre 10 y 40 m. Es una formación extremadamente heterogénea en la que el flujo tiene lugar a través de fracturas. La fracturación provoca que la conductividad hidráulica sea anisótropa.
- Esquistos de la formación Cahill no meteorizados.
  El flujo en esta formación es menor ya que tanto su porosidad como su conductividad hidráulica son muy bajas. La mayor parte del flujo en esta zona se produce a través de fracturas en los primeros 100 m.

Parámetros hidrogeológicos

Se realizaron ensayos de inyección de corta duración en numerosos sondeos que muestran una gran variabilidad en las conductividades hidráulicas de los materiales. En 1984 se realizaron 45 ensayos de cuchareo en tramos de 5 m. Las transmisividades medidas varían en más de siete órdenes de magnitud (entre $3 \cdot 10^{-5}$ y 43,07 m^2/d) con una mediana de 2,07 m^2 /d, que equivale a una conductividad de 0.4 m/d. En los 50 ensayos de inyección a presión realizados en 1979 se obtuvieron transmisividades entre $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ y 0,47 m/d con una media geométrica de 0,013 m/d.

En la década de los 80 se realizaron ensayos de bombeo de mayor duración que los ensayos de inyección con numerosos puntos de observación. A diferencia de los anteriores ensayos, en los ensayos de bombeo se pudo observar la respuesta de zonas más amplias alrededor de los pozos de ensayo. Los conos de descenso eran alargados con una mayor extensión en direcciones comprendidas entre NE-SW y N-S. En tres ensayos se observaron descensos pronunciados a lo largo de estrechas bandas que sugerían que la mayor parte del flujo tenía lugar a través de fracturas. Los valores de transmisividades de estos ensayos oscilan entre 0,22 y 66,8 m^2 /d. La mayor parte del agua bombeada se extrajo de los esquistos parcialmente alterados de la formación Cahill. Para un espesor saturado de esta formación de 40 m se deduce una conductividad hidráulica de 0,65 m/d.

Funcionamiento hidrogeológico

Existen dos tipos fundamentales de recarga al acuífero: 1) la que proviene de la formación Kombolgie a través de la falla Koongarra, y 2) la producida por la infiltración del agua de lluvia en la formación Cahill. Esta última componente de la recarga produce una dilución y da lugar a una estratificación vertical de las características hidroquímicas (figura Ko-8), cuyo origen está fundamentalmente en la infiltración de la escorrentía superficial procedente de la cabecera de los Montes Brockman. La descarga del acuífero tiene lugar fundamentalmente en el arroyo Koongarra y en las zonas húmedas de carácter estacional. En épocas de niveles freáticos altos se produce descarga por evaporación desde el suelo y también por transpiración de la vegetación que continúa incluso una vez que se seca el citado arroyo.

La mayor parte del flujo tiene lugar a través de los esquistos parcialmente meteorizados de la formación Cahill. Los mapas piezométricos indican que el flujo subterráneo tiene lugar de norte a sur desde la base de las colinas hacia el arroyo Koongarra (figura Ko-8). La forma y la separación entre las isopiezas varían localmente en respuesta a procesos de recarga y descarga y están afectadas por variaciones espaciales de los parámetros hidrogeológicos. La anisotropía de estos

esquistos provoca que el flujo se dirija en dirección norte-sur que no coincide con la dirección del gradiente hidráulico.

Modelos de flujo

Los resultados de los modelos de flujo en Koongarra se recogen en el volúmen 6 del informe final del proyecto ARAP (veáse Townley *et al.*, 1992). En Townley (1994) se presenta una síntesis de estos resultados.

La hidrogeología de Koongarra es compleja y por tanto difícil de modelizar. Las principales dificultades encontradas son:

- El hecho de que el flujo subterráneo es una parte muy pequeña del balance hidrológico de la zona.
  Esta dificultad es típica de zonas áridas y semiáridas en las que resulta especialmente difícil identificar los mecanismos de recarga, las zonas de descarga subterránea y definir el funcionamiento hidrodinámico de los cauces del agua (ganadores/perdedores).
- El papel de las fracturas en el flujo subterráneo.
  Es fundamental para establecer hasta qué punto el flujo se concentra en unas pocas fracturas o bien tiene lugar por la mayoría de ellas y por tanto el medio fracturado puede ser considerado como un medio poroso equivalente.
- La gran heterogeneidad espacial de los materiales geológicos.
  Estos presentan patrones de fracturación de diferentes escalas.
- Muchos de los datos se obtuvieron en sondeos realizados para la exploración de uranio y no específicamente para estudiar el flujo subterráneo.
- La mayoría de los datos disponibles están concentrados cerca del yacimiento nº1 careciéndose de información sobre la geología regional y las condiciones de contorno del flujo.

Se han utilizado diferentes enfoques para el estudio de la hidrogeología de Koongarra (medio poroso o medio fracturado) y se ha analizado la relevancia de dichos enfoques en el transporte de uranio (tabla Ko-1).

Se desarrollaron varios tipos de modelos de flujo con el propósito fundamental de cuantificar la magnitud y las direcciones del flujo subterráneo en el entorno del yacimiento nº 1 en las condiciones climáticas actuales. La mayoría de ellos excepto uno, el modelo basado en FRACMAN (Dershowitz *et al.,* 1991), se basan en la hipótesis de medio poroso equivalente. Se plantearon modelos bidimensionales en perfiles verticales, modelos en planta y modelos de flujo tridimensionales cuyos resultados principales se presentan a continuación.

- Se realizó un modelo de flujo regional en un perfil vertical con el que se dedujo que el flujo en el entorno del yacimiento tiene lugar entre la divisoria de las Montañas Brockman y el arroyo Koongarra. El sistema de flujo y las

Código	Finalidad	Referencia
NAMMU (Atkinson *et al.*, 1986)	Flujo estacionario en un perfil vertical	Townley *et al.* (1992)
AQUIFEM-N (Townley, 1987)	Flujo unidimensional con 3 capas en la zona de transición Flujo regional en un perfil vertical Flujo bidimensional en planta	
BIGFLOW (Ababou *et al.,* 1989)	Flujo tridimensional a escala regional	
GMF (Tanaka *et al.*, 1992)	Flujo tridimensional a escala local	
FRACMAN (Dershowitz *et al.*, 1991)	Modelo de fracturas discretas en tres dimensiones	

Tabla Ko-1. Lista de códigos de flujo utilizados en Koongarra (Townley et al.*, 1992).*

velocidades son muy sensibles al valor de la conductividad hidráulica de la zona de falla de Koongarra.

- Townley *et al.* (1992) presenta varios modelos de flujo a escala en un perfil vertical utilizando el código AQUIFEM-N (Townley, 1987) y que incorporan la falla de Koongarra. En la figura Ko-6 se muestran los mapas de isopiezas y de líneas de corriente que indican que el flujo subterráneo de las Montañas Brockman descarga a lo largo de la falla de Koongarra y una parte penetra en el acuífero de la formación Cahill.

  Uno de los aspectos conflictivos analizados durante la modelización fue el tratamiento de la superficie freática en los modelos en perfiles verticales. Si se trata este contorno como de nivel fijo puede obtenerse una distribución arbitraria de las zonas de recarga y descarga. Es más adecuado tratar este contorno con una distribución de recarga y descarga, lo cual implica conocer la magnitud de la recarga. Davis (1963) y Samper et al. (1997) presentan una discusión detallada de las ventajas e inconvenientes de ambas alternativas.

- Se realizó un modelo tridimensional (Trefry and Townley, 1992) que puso de manifiesto que el flujo no tiene lugar a través de un plano vertical. De hecho, suponiendo que la falla de Koongarra es muy permeable se produce una importante componente de flujo horizontal casi perpendicular al plano vertical de los modelos bidimensionales. Si la falla es mucho menos permeable, el flujo procedente de las Montañas Brockman es perpendicular a la falla y hacia el yacimiento.
- Aunque el flujo en Koongarra es tridimensional, se realizaron modelos bidimensionales multicapa con tres capas que pusieron de manifiesto:
  - la posibilidad de que se produzca de forma transitoria un cambio en la dirección del flujo subterráneo (reversed flow) que en épocas secas puede ir en dirección contraria al flujo en épocas húmedas, es decir, dirigido desde el arroyo hacia la falla en épocas secas,
  - de las tres capas consideradas (zona arcillosa fuertemente meteorizada, zona fracturada

transmisiva y la zona profunda de esquistos) la zona intermedia es la que controla la respuesta hidráulica del sistema,

- la transmisvidad de los esquistos es anisótropa. Sin embargo, sólo se dispone de datos en el entorno del yacimiento para definir esta anisotropía, cuya dirección varía espacialmente, no existiendo datos para definirla en el conjunto de la zona de estudio,
- las propiedades de la capa más transmisiva controlan y explican las variaciones de los niveles y en cierta forma el balance global del sistema. Sin embargo, existe flujo a través de las capas menos permeables, aunque menor. Este flujo no se puede cuantificar adecuadamente sólo a partir de modelos de flujo. Como afirma Townley *et al.* (1992), es más probable que el análisis y la modelización conjunta del flujo y transporte de solutos y la geoquímica proporcione mejor información cuantitativa de los flujos en estas formaciones poco permeables que la modelización del flujo por separado.

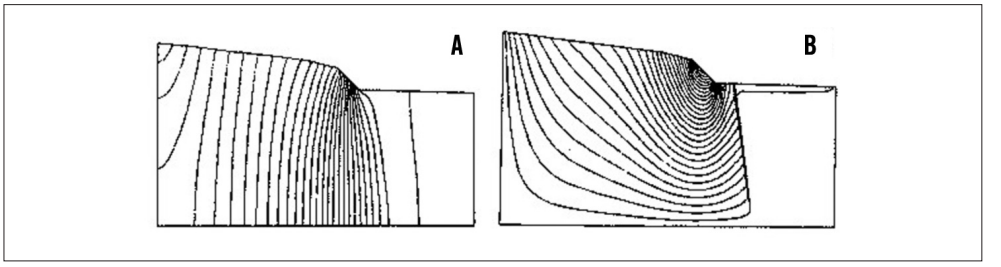


Figura Ko-6. Mapa de isopiezas (izquierda) y de líneas de corriente (derecha) en Koongarra calculadas por Townley et al.(1992) con AQUIFEM-N.

Conclusiones y discusión

El objetivo fundamental de determinar la magnitud y dirección de los flujos subterráneos en Koongarra no se alcanzó con un nivel de confianza adecuado. Existen numerosas combinaciones de variables climatológicas e hidrogeológicas que podrían explicar las velocidades de flujo que hace falta considerar en los modelos acoplados de flujo y transporte. Los datos hidrogeológicos no contienen tanta información como los datos químicos y por ello el ajuste de modelos acoplados es más probable que permita identificar la combinación óptima de parámetros del modelo. Sin embargo, la modelización de las condiciones hidroquímicas actuales requiere la elaboración de modelos acoplados de flujo y transporte con horizontes de tiempo de millones de años.

Las principales conclusiones de la modelización del flujo en Koongarra son:

- El uso de datos obtenidos con una finalidad hidrogeológica diferente al objetivo con el que se tomaron (exploración minera) plantea numerosas dificultades.
- La mayor parte de los datos se concentran en las proximidades del yacimiento, lo cual no permitió definir adecuadamente las condiciones de contorno y la dinámica del arroyo Koongarra.

- Los modelos de flujo deben considerar contornos naturales hidrogeológicos bien definidos para poder cuantificar correctamente el balance hídrico.
- La modelización del flujo de un análogo natural debería realizarse de forma conjunta con las actividades de muestreo y ensayos de campo.
- Aunque los modelos fueron útiles para mejorar el conocimiento de la hidrogeología, permanecen numerosas incertidumbres sobre las velocidades de flujo y el sistema de flujo.

Hidrogeoquímica

Durante el proyecto ARAP y previamente a él se llevaron a cabo extensas campañas de obtención de datos hidrogeoquímicos, con el objetivo de caracterizar las aguas subterráneas de Koongarra y servir de datos de entrada a los cálculos de modelización geoquímica. Payne *et al.* (1992) (ARAP, Vol. 7) recopilan toda la información relativa a los estudios de la geoquímica de las aguas subterráneas, mientras que en Payne *et al.* (1994) y Yanase *et al.* (1995a) se resumen los datos y conclusiones más importantes.

Características generales de las aguas de Koongarra

Las aguas subterráneas de Koongarra cerca de la mineralización son aguas neutras (pH 6-7), bicarbonatadas magnésicas y muy diluidas (conductividad de 200-250 μS/cm). El elevado contenido en magnesio (en relación con otros cationes) refleja el predominio de clorita en la roca encajante del yacimiento. Presentan concentraciones significativas de Si y bajos niveles de carbono orgánico total (COT). Las concentraciones de uranio y de radionucleidos de su serie de desintegración son muy elevadas. El Eh es ligeramente oxidante (150 mV; Payne *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 7]). Sobre estas características generales se superponen tanto variaciones laterales como en profundidad bastante importantes que se describen más adelante.

> Los componentes principales de las aguas subterráneas de Koongarra, presentes en concentraciones mayores de 0,1 mg/l, son: Ca, Cl, F, Fe, HCO_3, K, Mg, Mn, Na, PO_4, Si, SO_4 y U. El aluminio y el zinc también se han detectado con estas concentraciones en algunas muestras, pero es probable que fuera en forma de partículas en suspensión. Además, estas aguas llevan cantidades traza (menores de 0,1 mg/l) de muchos otros elementos, entre los que destacan: B, Ba, Br, I, Mo, Rb, Ti, V y W.
>
> La conductividad varía de algo menos de 150 μS/cm (en las aguas superficiales) a 300 μS/cm (en las aguas más profundas) y es baja comparada con la mayor parte de las aguas subterráneas australianas. Los valores más altos, cercanos a 300 μS/cm, se dan en el propio yacimiento, lo que indica que se trata de una región de meteorización activa.
>
> El pH y el Eh de las aguas varían tanto en profundidad como lateralmente con respecto a la zona mineralizada. En la zona no meteorizada y en la zona de transición (ambas por debajo del nivel freático durante todo el año) los valores de pH y Eh son bastante homogé-

neos, normalmente entre 6,5 y 7,2 y entre 100 y 250 mV, respectivamente. En la zona más superficial se dan valores de pH menores de 6,5 y de Eh entre 200 y 400 mV al final de la estación húmeda, cuando esta zona esta temporalmente saturada. En comparación, el agua de lluvia en Koongara tiene un pH de 5,3 y un Eh de 560 mV. Las aguas de Koongarra pertenecen a un régimen de pH/Eh en el cual U(VI) es el estado de oxidación dominante del uranio y los minerales de uranio son relativamente solubles, lo que indica una movilidad potencial de este elemento en el sistema.

El magnesio es un catión muy importante en Koongarra debido a que se libera durante la meteorización de la clorita de la roca encajante, según la reacción: clorita + CO_2 + H_2O = caolinita + Mg^{2+} + SiO_2 + HCO_3^-. Las aguas de muestras tomadas sobre el yacimiento contienen concentraciones de magnesio elevadas (hasta 27 mg/l), que disminuyen tanto aguas arriba (hacia la falla de Koongarra) como aguas abajo, hasta valores por debajo de 10 mg/l, dando una dirección de dispersión aparente del magnesio hacia el sur o el sureste sobre una distancia de unos 250 m. En cuanto a las variaciones en profundidad, las aguas someras (<16 m) tienen concentraciones de magnesio mucho menores (<10 mg/l) que las aguas más profundas cerca de la mineralización.

Las concentraciones de sílice están en el rango 5-15 mg/l en las aguas de Koongarra, probablemente como H_4SiO_4. Su concentración hace que sea, junto con el magnesio, uno de los mayores contribuyentes al total de sólidos disueltos (TDS). Su distribución espacial tiene un máximo que coincide con uno de los lóbulos de enriquecimiento del fosfato, el situado en el extremo sur del abanico de dispersión. La tendencia general es de aumento gradual de la concentración aguas abajo, lo que contrasta con las tendencias del magnesio, el uranio y el bicarbonato, que tienen su máximo sobre la mineralización primaria, y del fosfato, que tiene dos máximos distintivos.

El resto de cationes mayores están en concentraciones mucho menores que el magnesio. Las concentraciones de sodio y potasio son del orden de 1-2 mg/l y el calcio puede alcanzar los 5 mg/l en la formación Cahill. Aguas abajo, en una zona donde la roca es dolomítica, las concentraciones de calcio son mayores y similares a las del magnesio.

El anión principal en las aguas de Koongarra es invariablemente HCO_3^-, con concentraciones de hasta 160 mg/l en el centro de la mineralización. El bicarbonato es liberado, junto con el magnesio, durante la meteorización de la clorita por aguas ricas en CO_2 disuelto. Este CO_2 puede provenir de la zona edáfica (equilibrio con el CO_2 gaseoso del suelo), de la oxidación bacteriana de minerales con carbono (como el grafito, que se encuentra disperso en la roca encajante), o puede llegar disuelto en las aguas que proceden de la formación Kombolgie, al otro lado de la falla de Koongarra. La distribución lateral y en profundidad del bicarbonato es muy parecida a la del magnesio, con concentraciones máximas en el centro de la mineralización.

Debido a las elevadas concentraciones de bicarbonato y al pH neutro, las aguas subterráneas de Koongarra son inestables cuando pasan a la superficie y liberan CO_2. La presión parcial de CO_2 en la mayor parte de las aguas en Koongarra es de 10^{-2} atm, típica de la zona edáfica. Hay evidencias de que la presión parcial de CO_2 diminuye en la dirección del flujo del agua subterránea, lo que puede atribuirse en parte a la pérdida de CO_2 por desgasificación hacia la atmósfera. Sin embargo, la desgasificación no puede explicar la disminución paralela de la alcalinidad, por lo que otros procesos como la dilución y la meteorización deben de producirse al mismo tiempo.

También se ha prestado mucha atención a la concentración de fosfato en las aguas de Koongarra debido a que en la zona meteorizada aparecen fosfatos de uranilo, como la saleeita. Además, se sabe que el fosfato en solución es un agente complejante fuerte del ión uranilo, por lo que puede ser importante (y de hecho lo es en este sistema) en la solubilidad y la especiación del uranio.

Las concentraciones medidas de fosfato en Koongarra llegan a valores de 700 μg/l, con dos máximos diferenciados: uno en el límite norte de la mineralización (aguas arriba, hacia la falla de Koongarra) y otro en la parte externa del abanico de dispersión de uranio, aguas abajo, más allá del límite sur de la mineralización primaria. En todo el abanico de dispersión, donde los fosfatos de uranilo son abundantes en la fase sólida, las concentraciones de fosfato disuelto son bajas. En profundidad, las aguas someras tienen concentraciones muy bajas de fosfato, muchas veces por debajo del límite de detección, al igual que ocurre en las aguas de la formación Kombolgie, al otro lado de la falla.

La concentración de cloruro tiende a ser bastante baja (<10 mg/l), aunque mayor que las del agua de lluvia, lo que implica un cierto grado de incorporación de cloruro durante la percolación por gravedad de las aguas, además de una ligera concentración por evaporación. Otros aniones potencialmente importantes, como el fluoruro, están presentes en niveles muy bajos (<1 mg/l) y no juegan ningún papel en la especiación del uranio.

En cuanto a los elementos menores y traza, el hierro también juega un papel importante en este sistema. El estado de saturación de las aguas con respecto a minerales de hierro amorfos se correlaciona bastante bien con los valores medidos de Eh. Además, se han detectado coloides de hierro en las aguas subterráneas. Los minerales de hierro adsorben fuertemente el uranio y se sabe que los procesos de adsorción son un mecanismo de retardo del uranio más importante que los de precipitación mineral, ya que en Koongarra no se suelen alcanzar los productos de solubilidad de los minerales de uranio, excepto en la inmediata vecindad de la mineralización. Las concentraciones medidas de hierro disuelto varían de <1 a 22000 μg/l y se correlacionan bien con el Eh de las aguas (concentraciones elevadas de hierro se corresponden con valores bajos de Eh y viceversa).

El manganeso es un metal traza común en las aguas de Koongarra, con concentraciones de hasta 1 mg/l, aunque los valores más habituales están alrededor de 100 μg/l. Los óxidos de manganeso pueden ser fases importantes en la fijación del uranio y otros radionucleidos en Koongarra. El cobre esta por debajo del límite de detección en casi todas las muestras analizadas (<1 μg/l), a pesar de que se han detectado minerales de cobre en la roca encajante.

El carbono orgánico total (COT) se midió en numerosas muestras y las concentraciones suelen estar por debajo de 2 mg/l y normalmente justo por encima del límite de detección (300 μg/l). Este resultado sugiere que las aguas subterráneas en Koongarra tienen niveles muy bajos de materia orgánica y que ésta no juega un papel importante en el sistema.

En este sistema los cambios estacionales en la composición de las aguas subterráneas en la zona no saturada son bastante marcados. La química de las aguas de esta zona durante la época húmeda es muy parecida a la del agua de lluvia. Estas aguas bastante superficiales tienden, al final de la época húmeda, a estar muy diluidas en los componentes mayores y tienen un pH y Eh intermedios entre el agua de lluvia y

las aguas subterráneas de la zona de saturación permanente. Hay evidencias de que conforme el nivel freático desciende durante la época seca, la química de estas aguas se hace menos diluida y se aproxima a la de las aguas más profundas, bien por procesos de mezcla, de evapotranspiración o por una combinación de ambos.

Sin embargo, en la zona saturada los cambios estacionales son pequeños, tal y como lo atestigua la constancia en el tiempo del pH, el Eh y la geoquímica de los iones mayores. En concreto, las variaciones espaciales son mucho mayores que las posibles variaciones estacionales, por lo que estas últimas no se han tenido en cuenta en los cálculos de modelización presentados en el epígrafe sobre modelización geoquímica.

Una vez vistas las características generales de las aguas de Koongarra, resulta ilustrativo ver cuál es su distribución en profundidad y cuáles las características que definen las distintas zonas hidrogeoquímicas.

Aguas en la zona meteorizada y no saturada. Estas aguas provienen de la lluvia que cae directamente sobre el área de Koongarra por percolación a través de la zona meteorizada y son de carácter marcadamente estacional. Tienen bajas concentraciones de uranio, bajo pH, baja conductividad y generalmente bajos contenidos de especies disueltas. Son muy parecidas al agua de lluvia de la que provienen, pero con presiones parciales de CO_2 mayores. La química de estas aguas es distinta en la zona directamente sobre la mineralización y en la zona que la rodea, lo que se pone de manifiesto en un diagrama de Piper (figura Ko-7). Además, su composición se modifica conforme fluyen hacia la zona saturada y se mezclan con las aguas más profundas.

Aguas en la zona de transición (saturada). La mayor parte de la movilización del uranio parece producirse en esta zona de transición, justo por encima de la base de la zona meteorizada. Aquí las aguas se caracterizan por poseer concentraciones altas de bicarbonato, lo que produce complejos con el uranio, presiones parciales de CO_2 elevadas y conductividad y concentraciones de magnesio y uranio altas comparadas con las de las aguas de la zona anterior. El pH es cercano a neutro, más elevado que en las aguas someras estacionales, la relación $^{234}U/^{238}U$ bastante menor que la unidad y el contenido en carbono radiogénico del carbono inorgánico disuelto está por debajo del 100 cpm (cuentas por minuto), aunque tiende rápidamente a este valor conforme las aguas se alejan del cuerpo mineralizado. Como se ha comentado más arriba, este acuífero puede estar parcialmente confinado por una capa arcillosa en la zona meteorizada superior, lo que produce una mezcla gradual con las aguas someras de recarga estacional local.

Aguas en la zona no meteorizada (saturada). En esta zona las fracturas proporcionan probablemente los conductos principales para el movimiento del agua subterránea. La química de estas aguas no depende mucho de la profundidad.

Una característica importante de estas aguas es que su relación $^{234}U/^{238}U$ es mayor de uno, al contrario de lo que ocurre en las aguas de la zona de transición. La migración de radio es significativa en esta zona, pero el uranio parece migrar con mayor facilidad en la zona de transición superior.

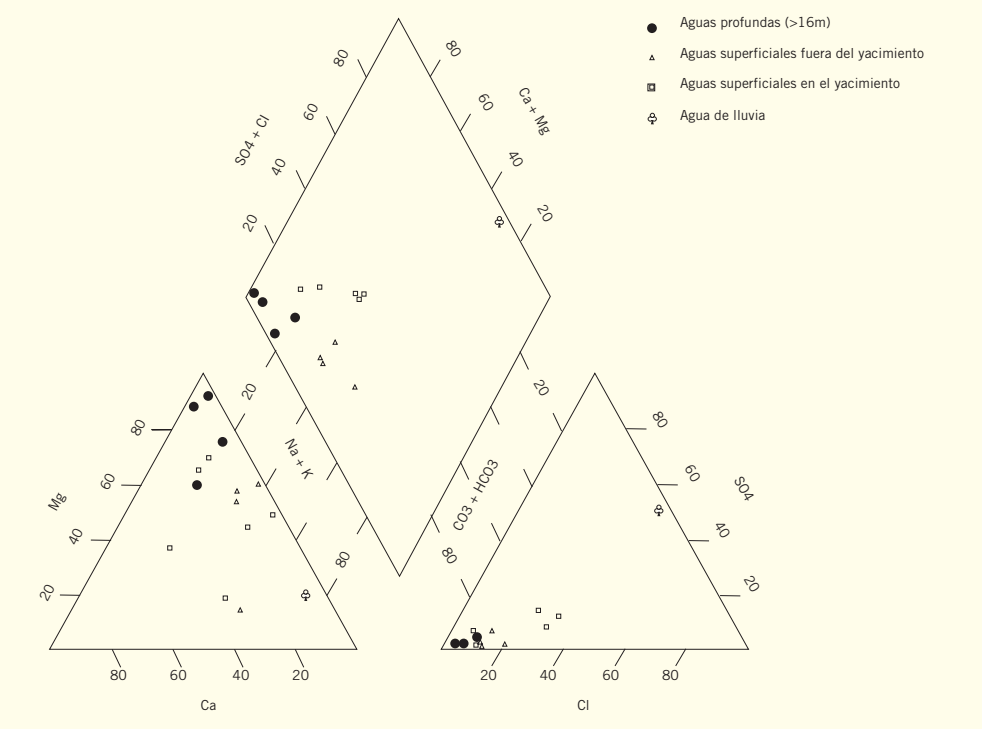


Figura Ko-7. Composición química de las aguas subterráneas someras (< 16 m) y profundas en Koongarra, representadas en un diagrama de Piper. Se incluye también el valor medio del agua de lluvia en la zona (Payne et al., 1992 [ARAP, Vol 7.], pág. 100)

Isótopos ambientales estudiados

Las aguas subterráneas aguas arriba pero dentro del yacimiento, se caracterizan por poseer valores de δ^2H bastante negativos, en el rango -25‰ a -40‰. Aguas abajo del yacimiento las aguas se hacen más diluidas y el valor de δ^2H se hace menos negativo, aproximándose al valor de las aguas de lluvia y las aguas superficiales. Estos cambios vienen acompañados de un aumento en el contenido de ^{14}C. El tritio está presente en alguna de las aguas subterráneas más someras. Estos datos pueden explicarse por una mezcla gradual con aguas de recarga local en la dirección del flujo, aunque los datos de tritio y ^{14}C parecen indicar que la mezcla es bastante lenta y que la mayor parte del agua de lluvia sobre la zona se dispersa por evapotranspiración y escorrentía.

Isótopos de la serie del uranio

Las aguas subterráneas en el área de la mineralización tienen concentraciones importantes de uranio y de sus productos de desintegración. Además de Payne *et al.* (1992) (ARAP, Vol. 7), dos referencias básicas sobre estos estudios son Yanase et al. (1995b) y Yanase *et al.* (1998).

Las concentraciones de uranio-238 son hasta cuatro órdenes de magnitud superiores a la concentración de fondo de la Fm. Cahill y el máximo se sitúa en el centro de la mineralización, a una profundidad de 20-50 m, con concentraciones máximas superiores a 100 μg/l. Aguas abajo se produce una disminución gradual de dicha concentración sobre una distancia de 200 m.

La relación de actividad $^{234}U/^{238}U$ en Koongarra depende fuertemente de la profundidad. En las aguas subterráneas de la zona meteorizada (cerca de la superficie) la relación $^{234}U/^{238}U$ *es bastante menor que uno* y está correlacionada con las relaciones de actividad en el uranio accesible (fácilmente lixiviable) de las fases sólidas. Estos valores menores de uno se consideran anómalos y han intentado explicarse mediante un mecanismo de *emplazamiento por retroceso alfa* de los isótopos hijos en fases no accesibles (Nightingale, 1988). En la zona no meteorizada (a mayor profundidad), las relaciones $^{234}U/^{238}U$ en las aguas subterráneas suelen ser mayores de uno, mientras que en la zona de transición, intermedia entre las dos anteriores, los valores de actividad son variables (Payne *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 7]). La aparente menor movilidad del uranio-234 debido al mecanismo de "emplazamiento por retroceso" tiene importantes repercusiones para la evaluación de la seguridad, ya que este mecanismo no suele tenerse en cuenta en dichas evaluaciones y sin embargo parece ser un proceso importante en el retardo de la migración de los radionucleidos.

La movilidad del torio es importante porque el torio es un "análogo químico" de varios radionucleidos importantes en los residuos de alta actividad, como el Np(IV) y el Pu(IV). La concentración de los isótopos de torio en las aguas de Koongarra es extremadamente baja, con relaciones $^{230}Th/^{234}U$ menores de 0.001. Esto quiere decir que el torio es mucho menos móvil que el ^{234}U y puede considerarse inmóvil en todos los cálculos de modelización.

El ^{226}Ra es el producto de desintegración alfa del ^{230}Th. La concentración de ^{226}Ra es máxima en el centro de la mineralización y mayor en la zona no meteorizada que en la meteorizada. Un lóbulo de concentraciones moderadamente altas parece extenderse desde el yacimiento hacia el sur. En la zona no meteorizada (> 30 m de profundidad) la relación $^{226}Ra/^{238}U$ es mayor que la unidad, lo que indica que el radio es más móvil que su isótopo padre. Al migrar hacia la superficie puede precipitar, junto con oxihidróxidos de hierro y manganeso, en la base de la zona de meteorización, como consecuencia del cambio fisicoquímico de las aguas de ligeramente reductoras a oxidantes.

El ^{210}Pb se produce a partir de la desintegración del ^{222}Rn, a su vez producto de desintegración del ^{226}Ra. Las isolíneas de concentración de ^{210}Pb ponen de manifiesto una elongación hacia el sur del halo radioquímico, lo que sugiere que la dirección de migración actual de los radionucleidos es hacia el sur (y no perpen-

dicular a la falla de Koongarra, que tiene una dirección NNE-SSW). Esto lo corrobora también la química de elementos mayores de las aguas.

Caracterización de coloides en las aguas subterráneas

Un objetivo prioritario del proyecto ARAP fue identificar los mecanismos principales de migración de radionucleidos y desarrollar modelos cuantitativos de la evolución del abanico de dispersión de uranio, por ello, además de la caracterización de la fracción en solución verdadera se hizo un esfuerzo adicional en el estudio y caracterización de la fracción coloidal.

El UKDoE (Ivanovich *et al.*, 1988) realizó un estudio previo sobre la asociación de los radionucleidos con los coloides en las aguas subterráneas y el proyecto ARAP continuó este estudio durante los cinco años del proyecto. En Payne *et al.* (1992) (ARAP, Vol. 7) y Seo *et al.* (1994) se resumen todas las investigaciones referentes a coloides en el análogo de Koongarra y lo que sigue es un extracto de sus principales conclusiones.

En Koongarra los coloides se definieron operacionalmente como las partículas en las aguas subterráneas que atravesaban una membrana de 1 micra de tamaño de poro y eran retenidas por una membrana de ultrafiltración con un corte a un peso molecular de 10.000 ó 30.000. Los coloides (< 1 micra) y las partículas finas (> 1 micra) se caracterizaron por su mineralogía, composición química y contenido en radionucleidos.

La mineralogía de los coloides en las aguas de Koongarra refleja la mineralogía de las fases sólidas presentes en las inmediaciones del punto de muestreo. Predominan los óxidos de hierro y los minerales de la arcilla (10^5-10^8 partículas/l). También aparecen partículas finas de cuarzo (10^7 partículas/l) y otras dominadas por elementos individuales como plomo, uranio, titanio y oro (10^8 partículas/l). Sin embargo, y esto es un dato importante, la concentración total de partículas coloidales en Koongarra es muy baja (< 10^8 partículas/l). No se observaron coloides orgánicos.

En cuanto a los contenidos en radionucleidos, los resultados del estudio de coloides ponen de manifiesto que el uranio migra principalmente en solución verdadera, mientras que el torio y el actinio se asocian con partículas más grandes, relativamente inmóviles (>1.0 μm). Sin embargo, de la pequeña parte de ^{230}Th que pasa a través del filtro de 1.0 μm, una parte significativa está asociada con partículas coloidales. El actinio parece ser algo más móvil que el torio y se asocia con coloides en una mayor proporción, aunque está casi siempre presente en bajas concentraciones. La conclusión principal que se extrae de este estudio es que los coloides son una forma de transporte de radionucleidos poco importante en las aguas subterráneas de Koongarra.

Evolución global de las aguas subterráneas

La hidroquímica de las aguas de Koongarra es un factor determinante a la hora de evaluar la movilidad del uranio en el sistema. El pH, el Eh y la composición química de las aguas determinan su estado de saturación con respecto a las fases sólidas presentes. Además, la especiación del uranio, que determina su capacidad para ser adsorbido, es también una función de la concentración de los ligandos complejantes.

Dado su estado de pH y Eh, las aguas de Koongarra por debajo de los 16 m de profundidad tienden a disolver uranio en forma oxidada U(VI) hasta concentraciones de 10^{-6} M. Sin embargo, los valores medidos están por debajo de esta concentración por lo que se puede concluir que estas aguas están subsaturadas con respecto a los principales minerales de uranio. Para este tipo de aguas, la adsorción es un mecanismo de retardo del uranio mucho más importante que la precipitación directa de minerales de uranio. Este tema será tratado más adelante con más detalle en el epígrafe "Modelización geoquímica".

Como ya se ha dicho, las aguas de Koongarra tienen niveles bajos de carbono orgánico disuelto, por lo que otras especies inorgánicas, como carbonatos y fosfatos, son las especies complejantes del uranilo más probables. En ausencia de cantidades importantes de fosfato, las especies de carbonato de uranilo dominan la especiación del uranilo cuando el pH está por encima de 5. En presencia de fosfatos (como ocurre en Koongarra), estos pueden ser complejantes importantes del uranilo. Todas estas posibilidades han sido exploradas en detalle mediante modelización geoquímica.

El otro factor condicionante de la movilidad del uranio es el flujo de aguas subterráneas. Las aguas subterráneas entran en la formación Cahill (la que sirve de encajante a la mineralización) desde las arenitas de la formación Kombolgie a través de la falla de Koongarra (figura Ko-8). La formación Kombolgie está densamente fracturada y el agua se mueve a través de esta red de fracturas, para luego atravesar la falla de Koongarra y penetrar en la formación Cahill, constituida por esquistos con cuarzo y clorita y que alberga al yacimiento de uranio. La entrada de agua al sistema desde las arenitas de la formación Kombolgie a través de la falla de Koongarra queda evidenciado por la similitud en la composición isotópica ($\delta^{2}H$) de las aguas del yacimiento y de las de la formación Kombolgie.

En la zona mineralizada las aguas subterráneas tienen elevadas concentraciones de HCO_3^-, Mg^{2+}, isótopos de uranio y radionucleidos de la serie del ^{238}U y bajas concentraciones de ^{14}C. El uranio está presente en solución verdadera, probablemente en forma de complejos de carbonato de uranilo. Conforme estas aguas se mueven, se produce una dilución general y una mezcla con aguas de recarga local procedentes del agua de lluvia estacional. La dilución y la adsorción de uranio parecen ser los dos

procesos principales que reducen la concentración de uranio una vez que las aguas subterráneas abandonan la zona primaria del yacimiento. En general el agua subterránea en Koongarra no se mueve perpendicularmente a la falla (hacia el SSE), sino hacia el sur, lo que no concuerda con la orientación del abanico de dispersión de uranio, que si que implica un movimiento de dispersión perpendicular a la falla.

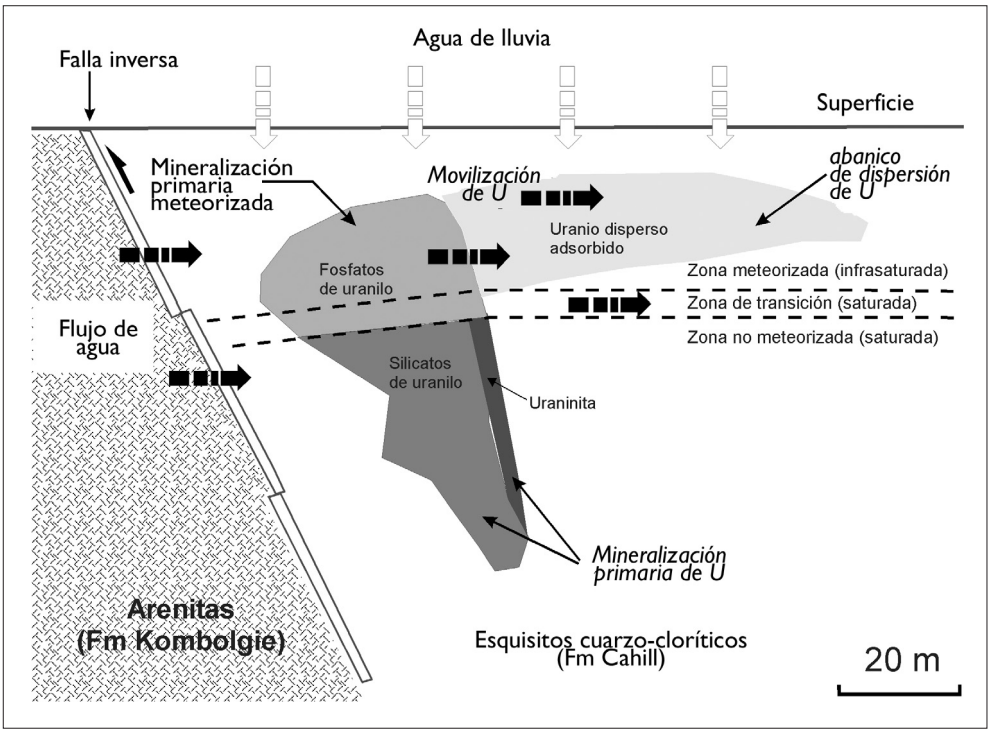


Figura Ko-8. Direcciones de flujo del agua subterránea en Koongarra. En el esquema se muestra también la posición de las diferentes zonas de meteorización en profundidad, así como la geometría del yacimiento primario y su abanico de dispersión, junto con los minerales de uranio que caracterizan cada sector de la mineralización.

Teniendo en cuenta los dos factores esenciales que se acaban de exponer (modelo hidroquímico y modelo de flujo) se puede plantear un modelo conceptual de evolución del sistema de interacción agua-roca de la forma siguiente. Las reacciones de disolución mineral que tienen lugar con mas probabilidad en las aguas subterráneas de Koongarra están inducidas por la acción del CO_2 sobre los minerales carbonatados y silicatados en la zona meteorizada o en el propio acuífero principal. Las aguas en contacto con el yacimiento y aguas arriba de él contienen cantidades importantes de CO_2 disuelto. La fuente última de este CO_2 es la descomposición de la materia orgánica en la zona edáfica, la respiración radicular de las plantas y la descomposición bacteriana de materia orgánica sedimentaria (grafito) en el acuífero principal.

Debido a la composición mineralógica de la roca encajante (clorita y cuarzo), Mg^{2+} y HCO_3^-, junto con cantidades importantes de Si, pasan a solución desde la fase sólida por meteorización de la clorita en presencia de aguas con elevada presión parcial de CO_2. Esto viene acompañado de un aumento de la alcalinidad al consumirse los protones en la conversión de CO_2 en bicarbonato.

Es decir, la geoquímica de elementos mayores de las aguas subterráneas de Koongarra es cualitativamente consistente con un proceso de meteorización de la clorita para dar, en último término, caolinita.

Modelización geoquímica

Durante el proyecto ARAP se utilizó la modelización geoquímica para estudiar distintos procesos, entre ellos los de interacción agua-roca en las aguas subterráneas de Koongarra, la formación del yacimiento secundario de uranio (zona de fosfatos de uranilo) y la modelización de los procesos de sorción del uranio.

Los códigos y bases de datos utilizados por los distintos participantes se indican en la tabla Ko-2. Su empleo no se realizó de forma independiente sino que se utilizaron distintas combinaciones de códigos y bases de datos para constatar su incidencia en los resultados y verificar el origen de las discrepancias existentes entre los diferentes grupos participantes. La realización de este análisis de sensibilidad es destacable ya que en Koongarra es en el único análogo en el que se señala explícitamente su realización.

Tabla Ko-2. Principales códigos y bases de datos termodinámicos empleados durante el proyecto ARAP en Koongarra.

Código	Base de datos	Objetivo / Autores
EQ3/6 (Wolery, 1983)	JH1/JH2 (Bennett y Read, 1992 [ARAP, Vol. 10]).	Cálculos de especiación-solubilidad de las aguas subterráneas (Sverjensky, 1992 [ARAP, Vol. 12]).
MINTEQA2 (Russo, 1987) HYDRAQL (Papelis *et al*., 1988) MICROQL (Westall *et al*., 1976)	Propias + NEA (1989) para el U(VI)	Cálculos de especiación-solubilidad por parte de ANSTO (Bennett y Read, 1992 [ARAP, Vol. 10, p. 10]).
EQ3/6	CHEMVAL-3 CHEMVAL-4 JH1/JH2	Cálculos de especiación solubilidad de Bennett y Read para los fosfatos de uranilo (autunita/saleeita) (Sverjensky *et al*., 1992 [ARAP, Vol. 11, pp. 21-22]).
EQ3/6	JH1/JH2	Cálculos de transferencia de masa de Sverjensky para la modelización de la formación del yacimiento secundario con fosfatos de uranilo, (Sverjensky *et al*., 1992 [ARAP, Vol. 11, pp. 9-12]).
EQ3/6 PHREEQE (Parkhurst *et al*., 1980)	CHEMVAL-4	Cálculos de transferencia de masa de Bennett y Read para la formación del yacimiento secundario según los escenarios de evaporación y meteorización (Sverjensky *et al*., 1992 [ARAP, Vol. 11, pp. 28-30]).
FITEQL (Westall, 1982)	No utiliza	Cálculos de constantes de equlibrio (Waite *et al*., 1992, [ARAP, Vol. 13, p. 55]).
HYDRAQL CHEMTARD (Bennett *et al*, 1992)	Propia + NEA (1989) para el U(VI) CHEMVAL-4?	Cálculos de adsorción de U(VI) asociado con fases amorfas de óxidos de hierro (Waite *et al*., 1992, [ARAP, Vol. 13, p. 90]). Modelización unidimensional del transporte reactivo de U y Th en la zona de uranio disperso del abanico de dispersión. Cálculos de Bennett y Read (Golian *et al*., 1992 [ARAP, Vol. 14, pp 223-237]).

Modelo conceptual hidrogeoquímico: interacción agua-roca

El objetivo de la modelización hidrogeoquímica fue el de identificar los factores que controlan la composición química de las aguas de Koongarra y su evolución geoquímica. Sverjensky (1992) (ARAP, Vol. 12) y Sverjensky (1994) resumen todo este procedimiento y las principales conclusiones.

Uno de los pasos iniciales en la modelización geoquímica fue el cálculo de la distribución de especies disueltas y el estado de saturación de las aguas con respecto a los minerales de interés en el sistema. Para estos cálculos se utilizaron los códigos EQ3/6 (Wolery, 1983), PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980) y MINTEQA2 (Russo, 1987). En cuanto a las bases de datos utilizadas, se consideraron distintos conjuntos::

- *Base de datos de la Universidad John Hopkins (JHU)*. Esta base de datos ha sido desarrollada en la Universidad John Hopkins, Baltimore, EEUU. Fue evolucionando durante el proyecto ARAP y la versión más reciente utilizada en ARAP (Bennett y Read, 1992 [ARAP, Vol. 10]) contiene 27 elementos, 189 especies acuosas, 139 minerales, 8 gases y 15 soluciones sólidas. Los datos provienen, en su mayor parte, de la base de datos que acompaña al código EQ3/6 (Wolery, 1983).
- Base de datos CHEMVAL. El proyecto CHEMVAL comenzó en 1987 y la fase 4 de su base de datos se publicó en 1992 (CHEMVAL-4). Esta es la utilizada en el proyecto ARAP. Se trata de una base de datos internamente consistente con 563 especies acuosas y 332 fases sólidas para 27 elementos.
- Datos termodinámicos empleados por ANSTO. ANSTO utilizó tres códigos geoquímicos distintos en sus simulaciones: MINTEQA1 (Allison *et al.*, 1990), HYDRAQL (Pepelis *et al.*, 1988) y MICROQL (Westall, 1979). Los datos termodinámicos utilizados para los elementos mayores fueron los que acompañaban al código correspondiente. Para el uranio (VI), se aumentaron estos datos con los procedentes de Grenthe *et al.* (1989).

De la comparación de los resultados obtenidos por los diferentes grupos participantes, utilizando diferentes combinaciones de códigos y bases de datos, se desprende que las discrepancias observadas se deben a una combinación de varias de las siguientes causas: (a) las diferencias en el modelo conceptual de partida (ésta es, en la mayor parte de los casos, la causa más importante de las discrepancias), (b) el error asociado a los datos termodinámicos (incluyendo aquellos que se han usado para parametrizar los modelos de sorción), (c) ausencias en las bases de datos termodinámicos estándar; esto ha sido especialmente importante para los minerales secundarios de uranio, y (d) el uso de los códigos geoquímicos fuera de su estricto rango de aplicabilidad (por ejemplo, en lo referente a la fuerza iónica).

Los procesos de sorción no se han tenido en cuenta en estos cálculos (se comentarán más adelante), pero parece que no son importantes para los elementos mayores y alguno de los menores[22]. Los resultados obtenidos de especiación-solubilidad fueron luego usados para deducir las interacciones agua-roca que han podido influir en la composición actual de las aguas. Por último, estas inferencias han sido contrastadas con cálculos de pautas de reacción tomando como origen la composición de las aguas subterráneas actuales. Este procedimiento es el que se describe a continuación.

Cálculos de especiación-solubilidad

Las aguas de Koongarra se pueden dividir en los tres grupos mencionados previamente: (i) aguas superficiales, (ii) aguas intermedias y (iii) aguas profundas. Las aguas de estas tres profundidades son parte de un continuo de composiciones, especiaciones y estados de saturación que se extiende hasta la composición del agua de lluvia. Ésta, a diferencia de incluso las aguas subterráneas más superficiales, tiene pH ácido (4.5) pero bajas concentraciones de todos los sólidos disueltos. Las aguas de lluvia son también las que tienen el mayor potencial para reaccionar con minerales ricos en magnesio y las relaciones más bajas $\log(a_{Mg2+}/(a_{H+})^2)$, $\log(a_{K+}/a_{H+})$ y $\log(a_{Ca2}+/(a_{H+})^2)$.

Los resultados obtenidos de estos cálculos[23] indican que los cationes y aniones principales no forman complejos. Las variaciones en la especiación del uranio y de otros elementos con la profundidad reflejan sobre todo el aumento de pH de las aguas (de 5 para las aguas superficiales a 7 para las profundas) y el consiguiente cambio en la especiación del carbono inorgánico disuelto de CO_2 a HCO_3^-. En el yacimiento secundario, con fosfatos de uranilo, las aguas superficiales contienen concentraciones de uranio altas, de hasta 0,4 mg/l, sobre todo en forma de $UO_2CO_{3\ (aq)}$, y bajas concentraciones de PO_4 (alrededor de 0,03 mg/l), predominantemente como $H_2PO^-_{4\ (aq)}$. En cambio, las aguas profundas tienen un pH ligeramente alcalino, bajos niveles de CO_2 y elevadas concentraciones de HCO_3^- y magnesio.

Las aguas profundas (por debajo de los 25 m) alrededor del yacimiento primario, con óxidos de uranio y silicatos de uranilo, contienen hasta 0,1 mg/l de uranio, casi todo en forma de $UO_2(CO_3)^{2-}_{2\ (aq)}$ y concentraciones mayores de PO_4 (alrededor de 0,1 mg/l), predominantemente en forma de $H_2PO^-_{4\ (aq)}$, $HPO^{2-}_{4\ (aq)}$ y $MgHPO_{4\ (aq)}$.

Las aguas de profundidades intermedias (15-25 m) tienen propiedades y especies intermedias entre las de las aguas superficiales y las de las profundas, pero además se caracterizan por tener los valores más altos de SiO_2 (hasta 43 mg/l) y PO_4 (hasta 0.6 mg/l) de todas las aguas de Koongarra analizadas.

---

[22] Los cálculos que tienen en cuenta explícitamente los procesos de sorción, sobre todo para el uranio, se detallan en el epígrafe "Modelización de la Sorción del uranio".

[23] Dependen de las especies incluidas en el modelo de especiación y de los valores numéricos de las constantes de equilibrio en la base de datos termodinámicos usada.

Cuando las aguas subterráneas de Koongarra se representan sobre diagramas de actividad $\log(a_{Mg2+}/(a_{H+})^2)$ *versus* $\log(a_{K+}/a_{H+})$ definen una única tendencia lineal, muy marcada, dentro del campo de estabilidad de la caolinita y extendiéndose hasta el límite caolinita-clinocloro-cuarzo. El agua de lluvia se localiza en la prolongación de dicha línea hacia valores bajos de $\log(a_{K+}/a_{H+})$ y $\log(a_{Mg2+}/(a_{H+})^2)$. Esta tendencia sistemática se mantiene en los diagramas de cocientes de actividad frente a profundidad.

La posición de las aguas sobre el campo de estabilidad de la caolinita, junto con la tendencia lineal que siguen sobre dicho campo de estabilidad sugieren que las aguas han evolucionado a través de una reacción del tipo

$$\underset{\textit{clorita}}{Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8}+10CO_2+3H_2O \Leftrightarrow \underset{\textit{caolita}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4}+5Mg^{2+}+10HCO_3^-+SiO_2.$$

Conforme estas reacciones progresan hacia la derecha, los cocientes de actividad $\log(a_{Mg2+}/(a_{H+})^2)$ y $\log(a_{K+}/a_{H+})$ aumentan. Por tanto, la tendencia que muestran las aguas en un gráfico $\log(a_{Mg2+}/(a_{H+})^2)$ en función de $\log(a_{K+}/a_{H+})$ es compatible con una reacción progresiva de las aguas superficiales con clorita rica en magnesio para dar la composición de las aguas más profundas, que parecen estar en equilibrio con los esquistos cloríticos no meteorizados. La predicción de la reacción propuesta es que las aguas profundas deben tener una relación $Mg:HCO_3^-:SiO_2$ de 5:10:1, lo que está muy próximo a los valores medidos para estas especies en las aguas profundas de Koongarra. Estas predicciones simples se comprueban más abajo por medio de cálculos de pautas de reacción.

Para los cálculos de los estados de saturación de los minerales principales en los tres tipos de aguas se asumió que las aguas estaban en equilibrio con respecto a caolinita y hematites (al pH medido en las muestras). Esto produce valores de concentración de Al y Fe mucho menores que los realmente medidos en las aguas. El uso de los valores medidos de Al y Fe daría como resultado una gran sobresaturación para muchos silicatos, lo que puede ser realista o no.

Existe una tendencia general de aproximación a la saturación con respecto a la clorita rica en magnesio conforme aumenta la profundidad. Esto es otro argumento a favor de que la reacción de meteorización de clorita a caolinita es la que controla la química de elementos mayores de las aguas subterráneas en Koongarra. Tendencias similares se observan en otros minerales, como la moscovita o el feldespato potásico. El fluorapatito tiene valores positivos de IS[24] en las aguas profundas, lo que indica que este mineral es estable en la zona del yaci-

[24] IS: índice de saturación.

miento no meteorizado (>20 m de profundidad). En cambio, la tendencia del fosfato de uranilo saleeita es inversa, aproximándose a la saturación en las aguas superficiales, lo que es compatible con su presencia en el yacimiento secundario a estas profundidades. Las aguas profundas, sin embargo, están muy subsaturadas en este fosfato de uranilo, sobre todo debido al descenso del Eh y el consiguiente cambio en el estado de oxidación del uranio. A pesar de las incertidumbres en los datos termodinámicos de la saleeita, el patrón de cambio calculado es compatible con la hidrogeoquímica y la mineralogía de Koongarra.

Todas estas tendencias marcan una evolución común de las aguas con la profundidad, independiente de la posición de las aguas con respecto a la mineralización; esto es especialmente cierto para los minerales principales de la roca encajante no meteorizada (clorita, moscovita y feldespato potásico), que se aproximan a su punto de saturación conforme aumenta la profundidad. Otros estados de saturación, como los del fluorapatito o los minerales de uranio, no son independientes de la posición espacial con respecto al yacimiento (es decir, de la distancia horizontal con respecto al centro de la mineralización). El apatito, por ejemplo, cambia su estado de saturación de -7 unidades logarítmicas en el centro de la mineralización a -1 unidades 200 m hacia el sur, lo que se debe probablemente al rápido aumento de la cantidad de fósforo en las aguas en esa misma dirección, tal y como se explicó en el epígrafe "Hidrogeoquímica".

A partir de estos resultados se concluye que la meteorización de los esquistos con clorita por las aguas de lluvia (modificadas por infiltración en la zona edáfica) es el mecanismo básico que explica las variaciones en la geoquímica de los elementos mayores en las aguas de Koongarra y, por tanto, el que condicionará la geoquímica de los elementos traza. La conclusión general que se extrae de los cálculos de especiación-solubilidad es que la alteración de los esquistos cloríticos por sí sola es capaz de explicar la variación química de los elementos mayores y traza en las aguas subterráneas de Koongarra.

Cálculos de transferencia de masa: evolución geoquímica de las aguas

Los cálculos de transferencia de masa o pautas de reacción (Helgeson, 1970) proporcionan una herramienta adicional para estudiar el control de la mineralogía sobre la composición química de las aguas subterráneas. Las reacciones postuladas en el epígrafe anterior pueden comprobarse comenzando con un agua superficial, ácida y que ha sufrido pocas reacciones, y haciendo con ella cálculos predictivos de pautas de reacción para ver si tal agua evoluciona hacia el estado de las aguas más profundas, más alcalinas y en equilibrio con clorita y caolinita.

Se han realizado tales cálculos comenzando con un agua superficial típica y haciéndola reaccionar con tres litologías diferentes: (i) un esquisto clorítico, con

una mineralogía inicial formada por clorita, sericita y grafito, (ii) un esquisto con mica y granate, compuesto por almandino (un tipo de granate con Al y Fe), moscovita y biotita, y (iii) un esquisto con mica y feldespato, compuesto por feldespato potásico, biotita y magnetita. El cuarzo se ha omitido de todos los cálculos por ser resistente a la meteorización y porque todas las aguas en Koongarra tienden a estar sobresaturadas con respecto a él. De los tres cálculos, sólo el que hace reaccionar al agua superficial con el esquisto con clorita es capaz de reproducir la evolución de las aguas de Koongarra, lo que nuevamente indica que el esquema simple de reacción con clorita que emergía de los cálculos de especiación-solubilidad es capaz de explicar la evolución de la química de elementos mayores de las aguas subterráneas de Koongarra.

La meteorización de los esquistos cloríticos tiene también importantes consecuencias para el *transporte del uranio* en las aguas subterráneas. En las aguas superficiales, que son ácidas y ricas en CO_2 disuelto, el uranio es soluble *porque son aguas fuertemente oxidantes*. En las aguas profundas, que son menos oxidantes, el uranio es soluble *porque los valores de pH son bastante mayores* (7-7,5). Esto último es consecuencia de la conversión del CO_2 en HCO_3^- durante la meteorización (y la consiguiente formación de complejos de uranio más móviles) y el flujo de las aguas hacia profundidades mayores, asociada con la adición de Mg y la alteración de la clorita a caolinita.

Consideraciones sobre la modelización hidrogeoquímica

Se pueden resumir las principales conclusiones extraídas de los diferentes ejercicios de modelización geoquímica en los siguientes cuatro puntos:

- La meteorización de los esquistos con clorita por las aguas de lluvia (modificadas por infiltración en la zona edáfica) es el mecanismo básico que explica las variaciones en la geoquímica de elementos mayores en las aguas de Koongarra.
- La fuerte dependencia de todos los iones principales con la profundidad implica una recarga vertical por infiltración de agua de lluvia. Este agua evoluciona progresivamente por reacción con la clorita de la roca encajante conforme se mezcla con las aguas del acuífero principal en la zona no meteorizada.
- La meteorización de la clorita también tiene importantes implicaciones para el transporte del uranio en las aguas subterráneas. En las aguas someras (ácidas y ricas en CO_2) el uranio es soluble sólo porque son aguas fuertemente oxidantes. En las aguas profundas, que son menos oxidantes, el uranio es soluble porque los valores de pH son bastante mayores (7-7,5).
- Los cálculos de pautas de reacción predicen bien las características ge-

nerales de la evolución química y fisicoquímica de las aguas de Koongarra. Esto confirma la hipótesis del ataque ácido del CO_2 sobre las rocas ricas en clorita del yacimiento.

Modelización de la formación del yacimiento secundario de uranio (zona de fosfatos de uranilo)

El yacimiento secundario de Koongarra es la parte de la mineralización que se encuentra por encima de la base de la meteorización (figura Ko-8). En él, el uranio aparece de tres formas distintas:

1. como fosfatos de uranilo (principalmente saleeita) alterados *in situ* en la parte superior de lo que antes era el yacimiento primario,
2. como fosfatos de uranilo en el abanico de dispersión[25], situados aguas abajo de la prolongación hacia la superficie del yacimiento principal y que se interpreta como formado por el transporte del uranio por las aguas subterráneas, y
3. como uranio disperso, no asociado a ningún mineral de uranio sino sorbido o coprecipitado en arcillas y oxihidróxidos de hierro[26], en la cola del abanico de dispersión, más allá de la zona de fosfatos de uranilo anterior y que se interpreta también como formado por el transporte aguas abajo del uranio por las aguas subterráneas.

El estudio de modelización geoquímica de la formación de los minerales secundarios de uranio durante el proyecto ARAP ha tenido como objetivo establecer cómo se formó en Koongarra la zona de fosfatos de uranilo *in situ* (mineral tipo 1 arriba). La referencia básica es Sverjensky *et al*. (1992) (ARAP, Vol. 11), y un resumen de los resultados aparece en Sverjensky (1994) y Bennett y Read (1994).

La metodología empleada ha consistido en el uso de códigos de transferencia de masa para conocer el tipo de aguas subterráneas que han podido formar la mineralización secundaria de fosfatos de uranilo, utilizando como guía inicial la hidroquímica de las aguas actuales. Los resultados obtenidos dependen fuertemente de las bases de datos termodinámicos usados para los cálculos. Debido a ello, se han utilizado varias combinaciones de bases de datos, con el objetivo de comparar los resultados y asignarles la incertidumbre correspondiente. Primero se resumen los cálculos y conclusiones de Sverjensky y colaboradores y luego los de

[25] La formación de los fosfatos de uranilo en el abanico de dispersión (mineral tipo 2) ha sido tratada en el epígrafe "La alteración y sus efectos sobre la distribución del uranio".

[26] Este proceso se trata en el apartado de modelización de la sorción del uranio. y en el epígrafe "Modelización del transporte de radionucleidos".

Bennett y Read (Sverjensky *et al.*, 1992 [ARAP, Vol.11]). De nuevo, este tipo de estudio, dentro del contexto de los análogos, es casi específico de Kongarra puesto que, junto con Cigar Lake son los únicos casos en los que se ha estudiado la formación de una parte del yacimiento dentro del propio esquema del proyecto.

Cálculos de Sverjensky

Los estudios de caracterización del yacimiento realizados con anterioridad (Snelling, 1990) y durante el proyecto ARAP (Snelling, 1992 [ARAP, Vol. 2]) han descrito dos posibles escenarios para la formación de la zona con fosfatos de uranilo. Según el primer escenario, las aguas subterráneas que circulan por la Fm. Kombolgie atraviesan la falla de Koongarra y alteran la mineralización primaria para dar los fosfatos de uranilo. El segundo escenario supone que son las aguas de lluvia las que meteorizan por infiltración el yacimiento primario.

Debido a esta doble posibilidad, para realizar los cálculos de transferencia de masa se han usado dos tipos de agua iniciales, uno correspondiente al agua de la parte profunda (80 m) de la Fm. Kombolgie y otra correspondiente a la zona superficial (13 m) meteorizada y no saturada de la Fm. Cahill, directamente encima del yacimiento primario. Ambos tipos de agua tienen elevados contenidos de CO_2 disuelto, pH ácido y bajos valores del cociente de actividad $\log(a_{Mg2+}/(a_{H+})^2)$, todo ello indicativo de su potencial para reaccionar con las litologías dominadas por clorita en la vecindad de la mineralización primaria.

Otros supuestos adicionales que se han hecho para los cálculos son: (i) aguas iniciales saturadas con respecto a hematites, caolinita y cuarzo; (ii) se ha simplificado la química de las aguas (por ejemplo, no se han considerado elementos como Mn y Pb por falta de datos termodinámicos fiables para sus minerales de uranio); (iii) se ha utilizado una temperatura del sistema agua-roca de 25 °C; (iv) se ha elegido un sólo estado de oxidación (es decir, se ha asumido equilibrio redox); y (v) los valores de concentración de uranio y fósforo utilizados son bajos, como correspondería a unas aguas que todavía no han entrado en contacto con la mineralización.

De particular importancia para el modelo conceptual de formación de la zona de fosfatos de uranilo es la definición de los minerales reactantes presentes en el momento en que se comenzó a formar el paleoanálogo. El conjunto de minerales inicial utilizado para este estudio se ha denominado *asociación mineral de referencia* y tiene las siguientes propiedades:

- la mineralogía mayoritaria esta formada por clorita rica en magnesio (tratada en los cálculos como una solución sólida), cuarzo, moscovita (representando a la sericita), pirita, grafito y fluorapatito.
- los minerales de uranio asociados a esta mineralogía mayoritaria en el mo-

mento inicial han podido ser pechblenda o productos de alteración de ésta (uranofana y sklodowskita, figura Ko-3). Se han contemplado las dos posibilidades.

Los códigos utilizados fueron EQ3NR y EQ6 (Wolery, 1983) y la base de datos termodinámicos de la Universidad John Hopkins (Bennett y Read, 1992 [ARAP, Vol. 10], Apéndices 1 y 2).

Resultados

Se asume que la formación de los fosfatos de uranilo ha ocurrido cuando las aguas subterráneas (como se han definido anteriormente) se ponen en contacto con la asociación mineral de referencia. El sistema así compuesto se ha hecho evolucionar tanto en condiciones abiertas con respecto a la atmósfera (no saturadas y tamponadas) como cerradas (saturadas y no tamponadas). Al no existir leyes cinéticas para la mayor parte de los minerales considerados, se han utilizado velocidades de reacción relativas basadas en la abundancia relativa de cada mineral.

La tabla Ko-3 recoge los resultados de los cálculos de la reacción con la asociación mineral de referencia, tanto en el sistema no tamponado como en el tamponado. Las aguas del sistema no tamponado tienen un Eh igual al medido en las aguas subterráneas superficiales actuales y un pCO_2 igual al de la atmósfera, mientras que las del sistema tamponado tienen valores de pCO_2 y pO_2 en equilibrio con la atmósfera. En la tabla se observa que los cálculos en sistema no tamponado dan como resultado un agua en equilibrio con los reactantes clorita y moscovita y la formación de cristobalita, caolinita, calcosina y uraninita, minerales que no se observan en la zona del yacimiento secundario actual. Por el contrario, el cálculo en sistema tamponado produce un agua en equilibrio con clorita y moscovita y la formación de caolinita, hematites y saleeita, minerales que sí aparecen en la zona de fosfatos de uranilo de Koongarra.

Claramente, el tamponamiento del O_2 y CO_2 es muy ventajoso para la formación de la zona de fosfatos de uranilo. En estas condiciones el estado de oxidación del sistema es forzado a mantenerse en el valor de la presión parcial de oxígeno de la atmósfera, lo que mantiene al uranio disuelto en su estado de oxidación U(VI) durante todo el proceso de reacción (evitando la precipitación de uraninita, como ocurre en los cálculos en sistema cerrado).

Estas y otras simulaciones realizadas en condiciones tamponadas pero cambiando la asociación mineral de referencia, permiten extraer las siguientes conclusiones:

- la formación de la asociación caolinita + hematites + saleeita se puede producir por la meteorización del yacimiento primario (con clorita + moscovita + cuarzo + pirita + grafito + apatito + pechblenda) en condiciones de equilibrio con la atmósfera,

	Asociación mineral de referencia (inicial)	Asociación mineral de equilibrio (final)
Sistema cerrado (no tamponado)	Clorita, moscovita, cuarzo, pirita, grafito, apatito, U_3O_8	Clorita, moscovita, cuarzo, pirita, grafito, apatito, caolinita, calcedonia, uraninita
Sistema abierto (tamponado)		clorita, moscovita, cuarzo, caolinita, hematites, saleeita

Tabla Ko-3. Mineralogía final en los cálculos tamponados y no tamponados (Sverjensky et al., 1992 [ARAP, Vol. 11]).

- la fuente inicial de uranio (es decir, su mineralogía inicial) no parece ser importante para la formación de la zona secundaria enriquecida en saleeita,
- la pirita parece ser crítica para la formación de los fosfatos de uranilo, ya que evita que aumente el pH de las aguas y precipiten apatito y silicatos de uranilo,
- el tamponamiento por O_2 atmosférico es importante para mantener el Fe y el U en su estado oxidado mientras se forma suficiente cantidad de saleeita y hematites,
- el tamponamiento por CO_2 atmosférico es importante porque mantiene en niveles bajos la concentración de las especies HCO_3^- y CO_3^{2-}, que de otra forma formarían complejos con el uranio, manteniéndolo en solución y evitando la precipitación de saleeita.
- el tamponamiento por CO_2 atmosférico también es importante porque produce aguas con bajo contenido en carbono total disuelto, evitando la precipitación de magnesita, un mineral que no aparece en el yacimiento de Koongarra.

Todo ello implica que la formación de la zona de fosfatos de uranilo se produjo en condiciones no saturadas (por encima del nivel freático), en una zona donde el espacio poroso estaba parcialmente ocupado por aire en contacto con la atmósfera. La profundidad máxima a la que aparece saleeita coincide con la base de la meteorización y se trata, por tanto, de un "paleonivel freático", ya que toda la saleeita se tuvo que formar en condiciones no saturadas. Debe concluirse, por tanto, que el escenario válido para la formación de la zona de fosfatos de uranio es el segundo de los descritos.

Actualmente el nivel freático está bastante por encima de dicha base de meteorización y esto quiere decir que la zona de fosfatos de uranilo se formó en el pasado

geológico cuando el nivel freático estaba más bajo. Esto es consistente con los datos paleoclimáticos, que ponen de manifiesto periodos secos previos al húmedo actual, que se inició hace unos 12.000 años. Tal periodo seco tuvo que mantenerse durante un largo lapso de tiempo para permitir la formación de la mineralización secundaria. En la actualidad, las aguas subterráneas que migran por la zona de fosfatos de uranilo están disolviendo la saleeita precipitada, destruyendo la mineralización secundaria. Esta situación correspondería al primero de los escenarios planteados.

Las aguas subterráneas en el momento de la formación de los fosfatos de uranilo tenían una composición química diferente a la actual. De los cálculos de transferencia de masa se desprende que estas "paleoaguas subterráneas" tenían un pH y una composición en cationes mayoritarios igual que las aguas actuales, pero con valores mucho más bajos de bicarbonato, carbono total disuelto, uranio y fosfato y mucho más altos de cloruro.

Cálculos de Bennett y Read

Estos autores parten del supuesto de que la zona de fosfatos de uranilo se ha podido formar por (i) evaporación de las aguas subterráneas en condiciones no saturadas y precipitación directa de saleeita, o (ii) meteorización (oxidación) del yacimiento primario y precipitación de los silicatos de uranilo a partir de las aguas subterráneas modificadas por reacción. La primera posibilidad la denominan "Escenario de evaporación" y la segunda "Escenario de meteorización". Previamente estos autores realizaron una serie de cálculos de especiación-solubilidad para evaluar las incertidumbres introducidas en los resultados por el uso de diferentes datos termodinámicos.

El código utilizado en estos cálculos fue el EQ3/6 (Wolery *et al.*, 1990) con las bases de datos CHEMVAL-4, CHEMVAL-3 (Read, 1991) y Universidad John Hopkins (Bennett y Read, 1992 [ARAP, Vol. 10], Apéndices 1 y 2) y el código PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980 con la base de datos CHEMVAL-4 (tabla Ko-2).

Resultados

Los resultados de los cálculos de especiación-solubilidad indican que (i) el uranio está en solución en forma de complejos carbonatados de U(VI), (ii) el grado de incertidumbre en los datos termodinámicos para los minerales del grupo de la autunita (fosfato hidratado de uranilo con calcio) es alto, (iii) las aguas subterráneas están en la actualidad subsaturadas con respecto a la saleeita (fosfato hidratado de uranilo con magnesio), y (iv) la solución sólida entre autunita y saleeita no parece ser importante en el proceso de fijación del uranio en la zona de fosfatos de uranilo de Koongarra.

Considerando el escenario de evaporación, los cálculos de transferencia de masa tenían por objetivo cuantificar el porcentaje de evaporación necesario para

provocar la precipitación directa de saleeita a partir de aguas subterráneas con la composición actual. Los resultados ponen de manifiesto la inadecuación de los códigos usados (PHREEQE y EQ3/6) para seguir el proceso de evaporación de salmueras concentradas con formación de minerales hidratados, aunque parecen indicar que la evaporación es un proceso importante en la formación de la zona de fosfatos de uranilo.

Los cálculos del escenario de meteorización (sólo con la base de datos CHEMVAL-4) consideraron como mineralogía de referencia cuarzo + clorita + moscovita + pirita + UO_2 + fluorapatito y el agua de partida ha sido un agua de la zona de la mineralización con las fugacidades de oxígeno y CO_2 iguales a las atmosféricas. Las tasas de disolución de todos los minerales se han considerado proporcionales a su abundancia relativa y se ha permitido que las fases precipitadas permanezcan en equilibrio con el fluido (sistema cerrado).

Se realizaron una serie de cálculos para evaluar (i) la influencia de las fases amorfas en las reacciones (sobre todo hidróxidos de hierro y óxidos de uranio), y (ii) el papel de la solución sólida entre la autunita (con Ca) y la saleeita (con Mg) en la precipitación de los fosfatos de uranilo. Los resultados principales extraídos del conjunto de simulaciones son:

- los cálculos realizados con UO_2 amorfo producen aguas con mayores concentraciones de uranio que los realizados con UO_2 cristalino (uraninita),
- los cálculos realizados con $Fe(OH)_3$ amorfo dan concentraciones de Fe en las aguas 6 órdenes de magnitud superiores (y más razonables) a los realizados con hematites,
- la presencia de soluciones sólidas en los fosfatos de uranilo disminuye la concentración de uranio en las aguas, comparadas con las concentraciones en el caso de permitir sólo los miembros extremos autunita y saleeita, y
- en todas las simulaciones se ha observado una tendencia al aumento del Mg disuelto en las aguas (por disolución de clorita), un aumento del uranio disuelto (por disolución de uraninita o UO_2 amorfo), un descenso en el pH (por disolución de pirita) y un aumento de la fuerza iónica.

Consideraciones sobre la modelización del yacimiento

La modelización geoquímica de la zona de fosfatos de uranilo ha permitido extraer las siguientes conclusiones e implicaciones de relevancia para los estudios de análogos naturales:

- Posiblemente la implicación más importante es el reconocimiento de cómo aplicar las herramientas de modelización geoquímica para estudiar procesos que han ocurrido en el pasado geológico. Una vez se ha hecho esto, es

posible hacer mejores predicciones del comportamiento futuro de los radionucleidos en un sistema.

- Los cálculos de especiación-solubilidad y transferencia de masa indican que la zona de fosfatos de uranilo en Koongarra no se ha formado a partir de las aguas subterráneas actuales. Estas aguas de la zona meteorizada están subsaturadas con respecto a la saleeita y además pierden enseguida su impronta del oxígeno atmosférico en cuanto llegan al nivel freático, haciéndose más reductoras y volviéndose más subsaturadas todavía con respecto a la saleeita.
- La zona de fosfatos de uranilo se formó en el pasado geológico bajo condiciones no saturadas coincidentes con un periodo climático más seco, previo al húmedo actual establecido hace unos 12.000 años.
- La extensión actual de la zona de fosfatos de uranilo coincide con la posición del halo de alteración hidrotermal con asociaciones minerales que incluyen grafito, lo que puede estar relacionado con una diferencia en el mecanismo de meteorización y en la disponibilidad de PO_4.
- La geoquímica y los procesos geoquímicos en Koongarra asociados con la zona de fosfatos de uranilo puede dividirse convenientemente es dos categorías, de acuerdo con su relevancia para el estudio de los procesos geoquímicos que están operando en la actualidad y los que han funcionado en el pasado:
  - la información y la reconstrucción de procesos geoquímicos que se piensa han podido ser importantes en el pasado geológico (como es la formación de la zona de fosfatos de uranilo) forman la base de un paleoanálogo de la migración de residuos radiactivos.
  - la información sobre la geoquímica de suelos, rocas, aguas actuales y el papel jugado por los procesos de sorción en el abanico de dispersión forman la base de un análogo actual de la migración de residuos radiactivos,
- Estos estudios proporcionan una referencia muy valiosa para mejorar nuestro conocimiento de cómo migran los radionucleidos en un sistema natural y sirven, a pesar de sus incertidumbres, para evaluar el modo en que los radionucleidos pueden migrar en una gran variedad de ambientes geológicos y sobre una gran variedad de escalas de tiempo.

Modelización geoquímica de la sorción del uranio

La modelización de este proceso se centró en la zona meteorizada, en concreto en el abanico de dispersión del yacimiento secundario. A continuación se describen los resultados más significativos tal y como aparecen en Waite (1992) (ARAP, Vol.13).

Los modelos usados para describir el equilibrio de las reacciones de adsorción-desorción en las superficies minerales pueden clasificarse en dos tipos principales: relaciones de reparto empíricas y modelos conceptuales para el complejamiento superficial[27]. Dada la complejidad de los sistemas naturales, se ha usado ampliamen-

te el primer tipo de aproximación para describir el reparto de solutos entre fases minerales y agua. Muchos de los modelos que se usan actualmente en los ejercicios de evaluación de la seguridad, se basan en los coeficientes de distribución K_d, sin embargo, para su correcta aplicación es preciso asegurar que existen condiciones de reversibilidad y que hay una dependencia lineal de la concentración de solutos adsorbida con respecto a la concentración de solutos en la solución.

Ha habido varios intentos en la década pasada de desarrollar modelos más generales de adsorción del U^{6+} sobre substratos sólidos, sin embargo, como ya se comentó, estos modelos no dan buenos ajustes entre los datos obtenidos experimentalmente y los resultados de la modelización. Actualmente la tendencia es la de incorporar modelos de complejamiento superficial (como hace el código CHEMTARD).

El trabajo desarrollado en Koongarra tuvo como objetivo desarrollar un modelo predictivo del reparto de U^{6+} entre la solución y los substratos naturales que pudiera construirse a partir de la modelización preliminar del complejamiento superficial de uranilo sobre minerales simples.

Modelización de la sorción sobre minerales simples

En estos cálculos se utilizó la aproximación del complejamiento superficial con modelo de doble capa difusa (de la doble capa eléctrica) para definir la adsorción del U en ferrihidrita. Inicialmente se asumió una posición de sorción simple, pero el ajuste fue mucho mejor al usar dos tipos de posiciones diferentes: una correspondiente a posiciones de enlace de cationes de alta afinidad, y otra más general disponible para protones, cationes y aniones.

Utilizando una combinación de posiciones fuertes y débiles para formar complejos superficiales de uranilo con hidroxilos, se obtuvieron buenos ajustes entre el modelo teórico y los experimentos llevados a cabo en el laboratorio (comentados en el apartado de sorción), aunque los mejores resultados se consiguieron usando un programa de optimización no lineal, FITEQL. Los resultados de adsorción en condiciones básicas en las que el uranilo está dominado por las especies carbonatadas, también fueron satisfactorios.

Con respecto a la presencia de ligandos competidores, la incorporación en el modelo de sorción del U en la ferrihidrita del complejo superficial de fosfato ternario de uranilo (con una constante de formación determinada con el FITEQL) da como resultado un buen ajuste entre el modelo y los datos experimentales.

La sorción de U^{6+} sobre cuarzo quedaba bien modelizada asumiendo una sorción en posiciones débiles. Incluso el modelo era capaz de describir el efecto competitivo del fluoruro sobre la formación de complejos de U^{6+} en solución.

---

[27] Estos modelos usan un formalismo similar al de las reacciones de especiación en solución para representar las reacciones de superficie.

La sorción sobre caolinita fue menos satisfactoria. El ajuste entre los resultados experimentales y los del modelo era bastante aceptable para condiciones de baja concentración de U^{6+} e incorporando al modelo la opción de intercambio iónico y la adsorción específica en posiciones fuertes y débiles. Sin embargo, el modelo no pudo reproducir los resultados obtenidos para elevadas concentraciones de U.

Modelización de los substratos

La modelización preliminar que asumía la adsorción de todo el U^{6+} sobre substratos naturales, especialmente por óxidos de hierro, dio resultados razonablemente satisfactorios. Sin embargo, un análisis más detallado indicó dificultades importantes en esta aproximación. Además, la suposición de una densidad uniforme de posiciones por unidad de área conducía a una subestimación de la sorción de U.

El ajuste mejoró considerablemente al usar un modelo más complejo con las siguientes características: (a) una concentración elevada de posiciones de enlace fuerte y muy ácidas y (b) una concentración todavía mayor de posiciones de enlace débiles, con propiedades ácidas similares a la ferrihidrita.

El buen ajuste demostró que es posible derivar un modelo que describa adecuadamente los datos experimentales aunque tampoco hay que olvidar que los valores de los parámetros se eligieron por métodos que no son mucho más precisos que los de ensayo y error. Esto llevó a la consideración de la necesidad de un mayor énfasis en los estudios sobre la naturaleza de los grupos de enlace en las superficies de substratos naturales para poder afinar mejor los modelos predictivos sobre el comportamiento de sorción de radionucleidos.

Modelización del transporte de radionucleidos

Además de los ejercicios de modelización geoquímica se aplicaron modelos de flujo y transporte de solutos, principalmente dirigidos a simular la formación del abanico de dispersión. Los objetivos de esta modelización fueron comprender los procesos que retardan la migración de los radionucleidos de la serie del uranio y obtener una idea sobre las escalas de tiempo durante las cuales se ha formado el abanico de dispersión y comparar estos resultados con las restricciones impuestas por los estudios geomorfológicos. El trabajo (descrito en el Volumen 14 de ARAP; Golian y Lever, 1992), se centró en el estudio de la serie de ^{238}U, y en menor intensidad en ^{232}Th y ^{235}U.

Las aproximaciones de la modelización[28] tuvieron que manejar muchas incertidumbres en la representación del sistema de Koongarra y de su evolución con el tiempo. Por tanto, el resultado fue que varios de los modelos usados se ajusta-

[28] En este estudio se usaron un gran número de modelos (tabla Ko-4) para interpretar la ingente cantidad de datos disponibles sobre concentraciones de radionucleidos en las aguas subterráneas y los sólidos.

ron bien a los datos disponibles, haciendo difícil la decisión de cuál era el más correcto. En lugar de ello lo que se hizo fue identificar los procesos importantes que afectan al transporte del uranio y luego aplicar una amplia variedad de aproximaciones de modelización. Las diferentes asunciones y conceptos incorporados en los modelos se resumen en la tabla Ko-4, junto con una indicación de las escalas temporales que cubren dichos procesos.

Existen muchos procesos que controlan la cantidad de radionucleidos que pueden salir de la solución en el abanico de dispersión. Estos incluyen el equilibrio de sorción (modelizado mediante aproximaciones sencillas de K_d, o por algún modelo más detallado como los que se han descrito en el epígrafe anterior), la incorporación química en los óxidos de hierro o en minerales de uranio o en otras fases cristalinas, y la transferencia por retroceso de los productos hijos resultantes de la desintegración alfa[29].

Teniendo en cuenta esta situación fue conveniente dividir los modelos en tres tipos que consideraban:

- el reparto del uranio entre el agua subterránea y una fase sólida
- el reparto entre el agua subterránea y más de una fase sólida y
- una representación más realista de los procesos geoquímicos determinando el reparto entre el agua subterránea y la roca total.

Fraccionamiento del uranio entre el agua subterránea y una fase sólida

El primer tipo de modelos, de una fase, son similares a los modelos simples usados normalmente en la evaluación de la seguridad y es fácil representarlos matemáticamente. La ecuación de transporte contiene un término simple de sorción en equilibrio que involucra a la matriz rocosa total. El coeficiente de distribución describe la relación de distribución en equilibrio del radionucleido entre la matriz rocosa y el agua subterránea en contacto. Sin embargo, esto no es consistente con las determinaciones analíticas en el sistema natural que han mostrado que la mayoría de los radionucleidos en la roca no están directamente accesibles al agua subterránea y, por tanto, no pueden tratarse como sorbidos. El resultado es que la K_d simple basada en la cantidad total de U en la roca puede ser demasiado elevada.

El segundo tipo de modelos de transporte consideraron las fases minerales accesibles e inaccesibles al agua de forma separada, siendo este supuesto más aproximado a la realidad. Sin embargo, este tipo de modelos es más complicado matemáticamente, tiene más parámetros libres y requiere más datos sobre el

[29] El uranio en algunas de las fases cristalinas (no accesibles) no está en equilibrio isotópico con las aguas subterráneas, mientras que en el resto de las fases (las fácilmente accesibles) sí lo está.

Tabla Ko-4. Resumen de los modelos de transporte de radionucleidos usados durante el proyecto ARAP, con indicación de los procesos que incluye cada uno y la predicción del tiempo necesario para que se forme el abanico de dispersión del uranio (Golian et al*., 1992 [ARAP, Vol. 14]).*

Modelo	Estructura			Procesos de transporte			Procesos de retardo				Escala de tiempo (Ma)
	Dimensión	Trayectoria	Acoplamiento	Advección	Dispersión	Difusión matriz	Sorción	Precipitación	Fases minerales	Retroceso	
Sistema abierto, monofásico		1					X				0,9-4
Sistema abierto, multifásico		1					X		X	X	
Modelos simples	1			X			X				1-3
Velocidad retardada	1			X			X				0,1-1
Tiempo de transporte	1			X			X				3
Monofásico, de cajas	1	1		X	X		X				2,2-2,6
Fases accesibles, de cajas	1	1		X	X		X		X		0,6-1
Tiempo de tránsito modif.	1	1		X			X				2,2-2,6
Ídem para fases accesibles	1	1		X			X		X		1
PA	1			X	X		X				2
Bifásico simple	1			X			X		X		
Bifásico de fases accesibles	1	1		X	X		X		X	X	0,6-1,2
Transporte bifásico	1			X			X		X	X	3-4
Adv-disp-sorción-fijación	1			X	X		X		X		0,4
Fijación de torio	1			X			X		X	X	1
Edad de la saleeita	1							X			0,8
Vías preferentes	2q	2		X	X		X		X		1-2
Advec.-dispersión-sorción	2q			X	X		X				
Zona de transición variable	2q			X			X		X	X	
NAMMU	2			X	X		X				2
CHEMTARD	1		X	X	X		X	X			0,5-1

sistema. Los modelos desarrollados incorporaron procesos de retroceso y un intercambio químico cinéticamente limitado entre el agua subterránea y una fase cristalina. Para alcanzar algo más que una simple representación de los procesos que controlan y retardan el transporte de los radionucleidos en Koongarra, es necesario usar un modelo con, al menos, este grado de complejidad. Los modelos con más fases también han sido usados aunque fue mucho más difícil obtener estimaciones de muchos de los parámetros geoquímicos relevantes y necesarios.

Algunos modelos consideraron el flujo concentrado en la parte inferior de la zona meteorizada pero no fueron capaces de representar de forma precisa la evolución de esta zona puesto que no se tenían los suficientes datos para restringir el modelo. Dado que había muchas incertidumbres en el sistema, la modelización más adecuada fue en una dimensión (1D). Sin embargo, también se realizaron

modelos 2D que ofrecían una posibilidad de explorar las posibles evoluciones del abanico de dispersión, aunque sólo de forma cualitativa.

También se desarrolló un ejemplo para estimar los efectos de la meteorización de clorita sobre la migración del uranio. Se consideraron factores tales como los cambios con el tiempo en los coeficientes de distribución y en las porosidades y se basó en un modelo unidimensional de sorción-dispersión-advección. Este modelo se planteó a partir de los estudios sobre meteorización de clorita. La meteorización de clorita aumenta el retardo del uranio en un factor de 2,5 comparado con el caso sin meteorización. Asumiendo una velocidad de Darcy y una concentración inicial de U en el agua similares a las actuales, las concentraciones de U calculadas en la roca eran muy parecidas a los valores medidos. Sin embargo, cuando la meteorización de clorita dependiente del tiempo no se incluía en los cálculos, los resultados no coincidían con los observados.

El movimiento del uranio también se modelizó en dos dimensiones usando un código de flujo de agua subterránea multidimensional y transporte de radionucleidos (código NAMMU, Atkinson *et al.*, 1986). Este modelo se planteó a partir del trabajo desarrollado para explorar la forma de la pluma de radionucleidos y su evolución con el tiempo. La elección de los parámetros hidrogeológicos podría ser evaluada comparando la forma de los perfiles de uranio calculados con la forma actual del abanico de dispersión. El modelo resultó particularmente sensible a los contrastes de permeabilidad entre la zona meteorizada y la no meteorizada. Sin embargo siguen faltando datos más completos para el calibrado del modelo.

Casi todos los modelos que se usaron asumieron parámetros de flujo constantes con el tiempo. Sin embargo, los que simularon el transporte del uranio hace cientos de miles de años mostraron que esas fluctuaciones pueden tener efectos considerables sobre los perfiles de las relaciones de actividad.

Aunque se ha confirmado la complicada naturaleza del sistema hidrogeológico, y además hay evidencias de flujos actuales en otras direcciones, la mayoría de los modelos de transporte usaron un flujo promedio en dirección N-S dado que hay más datos disponibles para estas secciones. Casi todos los modelos omitieron también la dispersión puesto que se consideró que tenía mucha menos importancia que el transporte advectivo. Sin embargo, hay algunas evidencias sobre la existencia de flujos en las aguas del abanico direccionados hacia la falla de Koongarra, flujos que podrían ser explicados incorporando la dispersión en los modelos. Por tanto, se decidió incluir este proceso en algunos modelos simples permitiendo a una de las componente del transporte de radionucleidos avanzar en la dirección determinada por el gradiente local de concentración. También se incorporó la dispersión en 2D en el código NAMMU. Sin embargo, en ningún caso se incluyó la difusión en la matriz por no ser considerada un mecanismo esencial (ver apartado sobre Difusión en la matriz).

Fraccionamiento del U entre el agua subterránea y más de una fase sólida

Los modelos multifásicos que incorporan el retroceso alfa fueron capaces de reproducir las diferencias observadas en la composición isotópica entre las fases accesibles e inaccesibles y la separación de los isótopos del uranio 238 y 234. Sin embargo, emplearon una serie de parámetros mal conocidos y necesitaron usar una elevada proporción (hasta un 40%) de radionucleidos emisores alfa desintegrándose en las fases accesibles al agua, para el retroceso de los radionucleidos hijos hacia las fases inaccesibles. Aunque estas tendencias en las relaciones de actividad de las fases accesibles podrían ser relativamente bien reproducidas, los ajustes simultáneos para las fases inaccesibles fueron más difíciles de conseguir. El modelo confirmó que el reparto del uranio en una fase cristalina era un proceso de retardo importante para su transporte en la zona meteorizada.

Un modelo alternativo a los que incorporan el retroceso propuso el fraccionamiento químico de ^{234}Th en una fase sin identificar. Este mecanismo difiere del propuesto normalmente para explicar el comportamiento de los radionucleidos de la serie del U en las rocas.

Los modelos de retroceso y de ^{234}Th fueron capaces de explicar el descenso de las relaciones de actividad ^{234}U/^{238}U en la dirección de flujo, como se encuentra en muchos otros estudios (Osmond *et al.*, 1983), con diferentes parámetros. Sin embargo, el modelo del torio no fue capaz de explicar el enriquecimiento progresivo de la relación ^{234}U/^{238}U en el agua subterránea en la dirección del flujo. Los modelos de una fase (comentados en el epígrafe anterior) que incorporan la sorción en equilibrio no pueden explicar el transporte diferencial de los dos isótopos de uranio excepto si se asignan retardos diferentes para cada isótopo.

Representación más realista del fraccionamiento del uranio

Además de las modelizaciones anteriores, se utilizó un código de transporte reactivo unidimensional, el CHEMTARD. Este código plantea el retardo de las especies carbonatadas de U^{6+} durante el flujo del agua subterránea, mediante la sorción en equilibrio sobre óxidos de hierro. El proceso de sorción se aproxima mediante la representación de la superficie de sorción usando el Modelo de Triple Capa. Los niveles calculados de U sorbido resultaron muy similares a los observados en el abanico de dispersión de Koongarra.

El modelo predice una movilidad mayor del U que del Th y un aumento progresivo con el tiempo de la concentración de Th al inicio de la pauta de flujo, más que una significativa migración a lo largo de dicho flujo. Las concentraciones máximas predichas para el U sorbido caen en el rango de 400-450 μg/g, rango muy similar a los resultados medidos en las rocas meteorizadas de la zona (entre 100 y 600 μg/g).

Consideraciones sobre los modelos de transporte

Todos los modelos probados en este sistema son capaces de representar distintos aspectos del comportamiento de la migración en este ambiente geológico. Los modelos más complejos son más realistas, pero requieren más datos de los que actualmente están disponibles. Por su parte, los modelos más simples son capaces de representar las características más importantes del sistema y tienen la ventaja de requerir menor cantidad de datos. En general, la modelización ha permitido ilustrar las posibles consecuencias de procesos diferentes y rangos parametrales que son consistentes con los datos analíticos.

El sistema de Koongarra es heterogéneo y esto ha conducido a serias dificultades en la selección de los datos para modelizar. Las dificultades encontradas debido a la heterogeneidad de la zona meteorizada de Koongarra son similares a las que se encontrarán en el análisis del transporte de radionucleidos en un sistema de almacenamiento. La estimación de las escalas de tiempo para la evolución del abanico, asumiendo un flujo de Darcy constante para el agua subterránea, proporcionó edades para el abanico del orden de 0,5 a 3 Ma. Esto está de acuerdo con las estimaciones geomorfológicas de las velocidades de erosión en Koongarra que sugieren un inicio del abanico hace de 1 a 6 Ma. Durante este periodo, parece que el abanico se ha movido de 50 a 100 m en la dirección del agua subterránea. El transporte del U en el abanico de dispersión secundario habrá tenido lugar, por tanto, a lo largo de distancias cortas en una escala temporal del orden de millones de años. Sin embargo, no se sabe si las aguas con uranio han abandonado el sistema.

Hay una serie de influencias sobre el sistema que no han sido completamente representadas por los modelos. Está claro que la modelización de este sistema requiere la representación de la influencia del clima sobre la hidrogeología y los procesos geoquímicos. La aproximación adoptada intentó estimar los valores actuales de los parámetros relevantes asumiendo que han sido constantes en el tiempo. Esta razonable suposición dio como resultado una escala de tiempo para las fluctuaciones climáticas muy corta en relación con las vidas medias de los radionucleidos de interés. El progreso futuro de la modelización del transporte de radionucleidos en este sistema requeriría datos adicionales sobre el sistema hidrogeológico y su variación con el tiempo, sobre la forma del U en el abanico de dispersión y sobre la heterogeneidad del sistema para poder obtener una mejor representación de la evolución hidrogeológica y el acoplamiento entre los códigos geoquímicos y de transporte.

Analogías

El yacimiento de uranio de Koongarra, que ha sufrido en los últimos dos millones de años un lixiviado y transporte activos debido a la infiltración de aguas subterráneas oxidantes, fue elegido como análogo de un sistema de AGP de RAA

que hubiera sufrido un fallo en su capacidad de sellado y retención del combustible gastado, con el objetivo de poner a prueba y analizar las metodologías para la caracterización y la evaluación del comportamiento de estos sistemas. Todas las organizaciones participantes en ARAP reconocieron, sin embargo, que el ataque por parte de aguas oxidantes en Koongarra ha sido mucho más severo que el esperado en ningún emplazamiento viable.

Hay una serie de diferencias significativas entre el sistema natural del Koongarra y un sistema de AGP. Una de ellas es la ausencia de un contenedor de retención-aislamiento en el sistema natural, y otra es la profundidad a la que se encuentra el yacimiento. Esta profundidad es mucho menor de la que suele proponerse para los sistemas de almacenamiento, y lleva asociada una situación de mayor flujo de aguas subterráneas y unas condiciones mucho más oxidantes que las esperables en un almacenamiento geológico profundo.

Además de estas diferencias, existen una serie de limitaciones en las analogías de Koongarra, algunas de ellas también aplicables al resto de análogos naturales. Las más destacadas son:

- Conocimiento inadecuado de las condiciones iniciales y de borde. No se puede determinar con precisión las trayectorias y las velocidades de flujo de las aguas, actuales o en el pasado, ni se conoce la velocidad de avance de los frentes de meteorización.
- El término fuente (es decir, la distribución original de los elementos producto de reacciones nucleares de interés) no se conoce para el yacimiento primario[30].
- Las condiciones geoquímicas han podido cambiar durante el periodo de tiempo de interés (millones de años).
- Los resultados pueden reflejar el solapamiento con otros procesos que no se espera se produzcan en un sistema de AGP.
- La interpretación de los resultados no es única: más de una combinación de procesos y eventos es generalmente consistente con las observaciones.
- Los materiales estudiados son sólo una aproximación de los que aparecen en un sistema de almacenamiento. Por ejemplo, la uraninita es un buen análogo de la composición global y la forma cristalina del combustible gastado, pero no contiene ni las segregaciones internas ni la misma cantidad de elementos transuránidos presentes en el combustible gastado.

Sin embargo, a pesar de estas limitaciones, el estudio del entorno de este yacimiento resulta de gran interés en la evaluación de los efectos producidos por los procesos de: (1) lixiviación del combustible gastado en condiciones oxidantes; (2) migración y retención de radionucleidos; y (3) movimiento de frentes de meteorización y frentes redox. Por ello, este sistema puede considerarse análogo de algunos de los materiales y procesos esperables en la evolución de un sis-

[30] El problema es poco importante para el ^{99}Tc, moderadamente importante para el ^{129}I y serio para el ^{239}Pu. La consecuencia es una limitada capacidad para cuantificar el grado de retención o migración del ^{239}Pu y el ^{129}I.

tema de almacenamiento de residuos radiactivos. Desde el punto de vista de las analogías, siguiendo el esquema de Miller *et al.*, 2000), en Koongarra se pueden estudiar las siguientes:

Analogías de los materiales

Combustible gastado

La uraninita en la zona del yacimiento primario no meteorizado de Koongarra (figura Ko-2) puede considerarse como análogo del combustible gastado y permite estudiar, por tanto, el alcance de la redistribución de los radionucleidos por disolución y meteorización.

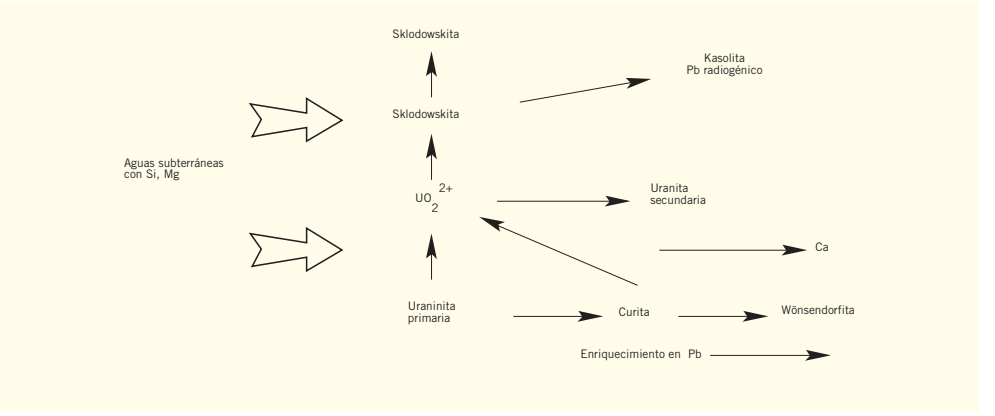


Figura Ko-9. Modelo conceptual del proceso de alteración de la uraninita primaria para dar silicatos de uranilo. La uraninita primaria y los óxidos de U-Pb proporcionan el uranio para formar los silicatos de uranilo, mientras que el plomo de la kasolita proviene del plomo radiogénico de la sklodowskita. (Murakami et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 9], pág. 118).*

La estabilidad a largo plazo del yacimiento de Koongarra se debe, en parte, a la baja solubilidad de los silicatos de uranilo que componen la mayor parte de la mineralización. La figura Ko-9 esquematiza el proceso de alteración de la uraninita primaria para dar silicatos de uranilo por interacción de los materiales del campo cercano (esquistos cloríticos no meteorizados) con las aguas subterráneas ricas en Si y Mg, todo ello por debajo del nivel freático. Posteriormente, los silicatos de uranilo y la uraninita restante se alteran por meteorización en un ambiente no saturado para dar fosfatos de uranilo, mucho más solubles que los silicatos de uranilo[31]. Dos son, por tanto, las analogías posibles para una comparación con la potencial evolución del combustible gastado en un AGP de RAA:

[31] Véase la figura Ko-3, en el epígrafe "Mineralogía y geoquímica del yacimiento", para la secuencia mineralógica completa en Koongarra, junto con las fórmulas químicas de los minerales.

- la estabilidad de la uraninita en un ambiente saturado, neutro y ligeramente oxidante (zona no meteorizada del yacimiento primario de Koongarra), y
- la estabilidad de la uraninita y los silicatos de uranilo en un ambiente no saturado, ácido y fuertemente oxidante (zonas meteorizada y de transición en el yacimiento primario meteorizado de Koongarra).

Los principales productos de alteración en el primer caso son los silicatos de uranilo y en el segundo los fosfatos de uranilo. Minerales similares se cree que se formarán en Yucca Mountain si falla el sellado del combustible gastado (Kovach *et al.*, 1994).

Analogías de los procesos de transporte y retardo de radionucleidos

Especiación-solubilidad

El análisis geoquímico de las muestras de aguas subterráneas, tanto en el yacimiento primario como aguas abajo de él, ha permitido la caracterización del comportamiento en solución de los elementos traza relevantes para la evaluación de la seguridad, y además ha servido para evaluar la aplicabilidad de códigos de modelización geoquímica y la validez de las bases de datos termodinámicos asociadas a ellos.

Retardo de radionucleidos

Las muestras del yacimiento primario meteorizado y del abanico de dispersión desarrollado aguas abajo, proporcionan un medio de evaluar la importancia que la sorción (sobre arcillas y óxidos de hierro), la inclusión en posiciones estructurales de minerales o la coprecipitación con minerales de uranio, tienen sobre la capacidad de migración de los productos de reacciones nucleares. La figura Ko-10 muestra el modelo conceptual propuesto para la migración y el retardo de los radionucleidos en Koongarra, en escalas de micrométricas a milimétricas.

Los radionucleidos estudiados en Koongarra incluyen los de las series de ^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th y ^{239}Pu, ^{129}I, ^{99}Tc y ^{36}Cl. Todos ellos pueden aparecen en un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos y, por tanto, pueden considerarse buenos análogos de otros radionucleidos relevantes. En este sentido las estimaciones sobre su movilidad (obtenidas en este estudio) serán muy útiles para una evaluación de la seguridad.

Los procesos geoquímicos asociados con la zona de fosfatos de uranilo se pueden dividir en dos categorías en función de su relevancia para los procesos geoquímicos actuales y para los que han tenido lugar en el pasado geológico. La información sobre la geoquímica actual de suelos, roca meteorizada, aguas subterráneas y el papel jugado por los procesos de sorción, forman el análogo actual de

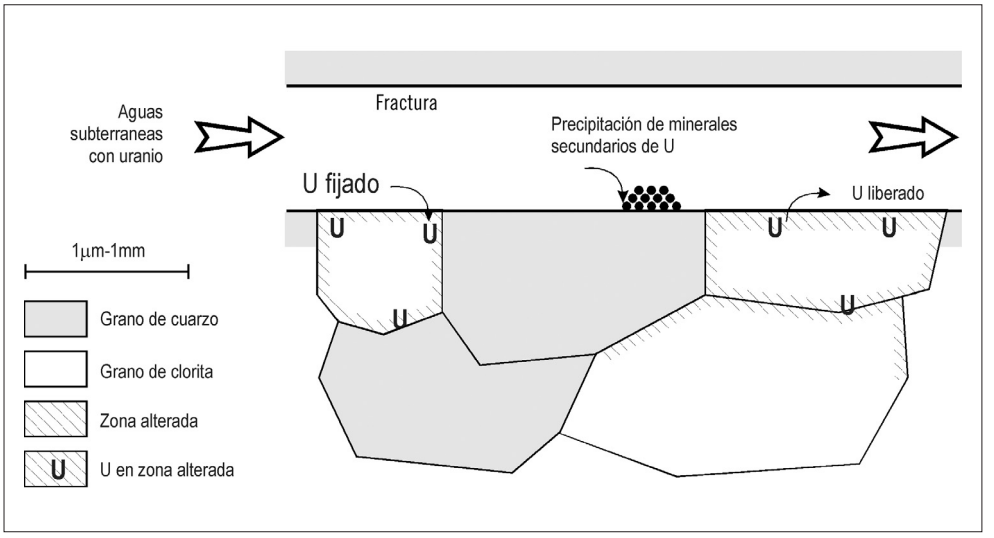


Figura Ko-10. Modelo conceptual de la migración y el retardo de los radionucleidos en Koongarra (Murakami et al., 1992 [ARAP, Vol. 9], pág. 120).

la migración de residuos nucleares. Por su parte, la información inferida a partir de reconstrucciones de los procesos geoquímicos que se supone han operado en el pasado geológico forman el paleoanálogo para la migración de residuos nucleares.

Los estudios de los procesos geoquímicos, aunque hayan tenido lugar en el pasado geológico, proporcionan una referencia única para nuestro entendimiento de cómo el uranio y otros nucleidos migran en la naturaleza. A pesar de las incertidumbres inherentes, estos estudios proporcionan una base para el análisis de la forma en la que los radionucleidos migrarán en ambientes geológicos muy variados y en un rango muy amplio de escalas temporales.

El transporte del uranio en el abanico de dispersión ha tenido lugar en unas distancias bastante cortas durante una escala de tiempo de millones de años. Sin embargo, no es posible excluir completamente la posibilidad de una pérdida de uranio en los fluidos que hayan migrado fuera del sistema a lo largo de las vías de flujo en las rocas ahora erosionadas. El hecho de que la mayoría del uranio se haya movido sólo de 50 a 100 m en estas escalas temporales sugiere que el U no es muy móvil, incluso en un sistema químico activo con un flujo relativamente elevado de agua subterránea.

Las muestras de la zona meteorizada se han analizado en detalle para investigar la *adsorción de radionucleidos*. Esta ha sido modelizada por medio de modelos geoquímicos de complejamiento superficial (Waite *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 13]).

En este estudio se ha hecho especial incidencia en el proceso de fraccionamiento de los radionucleidos en las fases cristalinas durante el transporte. Este proceso no suele aparecer incorporado en los modelos de evaluación de la seguridad, que normalmente sólo incluyen un retardo por sorción en equilibrio lineal. Si los coeficientes de sorción se eligen considerando únicamente las fases en equi-

librio con el agua subterránea, el resultado de despreciar las fases cristalinas sobrestimará la velocidad a la cual se transportan los radionucleidos. Por tanto, es preciso tener en cuenta los procesos cinéticos que conducen a la incorporación de estos elementos en fases cristalinas para conseguir velocidades de transporte más ajustadas a lo observado en el sistema natural.

Retroceso alfa

El retroceso alfa es otro proceso que ha podido influir en el reparto del uranio y sus isótopos hijos entre las fases sólidas y las aguas subterráneas de Koongarra. La probabilidad de transferencia de isótopos entre fases por retroceso alfa y la distancia de eyección del núcleo que ha retrocedido dependen de la superficie de contacto entre las fases, la geometría del sistema y las características físicas de las fases (por ejemplo, óxidos de hierro amorfos o cristalinos en Koongarra).

El mecanismo normal de retroceso alfa hace que las aguas subterráneas suelan tener una relación de actividad $^{234}U/^{238}U$ mayor que uno (por retroceso alfa hacia la solución del ^{234}Th formado por desintegración de un núcleo de ^{238}U cercano a la superficie de un mineral y la posterior conversión del átomo de ^{234}Th en ^{234}U por desintegración en un tiempo medio de 12 días). En Koongarra, sin embargo, las aguas subterráneas de la zona meteorizada (cerca de la superficie) tienen una relación $^{234}U/^{238}U$ *bastante menor que uno* (Payne *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 7]) y, además, está correlacionada con las relaciones de actividad en el uranio accesible (fácilmente lixiviable) de las fases sólidas (Edis *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 8]). Estos valores menores de uno se consideran anómalos y se han explicado (al menos en parte) como el resultado de la transferencia de núcleos de torio por retroceso alfa desde las fases amorfas (más accesibles) hacia las fases cristalinas (menos accesibles) como consecuencia de la desintegración a de los átomos de uranio originales presentes en las fases amorfas (Nightingale, 1988).

La aparente menor movilidad del uranio-234 debido al mecanismo de *emplazamiento por retroceso* puede tener repercusiones para las evaluaciones de la seguridad de un sistema de almacenamiento, ya que este mecanismo no suele tenerse en cuenta y sin embargo parece que puede ser un proceso importante en el retado de la migración de radionucleidos.

Difusión en la matriz

La difusión aparente del uranio desde las fisuras tapizadas con uraninita hacia la matriz cuarzo-clorítica no meteorizada es de 10^{-24} m^2/s (Edis *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 8]). Este valor incorpora los efectos de la difusión, la sorción-desorción y el retroceso alfa y es menor que los valores estimados por Shea (1984) para minerales cloríticos (10^{-22}-10^{-19} m^2/s) en un estudio de laboratorio de granos individuales, y menor también que los citados por este autor para rocas graníticas

(10^{-19}-10^{-16} m^2/s) en experimentos de la misma escala que los realizados en Koongarra. Esto parece indicar que en rocas no meteorizadas, y para la escalas temporales de interés en un AGP, la difusión del uranio en la matriz es un proceso mucho menos relevante que la sorción.

Coloides

Los coloides en Koongarra son predominantemente minerales de la arcilla y óxidos de hierro y son un mecanismo secundario de transporte de radionucleidos en las aguas subterráneas que atraviesan la mineralización. El uranio migra principalmente como especie en solución verdadera, mientras que el torio y el actinio se asocian, sobre todo, con partículas de mayor tamaño, mucho más inmóviles (> 1µm). Sin embargo, de la pequeña proporción de ^{230}Th que pasa a través del filtro de 1 micra, una parte significativa se asocia con coloides.

Aportaciones a la evaluación de la seguridad

Muchos de los procesos que han influido en la evolución de este sistema natural son relevantes en la evaluación de la seguridad de un sistema de almacenamiento de RAA. En particular, el yacimiento de uranio de Koongarra incorpora los siguientes elementos de utilidad en una evaluación del comportamiento (Duerden y Airey, 1994):

- la evolución geológica del área y del yacimiento primario de uranio,
- los procesos de meteorización,
- la evolución del abanico de dispersión del uranio,
- la formación y el transporte de elementos transuránidos y de productos de fisión,
- la distribución de los nucleidos de la serie del uranio entre los diferentes minerales de la roca encajante,
- las transformaciones mineralógicas,
- la caracterización de las vías de flujo del agua subterránea y su variabilidad, y
- el transporte de los nucleidos de la serie del uranio en solución verdadera y por coloides.

Koongarra ha sido considerado un análogo natural del comportamiento del campo próximo y la geosfera de un sistema de almacenamiento de RAA con posterioridad a la entrada de aguas subterráneas debido a un fallo en el sellado. De hecho, en este sentido se ha utilizado en el Informe final de SR-97 (SKB, 1999) en el apartado de procesos de transporte en el escenario de fallo del contenedor. Pero además, este sistema tiene una serie de características que permiten el estudio de un conjunto de procesos de especial relevancia en la evaluación de la seguridad.

Las escalas temporales abarcadas por el estudio del análogo de Koongarra van desde menos de un año a más de 3 millones de años, dependiendo del proceso estudiado, lo que amplía enormemente las escalas temporales de los experimentos de laboratorio.

Se han desarrollado y probado diferentes técnicas de modelización que abarcan procesos tan diversos como el flujo del agua subterránea, la meteorización de la roca encajante, la sorción de radionucleidos, la evolución del abanico de dispersión del uranio y la distribución de los nucleidos de la serie del uranio entre los diferentes minerales de la roca meteorizada. Algunos de estos modelos son relevantes para una evaluación de la seguridad al nivel de procesos individuales y de subsistemas.

La modelización de la evolución de la mineralización secundaria en Koongarra implica un nivel de complejidad similar al que requiere una evaluación del comportamiento para un sistema de AGP en su conjunto. Se ha probado la metodología de generación de escenarios desarrollada por SKB/SKI en un proyecto conjunto de generación de escenarios para la evaluación de la seguridad de un AGP. Además, ARAP ha formado parte, como caso tipo, en la fase 1 del proyecto INTRAVAL de la NEA (NEA, 1999).

En concreto, el análogo natural de Koongarra, según se estudió en el proyecto ARAP, ha jugado un papel más o menos importante en distintos aspectos de relevancia para la evaluación de la seguridad (lo que Wingefors, 1994, denomina *background knowledge*) que se comentan a continuación.

Caracterización del sistema

En Koongarra se han aplicado gran cantidad de técnicas geológicas, geoquímicas y geofísicas para conseguir una completa caracterización del emplazamiento y de su evolución. ARAP ha contribuido a una mejora del entendimiento de la información de base que es necesaria para una correcta evaluación de la seguridad de un AGP de RAA. En particular, en cuanto a la caracterización del emplazamiento, ARAP ha mostrado:

- la utilidad de un programa completo de prospección geofísica,
- la importancia de una evaluación conjunta de la hidrogeología y la geoquímica,
- la importancia del estudio de la evolución geológica del emplazamiento para entender mejor, a todas las escalas posibles, los fenómenos observados y disminuir la incertidumbre en las predicciones, y
- las posibilidades que ofrece un examen detallado de la mineralogía de rocas y suelos.

A modo de ejemplo, la tabla Ko-5 es un resumen de las técnicas multidis-

ciplinares aplicadas durante el proyecto ARAP para mejorar el modelo conceptual del flujo del agua subterránea y el transporte de radionucleidos (Kovach *et al.*, 1994).

Desarrollo de escenarios y modelos conceptuales

Desarrollo de escenarios

En Koongarra se prestó mucha atención a la verificación de la metodología de construcción de escenarios (SKI/SKB, 1989) que se utiliza en la evaluación del comportamiento de un sistema de AGP. Otros objetivos parciales que se perseguían al hacer esto fueron (Skagius y Wingefors, 1992, [ARAP, Vol. 16]): proporcionar una descripción sistémica del análogo; es decir, una descripción de cómo diferentes procesos han contribuido a la formación del abanico de dispersión de uranio, e intentar una derivación lógica de escenarios evolutivos alternativos para el análogo.

El propósito de la descripción sistémica del análogo es facilitar el intercambio de información e ideas entre expertos en evaluación de la seguridad y expertos en el estudio de análogos y contribuir a un mejor entendimiento de la capacidad y las limitaciones que tienen los diferentes modelos para describir los procesos que son importantes para la evaluación de la seguridad.

La metodología adoptada es muy similar a la utilizada por SKI/SKB[32] en su proyecto conjunto de desarrollo de escenarios para la evaluación del comportamiento (SKI, 1991, Chapman *et al.*, 1995) y comprende las siguientes actividades: (i) identificación de todas las características, eventos y procesos (FEPs, del inglés "features, events and processes") que han podido influir en la evolución del análogo; (ii) breve descripción de cada FEP, sus causas y efectos, los aspectos de modelización y las referencias a la literatura pertinente; (iii) selección de FEPs basada en criterios, lo más objetivos posible, sobre la importancia y el papel de cada uno de los FEP en la evolución de la mineralización de uranio; y (iv) clasificación de los FEPs retenidos atendiendo a su naturaleza, agrupando por categorías los FEPs relacionados. Una vez seleccionados y agrupados los FEPs, se procede a la descripción sistémica del análogo y a la formulación de escenarios.

En total se identificaron 242 FEPs, que se agruparon en una de las cuatro categorías siguientes: (i) *eliminados* (52 FEPs), por duplicación, pobre definición, baja probabilidad o consecuencia mínima, (ii) *sistema* (138 FEPs) (lo que SKI/SKB denominan "process system", Chapman *et al.*, 1995, pág. 8), definido como "todos aquellos fenómenos deterministas químicos y físi-

[32] Además, esta metodología de desarrollo de escenarios utilizada en Koongarra fue luego aplicada y ampliada en SITE-94 (SKI, 1996).

cos que han podido influir en la formación del yacimiento secundario de uranio y en el abanico de dispersión en la zona meteorizada" (Skagius y Wingefors, 1992 [ARAP, Vol. 16], pág. v); (iii) *condiciones externas* (39 FEPs), es decir FEPs que han ocurrido con independencia de los fenómenos pertenecientes al sistema (por ejemplo, "Duración e intensidad de la lluvia" o "Erosión y peneplanización"); y (iv) *características externas* (13 FEPs), es decir, FEPs que reflejan la historia de la región pero que no influyen en la evolución del análogo, como por ejemplo los FEPs "Depósitos de talud" o "Líneas de costa antiguas".

> La formulación de escenarios se basó en los FEPs de las categorías "Condiciones externas" y "Características externas". Como ejemplo de aplicación al caso de formación de fosfatos de uranilo, se asume que la meteorización intensa de la roca encajante (los esquistos con clorita y cuarzo) empezó hace unos 1,6 millones de años, al comienzo de la edad de hielo pleistocena. La subsiguiente oxidación y movilización del uranio se admite que ha podido tener lugar tanto en condiciones saturadas como no saturadas. Esto ha dado lugar a la formulación de los siguientes escenarios:
>
> - Escenario "Fosfatos de uranilo formados en condiciones no saturadas". En este escenario el abanico de dispersión evoluciona de forma periódica en conjunción con la alternancia de periodos secos (glaciales) y húmedos (interglaciales) durante la época glacial del Pleistoceno.
> - Escenario "Fosfatos de uranilo formados en condiciones no saturadas en un sólo evento". Aquí, los fosfatos de uranilo se forman bien al principio o al final de la época glacial pleistocena.
> - Escenario "Fosfatos de uranilo formados en condiciones saturadas". En este escenario la mineralización secundaria se forma en conjunción con los periodos de alto y bajo flujo de agua subterránea que se alternan debido a los cambios climáticos.
>
> Además de estos escenarios principales se han desarrollado también variantes menores dependiendo de la posición relativa del nivel freático y el frente de meteorización.

Desarrollo de modelo conceptuales

Las principales aportaciones de Koongarra a la evaluación de la seguridad están relacionadas con el desarrollo y la mejora de los modelos conceptuales sobre el comportamiento de la uraninita ante un proceso de alteración muy agresivo y sobre los procesos de migración y retención de radionucleidos.

Con respecto a este último aspecto, es de resaltar la importancia de los procesos de coprecipitación con determinadas fases sólidas y de sorción en determinadas fases sólidas de elementos relevantes en una evaluación de la seguridad. Aún cuando no se hace referencia a los trabajos desarrollados en este análogo, es evidente el interés en los ejercicios de evaluación de la seguridad de los modelos de coordinación (complejamiento) superficial para analizar los procesos de retención (sorción) de los radionucleidos . De hecho, en SITE-94 (SKI, 1996) se realizaron ya algunos cálculos de "tanteo" con este tipo de modelos (Arthur, 1996). También son citados

como complemento a la aproximación de Kd en SR-97 (SKB, 1999a) y utilizados para el desarrollo de modelos conceptuales en TSPA-VA (US-DOE, 1998). Del mismo modo, la importancia del proceso de retroceso alfa en cuanto a sus efectos sobre el transporte de radionucleidos ha sido claramente demostrada en este estudio.

Adquisición de datos

Algunos datos cuantitativos de Koongarra han sido citados como de potencial aplicabilidad directa para la evaluación del comportamiento de un sistema de AGP. Entre ellos destacan:

- *La velocidad de migración del uranio y otros radionucleidos* (Golian *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 14]). Se ha calculado una velocidad de migración de entre 25 y 100 metros por millón de años. Deducida a partir de la extensión actual del abanico de dispersión (50-100 m) y de su probable edad (1-2 Ma).
- *La difusividad aparente* (Edis *et al.*, 1992 [ARAP, Vol. 8]). Se ha calculado una difusividad aparente (en la matriz clorítica de los esquistos no meteorizados) de 10^{-24} m^2/s, deducida a partir del estudio de perfiles de concentración de uranio por autorradiografía alfa. La distancia de penetración en la matriz desde la pared de las fisuras es del orden de 0,3 mm. En la roca meteorizada la distancia de penetración es mayor, del orden de 3-4 mm, pero se desconoce el mecanismo.

Tabla Ko-5. Contribución de ARAP al modelo conceptual de flujo en Koongarra

Componentes del modelo de flujo	Técnica aplicada						
	Minerales de la serie del U	Petrofísica y geofísica	"Borehole televiewer"	Test de gran escala en acuíferos	Hidroquímica	Isótopos	Tests hidráulicos
Dirección de flujo	X	X		X	X	X	X
Presencia y dirección de las fracturas permeables		X	X	X		X	
Campo de velocidades de flujo	X					X	X
Tiempo de residencia en la zona del yacimiento					X	X	
Papel de la falla de Koongarra				X	X	X	
Estratificación del flujo		X				X	
Grado de mezcla aguas abajo					X	X	X
Complejidad de las trayectorias de flujo		X		X		X	

En el Informe de Procesos del SR-97 (SKB, 1999b) se cita específicamente la aportación de Koongarra con respecto a este último proceso.

Comprobación de códigos y bases de datos

La principal vía de flujo de los radionucleidos a la biosfera (aspecto fundamental en cualquier cálculo de evaluación de la seguridad) es mediante el flujo de las aguas subterráneas, y precisamente éste es el aspecto más relevante del estudio del análogo de Koongarra. La mayoría de los modelos usados en la modelización del transporte en ARAP son más complejos que los utilizados en la modelización más simple realizada en las evaluaciones de la seguridad, en los que se asume la sorción en equilibrio y la ausencia de interacción de los radionucleidos con fases cristalinas.

Tabla Ko-6. Utilización en ejercicios de evaluación de la seguridad, ejercicios de intercomparación y en otros análogos naturales de los códigos manejados en Koongarra

	Códigos usados en Koongarra	Ejercicios de Evaluación de la seguridad	Otros análogos naturales	Ejercicios de intercomparación
Caracterización del modelo hidrogeoquímico del análogo	PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980)	Project-90 (SKI, 1991) NRC IPA-2 (Wescott *et al.*, 1994) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Granitos (Enresa, 1997) AGP-Arcilla (Enresa, 1999) SPA (Baudoin *et al.*, 1999)	Cigar Lake El Berrocal Poços de Caldas Oklo Needle`s Eye Broubster South Terras Maqarin Oman Tono Steemkampskraal	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b)	Project-90 (SKI, 1991) KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Arcilla (Enresa, 1999) TSPA-VA (U.S. DOE, 1998) SR-97 (SKB, 1999a) TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999)	Poços de Caldas Oklo Palmottu Maqarin El Berrocal Kinnekulle Santorini	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991)	SITE-94 (SKI, 1996)		CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	HYDRAQL (Pepelis *et al.*, 1988)			CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	MICROQL (Wetall, 1979)		El Berrocal South Terras	 MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL
Comprobación de modelos acoplados	CHEMTARD (Liew y Read, 1988)		Broubster Poços de Caldas Cigar Lake	(Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	URAFRM (Raffensperger, 1993)			

Además de la modelización del transporte, se llevaron a cabo un importante número de cálculos geoquímicos para la caracterización hidrogeoquímica del sistema y de la génesis del yacimiento. Estos cálculos permitieron obtener una serie de conclusiones de gran interés no sólo para la comprensión del comportamiento del sistema natural, sino también para la comprobación de la aplicabilidad de distintos códigos geoquímicos y bases de datos termodinámicos. En la tabla Ko-6 se presentan todos los códigos utilizados en este análogo indicándose los ejercicios de evaluación de la seguridad, proyectos de intercomparación y análogos en los que también se han empleado esos códigos.

Respecto al **comportamiento del sistema natural**, las conclusiones más relevantes son las siguientes:

- Datos de Koongarra se han utilizado para el desarrollo y comprobación de URAFRM (Garven y Raffensperger, 1994), un código de transporte reactivo a escala de cuenca, que ha proporcionado una visión cuantitativa del proceso de formación de los yacimientos de uranio de tipo disconforme (Kovach *et al.*, 1994)[33].
- El perfil de alteración de Koongarra ha sido modelizado mediante el código EQ3/6 (Wolery, 1983), suponiendo la reacción sucesiva de aguas de lluvia oxidantes (con concentraciones de CO_2 disuelto iguales a las medidas en el suelo) con la roca encajante del yacimiento (esquistos con cuarzo y clorita). En esta simulación está implícito un modelo conceptual de infiltración del agua subterránea en la zona meteorizada no saturada (Kovach *et al.*, 1994).
- Se ha conseguido un acuerdo razonable entre la hidroquímica y mineralogía de Koongarra y las predichas por las simulaciones gracias al uso de nuevos datos termodinámicos para los fosfatos de uranilo, que han sido incorporados en una nueva base de datos termodinámicos (base de datos de la universidad Johns Hopkins (Bennett y Read, 1992 [ARAP, Vol. 10]).
- La modelización geoquímica de los silicatos de uranilo ha puesto de manifiesto la necesidad de mejorar los datos termodinámicos para este grupo de minerales, ya que los silicatos de uranilo predichos por los códigos geoquímicos no son los que se observan en Koongarra.

Con respecto a la **comprobación de códigos**, en el análogo de Koongarra se utilizaron distintos modelos de pautas de reacción. Dos de ellos, EQ3/6 y

[33] Los resultados obtenidos con este código sobre la génesis de los yacimientos de tipo disconforme se comentarán en el Análogo de Cigar Lake.

PHREEQE, son los que tienen una mayor difusión tanto en el ámbito científico como de la evaluación de la seguridad (tabla Ko-6). Además, EQ3/6 ha sido admitido como código validado para su uso en Yucca Mountain y se encuentra explícitamente contemplado como uno de los módulos del programa general de evaluación de la seguridad utilizado en TSPA-VA (U.S. DOE, 1998).

El código MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991) ha sido desarrollado por la U.S. EPA y es ampliamente utilizado en el ámbito científico. Además, participó en el proyecto de CHEMVAL-2 y fue utilizado en SITE-94 (SKI, 1996) para realizar cálculos de sorción mediante el modelo de coordinación superficial que incorpora (Arthur, 1996). Los códigos MICROQL (Wetall, 1979) e HIDRAQL (Pepelis *et al.*, 1988) han sido bastante menos utilizados en el ámbito de la evaluación de la seguridad (tabla Ko-6) quizás porque su característica más destacada sea la incorporación de modelos de coordinación superficial, poco utilizados en los ejercicios de evaluación de la seguridad hasta el momento.

De los dos códigos de transporte reactivo manejados, CHEMTARD (Bennet *et al.*, 1992) es uno de los clásicamente considerados dentro de proyectos de intercomparación (MIRAGE, Marsily, 1990; CHEMVAL, Read y Broyd, 1989; y CHEMVAL-2, Read, 1994) y ha sido utilizado en otros análogos naturales, especialmente, en el estudio comparativo sobre la modelización de avance del frente redox en Poços de Caldas (Cross *et al.*, 1991). El otro código de este tipo, URAFRM (Raffensperger, 1993), fue utilizado en la simulación de la génesis de yacimientos de tipo disconforme, utilizando de forma simultánea datos tanto de Koongarra como de Cigar Lake. Los resultados obtenidos reproducían no sólo la formación de los depósitos de uranio sino también los distintos halos de alteración asociados a los mismos.

El número de **bases de datos termodinámicos** manejadas en las distintas actividades de modelización realizadas en Koongarra es relativamente elevado (tabla Ko-2). En este análogo la metodología de modelización incluyó la realización de análisis de sensibilidad de los resultados obtenidos frente a los datos termodinámicos manejados (utilizándose distintas bases de datos en la simulación de un mismo proceso), lo cual resulta especialmente destacable ya que se trata de uno de los pocos análogos en el que se maneja explícitamente esta metodología.

De las bases de datos utilizadas en Koongarra destaca CHEMVAL (versiones 3 y 4) una de las más verificadas en otros análogos (en alguna de sus diferentes versiones; Koongarra, Poços de Caldas, Maqarin, Neddle's Eye, Broubster, South Terras y Steemkampskraal) y usada directamente en algunos ejercicios de evaluación de la seguridad (como es el caso de CHEMVAL-6 en el AGP-Arcillas y el AGP-Granito; ENRESA, 1999 y 1997, respectivamente). Para los cálculos relativos al uranio, en distintas actividades de modelización, se incluyeron los datos procedentes de la base de datos de NEA (1989), una versión anterior de la conocida versión de NEA (1992;

Grenthe *et al.*, 1992a). El uso de alguna de las versiones de esta base de datos ha sido generalizado en el estudio de análogos naturales (Oman, Broubster, Oklo y Palmottu), constituye una de las referencias normalmente examinadas en los ejercicios de evaluación de la seguridad al determinar los límites de solubilidad de los radionucleidos (por ejemplo, SR-97 o TILA-99; SKB, 1999a; Vieno y Nordman, 1999) y es una de las normalmente distribuidas en códigos como EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b) o CHESS (Van der Lee y De Windt, 1999) .

Respecto a la base de datos desarrollada específicamente para este análogo, la Johns Hopkins (JH1 y JH2; tabla Ko-2), lo cierto es que no existen muchas referencias sobre su uso ni en el ámbito académico ni en el de la evaluación de la seguridad. Sólo en algunos trabajos sobre la génesis del yacimiento de Koongarra, realizados posteriormente a la finalización del estudio del análogo por alguno de los participantes en el mismo (por ejemplo, Komninou y Sverjensky, 1996), existen referencias a su empleo. Se trata de una base de datos cuya fuente fundamental es la del código EQ3/6, desarrollada para ser consistente con el resto de datos de esta última y cuyo formato parece haberse desarrollado también para ese código. Uno de los participantes en su desarrollo, D. Sverjensky, colabora frecuentemente en el refinamiento de las bases de datos de EQ3/6 o SUPCRT, motivo por el que no sería de extrañar que los datos de JH1 o JH2 se encuentren incorporados a alguna de las versiones existentes de esas bases de datos.

Adicionalmente, en la modelización de la génesis del yacimiento realizada por Raffensperger y Garven (1995 a y b) se utilizaron los datos termodinámicos procedentes de SUPCRT-92 (Jonhson *et al.*, 1992). Esta base de datos fue una de las fuentes utilizadas en la determinación de los límites de solubilidad de SITE-94 (Arthur y Apted, 1996), ha sido valorada positivamente por NAGRA (Pearson *et al.*, 1992), se encuentra estrechamente ligada al código EQ3/6 (uno de los códigos más empleados en los ejercicios de evaluación de la seguridad) y constituye una referencia frecuente en la literatura científica.

1.1.3. Análogo de Cigar Lake (Canadá)

Introducción

El yacimiento de uranio de Cigar Lake se encuentra al SE del lago Waterbury en la Cuenca de Athabasca (Saskatchewan, Canadá). Es un depósito de tipo disconforme *(unconformity-type)* de uraninita y pechblenda, situado a 450 m de profundidad, rodeado por un halo arcilloso e instalado en un sistema hidrológico activo constituido por aguas muy diluidas que pierden su carácter inicial oxidante por reacción con el encajante y son reductoras en el entorno del yacimiento.

Constituye uno de los análogos naturales más referenciados en la literatura sobre la evaluación de la seguridad y a ello contribuye la analogía que muestra con los conceptos que se han desarrollado internacionalmente para el almacenamiento de combustible nuclear en formaciones cristalinas profundas (Cramer, 1986; Cramer *et al.*, 1987). El deposito de uranio (combustible) se encuentra a 450 m de profundidad (profundidad similar a la de muchos de los conceptos de almacenamiento considerados actualmente), rodeado por un halo arcilloso (barrera bentonítica), encajado en materiales areníticos con circulación activa de aguas subterráneas (geosfera) y sin huella en superficie de su presencia desde su formación hace 1300 millones de años (estabilidad a largo plazo del concepto de AGP).

El estudio del análogo natural de Cigar Lake comenzó en 1984 como fruto de la cooperación entre AECL (Atomic Energy of Canada Limited), COGEMA Canada Ltd (exploration company) y CLMC (Cigar Lake Mining Corporation). En 1989 se incorporó SKB y, algo después, el Departamento de Energía norteamericano (U.S. DOE) a través del Laboratorio de Los Álamos (LANL), comenzando un proyecto que duraría hasta 1993.

Los resultados de este proyecto de investigación fueron editados por AECL y SKB en 1994 (recogiendo parcialmente algunos datos de la etapa 1984-1989; Cramer y Smellie, 1994) y constituyen lo que podemos llamar "documentación oficial del análogo". Los objetivos centrales de este estudio fueron analizar los procesos de interacción agua-roca en el depósito y estudiar la migración de elementos traza en torno al mismo. Más específicamente, y en lo que se refiere a los temas relacionados con la evaluación de la seguridad, los objetivos propuestos incluían:

- La evaluación de la estabilidad de la uraninita y de la influencia de la radiólisis en su disolución y posterior migración de radionucleidos.
- La evaluación de modelos de transporte de radionucleidos a través de la barrera bentonítica.
- La evaluación de códigos y bases de datos termodinámicos.
- El estudio del papel de los coloides, componentes orgánicos y microbios en los procesos de transporte de radionucleidos.

En 1995, el SKB sueco financió una revisión de los datos obtenidos durante los estudios anteriores con el propósito de aprovechar mejor esa información a la luz de la que iba apareciendo de otros análogos y con la ayuda de modelos no utilizados en su momento. Esta circunstancia constituye una particularidad del análogo de Cigar Lake ya que, hasta el momento, es el único de los grandes análogos cuyos datos han sido aprovechados y reevaluados en un proyecto posterior. Los resultados de este segundo estudio fueron publicados por Smellie y Karlsson en 1996. Los objetivos propuestos en esta nueva etapa fueron:

- La modelización de la génesis del yacimiento.
  Este fue uno de los aspectos a los que se concedió más importancia debido a varias circunstancias:
  - En primer lugar, dado que los estudios iniciales indicaban que no se había producido una movilización apreciable de radionucleidos en torno al yacimiento (en condiciones de baja temperatura), había que aumentar el grado de detalle para valorar las pequeñas indicaciones existentes sobre esa movilización en la mineralogía y geoquímica del análogo; ello exigía un conocimiento más detallado de las posibles reacciones fósiles que hubieran afectado al yacimiento desde su génesis y separar, así, las reacciones de baja temperatura que pudieran haberse sobreimpuesto a las hidrotermales.
  - En segundo lugar, el origen de los óxidos de hierro (III) que aparecen en la interfase entre el yacimiento y el halo de arcillas podía estar relacionado con la propia génesis del yacimiento o con procesos radiolíticos desarrollados después de la formación del depósito (aspecto de considerable interés dada la potencial importancia de la radiólisis en la evaluación de la seguridad). Evidentemente, resultaba necesario analizar en detalle esta cuestión para obtener una correcta interpretación de la génesis de estos óxidos.
  - Y, por último, algunas de las críticas realizadas a los resultados obtenidos en Cigar Lake (Smellie y Karlsson, 1996) se apoyaron en un yacimiento próximo, el de Close Lake, de similares características pero sin apenas uranio. Ello podía interpretarse como resultado de una movilización importante de este elemento a partir de un yacimiento de riqueza similar a la de Cigar Lake, o como un yacimiento que jamás alcanzó esa riqueza.
- La revisión y ampliación del estudio sobre la radiólisis.
  Posiblemente éste fue el tema al que se prestó una mayor atención. Partiendo de los resultados ya obtenidos durante el proyecto de investigación original, en esta revisión se propuso:
  - revisar los cálculos de radiólisis del agua,
  - desarrollar nuevos modelos de radiólisis capaces de valorar la distribución de la radiación desencadenante del proceso en función de la geometría de los granos de UO_2 y
  - comparar los resultados obtenidos por esos nuevos modelos con las evidencias de radiólisis del análogo.
- La ampliación del estudio sobre el papel del halo arcilloso que rodea el yacimiento, como análogo de la barrera bentonítica.
- La revisión del modelo hidrogeoquímico del análogo y clarificación de algunos puntos conflictivos mediante el uso de códigos no utilizados en el proyecto original.

- La revisión de la incidencia de los componentes orgánicos y de la actividad microbiológica en el transporte de radionucleidos.

Independientemente del considerable volumen de información proporcionado por ambos proyectos, existe una enorme cantidad de estudios científicos sobre la cuenca de Athabasca y la exploración, mineralogía, geoquímica y génesis de sus yacimientos de uranio. La información de este tipo ha sido empleada en el presente trabajo sólo en determinados apartados descriptivos. No obstante, de este conjunto de trabajos merece la pena destacar el realizado por Fayek *et al.* (1997) sobre la mineralogía del yacimiento de Cigar Lake ya que estos autores (entre los que se encuentran algunos participantes en el proyecto original de estudio del análogo) enfocan algunas de sus conclusiones hacia la evaluación de este yacimiento como análogo.

Asimismo se han considerado con especial atención los trabajos desarrollados por Garven y Raffensperger acerca de la génesis de los yacimientos de uranio de tipo disconforme. Estos trabajos se recogieron inicialmente en el Análogo de Koongarra (Garven y Raffensperger, 1994) y, aunque sus principales resultados abarcaron también a la Cuenca de Athabasca, fueron publicados en su versión más completa de forma independiente a ambos proyectos de análogos naturales (Raffensperger y Garven, 1995 a y b). No obstante, la importancia de sus conclusiones en cuanto a la modelización de la génesis de este tipo de yacimientos hizo que dichos resultados fueran empleados, al menos, en la revisión realizada del proyecto de Cigar Lake (Duro y Bruno, 1995; Smellie y Karlsson, 1996).

El resumen que se presenta a continuación comienza con la descripción del área en la que se sitúa el yacimiento y el contexto metalogenético del mismo para después centrarse en una descripción detallada del sistema de Cigar Lake, sus características geológicas y mineralógicas principales. En cuanto a la mineralogía y geoquímica de las fases sólidas, se comentan los aspectos más relevantes de las uraninitas que constituyen la mena del yacimiento y del halo arcilloso que lo rodea. Los aspectos hidrogeológicos se centran en los modelos de flujo regional y local desarrollados para la comprensión de las principales vías de flujo y transporte del sistema. En el apartado sobre las aguas subterráneas se describen las características químicas principales y los contenidos de material coloidal y poblaciones microbianas. Finalmente, una vez expuestos todos los datos obtenidos en estos estudios se plantean y describen los distintos tipos de modelización llevados a cabo en las dos fases de tratamiento de este análogo, es decir, la modelización hidrogeoquímica general, la modelización de frentes redox, la modelización predictiva (BPM) y, finalmente los modelos sobre génesis y evolución del yacimiento. Por último se describen las principales analogías de Cigar Lake y las aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas.

Marco geológico

Los depósitos de uranio que aparecen en la Cuenca de Athabasca fueron descubiertos a finales de la década de los 60. Se trata de depósitos de tipo disconforme situados a menos de 500 m de profundidad. Su accesibilidad y alto grado de riqueza pronto los convirtieron en un objetivo prioritario de la exploración minera. En esta zona se encontraron algunos de los mayores yacimientos de uranio del mundo y, actualmente, se obtiene de su explotación el 30% de la producción mundial. Las reservas estimadas se sitúan en torno a los 427 millones de toneladas de U_3O_8.

Más tarde, a finales de la década de los 80, se comenzó a prestar atención a las concentraciones de REE que aparecían asociadas a estos depósitos de uranio. La uraninita y la pechblenda, principales minerales de uranio de los yacimientos, podían albergar contenidos de REE de hasta 12000 ppm, lo que supone una reserva total de casi $5{\cdot}10^6$ kg de esos elementos en toda la cuenca.

Los principales yacimientos de uranio en la cuenca de Athabasca se sitúan en su extremo oriental y suroriental (Rabbit Lake, Sue Zone, Key Lake, Midwest Lake, Cigar Lake y McArthur River) aunque también aparece alguno en su parte central (Cluff Lake; figura CL-1). Todos ellos muestran características muy similares y se encuentran asociados a la disconformidad existente entre los materiales del basamento, fundamentalmente rocas metamórficas (gneises arcaicos y metasedimentos phebienses) y los materiales sedimentarios detríticos que rellenan esta cuenca. La parte superior del basamento gneísico que define esta disconformidad muestra el desarrollo de un paleosuelo (regolito) de varios metros de espesor, muy alterado y constituido por illita, hematites, caolinita y clorita.

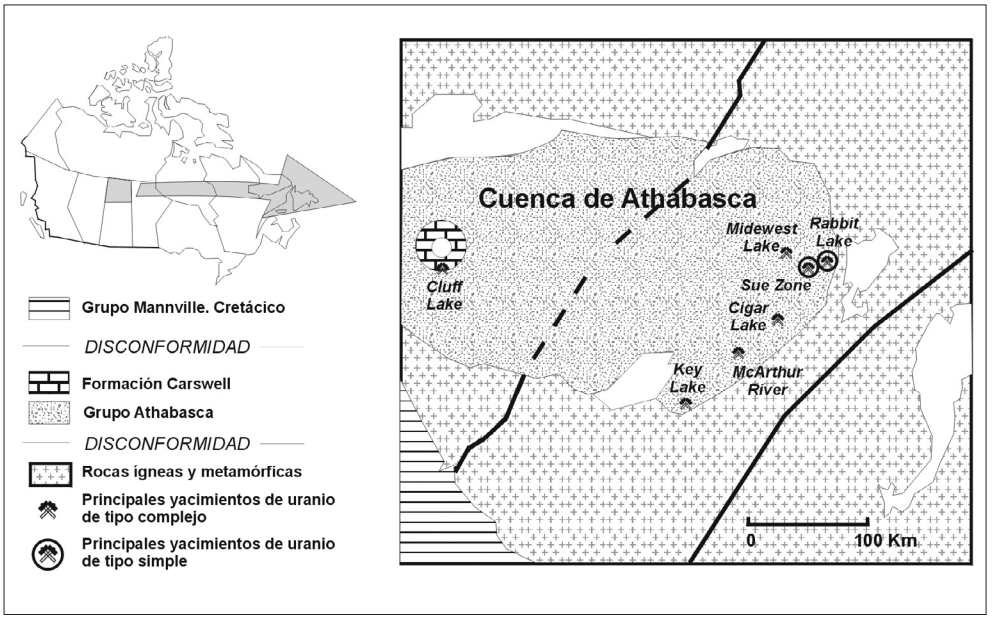


Figura CL-1. Situación de la Cuenca de Athabasca (Canadá) y de los principales yacimientos de uranio de tipo disconforme de dicha cuenca, entre los que se encuentra el de Cigar Lake (modificado de Raffensperger y Garven, 1995a).

Los materiales del basamento fueron plegados y metamorfizados durante la Orogenia Hudsoniana, hace 1850 Ma. Tras ello, sufrieron una etapa de levantamiento y exposición subaérea, momento en el que los procesos de meteorización generaron el paleosuelo asociado actualmente a la disconformidad en el fondo de la cuenca.Unos 200 Ma después, comenzó a formarse la cuenca de Athabasca, compartimentada en una serie de subcuencas de dirección NE-SW, cuya génesis estuvo controlada por las grandes fracturas de edad Hudsoniana que afectaron a los materiales gneísicos (figura CL-2C). El relleno de dichas cuencas tuvo lugar hace 1450 Ma con materiales fundamentalmente constituidos por arenitas fluviales y marinas, de carácter maduro, depositadas en un ambiente costero poco profundo. Este conjunto de materiales de relleno constituye el estratigráficamente denominado Grupo Athabasca (figura CL-1).

Algo más en detalle (figura CL-2A y B), la secuencia basal del Grupo Athabasca (Formaciones Manitou Falls y Fair Point) está formada por materiales detríticos permeables de tamaño de grano muy variable, constituidos por conglomerados ricos en hematites y arenitas limolíticas. La hematites se encuentra diseminada por todas estas capas sedimentarias y procede de una alteración oxidante que afectó localmente a la fracción pesada de estas rocas. Sobre esta secuencia basal se disponen una serie de formaciones menos permeables constituidas por arenitas marinas de tipo arcósico, limolitas y arcillas fosfáticas (Formaciones Lazenby Lake, Wolverine Point, Locker Lake, Otherside y Tuna Lake); finalmente, la columna litológica termina con lutitas (Formación Douglas) y dolomías estromatolíticas (Formación Carswell).

Este conjunto de materiales sedimentarios de la Cuenca de Athabasca está afectado por una serie de diques máficos de dirección NW-SE (figura CL-2.C) que se emplazaron en dos periodos de actividad tectónica y reactivación del sistema de fracturas de la cuenca hace entre 1350 y 900 Ma. Estas grandes fracturas de edad hudsoniana, constituyen los principales lineamientos estructurales de la cuenca (afectando al relleno sedimentario) y han permanecido intermitentemente activas (se produjo otra fase de actividad hace 300 millones de años) hasta tiempos relativamente recientes (Hoeve y Quirt, 1984; Fayek y Kyser, 1997). Estas fases de reactivación tectónica coinciden con las etapas de mineralización-alteración identificadas en la mayoría de los yacimientos de la Cuenca de Athabasca. La primera, y más importante, se produjo hace 1350-1300 millones de años, "tan sólo" unos 100 o 150 millones de años después de que comenzara el relleno de la cuenca de Athabasca; la segunda tuvo lugar hace unos 1000 millones de años y la última, y más reciente, hace 300 millones de años (Fayek *et al.*, 1997).

Los yacimientos de uranio de la cuenca de Athabasca: génesis, tipos y características

Las hipótesis sobre la génesis de este tipo de yacimientos han sido muy variadas planteándose, inicialmente, orígenes supergénicos (alteración de rocas gra-

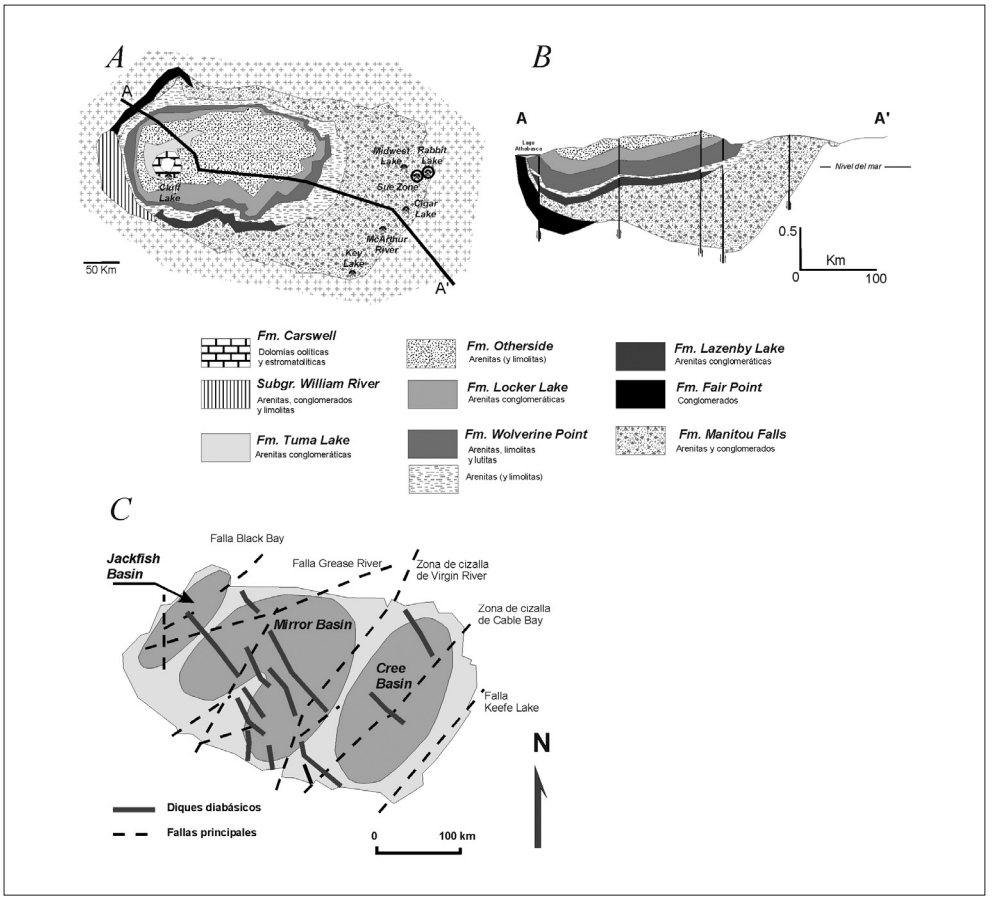


Figura CL-2: Geología de la Cuenca de Athabasca. A.- Mapa geológico de la Cuenca en que se señalan las distintas formaciones que constituyen el Grupo Athabasca. B.- Corte geológico A-A´. C.- Localización de las subcuencas que compartimentan la Cuenca de Athabasca con los principales sistemas de fracturas y diques diabásicos (modificado de Raffensperger y Garven, 1995; Fayek y Kyser (1997).

níticas preexistentes, transporte del uranio por aguas superficiales y subterráneas y acumulación en la zona del paleosuelo o regolito; obsérvese que este modelo implica que la formación de los yacimientos se produce antes del relleno de la cuenca por los materiales del grupo Athabasca), hipogénicos (fluidos mineralizantes de origen magmático o metamórfico profundo) y poligénicos (normalmente combinando aspectos de los dos anteriores). Para una valoración detallada de estos modelos y sus problemas véase Marmont (1987).

Estas hipótesis previas fueron desechadas conforme se acumulaban los datos sobre las edades de las fases de mineralización y de los procesos de alteración asociados, así como sobre los resultados de los análisis de inclusiones fluidas. En la actualidad, la mayoría de los autores propugnan un origen diagenético-hidrotermal para estos yacimientos de uranio de tipo disconforme. Con ciertas variantes (ver el apartado sobre la modelización de la génesis de los yacimientos), esta hipótesis considera que los sedimentos de la cuenca fueron afectados por soluciones oxidantes, de muy alta concentración total de sólidos disueltos (>100000 mg/l) y con contenidos notables de U procedente del lixi-

viado de las arenitas. Estas salmueras diagenéticas basales, con temperaturas próximas a los 200 °C, produjeron amplias zonas de alteración a escala de cuenca en los materiales areníticos por los que circulaban.

Por otro lado, los materiales del basamento fueron afectados por fluidos hidrotermales reductores, química e isotópicamente distintos. Estos fluidos desarrollaron su carácter reductor como consecuencia de la alteración del grafito (y de la subsiguiente generación de metano) presente en los materiales encajantes. Canalizados a través de las fracturas del basamento, alcanzaron la disconformidad mezclándose con las salmueras oxidantes que circulaban por la base de la cuenca y produciendo el depósito de minerales uraníferos. Este mecanismo explica la asociación de los depósitos de uranio disconformes con las fallas inversas de gran ángulo (figura CL-2C), situación que además coincide con la existencia en los materiales del basamento de gneises y pizarras ricas en grafito (Fayek y Kyser, 1997).

Se trata, por tanto, de un modelo conceptual relativamente simple en el que las soluciones diagenéticas basales son las portadoras del uranio y, al llegar a la interfase redox desarrollada en la disconformidad por la alteración hidrotermal de los materiales grafíticos, se produce la mineralización. Estos procesos tuvieron lugar a una profundidad estimada (a partir de datos derivados del estudio de inclusiones fluidas) de 5 a 7 km, espesor que alcanzó el relleno sedimentario de la cuenca en el Proterozoico Medio (la potencia actual del relleno sedimentario de la Cuenca de Athabasca es de 1 a 2 km).

Dentro de este modelo general, atendiendo a la relación espacial del yacimiento con la disconformidad, a la presencia de fases sulfurosas en la mineralización y a los contenidos en elementos de las Tierras Raras (REE), pueden diferenciarse dos tipos de yacimientos de uranio en la Cuenca de Athabasca (Fayek y Kyser, 1997; figura CL-3):

- depósitos complejos:

  Encajados en los materiales del basamento, se extienden en las arenitas suprayacentes. Son depósitos de uranio que atraviesan el contacto entre ambos materiales y a los que se asocia una importante presencia de sulfuros y arseniuros de Ni-Co-Fe-Cu-Pb. La existencia de estas fases asociadas indica que el depósito de uranio tuvo lugar en condiciones muy reductoras y con una importante participación de fluidos procedentes del basamento en la mezcla con las aguas diagenéticas oxidantes. Los contenidos de REE de las uraninitas y pechblendas en este tipo de yacimientos es muy elevado y las relaciones entre los elementos ligeros (LREE) y pesados (HREE) de esta serie de elementos no muestran fraccionamientos importantes (HREE/LREE ≈1).

- depósitos simples:

  Son yacimientos de uranio, que como los anteriores, están asociados a la disconformidad pero aparecen encajados exclusivamente en los materiales del basamento. Estos de-

pósitos sólo presentan trazas de sulfuros y arseniuros, lo que indicaría unas condiciones de depósito menos reductoras, con una mínima o nula contribución de los fluidos del basamento (las aguas diagenéticas oxidantes se reducirían por interacción con el encajante y no por un proceso de mezcla de aguas). Los contenidos de REE de los minerales de uranio de este tipo de depósitos son menores que los de tipo complejo y las relaciones HREE/LREE son siempre mayores de la unidad (lo que indica un mayor fraccionamiento entre los elementos ligeros y pesados de la serie).

En la cuenca de Athabasca (Canadá), los yacimientos más abundantes son de tipo complejo, categoría en la que se incluye el de Cigar Lake. Por el contrario, en la cuenca McArthur (en Australia, otra de las cuencas con depósitos de uranio de tipo disconforme, de génesis, edad y emplazamiento geológico similar a los de la cuenca de Athabasca) donde se encuentra el análogo de Koongarra, son más abundantes los de tipo simple[34].

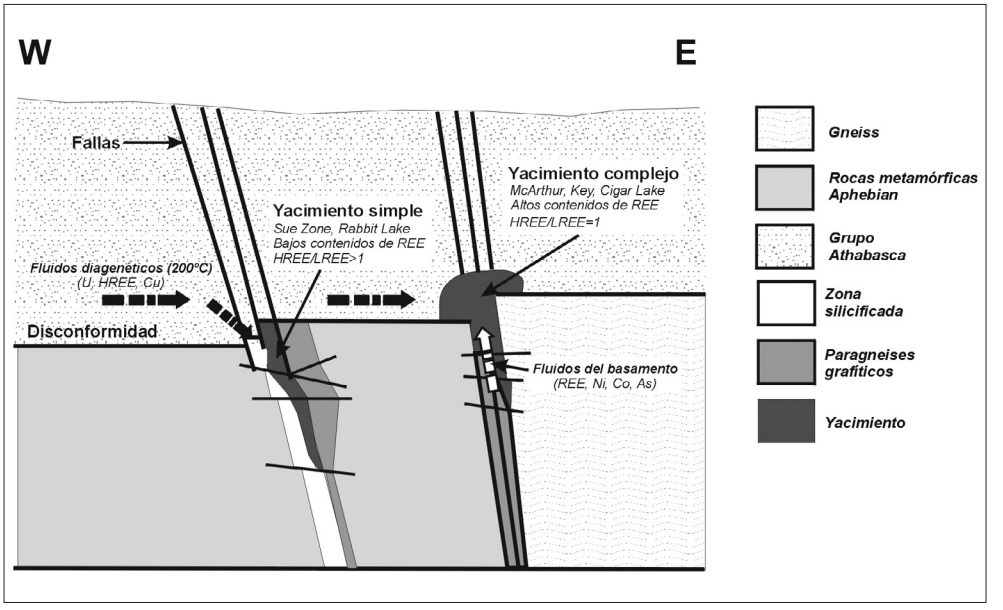


Figura CL-3. Tipos de yacimientos disconformes (simples y complejos) y modelo genético clásico en el que la mineralización se produce por mezcla de soluciones reductoras del basamento con soluciones diagenéticas oxidantes que circulan por el fondo de la cuenca (modificado de Fayek y Kyser, 1997).

Independientemente de esta sistematización, todos los yacimientos de la cuenca se caracterizan por presentar a su alrededor una zonación mineralógica (halos de alteración), más o menos bien desarrollada, generada por los procesos de alteración hidrotermal concomitantes con su génesis. En términos generales y enumerándolas desde el contacto con la mineralización hacia el encajante, estos

[34] En todo o en parte debido a que las arenitas Kombolgie, equivalentes a las de Athabasca, han sido muy erosionadas y puede que, aún siendo inicialmente yacimientos de tipo complejo, la parte del yacimiento encajada en las arenitas haya sido también desmontada con las mismas; Raffensperger y Garven, 1995 a y b).

halos de alteración están constituidos por capas hematíticas, seguidas por zonas arcillosas (illíticas o cloríticas) decoloradas (sin hematites) con evidencias de una masiva disolución de cuarzo (lo que les da un carácter friable) y, por último, zonas con procesos de precipitación masiva de cuarzo. Cigar Lake es, precisamente, el yacimiento que muestra un desarrollo más completo y organizado (concéntricamente) de su halo de alteración. Dado el interés que tiene la génesis y la distribución de esta zonación mineralógica como analogía de parte de las barreras de ingeniería de un AGP y de los procesos asociados al campo cercano, será descrita más en detalle en apartados siguientes.

Etapas de mineralización

Los estudios realizados sobre el conjunto de yacimientos de uranio de la cuenca de Athabasca han identificado la presencia de tres fases de mineralización para el yacimiento de Cigar Lake[35] (Hoeve y Quirt, 1984, 1987; Fayek y Kyser, 1997) coincidentes con las señaladas por Bruneton (1987) y más recientemente por Fayek *et al.* (1997).

La **primera etapa de mineralización** tuvo lugar hace unos 1300-1400 millones de años y fue la principal responsable de la formación de los yacimientos, generándose uraninita y pechblenda euhedrales entre las que aparecen arseniuros y sulfoarseniuros de Ni y Co. Las fases de uranio de esta etapa se caracterizan por presentar altos contenidos de plomo, bajas concentraciones de sílice y calcio (Fayek y Kyser, 1997) y valores de $\delta^{18}O$ entre 30.1 y 15.2 (Fayek *et al.*, 1997).

Los procesos de alteración inducidos en esta etapa por los fluidos hidrotermales responsables de la mineralización (fluidos de carácter reductor y con temperaturas de 200 ^{o}C), provocaron una importante illitización (tanto del basamento como de las arenitas), una intensa disolución del cuarzo, la destrucción del grafito del basamento, la formación de hidrocarburos sólidos y la aparicion de la capa hematítica secundaria (Hoeve y Quirt, 1984, 1987).

La **segunda etapa de mineralización** se produjo hace unos 1000 millones de años coincidiendo con una importante reactivación de la actividad tectónica e hi-

[35] Las edades asignadas a las etapas de mineralización corresponden a las determinadas a partir de los minerales arcillosos generados en los tres grandes eventos hidrotermales que afectaron a la cuenca de Athabasca (Cumming y Krstic, 1992; Kotzer y Kyser, 1995; Fayek et al., 1997). Las dataciones realizadas sobre los minerales de uranio de cada etapa mediante el método de U-Pb suelen proporcionar valores muy variables debido, posiblemente, a la alteración producida por los fluidos que afectaron a los yacimientos en las sucesivas etapas hidrotermales. Este problema, común a todos los yacimientos estudiados en la cuenca de Athabasca (Fayek y Kyser, 1997), también afecta al de Cigar Lake donde, por ejemplo, Fayek et al., (1997) obtienen edades de 1106 a 1205 millones de años para la primera etapa, de 628 a 972 para la segunda y de 19 a 515 millones de años para la tercera. En los informes finales de las dos etapas de estudio del análogo de Cigar Lake suelen encontrarse discrepancias en las edades asignadas a cada una de las etapas, del mismo rango que las identificadas por Fayek et al. (1997). No obstante, en los trabajos de revisión del análogo (Smellie y Karlsson, 1996) parece adoptarse el criterio de utilizar las edades determinadas para los estadios hidrotermales identificados en la cuenca.

drotermal en la cuenca. Como resultado de ella se produjo la génesis de uraninita y pechblenda asociadas con arseniuros y sulfoarseniuros de Ni, Cu y Co así como con sulfuros de Cu y Fe, fundamentalmente. Las fases de uranio se caracterizan por menores contenidos de Pb y mayores de sílice y calcio que las de la etapa anterior, aunque muestran valores de $\delta^{18}O$ similares (Fayek *et al.*, 1997).

Esta segunda etapa, también de naturaleza hidrotermal (la temperatura de los fluidos se situaría entre los 150 y 200 °C), superpondría nuevos procesos de alteración (de similar naturaleza a los descritos en la primera etapa) sobre los ya sufridos por los materiales encajantes, destacando una amplia decoloración de las arenitas.

La **tercera y última etapa** tuvo lugar hace 300 millones de años y supuso, básicamente, una removilización del uranio previamente formado, a favor de la cual se produjo la precipitación o recristallización de nueva uraninita (Fayek *et al.*, 1997), así como la génesis de pechblenda, coffinita, sulfuros de Cu y Fe y óxidos-oxhidróxidos de hierro. Las uraninitas muestran todavía menores contenidos de Pb que las de la etapa anterior y valores de $\delta^{18}O$ entre 10,0 y 3,4 (Fayek y Kyser, 1997; Fayek et al., 1997).

Económicamente esta etapa tiene una importancia muy local ya que a lo sumo generó mineralizaciones colgadas sobre el yacimiento principal, a favor de fracturas, o mínimos enriquecimientos de uranio en el basamento.

Los procesos de alteración asociados a esta etapa se encuentran representados por una intensa caolinitización. Los estudios de inclusiones fluidas parecen indicar que las soluciones asociadas a esta tercera etapa eran de origen meteórico con temperaturas en torno a 50 °C (Hoeve y Quirt, 1984, 1987).

El yacimiento de Cigar Lake en la actualidad

El yacimiento de uranio de Cigar Lake aparece sobre la disconformidad encajado en las arenitas de Athabasca, formando un lentejón irregular de unos 2000 m de longitud, de 25 a 100 m de anchura y de 1 a 20 m de espesor. Esta zona mineralizada está rodeada (figura CL-4) por un halo rico en arcillas de 5 a 30 m de espesor, que está formado fundamentalmente por illita, escasa caolinita y cuarzo, con minerales accesorios como el rutilo.

Las arenitas que encajan el yacimiento son las de la Formación Manitou Falls, el principal miembro del Grupo Athabasca en el extremo oriental de la cuenca (figura CL-2). Ramaekers (1981) distinguió tres unidades estratigráficas en las arenitas de esta formación. De techo a base en la columna de la zona, son:

- La unidad más superficial (MFd), constituida por arenitas de tamaño de grano homogéneo (medio-fino) e intercalaciones de lutitas. Esta unidad está afectada por una marcada limonitización de origen meteórico que se extiende hasta su base.

- La unidad intermedia (MFc), caracterizada por presentar materiales areníticos de mayor tamaño de grano (medio-grueso) con intercalaciones microconglomeráticas.
- La unidad más profunda (MFb), constituida por arenitas de mayor tamaño de grano que la anterior y frecuentes intercalaciones conglomeráticas. El límite superior de esta unidad está marcado, precisamente, por la aparición de unos niveles conglomeráticos con más de dos metros de potencia (Bruneton, 1993; Cramer, 1994a). La base de esta unidad está asimismo caracterizada por la presencia de un nivel conglomerático, de 5 a 15 m de espesor, que descansa directamente sobre la disconformidad con el basamento.

Las variaciones en el tamaño de grano de los materiales detríticos de estas unidades tienen un importante reflejo en su conductividad hidraúlica y, por tanto, en la definición del sistema de flujo del agua subterránea en esta zona (figura CL-5; Winberg y Stevenson, 1994). Por ello, dentro del proyecto de estudio del análogo, se definieron en paralelo dos unidades "hidrogeológicas" (Cramer y Nesbitt, 1994a) en las arenitas de la formación Manitou Falls: la de las **Arenitas Superiores** (constituida por los materiales menos permeables de las unidades estratigráficas MFd y MFc y que se extiende hasta una profundidad de 210 m) y la de las **Arenitas Inferiores** (formada por la unidad estratigráfica MFb más permeable y que se extiende desde los 210 a los 450 m de profundidad). Esta división pasó a ser de uso generalizado en todos los estudios realizados sobre el análogo, apareciendo repetidamente en distintos esquemas y gráficos (figura CL-4A).

El esquema litológico-mineralógico en el que se encuentra este yacimiento es resultado de la yuxtaposición de dos procesos de alteración de las arenitas encajantes: por un lado, el producido por los ya mencionados fenómenos de alteración hidrotermal relacionados con su génesis y responsables de una zonación mineralógica concéntrica en torno al yacimiento; y, por otro lado, el desencadenado por los procesos de alteración-meteorización relacionados con las etapas glaciales y post-glaciales recientes, y cuyos efectos afectan tanto a las arenitas no alteradas hidrotermalmente como a aquéllas en las que se desarrolló el halo de alteración. Como resultado de la superposición de esos dos procesos de alteración, en la actualidad pueden distinguirse en la zona de Cigar Lake una serie de litologías de caracteres bien diferenciados (Bruneton, 1986; Cramer, 1994a; figura CL-4A):

1. En primer lugar, se encuentran las denominadas **Arenitas Inalteradas** que corresponden a los materiales areníticos del Grupo Athabasca no afectados por los procesos de alteración anteriormente mencionados. Son arenitas de color rosa a rojo púrpura, competentes y duras, destacando la presencia de hematites y minerales arcillosos (en torno al 10 - 15 %) constituidos por illita y caolinita en igual proporción.

2. En segundo lugar, se encuentran las arenitas afectadas por los procesos de alteración hidrotermal en torno al yacimiento y sobre las que se desarrolla **el halo de alteración** ya mencionado. En este halo pueden distinguirse una serie de zonas o capas concéntricas.

Desde el yacimiento al encajante, estas zonas corresponden a:

- Capa hematítica en la zona de contacto yacimiento-arcilla. El yacimiento se encuentra totalmente rodeado por una capa arcillosa que lo separa tanto de los materiales del basamento como de los de relleno de la cuenca. Independientemente de su situación (límite superior o inferior), el contacto entre la mineralización y esta capa de arcillas es brusco y está caracterizado por la desaparición de la caolinita y por un marcado aumento del contenido de clorita. En el contacto superior entre el yacimiento y la arcilla aparece lo que podemos denominar primera capa del halo de alteración, de color rojizo y con espesores de 1 a 3 m (los máximos espesores aparecen siempre relacionados con la presencia de fallas). La coloración rojiza de esta capa se debe a la existencia de fases de Fe(III), como hematites y ferrihidritas amorfas o pobremente cristalizadas (sólo muy localmente la siderita puede formar hasta un 50% de la roca)[36].
- Capa de arcillas (halo arcilloso). Es la capa que, como se ha mencionado anteriormente, envuelve totalmente el yacimiento. De color rosa grisáceo y blanco, está constituida por minerales arcillosos con elevadas proporciones de illita, bajos contenidos en caolinita, apareciendo clorita en el límite de esta zona con la mineralización. Además de filosilicatos, también aparecen frecuentemente sulfuros como pirita y marcasita. Los contenidos de uranio de esta zona son elevados y localmente está mineralizada (hasta un 1% de U). Quedan restos muy escasos de las arenitas a partir de cuya alteración hidrotermal se generó esta capa arcillosa.
- Zona de arenitas alteradas grises. Se sitúa alrededor de la anterior, por debajo de la zona cementada por cuarzo. Se trata de una zona poco competente y friable, intensamente fracturada y con contenidos de minerales arcillosos de hasta un 30% dispersos en la matriz de las arenitas o rellenando las fracturas. El principal filosilicato sigue siendo la illita en proporciones mayores que la caolinita.
- Zona cementada con cuarzo (cúpula de cuarzo). Se trata de una capa dura y competente, también muy fracturada y en la que el constituyente fundamental es el cuarzo, mineral que aparece con morfologías euhedrales rellenando fracturas, cavidades o los intersticios de la matriz arenítica. El contenido en minerales arcillosos es algo menor que en las arenitas decoloradas que la rodean.
- Zona de arenitas decoloradas. Se trata de una zona constituida por arenitas de color blanco grisáceo, competentes y duras. Aparecen abundantes sulfuros (pirita y marcasita) finamente diseminados en la matriz y los contenidos en minerales arcillosos pueden ser superiores al 15%, con illita en mayor proporción que caolinita.

Los procesos de alteración hidrotermal que afectaron a las arenitas (haciendo que pasasen de inalteradas a alteradas) durante la génesis del yacimien-

[36] El estudio de la génesis de esta primera capa hematítica centró una parte muy importante del trabajo realizado en el análogo de Cigar Lake ya que su origen podía haber estado relacionado con procesos de oxidación radiolítica de evidente interés para la evaluación de la seguridad.

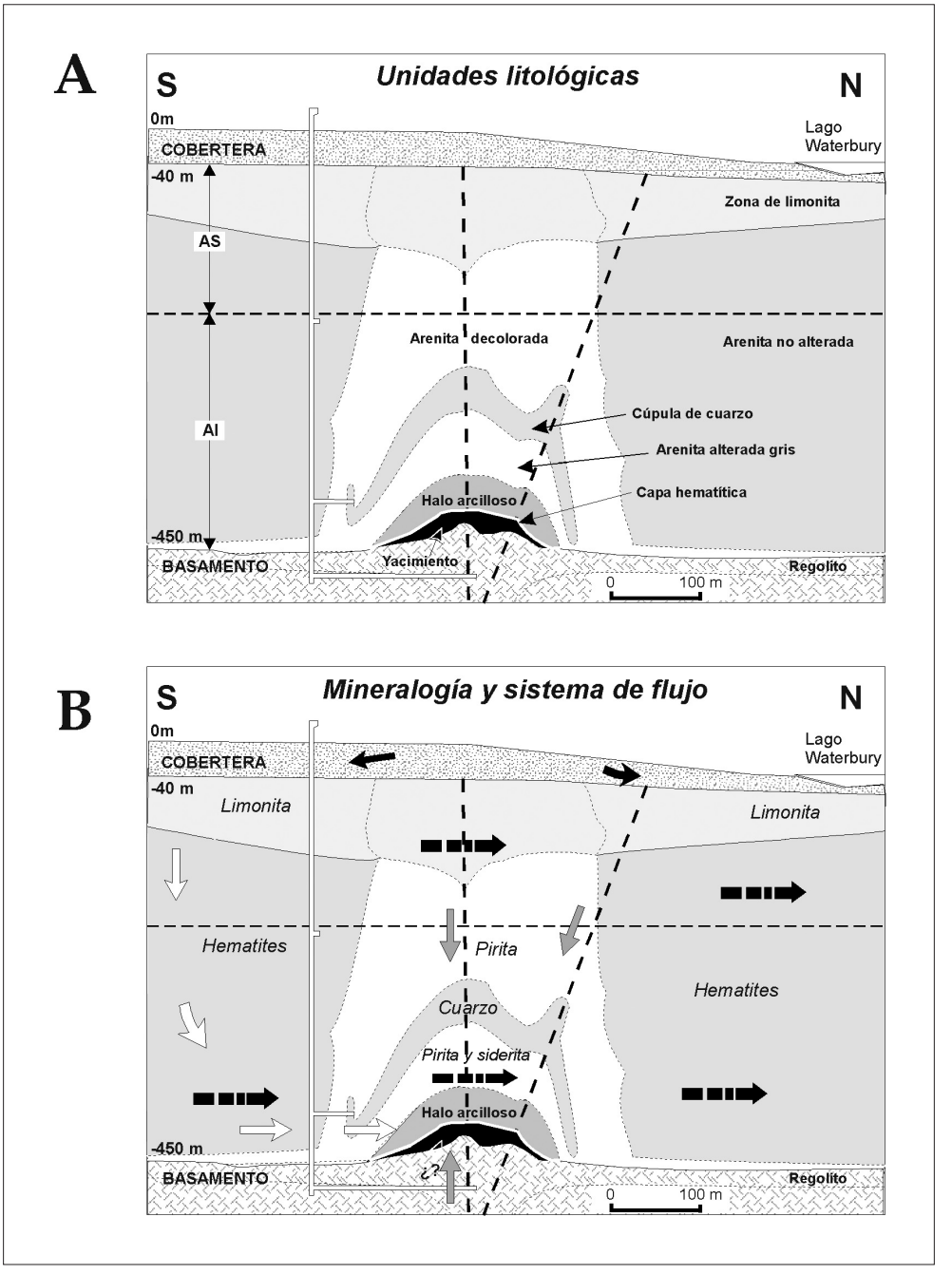


Figura CL-4. Cortes geológicos de la zona de Cigar Lake. A.- Representación de las distintas unidades litológicas con especial mención al halo concéntrico de alteración en torno al yacimiento. Obsérvese que a la alteración de origen hidrotermal ligada a la génesis del yacimiento se superpone otra, de origen meteórico y mucho más reciente (cuaternaria), responsable de la génesis de la zona superior de limonita y que afecta tanto a las arenitas no alteradas hidrotermalmente como a la parte superior de las arenitas decoloradas. AS =Arenitas Superiores; AI = Arenitas Inferiores B.- Esquema simplificado de la mineralogía relevante en la evolución geoquímica de las aguas y de las pautas de flujo subterráneo en torno al yacimiento. Las flechas rellenas en negro indican las direcciones de flujo determinadas en la zona, las flechas huecas representan las correspondientes al modelo conceptual simplificado de evolución hidrogeoquímica propuesto para el análogo y las flechas rellenas en gris indican otras pautas de flujo factibles en la zona (modificado de Cramer, 1994a).

to produjeron la reducción del Fe^{3+} de la hematites inicialmente dispersa en esos materiales y la formación de sulfuros. Esta desaparición de la hematites produjo la "decoloración" de las arenitas inicialmente rojizas, fenómeno responsable del carácter macroscópico que dio nombre a la zona de arenitas decoloradas y que se dispone sobre el yacimiento con una morfología casi simétrica y paralela a su eje (figura CL-4A).

Asimismo, esta alteración hidrotermal fue la responsable de la disolución del cuarzo y de un enriquecimiento relativo de las arcillas y minerales accesorios más refractarios en los materiales areníticos sometidos a una mayor temperatura. El cuarzo disuelto en esas zonas y transportado por los fluidos hidrotermales, reprecipitó en zonas más alejadas del foco térmico en el sistema, provocando la formación de la capa (o cúpula) de cuarzo. Los reajustes volumétricos asociados a esta redistribución del cuarzo fueron los responsables de la fracturación existente en las arenitas alteradas (tanto decoloradas como grises). Como resultado de todo ello, y dejando a un lado la capa de cementación de cuarzo, en el halo de alteración existe una gradación en las proporciones de los minerales arcillosos conforme aumenta la profundidad y la proximidad lateral al yacimiento. De esta forma, en las arenitas decoloradas las proporciones de filosilicatos pueden alcanzar el 15%, pasando a proporciones del 30% en las arenitas alteradas grises y alcanzando un 60% (que localmente puede llegar al 80 ó 100%) en el halo arcilloso en contacto con el yacimiento.

Los procesos de alteración hidrotermal también afectaron a los materiales del basamento situados por debajo del yacimiento, extendiendo la denominada zona de arcillas por debajo del mismo, en el regolito del basamento. Estos procesos hidrotermales junto con los procesos previos de meteorización que generaron el regolito (de unos 50 m de espesor) han provocado localmente la total obliteración de las texturas y mineralogías metamórficas del basamento. En conjunto, los efectos de la alteración hidrotermal se extienden hacia arriba, en las arenitas, unos 300 m por encima de la disconformidad y unos 100 m hacia abajo, en el basamento.

3. Por último, en este esquema litológico de la zona de Cigar Lake, aparece la denominada **zona limonítica**, en la parte superior de las arenitas del grupo Athabasca (unidad más superficial denominada previamente como Mfd) y por debajo del recubrimiento cuaternario (figura CL-4A). Se trata de una zona de 100 m de espesor en la que la infiltración de las aguas oxidantes superficiales ha provocado la precipitación de ferrihidritas (incluyendo limonita), proporcionando a las arenitas un color anaranjado. Esta zona generada, por tanto, por procesos de alteración meteórica muy tardíos (cuaternarios) se sobreimpone tanto a la de arenitas no alteradas como a la arenitas decoloradas. El frente de oxidación asociado a la génesis de esta zona limonítica fue empleado como posible analogía de un

frente redox radiolítico en el estudio de este análogo (véase apartado de modelización del frente redox; Grundfelt *et al.*, 1995).

Mineralogía y geoquímica de las fases sólidas

El yacimiento de uranio de Cigar Lake se encuentra encajado en una matriz arcillosa constituida, fundamentalmente, por illita y clorita con carbonatos (siderita y calcita) en baja proporción y distinto tipo de fases accesorias (zircón, rutilo, fosfatos, etc.). La mineralización está constituida por óxidos (uraninita y pechblenda) y silicatos de uranio (fundamentalmente coffinita), apareciendo como minerales asociados sulfuros, arseniuros y sulfoarseniuros de un amplio conjunto de elementos (Ni, Co, Mo, Zn, Mn, Fe y Pb radiogénico). El grado promedio de riqueza es de un 14% en peso de uranio, con concentraciones máximas de 55% en peso.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del estudio de las características composicionales y estructurales de las uraninitas del yacimiento, el comportamiento geoquímico de elementos como Pu y Tc, el modelo de evolución mineralógica propuesto para Cigar Lake y los caracteres composicionales más destacados del halo arcilloso.

Características de las uraninitas del yacimiento

Durante el estudio del análogo se realizaron análisis detallados de la mineralogía y geoquímica de muestras aisladas del yacimiento (granos y agregados de uraninita) mediante el uso de distintas técnicas (difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microsonda electrónica y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X). Sin embargo, existen pocas descripciones generales sobre sus caracteres petrográficos (Smellie y Karlsson, 1996), descripciones que hubiesen sido de gran ayuda en la interpretación y generalización de los análisis realizados. En cualquier caso, los resultados de los estudios realizados por Sunder *et al.* (1988, 1992), Sunder y Cramer (1994), Cramer *et al.* (1994) y Janeczek y Ewing (1992 a y b, 1994) pueden encuadrarse dentro del esquema mineralogenético de este tipo de yacimientos y, además, permiten elaborar un modelo simple sobre la evolución mineralógica del yacimiento como el planteado por Duro y Bruno (1995) en la revisión del análogo.

Las muestras de uraninita examinadas presentan una considerable heterogeneidad textural y química a pesar de su apariencia masiva. Esta heterogeneidad está asociada a la presencia de procesos de disolución de ese mineral y posterior relleno de los huecos por filosilicatos (illita) o sulfuros (fundamentalmente, calcopirita), así como de procesos de reemplazamiento de una uraninita rica en Pb por una uraninita emprobrecida en ese elemento pero con mayores contenidos en sílice y calcio. De forma asociada a esta alteración se producen también fenómenos de coffinitización.

El plomo liberado durante el proceso de reemplazamiento puede reprecipi-

tar como galena entre los granos de uraninita. A su vez, la galena así formada sufre procesos de disolución parcial y posterior relleno de los huecos por illita y/o calcopirita, los mismos minerales que reemplazan a la uraninita. Ello sugiere que los fluidos relacionados con estos procesos debían tener un carácter moderadamente ácido ya que la galena es inestable a pH<7 (Janeczek y Ewing, 1992a).

La edad de las uraninitas no alteradas (con mayores contenidos de plomo) se corresponde con la edad de formación del yacimiento (1300 millones de años); y los procesos de empobrecimiento en plomo que delimitan la génesis de las uraninitas alteradas parecen haberse producido episódicamente y no de forma continuada en el tiempo. Los primeros procesos de disolución y reeemplazamiento que dan lugar a la aparición de las uraninitas alteradas parecen tener lugar hace 800-900 millones de años. Posteriormente hace unos 300 millones de años se produjo el último proceso de removilización de plomo asociado a un proceso de coffinitización (Duro y Bruno, 1995). La génesis de las uraninitas no alteradas y los procesos de liberación de plomo asociados a la formación de las uraninitas alteradas se corresponden, por tanto, con las etapas de mineralización atravesadas por el yacimiento y descritas en un apartado previo.

Las uraninitas no alteradas y ricas en Pb presentan mayores contenidos de U^{6+} que las variedades empobrecidas, de forma que las relaciones U^{6+}/U^{4+} calculadas para las uraninitas corresponden a estequiometrías de $UO_{2.33}$ (con una fracción molar promedio de PbO de 0,13) en el caso de las no alteradas y a estequiometrías de $UO_{2.16}$ (con una fracción molar de PbO de 0.02) en el caso de las alteradas (las coffinitas no presentan cantidades apreciables de Pb). Además, los cristales de uraninita analizados mediante microsonda electónica muestran menores contenidos de Pb en los márgenes, lo que sugeriría que la pérdida de plomo se produce de forma preferente a favor de las superficies minerales expuestas entre los límites de grano (Janeczek y Ewing, 1994).

El estudio composicional detallado de las superficies de los minerales de uranio fue realizado por Sunder *et al.* (1988, 1992) mediante XPS[37] y fue sintetizado por Sunder y Cramer (1994) en el informe final del análogo. Este tipo de análisis suministra datos sobre las relaciones U^{6+}/U^{4+} en las superficies minerales, datos que, a su vez, proporcionan importante información sobre los procesos de interacción que han sufrido esas fases con las aguas del yacimiento. Los resultados de estos análisis muestran que las relaciones U^{6+}/U^{4+} en las superficies minerales corresponden a estados de oxidación inferiores a los de fases de estequiometría U_3O_7 o U_4O_9. En ningún caso, ni en las muestras analizadas en el Proyecto de Cigar Lake ni en las analizadas anteriormente por AECL o por las

[37] *X-ray photoelectron spectrsocopy*; espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

compañías mineras, se detectaron fases con mayor grado de oxidación (U_3O_7 y schoepita).

Estas observaciones tienen una notable importancia en lo que concierne a la estabilidad del yacimiento ya que indican que los procesos de interacción agua-roca que sufrió el yacimiento en el pasado tuvieron lugar en condiciones reductoras. Por otro lado, las bajas concentraciones de uranio determinadas actualmente en las aguas del yacimiento (en contacto con esta mineralogía) y las relaciones isotópicas de $^{234}U/^{238}U$ (con valores entre 0.98 y 1.00) y de $^{230}Th/^{234}U$ (con valores entre 1.05 y 1.11) de las uraninitas resultan consistentes con el desarrollo en condiciones reductoras de los procesos de interacción agua-roca actuales o de los pretéritos más recientes.

Contenidos de ^{239}Pu y ^{99}Tc en el yacimiento

Durante la etapa de estudio del análogo de Cigar Lake, se analizaron muestras del yacimiento y se determinaron las relaciones isotópicas $^{234}U/^{238}U$ y $^{230}Th/^{234}U$ así como los contenidos en determinados radionucleidos de interés como ^{239}Pu, ^{129}I y ^{99}Tc. Respecto a estos últimos radionucleidos, el objetivo principal del trabajo fue puramente metodológico, intentando refinar las técnicas analíticas necesarias para determinar este tipo de elementos (especialmente ^{239}Pu y ^{99}Tc) con concentraciones excepcionalmente bajas (Fabryka-Martin *et al*, 1994). El estudio de los contenidos de ^{239}Pu y ^{99}Tc en la mineralización de Cigar Lake ha continuado posteriormente, tras la finalización de los dos proyectos de estudio como análogo, y algunos de sus resultados han sido recientemente publicados (Curtis *et al.*, 1999). Estos autores analizan los contenidos de ^{239}Pu y ^{99}Tc en distintas muestras del yacimiento con contenidos variables de U (entre 0,3 y 55 % en peso) y comparan las concentraciones obtenidas con las esperables si el sistema se hubiese comportado de forma cerrada respecto al U y sus productos radiactivos, manteniendo un equilibrio secular. En estas condiciones los contenidos de esos radionucleidos dependen tan sólo del flujo de neutrones, de la concentración de uranio y de la velocidad de desintegración. La velocidad de flujo neutrónico fue determinada en distintas muestras y los efectos de ese flujo sobre la producción de ^{239}Pu y ^{99}Tc en una sección de 8 m fueron calculados mediante el código MCNP (Briesmeister, 1986). Los resultados obtenidos de esta comparación entre las concentraciones medidas y las calculadas han puesto de manifiesto la existencia de una redistribución de estos radionucleidos en el entorno del depósito.

Algunas de las muestras analizadas en el yacimiento presentan mayores contenidos de Pu y Tc de los que podían haberse generado *in situ* a través de reacciones nucleares. Algo similar ocurre en algunas muestras tomadas sobre el yacimiento, en la zona de arenitas decoloradas, en las que también se evidencia la presencia de un exceso de ^{239}Pu y ^{99}Tc. Estos enriquecimientos implican la existencia de procesos geoquímicos capaces de removilizar estos elementos y trans-

portarlos bien a otros puntos del depósito o bien fuera de él donde son retenidos. Sin embargo, los enriquecimientos detectados no parecen corresponderse con la existencia de los esperables emprobrecimientos de estos elementos en el material origen, el yacimiento masivo. Curtis et al. (1999) sólo encuentran un posible emprobrecimiento en una de las 43 muestras analizadas.

La ausencia de estos empobrecimientos en el yacimiento sugiere que sólo una fracción mínima del plutonio y del tecnecio existentes ha sido lixiviada del depósito masivo. Esta fracción ha sido en gran parte fijada en otros puntos del yacimiento y sólo una pequeña cantidad fue retenida selectivamente en zonas de menor riqueza en uranio, fuera del depósito. Aunque preliminares por lo reciente del estudio, estos resultados tienen un indudable interés para la evaluación de la seguridad.

Caracteres composicionales del halo arcilloso

Como se ha señalado anteriormente, el halo arcilloso está constituido fundamentalmente por illita, con contenidos bajos en caolinita y apareciendo clorita en el límite de esta zona con la mineralización. Además de filosilicatos, también aparecen frecuentemente sulfuros como pirita y marcasita (Percival, 1990; 1994).

Los análisis realizados en las illitas mediante difracción de rayos-X indican que se trata de politipos de alta cristalinidad (2M y 3T) formados en condiciones diagenéticas de alto grado o metamórficas de bajo grado (anquizona). No existen evidencias de la presencia de politipos de baja temperatura (tipo 1M) ni de interestratificados illita-esmectita (Percival, 1990). La ausencia de caolinita en los filosilicatos del halo arcilloso contrasta con su presencia en otras zonas, como las de las arenitas alteradas y decoloradas. En estas zonas, mucho más permeables, la caolinita se ha formado a partir de la desestabilización de las illitas, desestabilización que requiere un prolongado periodo de interacción con las aguas subterráneas. Su ausencia en el halo arcilloso indica, por tanto, una presencia muy escasa de procesos de circulación advectiva de fluidos.

Las escasas huellas de alteración de las illitas por interacción con las aguas subterráneas se restringen a los valores de $\delta^{18}D$ determinados en estas fases (entre –50 y –108‰). Sin embargo, el estrecho margen de valores obtenidos para $\delta^{18}O$ (de 9 a 10,7‰) indicaría, a su vez, que los obtenidos para $\delta^{18}D$ son el resultado de procesos de intercambio isotópico con el hidrógeno de las aguas subterráneas, más que de un proceso de alteración retrógrada de las illitas. Por otro lado, los análisis isotópicos de la serie del uranio realizados en las arcillas del halo indican la existencia de un equilibrio secular, lo que confirmaría que el proceso de transporte de masa dominante en el halo arcilloso ha sido de tipo difusivo, al menos durante los últimos 10^7-10^8 años (Cramer y Nesbitt, 1994b).

Todos estos caracteres, junto con los bajos valores de conductividad hidráulica determinados en esa zona (10^{-9} m/s, tres órdenes de magnitud más bajos que

los medidos en las arenitas encajantes; Winberg y Stevenson, 1994), indican la existencia de flujos de agua subterránea muy limitados a través del halo arcilloso. Los mecanismos de transporte son dominantemente difusivos (sólo existe algún componente advectivo muy limitado a través de las estrechas y tortuosas fracturas que afectan al halo) y la capa arcillosa ha actuado como una barrera efectiva frente al flujo de aguas subterráneas, aislando de esta forma el yacimiento.

Hidrogeología

Los objetivos hidrogeológicos abordados en el proyecto del análogo natural de Cigar Lake fueron (Winberg y Stevenson, 1994):

- La caracterización de las condiciones hidrogeológicas actuales del yacimiento de uranio y su entorno. Para ello se realizó la modelización detallada del depósito y de las rocas circundantes, la revisión de las condiciones de contorno, la definición del sistema de flujo y la estimación del balance hídrico en la zona. Como paso previo, se formularon modelos conceptuales del flujo subterráneo; y
- La determinación de las condiciones hidrogeológicas relacionadas con la migración de elementos traza.

Para la caracterización hidrodinámica de las diferentes unidades de arenitas y lutitas se realizaron diferentes tipos de ensayos hidráulicos (cuchareo, pulso y bombeo). Los rangos de valores de conductividad hidráulica se muestran en la tabla CL-1.

Tabla CL-1. Rangos de valores de conductividad hidráulica en las diferentes unidades de Cigar Lake.

Variedad	K_{min} (m/s)	K_{max} (m/s)
Basamento	$4{,}0\cdot10^{-9}$	$3{,}6\cdot10^{-7}$
Regolito	$2{,}3\cdot10^{-6}$	$5{,}6\cdot10^{-6}$
Conglomerados	$3{,}5\cdot10^{-9}$	$5{,}1\cdot10^{-6}$
Arenita alterada yacimiento	$2{,}0\cdot10^{-8}$	$3{,}0\cdot10^{-7}$
Arcilla y yacimiento	$1{,}1\cdot10^{-9}$	$1{,}2\cdot10^{-6}$
Arcilla y arenita alterada	$2{,}0\cdot10^{-7}$	$2{,}8\cdot10^{-6}$
Arenita inferior (no alterada)	$7{,}8\cdot10^{-7}$	$1{,}4\cdot10^{-7}$
Arenita superior	$> 6{,}0\cdot10^{-9}$	$2{,}0\cdot10^{-6}$
Arenita alterada fracturada	$6{,}6\cdot10^{-8}$	$2{,}8\cdot10^{-5}$
Cobertera glaciar	10^{-5}	10^{-6}

Los datos de conductividad hidráulica muestran una gran variabilidad dentro de cada unidad, posiblemente asociada a la existencia de fracturas que localmente controlan la permeabilidad del sistema. De hecho, las conductividades varían en casi 4 órdenes de magnitud (entre 10^{-9} y 10^{-5} m/s). Se desconoce la recarga en los depósitos superficiales glaciares de Cigar Lake; en los modelos de flujo de Golder

(Golder, 1987) y de Winberg y Stevenson (1994) se utilizó un valor equivalente al 5% de la precipitación anual, es decir, una recarga entre 27 y 30 mm/año.

No se realizaron ensayos de trazadores y por tanto la porosidad cinemática se estimó a partir de la porosidad total, que varía de unas unidades a otras entre 0,02 y 0,2. Esta circunstancia introduce una incertidumbre considerable en los cálculos de los tiempos de tránsito. Se realizó un ensayo de bombeo de larga duración en el sondeo WDG-218 de 400 m perforado en la zona del yacimiento con 50 m de rejilla situada en los 100 inferiores. Se registró la respuesta del bombeo en 27 piezómetros. Los descensos medidos se ajustan a un esquema conceptual de pozo parcialmente penetrante en un acuífero semiconfinado con una transmisividad de $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ m^2/s, un coeficiente de almacenamiento de 10^{-4} y un goteo vertical de 10^{-7} m/s.

Los registros de niveles piezométricos realizados entre 1988 y 1990 indican que la construcción del pozo de acceso y las galerías subterráneas produjeron descensos del orden de 3,5 m en la zona del yacimiento y de casi 1 m en las arenitas no alteradas. La información obtenida durante la construcción de estas obras puso de manifiesto que:

- El regolito es menos permeable que lo que indicaban los ensayos hidráulicos realizados en un sondeo de reconocimiento. No fue necesario gunitar el regolito ni la parte alterada del basamento.
- Las entradas de agua desde las fracturas atravesadas por el pozo son muy pequeñas (< 19 L/h).

Desde la galería situada a 480 m de profundidad se perforaron sondeos verticales dirigidos hacia el yacimiento que proporcionaron caudales muy bajos, lo cual sugiere que el halo arcilloso constituye una barrera hidráulica que impide el flujo desde el acuífero de arenitas hacia el yacimiento (Winberg y Stevenson, 1994).

Modelos de flujo

Se plantearon varios modelos conceptuales del flujo subterráneo (Stevenson, 1989) a partir de la información geológica, geofísica, piezométrica, hidrodinámica y las observaciones recogidas durante las actividades de exploración. Estos modelos conceptuales sirvieron de base para la construcción de varios modelos de flujo por parte de AECL/SKB:

- Modelo regional en un perfil vertical (2D).
- Modelo semiregional tridimensional (3D).
- Modelo a escala local (2D/3D).

Los códigos utilizados para la modelización se resumen en la tabla CL-2.

El **modelo de flujo regional** se extiende sobre una zona de 78 km, incorpora

Tabla CL-2. Lista de códigos de flujo y transporte utilizados en Cigar Lake.

Código	Finalidad	Referencia
SUTRA (Voss, 1984)	Flujo 2D a escala regional y local	Winberg y Stevenson (1994)
TRACK (Vogel, 1990)	Trayectorias y tiempos de transito	
NAMMU (Atkinson *et al.*, 1986)	Flujo 3D a escala semi-regional y local	

tres capas y sirvió fundamentalmente para proporcionar las condiciones de contorno de los modelos semiregional y local.

Los resultados de los modelos a escala local 2D y 3D muestran la existencia de tres sistemas de flujo (figura CL-5):

- flujo local somero
- flujo intermedio
- flujo profundo semi-regional.

Estos sistemas de flujo descargan en el lago Waterbury. Las variaciones espaciales de la topografía controlan el flujo hasta una profundidad de 200 m. A partir de esta profundidad el flujo es cuasi horizontal con un gradiente del orden del 0,3%. Según el modelo a escala local, las velocidades del agua varían entre 1 y 2 m/año, siendo 2 m/año en los depósitos glaciares de cobertera y 1 m/año en las arenitas superiores.

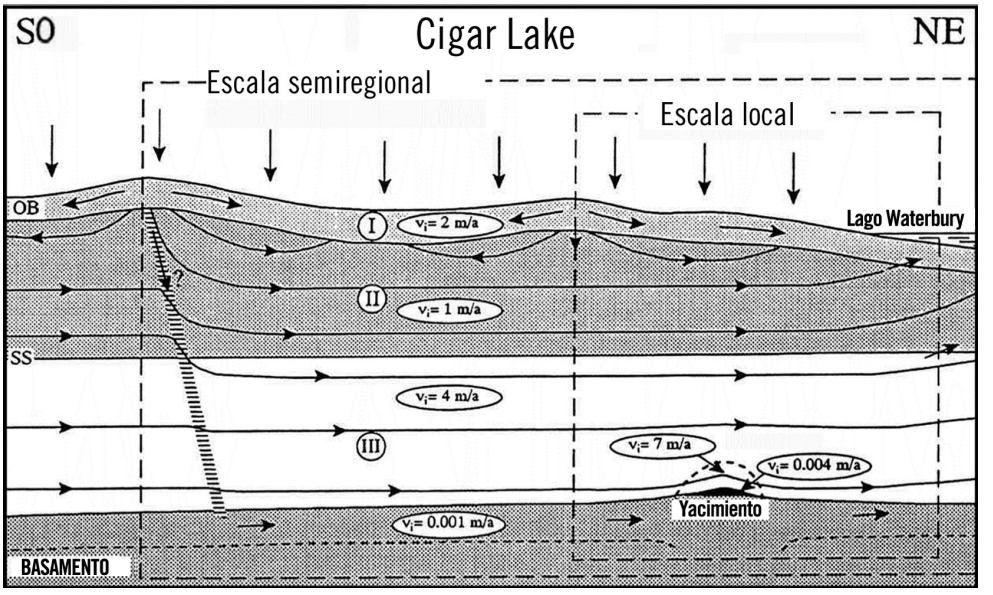


Figura CL-5. Perfil vertical del flujo a través del yacimiento de Cigar Lake en el que se muestran los principales rasgos del esquema de flujo indicando la velocidad del agua y los tres sistemas de flujo: I = flujo local, II = flujo intermedio y III = flujo profundo semiregional (Winberg y Stevenson, 1994).

En las arenitas inferiores las velocidades son algo mayores (de 3 a 4 m/año) ya que su conductividad es 25 veces mayor que en las arenitas superiores. En el regolito la velocidad es tres órdenes de magnitud menor (0,001 m/año), mien-

tras que en el basamento es de 0,1 m/año. En la zona del yacimiento, la velocidad en el halo de arcilla es muy baja (0,004 m/año), si bien en las arenitas alteradas que bordean dicho halo la velocidad es incluso mayor que en las arenitas no alteradas.

Los resultados de los modelos de flujo y transporte se completaron con un detallado análisis de sensibilidad del modelo a parámetros, condiciones de contorno e hipótesis del modelo conceptual, que permitió:

- evaluar las posibles incertidumbres del modelo de flujo,
- modificar las condiciones de contorno del modelo local de forma que los niveles calculados reprodujesen las medidas piezométricas,
- evaluar la incertidumbre de los tiempos de tránsito y velocidades de flujo asociada a los valores de la conductividad hidráulica del regolito, el yacimiento y las areniscas alteradas fracturadas, evidenciado que el modelo es sensible a incrementos en la conductividad de las fracturas,
- evaluar el efecto de considerar una zona de baja permeabilidad para la cúpula cementada de cuarzo,
- evaluar el efecto de una zona de fractura vertical en la zona del yacimiento, mostrando que el efecto es muy reducido porque el flujo en esta zona es prácticamente horizontal,
- evaluar el efecto de la litología de los depósitos glaciares de cobertera. Se compararon dos posibilidades: cobertera homogénea o monocapa y cobertera con dos capas, una superior drenosas y una inferior de till limoso.

Hidrogeoquímica

Los estudios hidrogeoquímicos realizados en el análogo de Cigar Lake incluyeron la determinación de las pautas de evolución geoquímica de las soluciones (con especial énfasis en el estudio de los procesos de óxido-reducción), un análisis de los componentes orgánicos de las aguas y una caracterización de las poblaciones coloidales y microbianas existentes en las mismas. Todo ello fue necesario para comprender el comportamiento del uranio y otros elementos traza en el complejo sistema de Cigar Lake.

La metodología de muestreo y análisis seguida en cada uno de estos trabajos puede verse en Cramer (1994b), Vilks (1994) y Petterson *et al.* (1994). Asimismo se realizaron determinaciones isotópicas de deuterio, tritio, $\delta^{18}O$ y ^{36}Cl para ayudar a la caracterización del esquema hidrogeológico de la zona (Cramer y Nesbitt, 1994b). La revisión del análogo (Smellie y Karlsson, 1996) parece que no incluyó la realización de nuevos muestreos y análisis de las aguas en ninguna de las vertientes señaladas.

Características composicionales de las aguas subterráneas

En la zona de las Arenitas Superiores y en gran parte de las Arenitas Inferiores, las aguas presentan valores de TDS muy bajos (menores de 100 mg/l)

mostrando una composición aniónica dominada por el HCO_3^- y una composición catiónica caracterizada por similares contenidos de Na^+ ($+K^+$) y de Ca^{2+} ($+Mg^{2+}$). En conjunto, estas aguas (especialmente las pertenecientes al régimen de flujo local) muestran unas características y una evolución muy similares a las de las aguas analizadas en la cobertera cuaternaria (Cramer y Nesbitt, 1994a). Si las aguas de esa cobertera son las que alimentan los flujos subterráneos, estas similitudes indicarían que los procesos de reacción con el encajante de estos flujos más profundos son muy limitados (al menos con respecto a los elementos no redox) puesto que la mayoría de las características composicionales han sido ya adquiridas en su interacción con la cobertera.

Las aguas subterráneas en la mineralización y sus alrededores se caracterizan (Cramer y Nesbitt, 1994a) por un pH próximo a la neutralidad (valores entre 6 y 8) bajas concentraciones de TDS (total de sólidos disueltos, entre 60 y 240 mg/l), un descenso de sus potenciales redox (Eh) hacia la zona del yacimiento (desde 25 mV a –25 mV) y bajas concentraciones de uranio (normalmente, menor de 30 μg/l).

Las aguas subterráneas más profundas (como algunas de las aguas cercanas a la mineralización), en las proximidades del basamento, presentan caracteres distintos de los descritos hasta el momento. Son aguas con una composición dominada por Na^+ y Cl^-, de baja alcalinidad (HCO_3^-) y mayores contenidos de TDS (de 220 a 240 mg/l) que el resto de las soluciones analizadas. El origen de este particular quimismo fue una de las cuestiones más debatidas entre los distintos participantes en el estudio original del análogo (Cramer y Smellie, 1994a) y volvió a ser retomada en la revisión realizada posteriormente (Smellie y Karlsson, 1996). En principio, se barajaron cuatro posibles explicaciones para el origen de estas aguas:

- mezcla de las aguas subterráneas que circulan por la cuenca con un componente de flujo procedente del basamento (Pettersson, 1992; figura CL-4B); no obstante, no existe ninguna evidencia hidrogeológica sobre la existencia de ese componente;
- mezcla de las aguas subterráneas con aguas hidrotermales residuales atrapadas en las arenitas mineralizadas; este proceso podría explicar los contenidos de isótopos estables pero no los contenidos de los elementos mayores en las aguas en cuestión;
- contribución de las inclusiones fluidas presentes en las arenitas mineralizadas. La contribución necesaria por parte de estas inclusiones para explicar los contenidos en elementos mayores sería mínima pero, por ello, insuficiente para justificar la composición isotópica; y
- alteración por las aguas subterráneas de las sales (de origen hidrotermal y diagenético) existentes en las arenitas; los resultados de los experimentos de

alteración de arenitas realizados por Cramer y Nesbitt (1994b) apoyaron este origen para las aguas de elevado TDS en las proximidades del basamento.

No obstante, la reevaluación realizada sobre este tema por Grundfelt *et al.* (1995) durante el proyecto de revisión del análogo[38], evidenció que la posible mezcla con un componte de flujo procedente del basamento no debería ser descartada (Smellie y Karlsson, 1996).

Caracterización de los componentes orgánicos

La caracterización de los constituyentes orgánicos en las aguas subterráneas de Cigar Lake incluyó la determinación del carbono orgánico total (COT), de los componentes orgánicos volátiles y compuestos húmicos, así como un detallado estudio de los ácidos fúlvicos (incluyendo su datación mediante Carbono-14).

Los contenidos de COT en las aguas superficiales y subterráneas eran inferiores a 2 mg/l, excepto en el caso de las aguas de la zona del yacimiento, donde alcanzaban concentraciones de hasta 11 mg/l. Los componentes orgánicos volátiles (la mayoría de los cuales serían productos de contaminación) representan hasta un 10 % de los valores de COT mientras que sólo un 15-25% estaría constituido por ácidos húmicos, porcentaje que se reduce todavía más en las aguas de la zona de arenitas alteradas (< 10 %) y en las de la zona del yacimiento (< 2%).

La fracción húmica en todas las aguas analizadas está constituida casi exclusivamente por ácidos fúlvicos de bajo peso molecular. En la zona del yacimiento la edad de estos componentes húmicos alcanza los 15000 años, aunque también se han detectado componentes húmicos actuales, circunstancia que indicaría la existencia de un intercambio con aguas recientes.

Los contenidos y la capacidad de formar complejos de los ácidos fúlvicos en todas las aguas muestreadas parecen insuficientes como para tener una influencia significativa sobre la especiación del uranio (Cramer y Smellie, 1994c).

Caracterización de los coloides en las aguas subterráneas

Los estudios realizados sobre este tema en Cigar Lake se orientaron hacia la caracterización de la concentración, tamaño, composición y capacidad de retención de elementos traza y radionucleidos, de la fracción coloidal (con tamaños entre 1 y 450 nm) y en suspensión (con tamaños mayores de 450 nm) presentes en las aguas subterráneas. Se valoraron asimismo algunos aspectos relacionados con la migración de partículas coloidales analizando la distribu-

[38] Fundamentalmente a partir de los cálculos de modelización realizados por Laaksoharju y Skarman (1995) con el código M3.

ción de tamaños de estas partículas y sus mecanismos de generación (Vilks *et al.*, 1993; Vilks, 1994).

Tanto la fracción en suspensión como la coloidal están constituidas, fundamentalmente, por minerales de la arcilla (illita, clorita y caolinita), precipitados amorfos de Fe-Si, cuarzo y partículas orgánicas. La presencia de carbonatos parece estar asociada a las partículas de menor tamaño y la de carbono orgánico, aunque presente en todo tipo de tamaños de partícula y zonas estudiadas, es especialmente frecuente en las partículas existentes en las arenitas alteradas y en determinadas zonas del yacimiento.

Los contenidos de U, Th y Ra asociados a las partículas, muestran valores significativamente mayores para aquéllas que se encuentran en la zona de mineralización o del halo arcilloso (tabla CL-3). La concentración promedio de U en las partículas de la zona del yacimiento (0,06%) es considerablemente menor que el contenido de ese elemento en el yacimiento (12%), circunstancia que estaría indicando que el origen de esas partículas se encuentra asociado a la alteración de las arcillas y no a la de la propia mineralización. Sin embargo, las diferencias en los contenidos de radionucleidos entre las partículas del halo arcilloso (y obviamente también del yacimiento) y las existentes en las aguas de las arenitas circundantes (por ejemplo, en las de las aguas que se encuentran pasado el yacimiento, aguas abajo en la dirección del flujo) indicaría:

- que no existe una pluma de partículas ricas en uranio que esté migrando desde el yacimiento en la actualidad; y
- que la movilización de partículas desde el halo arcilloso hacia las aguas subterráneas de las arenitas es, en este caso, muy poco importante (Vilks, 1994)[39].

Ambas observaciones tienen un manifiesto interés ya que indican que el halo arcilloso bien compactado que rodea al yacimiento ha actuado como barrera efectiva frente al transporte de partículas desde el yacimiento y que, además, la alteración que ha sufrido a lo largo del tiempo no se ha traducido en una liberación de sus propias partículas arcillosas hacia las aguas de la geosfera (Vilks, 1994).

Las relaciones $^{234}U/^{238}U$ para el uranio disuelto y el asociado a partículas son similares (con valores promedio de 1,93 ± 0,15 y de 1,99± 0,36, respectivamente) lo que parece indicar que el uranio asociado con las partículas se deriva del existente en las aguas subterráneas. Por otro lado, las relaciones $^{230}Th/^{234}U$ en las par-

[39] Lo mismo podría añadirse en cuanto a la movilización de partículas en el sentido contrario, es decir, desde las arenitas hacia el interior del yacimiento.

ZONAS	Partículas en suspensión (mg/l)	Coloides (mg/l)	Uranio (µg/l)	Thorio (µg/l)
Cobertera	1,75-20,5	10,3-13,0	----	----
Arenitas Superiores	0,63	0,83	108-132	----
Arenitas Inferiores	1,42-1,76	0,73-0,77	63-303	11
Arenitas Inferiores (próximas a al yacimiento)	0,83-9,2	0,65-1,77	41-222	0-5
Arenitas Alteradas	1,90	0,81-1,33	155-225	----
Halo Arcilloso	0,61-4,92	0,60-0,94	185-591	2-23
Yacimiento	1,87-2,86	0,78-1,52	497-749	11-31
Basamento	0,74-0,81	0,03-2,21	54-106	3-19

Tabla CL-3. Concentraciones de partículas en suspensión (>45µm) y coloides (<45µm) determinadas en las aguas subterráneas de distintas zonas del análogo de Cigar Lake. Se incluyen también los promedios de las concentraciones de radionucleidos (U y Th) asociadas a la fracción particulada (suspensión + coloides) de cada una de las zonas.

tículas presenta valores inferiores a la unidad debido a que el uranio se adsorbe fácilmente en las mismas y el torio no ha tenido tiempo de alcanzar un estado de equilibrio secular. Asumiendo que el ^{230}Th presente en el material particulado procede de la desintegración del ^{234}U absorbido, la edad de estas partículas puede alcanzar los 8000 años (Vilks, 1994).

Las concentraciones de elementos traza adsorbidos en las partículas no muestra ningún tipo de correlación con la localización de las muestras en las distintas zonas de Cigar Lake por lo que no pueden ser utilizadas como trazadores para estudiar la migración de las mismas. Sin embargo, se observa que los contenidos de esos elementos en los coloides es mayor que en las partículas en suspensión, circunstancia que sugiere que la mayor superficie específica de los primeros es un factor importante en los procesos de sorción de los elementos traza.

En conjunto, la composición de las partículas en suspensión y los coloides observados en las aguas subterráneas indica que su origen se encuentra en la erosión y alteración de la roca encajante. La generación y concentración de estas partículas está controlada, por tanto, por las condiciones locales de la litología en el campo de flujo. Así, la generación de partículas en las zonas arcillosas bien consolidadas y en el basamento poco permeable es mucho más baja que en las zonas de fracturas o de arenitas alteradas.

Caracterización de las poblaciones microbianas

Los estudios sobre la presencia de actividad microbiana en Cigar Lake se restringieron, inicialmente, a la identificación genérica de la presencia de poblaciones de bacterias y, en algunos casos, a la identificación de los principales tipos de bacterias aerobias y anaerobias (Stroes-Gascoyne *et al.*, 1994; Francis *et al.*, 1994) tanto en muestras de agua como de rocas. Sólo durante la etapa de revisión del análogo Pedersen (1995) analizó la incidencia de la actividad vital de esos organismos en determinados procesos de interés.

Los análisis realizados por Stroes-Gascoyne *et al.* (1994) indican que los contenidos totales de bacterias oscilan entre 10^3 y 10^5 células/ml en todo el sistema excepto en las aguas superficiales y en las de la cobertera sedimentaria, donde se alcanzan valores de 10^6 células/ml. Las poblaciones y tipos de bacterias analizadas en las aguas de distintos sondeos varían con el tiempo; esta circunstancia puede ser consecuencia bien de la existencia de procesos de contaminación durante la realización del sondeo o del muestreo, o bien de los cambios en la composición y el desarrollo de la actividad microbiana asociados a la alteración del ecosistema profundo producida por el propio sondeo.

Sin embargo, la proporción de bacterias aerobias y anaerobias es muy similar en casi todas las muestras analizadas, lo que indicaría que los procesos de contaminación no han alterado totalmente las huellas microbiológicas asociadas a los ambientes más profundos. Se identificó la presencia de bacterias sulforreductoras en la zona del yacimiento, la de bacterias denitrificantes en las arenitas alteradas y en el yacimiento y la de bacterias dependientes del hierro en todo el sistema. Asimismo se obtuvieron indicaciones sobre la presencia de bacterias metanogénicas en el basamento metamórfico. Las estimaciones realizadas por Stroes-Gascoyne *et al.* (1994) sobre la disponibilidad de nutrientes indican que tanto el nitrógeno como el fósforo parecen ser los principales limitantes de la actividad microbiana.

Los resultados obtenidos por Francis *et al.* (1994) indican la presencia de bacterias denitrificantes en todo el sistema, incluidas algunas zonas del propio yacimiento. También detectaron la presencia de bacterias sulforreductoras y fermentadoras aunque en proporciones de dos a cuatro órdenes de magnitud menores que las denitrificantes; y confirmaron la presencia de bacterias metanogénicas, aunque en bajas proporciones, en las aguas de la parte superior de los materiales areníticos, de las arenitas alteradas y en las proximidades de la interfase entre éstas y el halo arcilloso.

Pedersen (1995) señala que las proporciones y tipos de bacterias identificados en Cigar Lake pueden incidir en aspectos de notable importancia como la estabilidad del UO_2, la reducción del U^{6+}, la recombinación de los productos de la radiólisis y la oxidación de materia orgánica, sulfuros y fases con Fe^{2+}. Respecto a los efectos sobre los productos de la radiólisis este autor señala que la actividad bacteriana de tipo aerobio o anaerobio puede convertirlos de forma efectiva en oxígeno. El hidrógeno producido por la radiólisis junto con el oxígeno generado a partir de reacciones con especies oxigenadas pueden ser subsiguientemente recombinados por las bacterias produciendo materia orgánica, agua y desprendiendo calor. De hecho, la energía asociada a la desintegración radiactiva puede ser parcialmente conservada como material orgánico (bacterias).

La presencia de este tipo de procesos microbianos de recombinación favorecería indudablemente la estabilidad del yacimiento, reduciendo los potenciales efectos oxidativos producidos por la radiólisis.

Modelización geoquímica

Los cálculos de modelización geoquímica realizados en Cigar Lake han involucrado el uso, a distintas escalas, de una amplia gama de códigos y de aproximaciones metodológicas. Del examen de los principales documentos sobre este análogo (básicamente, Cramer y Smellie, 1994a; Smellie y Karlsson, 1996) se obtiene un listado de 10 códigos de este tipo y, al menos, 8 conjuntos de bases de datos termodinámicos.

Los códigos identificados abarcan la práctica totalidad de categorías existentes actualmente en el ámbito de la modelización geoquímica (tabla CL-4).

- códigos termodinámicos, de especiación-solubilidad (WATEQF, SPECIATE) y de pautas de reacción (PHREEQE, HARPHRQ, CHEMGEO),
- códigos de balance de masas - estadísticos (NETPATH, M3)
- códigos cinéticos (o de combinación equilibrio-cinética; STEADYQL) y
- códigos acoplados hidrogeoquímicos (CHEQMATE, URAFRM)

Códigos	Bases de datos termodinámicos	Propósito	Referencia
SOLMINEQ88 WATEQF SPECIATE	Helgeson(1968,1969), Helgeson *et al.* (1978) y Nesbitt *et al.* (1992)	Evolución geoquímica (y redox) de las aguas subterráneas	Cramer y Nesbitt (1994)
PHREEQE	HATCHES (v. 3.0), SKBPU	Predicción Ciega (BPM)	Casas y Bruno (1994)
	para Pu y SKBU1 para U		
PHREEQE	SKBU1/NEA y Langmuir (1978)	Disolución de uraninita	Bruno y Casas (1994)
CHEQMATE PHREEQE	HATCHES	Propagación frente redox	Liu *et al.* (1994)
	Base de datos para uso en Cigar Lake	Selección de datos termodinámicos para el sistema Fe-O-C-S-H	Kettlewell (1994)
CHEMSAGE		Génesis/evolución del yacimiento	Smellie y Karlsson (1996)
NETPATH HARPHRQ STEADYQL	HATCHES	Aproximación cinética a la evolución geoquímica de las aguas subterráneas	Duro y Bruno (1995) Smellie y Karlsson (1996)
M3		Evolución hidrogeoquímica de las aguas subterráneas	Laaksoharju y Skarman (1995)
URAFRM	SUPCRT-92 (Johnson *et al.*, 1992)	Modelización termohidro-geoquímica de la génesis del yacimiento	Garven y Raffensperger (1994), Raffensperger (1993)

Tabla CL-4. Códigos de modelización geoquímica utilizados en Cigar Lake. Están separados en tres grupos, en función de que se hayan usado en el estudio original (Cramer y Smellie, 1994a; parte superior), en la revisión (Smellie y Karlsson, 1996; parte media) o en la modelización conjunta de los yacimientos de Cigar Lake y Koongarra (URAFRM; Garven y Raffensperger, 1994; Raffensperger, 1993).

Como en otros análogos, las aproximaciones metodológicas empleadas cubren todo el espectro de las utilizadas en modelización geoquímica. La evolución de los distintos componentes del sistema hidrogeoquímico (caracterización del sistema; *site characterization*) es analizada desde planteamientos de problema inverso o combinaciones de problema inverso y directo (Cramer y Nesbitt, 1994a; Duro y Bruno, 1995; Grundfelt *et al.*, 1995), mientras que los cálculos de predicción ciega se plantean desde una aproximación típica de problema directo (Casas y Bruno, 1994; Bruno y Casas, 1994).

Sin embargo, algunos de los cálculos de modelización realizados en este análogo, como la modelización de la génesis del yacimiento (Smellie y Karlsson, 1996; Garven y Raffensperger, 1994) o la evolución del frente redox (Liu *et al.*, 1994) utilizan planteamientos de problema directo (totalmente predictivos) dentro de un esquema bastante menos usual en el estudio de análogos.

En este apartado analizaremos, brevemente, algunos aspectos de interés sobre la metodología y los resultados de la modelización en la caracterización del modelo hidrogeoquímico del sistema, la modelización de frentes redox, la modelización predictiva de elementos traza (BPM) y la modelización de la génesis del yacimiento.

Modelo conceptual hidrogeoquímico: interacción agua-roca

La metodología usual dentro de las aproximaciones de Problema Inverso implica el uso combinado de distintos tipos de códigos: códigos (o cálculos) de especiación, de balance de masas y de pautas de reacción. Y, como tal, es aplicada en la caracterización del modelo general de interacción agua-roca del análogo aunque con diverso grado de detalle. Así, en el trabajo de Cramer y Nesbitt (1994a), dentro del proyecto original, se realizan cálculos de especiación-solubilidad con códigos de este tipo, como WATEQF (Plummer *et al.*, 1976) y SPECIATE (Nesbitt *et al.*, 1992), o con códigos de pautas de reacción como SOLMINEQ.88 (Kharaka *et al.*, 1988). Sin embargo, no se presentan los valores de los índices de saturación de las fases minerales involucradas durante la evolución geoquímica del sistema. En su lugar, se utilizan diagramas de estabilidad mineral sobre los que se representan los resultados obtenidos con esos códigos. Este tipo de representación viene a paliar, en el caso del sistema alumino-silicatado, la ausencia de datos sobre la concentración de aluminio en las aguas de Cigar Lake (elemento que se encuentra siempre por debajo del límite de detección; Cramer, 1994b).

Tampoco se realizan cálculos de balance de masa en el trabajo de Cramer y Nesbitt (1994a), aunque esta carencia es soslayada, posteriormente, por Duro y Bruno (1995) y Grunfelt *et al.* (1995) en la revisión del modelo hidrogeoquímico del análogo. Duro y Bruno (1995) usan el código NETPATH

(Plummer *et al.*, 1991) para la realización de cálculos de balance de masa, el HARPHRQ (Brown *et al.*, 1991) para los de pautas de reacción desde supuestos de equilibrio parcial y, adicionalmente, incluyen una aproximación cinética (usando el código STEADYQL; Furrer *et al.*, 1989) también dentro de planteamientos de problema inverso. Laaksoharju y Skarman (1995) completan la caracterización del sistema analizando más específicamente los procesos de mezcla entre los distintos tipos de soluciones definidas en el sistema hidrogeoquímico mediante el código M3.

El desarrollo preciso del modelo conceptual de evolución geoquímica fue realizado por Cramer y Nesbitt (1994a) aplicando, como se ha indicado, una metodología clásica de aproximación de Problema Inverso, bajo las premisas del concepto de Equilibrio Parcial y mediante el uso de los códigos de modelización geoquímica WATEQF, SOLMINEQ.88 y SPECIATE.

En su trabajo, estos autores analizaban de forma separada la evolución geoquímica de las aguas en la cobertera cuaternaria y la correspondiente a los flujos intermedios y semi-regionales. Ambos sistemas presentaban modelos de evolución geoquímica similares excepto en el caso de algunos notables procesos de oxidoreducción. Por ello, en este apartado, seguiremos el esquema de evolución descrito por Cramer y Smellie (1994c) y Smellie y Karlsson (1996) ya que recogen, de forma simplificada, los aspectos comunes de esa evolución y destacan perfectamente los matices correspondientes a la evolución del sistema redox, a la que se hará especial mención por su importancia.

El modelo conceptual sobre la evolución hidrogeoquímica del sistema de Cigar Lake es relativamente simple.

Las aguas de recarga superficial (lluvia y nieve) reaccionan, inicialmente, con illita, caolinita y distintos minerales con hierro de la cobertera cuaternaria. Ello provoca que las aguas, cuando alcanzan la zona superior de las arenitas de Athabasca, ya estén equilibradas con los principales minerales de la arcilla y se encuentren enriquecidas en hierro (punto A, figura CL-6). Conforme se infiltran, las aguas reaccionan con los filosilicatos presentes en los materiales areníticos, produciéndose un proceso de caolinitización (precipitación de caolinita) a partir de la desestabilización (disolución) de la illita. Este proceso constituye el principal desencadenante de la evolución no redox de las aguas subterráneas (Cramer y Nesbitt, 1994a).

Volviendo a la evolución redox, las aguas todavía oxidantes que han alcanzado el punto A de evolución (figura CL-6), continúan reaccionando con los materiales encajantes y se produce la precipitación de ferrihidrita (y óxidos-oxihidróxidos de hierro). Esta etapa de precipitación afecta tanto a las arenitas frescas como a las alteradas, creando una zona limonítica que alcanza una profundidad de 100 m (figura CL-4A y punto B de la figura CL-6). Conforme las

aguas se aproximan a la zona del halo arcilloso y del yacimiento, reaccionan con los sulfuros de hierro (marcasita y pirita) y la siderita presentes en la arenita decolorada, reduciendo su potencial redox (Eh o pO_2; evolución B→C→D/E en la figura CL-6) hasta entrar en el campo de estabilidad del UO_2.

La capacidad de tamponamiento redox de los carbonatos y sulfuros de hierro anteriormente mencionados, juega un importante papel en el mantenimiento de las condiciones reductoras necesarias para la preservación de la mineralización de uranio. Por ello, este aspecto fue reevaluado y tratado con más detalle por Duro y Bruno (1995) en el trabajo de revisión del análogo (Smellie y Karlsson, 1996).

Esos autores analizaron la posible evolución geoquímica de las aguas, a una escala más reducida que la correspondiente al modelo conceptual general de Cramer y Nesbitt (1994a), considerando posibles pautas de flujo a través del halo arcilloso y de la mineralización de Cigar Lake e incluyendo una posible contribución de aguas procedentes del basamento (figura CL-4B). Para ello utilizaron, como se ha dicho, los códigos NETPATH, HARPHRQ y STEADYQL. Los resultados obtenidos confirmaron que la evolución redox del sistema, en torno al halo arcilloso, se encuentra controlada por reacciones heterogéneas con carbonatos, óxidos y sulfuros de hierro. Entre los procesos identificados, la disolución de siderita y la precipitación subsiguiente de oxihidróxidos de hierro desempeña un destacado papel ya que este proceso, cinéticamente controlado, reproduce las concentraciones de hierro y el potencial redox medidos en las soluciones. Por otro lado, la existencia efectiva de este proceso justificaría la presencia de la capa de óxidos férricos que se encuentra en la interfase yacimiento-halo arcilloso, sin necesidad de invocar un aporte de oxidantes por radiólisis o un origen hidrotermal primario.

Los cálculos realizados confirman que la participación de los sulfuros de hierro en el control redox del sistema involucra tanto la disolución de la pirita primaria como la posterior precipitación de otros sulfuros de hierro (factiblemente monosulfuros) en un ambiente reductor, aspecto inicialmente deducido por Cramer y Nesbitt (1994a) en su modelo hidroquímico general. Un aspecto adicional de interés evidenciado por estos cálculos es que las concentraciones de SO_4^{2-} determinadas en las aguas parecen ser demasiado elevadas para ser explicadas por un proceso de oxidación normal de los sulfuros disueltos. Este hecho podría ser explicado por un efecto de contaminación durante el muestreo o por la existencia de una fuente adicional de oxidantes (procesos de radiólisis en el yacimiento).

Como consecuencia de todo lo anterior, los procesos de interacción agua-sólido en la zona del yacimiento tendrán lugar en condiciones fuerte o medianamente reductoras (condiciones también corroboradas a partir de las relaciones isotópicas

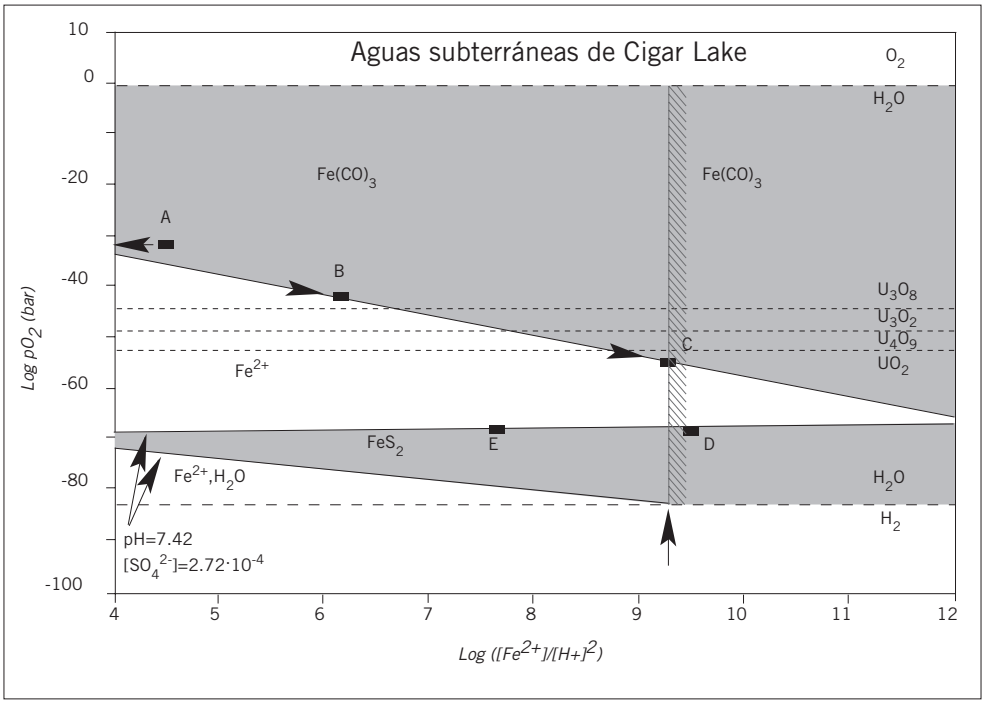


Figura CL-6: Diagrama redox para los procesos de interacción agua-roca en el yacimiento de Cigar Lake (modificado de Cramer y Smellie, 1994a).

$^{234}U/^{238}U$ y $^{230}Th/^{234}U$ de las uranititas). Teniendo en cuenta la mineralogía específica con la que van a estar en contacto las soluciones (U_4O_9 y U_3O_7) en el depósito, en la figura CL-7 se ha representado la situación de las muestras de agua tomadas en el halo arcilloso y en el yacimiento, según sus valores de Eh y pH.

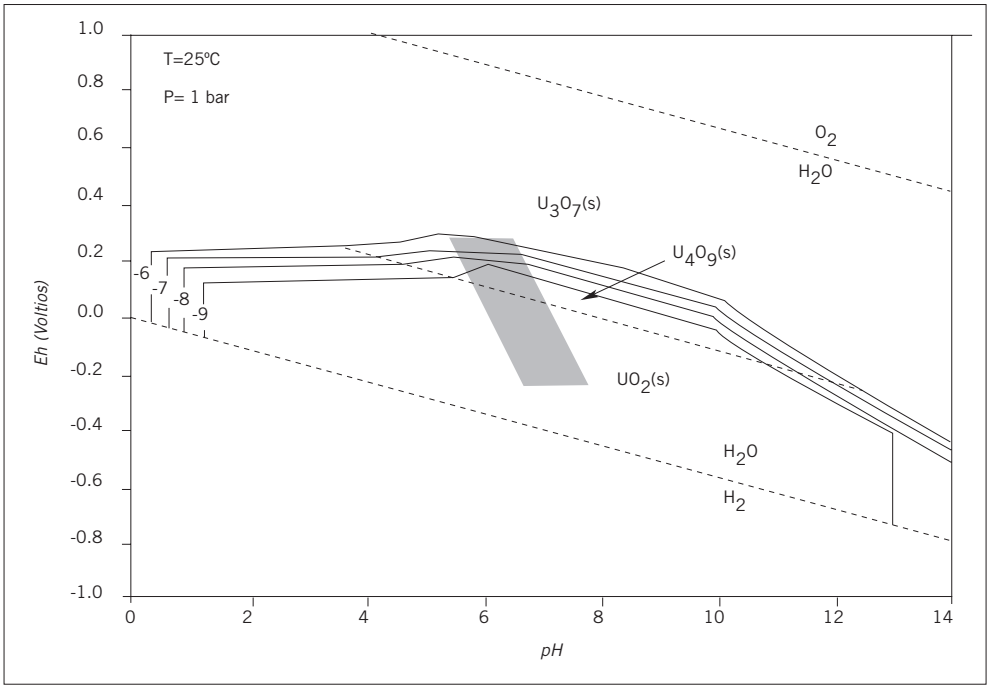


Figura CL-7: Diagrama de Eh-pH para las aguas subterráneas de Cigar Lake. El área sombreada incluye todas las muestras de agua de la zona del yacimiento y del halo arcilloso.Las líneas contínuas representan concentraciones de uranio disuelto de 10^{-6} a 10^{-9} mol/l (tomado de Cramer y Nesbitt 1994).

Como puede apreciarse, todas las aguas se situarían por debajo del límite de estabilidad del U_3O_7. Las concentraciones de uranio analíticamente determinadas en las mismas oscilan entre 10^{-6} y 10^{-9} mol/l, lo que correspondería, de acuerdo a lo evidenciado en el gráfico, a los valores de solubilidad de fases entre UO_2 y U_3O_7 (Cramer y Nesbitt, 1994a). Los resultados obtenidos por Duro y Bruno (1995) confirman que la evolución del uranio en las aguas en contacto con el yacimiento puede ser descrita termodinámicamente y está controlada por un equilibrio con una fase de estequiometría cercana a U_3O_7. El comportamiento bajo estas premisas de equilibrio está perfectamente justificado, además, por los elevados tiempos de residencia de las aguas en el yacimiento (Winberg y Steveson, 1994).

Modelización de frentes redox

La modelización de avance de un frente redox se encuentra implícita en dos trabajos distintos realizados, uno, durante el transcurso del proyecto inicial (Liu *et al.*, 1994), y otro en la revisión del mismo (Grundfelt *et al.,* 1995). No obstante, las premisas, la parte del análogo considerada para ello y el método de estudio son distintos. El primero analiza una posible migración de un frente redox a través del halo arcilloso de Cigar Lake; y el segundo aprovecha la existencia de la zona limonítica en la parte superior de la cobertera arenítica del yacimiento (figura CL-4A) como analogía de un frente redox de origen radiolítico.

Migración de un frente redox a través de la barrera arcillosa

Puesto que no se encontraron evidencias de la existencia real de procesos de migración de radionucleidos desde el yacimiento de Cigar Lake en el último millón de años, el trabajo de Liu *et al.* (1994) forma parte del análisis de escenarios potenciales de transporte que se realizó de forma alternativa. En estos posibles escenarios se consideraba la existencia de una migración de radionucleidos a través del halo arcilloso, desde el yacimiento hacia el acuífero instalado en las arenitas encajantes.

Se desarrollaron y/o emplearon varios modelos matemáticos para analizar la incidencia de distintos factores en la migración de radionucleidos, incluyendo la disolución oxidante de UO_2, la presencia de componentes advectivos o difusivos en el flujo o la de procesos de interacción agua-roca efectivos a lo largo de la pauta de transporte.

Uno de los escenarios analizados evaluaba los efectos de una oxidación radiolítica del Fe^{2+} presente en el halo arcilloso, sobre el transporte de radionucleidos, considerando además la existencia de procesos de reacción acoplados. La migración de elementos desde el yacimiento a través del halo arcilloso se producía exclusivamente por mecanismos difusivos y se partía de la composición real de una muestra de agua tomada en el depósito de uranio (equilibrada con la mineralogía existente en el mismo mediante el código PHREEQE; Parkhurst

et al., 1980, 1990). Las simulaciones se realizaron con un código de transporte reactivo, el CHEQMATE (Haworth *et al.*, 1990), considerando la existencia de 10 elementos (H, O, Mg, K, Fe, Al, Si, C, S y U) y más de 90 especies en solución (los datos termodinámicos utilizados fueron los de la base de datos HATCHES). El planteamiento de los cálculos requirió la realización de un *scaling* en las proporciones de los minerales presentes en el sistema para superar las limitaciones en el paso de tiempo impuestas por la estabilidad numérica del método de resolución usado por el programa.

Los resultados de las simulaciones unidimenisonales realizadas evidenciaban la aparición de frentes redox abruptos relacionados con elementos y fases redox, consiguiendo reproducir la mayoría de los parámetros composicionales medidos en esta zona del yacimiento. La velocidad de avance del frente redox obtenida fue de 2 m en 80 millones de años, mucho más rápida que la obtenida con la utilización de otros modelos matemáticos, debido a los problemas existentes al aplicar la técnica de *scaling* mineral en un sistema difusivo como el simulado. Ello sugiere la necesidad de análisis más refinados para el tratamiento del avance de frentes redox en sistemas controlados por la difusión.

En conjunto, los resultados obtenidos en el resto de escenarios y con modelos matemáticos explícitamente desarrollados para su análisis indicaban que, en cualquier caso, la extensión de una hipotética pluma de uranio desde el depósito no excedería los 0,5 m de espesor y que la baja permeabilidad del halo arcilloso en torno al yacimiento es el principal factor limitante del transporte de radionucleidos (Cramer y Smellie, 1994c).

Migración del frente en la zona limonítica

Como ya se ha comentado, la parte superior de las arenitas del Grupo Athabasca en la zona del yacimiento de Cigar Lake incluye una zona limonítica caracterizada por la presencia de goethita y limonita (figura CL-4A). Esta zona está generada por la percolación de las aguas meteóricas cuyo carácter oxidante provoca la alteración de la pirita y marcasita existente en las arenitas. El límite inferior de esta zona a una profundidad de 100 m constituye, por tanto, el frente de oxidación marcado por la profundidad máxima que alcanzan las aguas meteóricas manteniendo sus caracteres oxidantes.

Grundfelt *et al.* (1995) estudiaron estos procesos de oxidoreducción como analogía de la propagación de un frente redox generado por radiólisis en torno a un contenedor. Los resultados obtenidos por estos autores señalan que existe una continua alimentación de aguas oxidantes procedentes de la cobertera cuaternaria y que penetran en las formaciones areníticas a través de la porosidad de estos materiales y de las fracturas que los afectan (aunque no señalan si se producen fe-

nómenos de digitación en la morfología del frente redox asociados a estas discontinuidades, tal como ocurre en Poços de Caldas).

La percolación de estas aguas oxidantes produce la oxidación de los sulfuros dispersos en las arenitas y la precipitación de limonita y sulfatos. Como resultado de estos procesos, el estado redox de las aguas está controlado por los pares $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$ y S^{2-}/SO_4^{2-} y su pH disminuye.

El frente redox representado por el límite inferior de la zona limonítica profundiza de forma muy lenta, posiblemente condicionado por las velocidades de erosión de los materiales. Su profundidad actual responde a los procesos de percolación que se han producido al menos desde la última glaciación, hace 10000 años. No obstante, esta zona limonítica puede haber sufrido los efectos de glaciaciones anteriores, ahora enmascarados por los de la más reciente, haciendo muy difícil precisar su escala temporal de desarrollo, aunque fácilmente pudiera alcanzar escalas de tiempo de un millón de años.

Modelización predictiva: BPM

En el análogo de Cigar Lake se realizó un ejercicio de Predicción Ciega (Blind Prediction Modeling, BPM) según los esquemas generales seguidos en otros ejercicios del mismo tipo y con el mismo objetivo fundamental. Conociendo las concentraciones de los elementos mayoritarios y los valores de determinadas variables fundamentales (pH, pE, temperatura) en las aguas del análogo, se trataba de predecir las concentraciones de distintos elementos traza en equilibrio con determinadas fases minerales de presencia factible en el sistema y, finalmente, de comparar los resultados con las concentraciones reales determinadas analíticamente. Los elementos traza seleccionados en este ejercicio de BPM fueron U, Pu, Th, Tc, Cu, Ni, Ba, Pb, Sr, Zn, Mo, Cr y As, y los cálculos se realizaron para un total de 26 muestras de agua, representativas de distintas condiciones en la pauta de evolución geoquímica del análogo.

No obstante, el ejercicio de BPM en Cigar Lake fue realizado por un único grupo de trabajo (Casas y Bruno, 1994; Bruno y Casas, 1994), utilizando un sólo código (PHREEQE) y considerando una única base de datos para los cálculos, la ZZ-Hatches (versión 3.0), a la que se añadieron los datos para U y Pu procedentes de SKBU1 (Bruno y Puigdoménech, 1989) y SKBPU (Puigdoménech y Bruno, 1991), respectivamente. Esta particularidad respecto a los ejercicios de BPM abordados en otros análogos (en los que participan varios grupos de trabajo, con diferentes códigos y bases de datos termodinámicos) introduce una diferencia fundamental en la valoración de los resultados alcanzados: en el ejercicio de Cigar Lake, no hay referencias comparativas sobre los resultados proporcionados por distintas bases de datos termodinámicos y todo el peso de la valoración se centra en el ajuste entre la predicción realizada y los valores observados.

Por lo demás, la metodología seguida en el ejercicio de Cigar Lake es similar a la de otros ejercicios de BPM y puede esquematizarse en: (a) establecer las fases sólidas limitantes de la solubilidad de los elementos traza seleccionados; (b) calcular las concentraciones totales de esos elementos traza con las fases seleccionadas como limitantes de la solubilidad; y (c) determinar la especiación de los elementos traza en equilibrio con dicha fase.

Resultados

- Uranio

  Se compararon los resultados proporcionados considerando distintas fases limitantes de su solubilidad (UO_2, U_3O_7, U_4O_9, coffinita y otro polimorfo de $USiO_4$). La mejor correlación entre las concentraciones calculadas y las medidas se obtuvo con el U_3O_7. La identificación de esta fase, como controladora de los contenidos de uranio en las aguas, coincide razonablemente con las estequiometrías existentes en el yacimiento de Cigar Lake ya que se encuentran entre las correspondientes a las fases U_4O_9 y U_3O_7 (Janeczek y Ewing, 1994).

  Más en detalle, las aguas presentes junto al yacimiento se encuentran en equilibrio respecto a esa fase mineral (U_3O_7). Sin embargo, en la zona del halo arcilloso, se encuentran apreciablemente subsaturadas. Ello indicaría la existencia de otra fase como limitante de la solubilidad o la intervención de otra fase adicional (más insoluble) en el control del U en esa zona. Esta última posibilidad podría estar justificada por la adsorción o coprecipitación del U junto a los abundantes óxidos u oxihidróxidos de hierro presentes en las arcillas.

  La especiación del uranio en las aguas de Cigar Lake se encuentra controlada por los procesos de formación de complejos con carbonato, siendo las especies dominantes $UO_2CO_{3(aq)}$ y $UO_2(CO_3)_2^{2-}$.

- Plutonio

  Debido a la ausencia de datos analíticos, los resultados de la predicción ciega fueron comparados con el valor promedio deducido para este elemento (10^{-10} moles/l) en función de las relaciones Pu/U de la roca, asumiendo la existencia de equilibrio secular. Considerando la fase amorfa $Pu(OH)_4$ como controladora de las concentraciones de Pu en equilibrio, se obtiene un buen acuerdo con el valor anteriormente mencionado. Además, este control representa un límite superior conservador ya que, si en vez de la fase amorfa se elige una fase cristalina, las concentraciones de Pu en solución serán apreciablemente menores.

  Los resultados de la especiación de ese elemento varían considerablemente dependiendo de los valores de pH, pE y concentración de fosfatos de las aguas consideradas. Las especies dominantes son $PuCO^{3+}$ (aguas con pE < 1.2 y bajos contenidos de fosfatos), $Pu(OH)_4$ (aguas más oxidantes y/o con relativamente elevadas concentraciones de fosfato) y $Pu(HPO_4)_4^{4-}$ (aguas con elevadas concentraciones de fosfatos).

- Torio

  Las concentraciones predichas concuerdan bastante bien con las analíticas (con una diferencia máxima de un orden de magnitud), considerando la fase amorfa ThO_2 como controladora del equilibrio en vez de la thorianita (fase cristalina de idéntica estequiometría). Ninguna de estas dos fases ha sido encontrada en el análogo (sólo existen referencias a la presencia de monacita y brannerita como fases accesorias con Th en las arenitas no alteradas de la zona del yacimiento).

La especie dominante de Th en casi todas las aguas es $Th(OH)_{4(aq)}$. Sólo en las tres muestras con mayores concentraciones de fosfatos la especie dominante pasa a ser $Th(HPO_3)_3^{2-}$. El incremento de solubilidad producido por la presencia de esta fase no es evidente en los resultados analíticos, motivo que induce ciertas dudas sobre su existencia real, haciendo recomendable una revisión en detalle de esta cuestión.

- Tecnecio

  Debido a la inexistencia de datos analíticos, se definió un valor promedio de concentración de este elemento de 10^{-10} moles/l, de forma análoga a la realizada para el Pu. Como fase controladora de su solubilidad se eligió Tc_3O_4, la más sobresaturada en todas las muestras consideradas. Las concentraciones en equilibrio predichas con esa fase se mostraron muy sensibles al potencial redox, obteniéndose valores conservadores y no conservadores en función del valor de pE de la muestra considerada (la menor solubilidad correspondía a las aguas con menores potenciales redox). Las especies dominantes eran $TcO(OH)_2$ en condiciones reductoras y TcO_4^- en condiciones oxidantes.

- Cobre

  En función de los caracteres químicos de las aguas subterráneas de Cigar Lake se obtuvieron dos posibles fases limitantes de la concentración de Cu, cuprita(CuO) y cobre nativo. El registro mineralógico del análogo indicaba la presencia de calcopirita como fase cuprífera más abundante aunque también aparecía cobre nativo, lo que resulta consistente con la predicción. La inexistencia de datos analíticos de Cu (por debajo del límite de detección) en las aguas en contacto con el yacimiento impidió contrastar las predicciones en esa zona. En el resto de muestras, el control por parte de la cuprita proporcionaba los resultados más ajustados a los analíticos.

  La especie dominante de cobre en condiciones reductoras fue el ión Cu^+ (aunque aumentaba la importancia de la especie $CuCO_3$ cuando las concentraciones de carbonato se hacían mayores) y en condiciones oxidantes pasaba a ser el ión Cu^{2+} (aunque, de nuevo, aumentaba significativamente la proporción de la especie $CuCO_3$ cuando lo hacían también las concentraciones de carbonato).

- Níquel

  De todas las muestras analizadas, sólo dos mostraban contenidos de Ni por encima del límite de detección. Una de las posibles fases controladoras de este elemento, la trevorita ($NiFe_2O_4$), proporcionaba una concentración concordante con la de una de esas muestras mientras que, para la otra, los resultados eran poco conservadores. Sin embargo la existencia de esa fase no es factible en ambientes de baja temperatura. En condiciones marcadamente reductoras la fase controladora deducida fue la bravoita (NiS_2), fase cuyo equilibrio proporcionaba concentraciones de níquel muy bajas y que además está presente como componente mineralógico en la zona del yacimiento. La única especie dominante de este elemento corresponde al ión libre Ni^{2+}.

- Bario

  Los resultados obtenidos en la predicción del comportamiento de este elemento son apreciablemente buenos. La fase elegida como controladora fue la whiterita ($BaCO_3$) y las concentraciones calculadas en equilibrio con ese mineral eran concordantes con las determinadas analíticamente. El ión libre (Ba^{2+}) fue la especie dominante en todos los casos.

- Plomo

  Como ocurría respecto al níquel, sólo dos de las muestras analizadas presentaban con-

tenidos de Pb por encima del límite de detección. Como fases controladoras factibles se identificaron $Pb_5(PO_4)_3Cl$ y, en condiciones reductoras, la galena. La primera de ellas proporcionaba resultados concordantes con las concentraciones de una de las muestras y poco conservadores respecto a la otra. La segunda, predecía concentraciones muy bajas de Pb en equilibrio (10^{-15} mol/l) y, además, su existencia había sido constatada en la zona del yacimiento. Las especies dominantes de ese elemento en solución fueron Pb^{2+}, $Pb(OH)^{+}$ y $PbCO_3^{\circ}$, dependiendo de los valores de pH y de concentración de carbonatos de las muestras.

- Estroncio

  Las fases limitantes que se consideraron como controladoras de la concentración de este elemento fueron celestina ($SrSO_4$) y estroncianita ($SrCO_3$). Los contenidos de ese elemento en equilibrio con cualquiera de esas fases eran tres órdenes de magnitud superiores a los determinados analíticamente. Ello sugiere que la solubilidad del estroncio posiblemente se encuentre controlada por la proporción de ese elemento que entra a formar parte (como solución sólida) de la red de los carbonatos de elementos mayores y no por una fase pura.

- Molibdeno

  Para analizar el comportamiento de este elemento tuvieron que incorporarse los datos termodinámicos correspondientes (tomados de Högfeldt, 1982) a la base de datos ZZ-Hatches. Las fases limitantes consideradas fueron MoO_2 (para las tres muestras de condiciones más fuertemente reductoras) y $CaMoO_4$ (para el resto de muestras). En el primer caso se obtenían predicciones no conservadoras (concentraciones varios órdenes de magnitud inferiores a las observadas) y, en el segundo, resultados muy conservadores (concentraciones dos o tres órdenes de magnitud mayores que las determinadas analíticamente). En la zona del yacimiento se identificó la presencia de jordisita (MoS_2) aunque, desgraciadamente, no existían los datos termodinámicos necesarios sobre esta fase para incluirla en el ejercicio de predicción. La especie dominante era MoO^{4-}.

- Zinc

  La fase sólida limitante de la solubilidad del Zn, en casi todos los casos, fue una ferrita (Fe_2ZnO_4), fase que proporcionaba unas concentraciones de Zn en solución próximas a las determinadas analíticamente. En condiciones muy reductoras la fase limitante predicha fue la esfalerita (ZnS) cuyo equilibrio proporcionaba concentraciones de Zn menores que las analizadas. La especie dominante de este elemento fue el ión libre Zn^{2+}, aunque en las muestras de mayor pH aparecían también las especies $ZnOH^{+}$ y $Zn(OH)_2^{\circ}$.

- Arsénico

  La fase mineral limitante de su solubilidad fue el As_2O_3 para casi todas las muestras consideradas. Esta fase proporcionaba solubilidades muy altas (10^{-1} mol/l) aunque perfectamente conservadoras comparadas con las determinadas analíticamente. En aquellas muestras de carácter muy reductor la fase limitante fue el rejalgar (AsS), mineral que constituye la mejor aproximación a la mineralogía identificada en el yacimiento (en la que el arsénico aparece asociado a arseniuros o sulfoarseniuros de Ni, Co o Fe). La especie dominante fue $As(OH)_3$, apareciendo también $As(OH)_4^{-}$ en las muestras de pH más elevado.

- Cromo

  Los resultados respecto a este elemento no fueron satisfactorios debido a múltiples problemas. Sólo había concentraciones de Cr por encima del límite de detección en dos de las muestras consideradas, la base de datos ZZ-Hatches sólo consideraba la existencia de este

elemento como especie trivalente y no se identificó ninguna fase mineral con Cr en el yacimiento. Todo ello contribuyó a que las dos fases limitantes consideradas (dos óxidos de cromo) proporcionaran resultados no conservadores. La especie dominante fue el segundo complejo de OH^-, con contribuciones del resto de especies de ese tipo en función del pH.

En general, las predicciones realizadas en este ejercicio fueron bastante coincidentes con las observaciones de campo (datos analíticos) para aquellos elementos cuyos datos termodinámicos tenían una calidad contrastada (U, Ba, Cu, Th y algo menos en el caso del Zn). La existencia real de las fases limitantes definidas para esos elementos no ha podido ser confirmada (excepto en el caso del uranio) ya que el registro mineralógico del análogo no parece ser todo lo exhaustivo que sería de desear (caso de la torianita, para el Th, en lugar de monacita y brannerita identificadas; o del cobre nativo para el Cu, en lugar de calcopirita que es la fase mayoritaria identificada en el sistema natural). En cualquier caso, para este conjunto de elementos la modelización termodinámica (basada en la premisa de equilibrio) proporciona una descripción razonablemente precisa del sistema natural.

En el caso de Ni y Pb, la mayoría de las determinaciones analíticas realizadas indicaban que esos elementos se encontraban por debajo del límite de detección y sólo en dos de las muestras analizadas aparecían concentraciones mensurables. Los cálculos realizados coincidían razonablemente bien con las concentraciones de una de ellas mientras que eran no conservadores respecto a la otra. Para la zona del yacimiento, el ejercicio de BPM predijo la actuación de bravoita y galena como fases limitantes de esos elementos, fases que luego fueron identificadas en la mineralogía del yacimiento. Además, el control ejercido por esas fases proporciona concentraciones de níquel y plomo demasiado bajas como para ser medidas analíticamente, circunstancia que justificaría el hecho de que las determinaciones realizadas de esos elementos se encuentren casi siempre por debajo del límite de detección.

Al no existir datos analíticos de Pu y Tc, los resultados predichos en el ejercicio fueron comparados con concentraciones deducidas indirectamente, como promedios máximos esperables. Respecto al Pu, un control por parte de la fase amorfa $Pu(OH)_4$ proporcionaba resultados razonablemente conservadores. Sin embargo, para el Tc, los resultados obtenidos fueron muy variables (conservadores y no conservadores) debido a su sensibilidad a las variaciones de pE y pH de las muestras.

Los resultados respecto al resto de elementos considerados en el ejercicio pueden dividirse en dos grupos:

- El primero está constituido por los elementos para los que los resultados eran apreciablemente más altos que los determinados analíticamente, es decir, por elementos para los que se obtenían resultados conservadores. Este

fue el caso de Sr, As y Mo, elementos para los que la base de datos ZZ-Hatches no contenía los minerales adecuados.

- El segundo está formado únicamente por el Cr, elemento para el que los resultados obtenidos eran apreciablemente menores que los medidos analíticamente (resultados no conservadores). Existe la posibilidad de que la concentración de este elemento no esté controlada por la solubilidad de fase alguna si bien, posiblemente, este resultado puede ser también consecuencia de la incertidumbre en el potencial Cr^{6+}/Cr^{3+}, dato necesario para la definición de la solubilidad de este elemento en las aguas subterráneas.

Modelización de la génesis y evolución del yacimiento

Tras la presentación de los resultados iniciales del análogo de Cigar Lake (Cramer y Smellie, 1994a), y debido a la contribución que podía tener en varios de los aspectos estudiados como analogía en ese proyecto, la modelizaión de la génesis del yacimiento de uranio pasó a constituir parte integrante de la revisión realizada dos años después (Smellie y Karlsson, 1996). Las simulaciones fueron realizadas con el código CHEMGEO (Shi *et al.*, 1993a y b, 1996), una versión del CHEMSAGE específicamente desarrollada para este propósito (se trata de un código de pautas de reacción, de capacidades similares a las de PHREEQE o EQ3/6).

Sin embargo, anteriormente, y debido al interés sobre el sistema paleohidrogeológico asociado a los yacimientos de uranio de tipo disconforme en Koongarra y Cigar Lake, Garven y Raffensperger (1994), Raffesperger (1993) y Raffensperger y Garven (1995 a y b) plantearon un modelo genético, a escala de cuenca, mediante el desarrollo y empleo de un código acoplado termohidrogeoquímico, el URAFRM (Raffensperger, 1993). Aunque publicados fuera del contexto del estudio de Cigar Lake como análogo, algunos de los resultados de este modelo genético fueron explícitamente incorporados a los trabajos de revisión del análogo de Cigar Lake.

Finalmente, a partir de las observaciones realizadas sobre la evolución mineralógica de las uraninitas del yacimiento, del registro geoquímico que existe en la Cuenca de Athabasca sobre la evolución de la atmósfera del Precámbrico y de los resultados de la modelización de la génesis de estos yacimientos obtenidos por Raffesnperger y Garven (1995 a y b), Duro y Bruno (1995) proponen un modelo termodinámico simple sobre el origen y evolución del yacimiento de Cigar Lake.

En este apartado se comentan brevemente los resultados obtenidos por estos tres tipos de modelización del yacimiento.

Modelo de Shi et al. (1993a)

Los cálculos de modelización planteados por estos autores parten del modelo conceptual descrito en la figura CL-3 en el que la génesis del yacimiento se pro-

duce por mezcla de dos fluidos de naturaleza distinta: uno procedente del basamento de carácter reductor y otro diagenético, de carácter oxidante. Partiendo de esta premisa, las simulaciones realizadas intentaron valorar:

- las posibles características composicionales de las dos soluciones relacionadas con la génesis del yacimiento: fluidos hidrotermales del basamento y salmueras diagenéticas de la cobertera sedimentaria,
- la mineralogía de alteración resultante de la interacción de esos fluidos hidrotermales con las litologías del basamento,
- la formación del depósito (y la mineralogía de alteración en torno al mismo) debido a la mezcla de esas dos soluciones, y
- la contribución de las fases arcillosas en la génesis del yacimiento y de los halos de alteración que lo rodean.

Las simulaciones realizadas indican que los procesos de interacción de los fluidos hidrotermales con las rocas del basamento están controlados, fundamentalmente, por la presencia de grafito (3-10 %) en las rocas metamórficas. En las condiciones de presión y temperatura a las que se forma el yacimiento, los fluidos hidrotermales del basamento reaccionaron con el grafito produciendo metano y bajas concentraciones de H_2S, adquiriendo unas condiciones muy reductoras y alcalinas. En estas condiciones, los fluidos produjeron una continua alteración de los distintos tipos de rocas del basamento, cuya simulación resulta consistente con los procesos observados.

Los fluidos diagenéticos, ácidos, oxidantes y de alta salinidad, tenían una alta capacidad de lixiviación del uranio distribuido en las arenitas por las que circulaban. Las simulaciones realizadas indicaron que el transporte del uranio en estas soluciones estaba controlado por la formación de complejos clorurados e hidroxílicos de UO_2^{2+} y complejos hidroxílicos de U^{4+} aunque, en algunos casos, también la formación de complejos sulfatados y carbonatados de UO_2^{2+} pudo contribuir al transporte de forma significativa.

El proceso de mezcla de los dos fluidos descritos dio lugar a la génesis del yacimiento. Las simulaciones realizadas de este proceso de mezcla, a presiones de 1-2 kbar y temperaturas en torno a los 200 ºC, indicaron que se producía una importante precipitación de uraninita en equilibrio con grafito, pirita, magnetita y siderita. La hematites no era estable en esas condiciones. Sin embargo, al disminuir la temperatura en el yacimiento a valores en torno a los 150 ºC, los cálculos de modelización predecían que la hematites se hacía estable junto con pirita y siderita. La precipitación de uraninita continuaba pero la formación de hematites se extendía por la zona del yacimiento, el halo arcilloso y las arenitas encajantes. Este proceso podría justificar la presencia de la capa hematítica que rodea el yacimiento de Cigar Lake.

Por último, también se realizaron distintas simulaciones para analizar los procesos de alteración desarrollados en las arenitas de forma concomitante con la génesis de la mineralización. Los resultados obtenidos indican que, en las proximidades del punto de mezcla y génesis del yacimiento, se produce una alteración (disolución) masiva de los constituyentes de las arenitas (cuarzo, mica, caolinita) y una importante precipitación de illita (junto con uraninita), aspecto este último que justificaría la formación del halo arcilloso en torno al yacimiento. Los subsiguientes estadios de alteración simulados reproducían la formación de las distintas capas observadas en el halo de Cigar Lake.

Los cálculos realizados por Shi *et al.* (1993a, 1996), independientemente de justificar y reproducir la génesis del yacimiento y su cortejo de alteración, evidenciaron dos hechos fundamentales: por un lado, que el origen de la capa hematítica en torno al yacimiento de Cigar Lake podía ser perfectamente explicado dentro del marco genético del yacimiento sin recurrir a fenómenos de oxidación radiolítica; y, por otro, que la presencia de grafito en las rocas del basamento desempeña un papel fundamental en la formación del yacimiento.

Modelo de Raffensperger y Garven (1995 a y b)

A diferencia de los "simples" códigos de pautas de reacción (como el empleado por Shi *et al.*, 1993a), la utilización de un modelo acoplado como el URAFRM (Reffensperger, 1993) permite analizar la génesis del yacimiento dentro de un marco espacio-temporal explícitamente definido. Este código calcula la distribución espacial de minerales (definiendo, por tanto, la situación y dimensiones de la mineralización y de los halos de alteración) y cómo varía en el tiempo esa distribución (definiendo el intervalo de tiempo en el que se producen esos fenómenos).

La metodología de modelización seguida por estos autores incluyó dos estadios. En un primer paso (Raffensperger y Garven, 1995a) se analizaron los posibles mecanismos hidrológicos (convección libre inducida térmicamente y flujos dirigidos topográficamente), causantes de las mineralizaciones en la Cuenca de Athabasca, mediante simulaciones acopladas de flujo de aguas y transporte de calor en dos dimensiones. En esta etapa se realizaron análisis de sensibilidad variando las condiciones hipotéticas de la cuenca sedimentaria (geometría, espesor del relleno, características hidrogeológicas y propiedades térmicas de las distintas unidades) en el momento de la formación de los yacimientos de uranio.

Una vez establecido el mecanismo de convección libre (figura CL-8) como modelo de flujo más probable y adecuado, el segundo paso (Raffenperger y Garven, 1995b) consistió en la adición del término reactivo a las simulaciones bidimensionales (considerando, por tanto, un modelo en el que se contemplaba flujo subterráneo de densidad variable, transporte de calor conductivo y advectivo y

transporte reactivo multicomponente en un medio poroso). La complejidad del sistema simulado obligó a realizar ciertas simplificaciones. Así, los cálculos fueron realizados desde la premisa de equilibrio local (los datos termodinámicos necesarios fueron obtenidos mediante el programa SUPCRT-92, Johnson et al., 1992) y se consideraron condiciones de estado estacionario para el flujo de agua subterránea (sin permitir que los cambios en la porosidad y permeabilidad del sistema a lo largo del tiempo se tradujesen en modificaciones del campo de flujo).

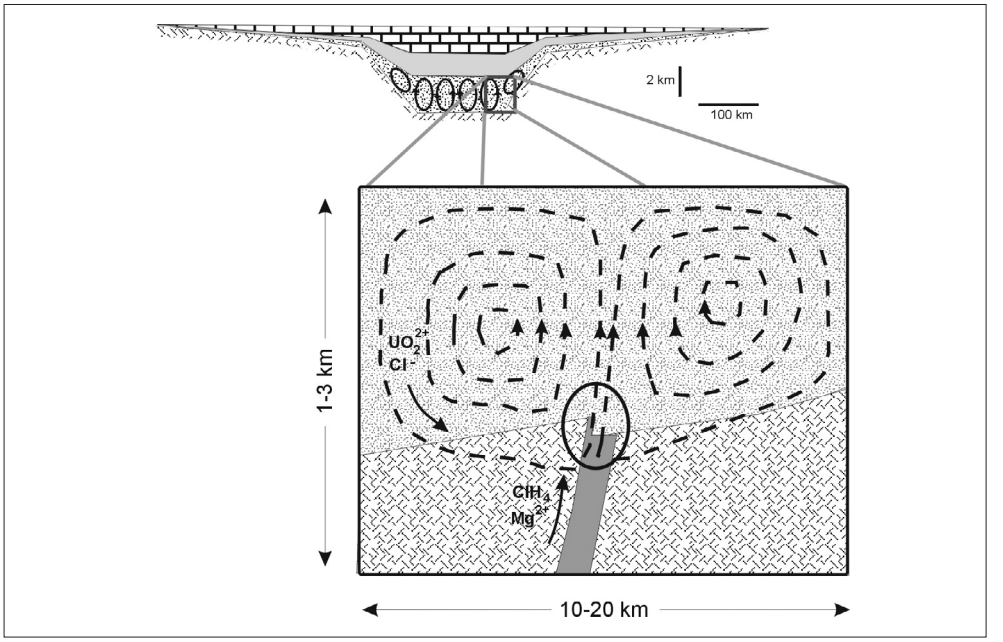


Figura CL-8. Modelo conceptual de la génesis de los yacimientos de tipo disconforme propuesto por Raffensperger y Garven (1995 a y b) a partir del desarrollo de células de convección en la cuenca sedimentaria.

Los resultados de los cálculos de transporte reactivo realizados por esos autores evidenciaron que la alteración del grafito en las rocas metamórficas, y el transporte del metano producido a través de las fracturas del basamento hasta la disconformidad, eran capaces de generar el ambiente reductor necesario para la retención del uranio disuelto en las aguas diagenéticas y la formación del depósito. Los contrastes en la permeabilidad entre las rocas del basamento no fracturado y las del basamento fracturado (en las que, además, existe grafito) generan la focalización de un flujo verticalizado de agua subterránea hacia estas últimas. Aún considerando velocidades de flujo del orden de mm/año en estas zonas del basamento, estas soluciones son capaces de generar un marcado ambiente reductor en las arenitas próximas a la disconformidad.

Por otro lado, considerando concentraciones de U en esas aguas de menos de 30 ppm, las simulaciones evidenciaban que se podían producir yacimientos de notable riqueza en lapsos de tiempo inferiores a un millón de años. La especiación del uranio en esas aguas estaba controlada por los complejos clorurados.

Pese a las simplificaciones introducidas, los resultados más espectaculares de estas simulaciones de transporte reactivo se obtuvieron al reproducir, con notable precisión, las distintas zonas constitutivas del halo de alteración de estos yacimientos en un sistema bidimensional, totalmente dinámico y dentro de un campo variable de temperaturas. No obstante, como señalan los propios autores, las simulaciones realizadas predecían la formación del yacimiento sólo por encima del basamento, sin conseguir reproducir la presencia de una mineralización en las propias rocas del basamento tal como ocurre en todos los yacimientos de tipo disconforme conocidos (figura CL-3).

Modelo de evolución mineralógica

De los estudios de Holland (1984) y Holland *et al.* (1995) en la cuenca de Athabasca sobre la evolución de la atmósfera en el Precámbrico puede deducirse el valor de uno de los parámetros básicos del sistema en aquellos tiempos, la presión parcial de CO_2 ($10^{-2.4}$ atmósferas; la actual es de $10^{-3.5}$ atmósferas). Este dato, junto con la presencia de procesos de formación de hematites y siderita durante la etapa de mineralización permite estimar el estado redox (fugacidad de oxígeno) del sistema en ese momento y situarlo en valores de log fO_2 = –49 (equivalente a un Eh de aproximadamente –100 mV). Este valor es más oxidante que el medido actualmente en la zona del yacimiento, con valores de log fO_2 entre –65 y –70 (en torno a los –250 mV de Eh; Duro y Bruno, 1995).

Las simulaciones realizadas por Raffensperger y Garven (1995 a y b) predicen que los valores de log fO_2 en el sistema tras la formación del yacimiento (500000 años después de que comenzara la etapa principal de mineralogénesis hace 1300 millones de años) oscilarían entre –48 y –44 (valores de Eh de –100 a 0 mV), coincidentes con los deducidos a partir del registro paleogeoquímico de la cuenca.

Todo ello indica que el yacimiento de Cigar Lake ha evolucionado desde unas condiciones ligeramente reductoras en el momento de su génesis hasta las claramente reductoras observables en la actualidad. A partir de estas observaciones, Duro y Bruno (1995) proponen un modelo termodinámico de evolución del yacimiento en los últimos 1000 millones de años (figura CL–9) con unos dominios de estabilidad obtenidos a partir de los análisis químicos y mineralógicos de las uraninitas de Cigar Lake presentados por Janeczek y Ewing (1992 a y b).

El punto 1 en la figura CL–9 representa el dominio de estabilidad de la fase principal ($UO_{2,33}$) al final de la primera etapa de mineralización. En ese momento la fase $UO_{2,33}$ coexistiría con PbO (como solución sólida), pirita y siderita. La alteración de la uraninita inicial a la fase $UO_{2.16}$ implica una liberación de plomo y de U^{6+}, un oxidante capaz de oxidar los minerales ferrosos y provocar la aparición

de hematites y/o oxihidróxidos de Fe_{3+}, proceso que podría explicar la capa hematítica observada en torno a la mineralización. El resultado neto de estas transformaciones sería una reducción del estado redox del sistema hacia condiciones más reductoras.

El proceso de coffinización asociado a la última etapa de mineralización supondría una nueva liberación de U_{6+} y Pb a favor de la cual tendría lugar la formación de sulfuros (galena, calcopirita) y el sistema alcanzaría los valores actuales de fugacidad de oxígeno (log fO_2 entre –65 y –70).

Un aspecto destacable de este modelo (como sucede con el de Shi *et al.*, 1993a) es su capacidad de explicar la génesis de la capa hematítica de forma alternativa a su formación durante el proceso metalogenético y sin necesidad de invocar la existencia de procesos radiolíticos (Smellie y Karlsson, 1996).

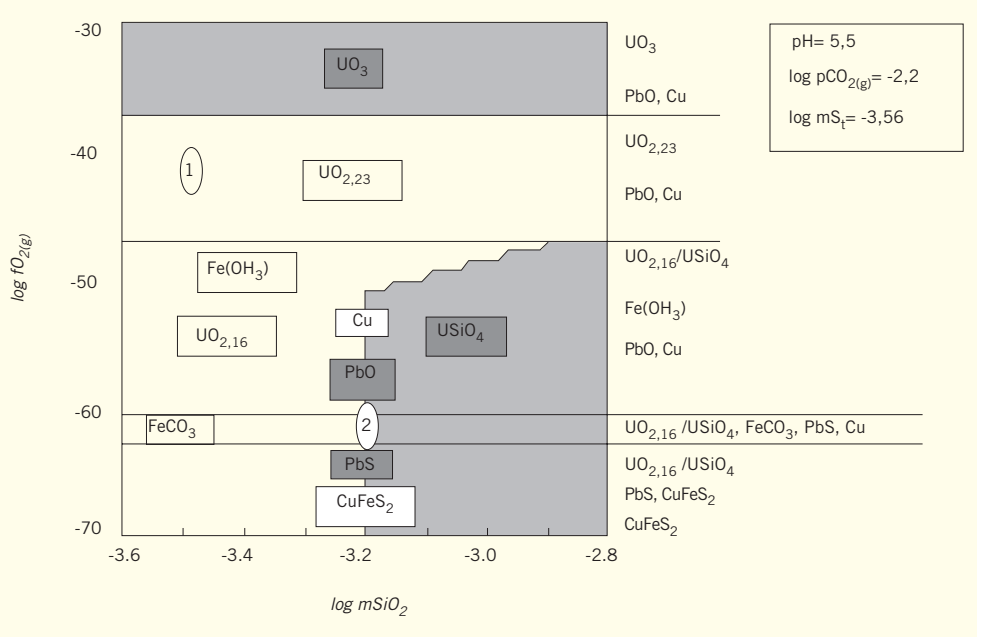


Figura CL-9: Diagrama de estabilidad construido en función de la fugacidad de oxígeno (log f O_2(g)) y de la concentración molar de SiO_2 (log $mSiO_2$) para las fases involucradas en la génesis y evolución del yacimiento de Cigar Lake. Sobre él se representan los principales episodios mineralogenéticos que atraviesa este yacimiento según Duro y Bruno (1995).

En resumen, los estudios realizados sobre los minerales de uranio del yacimiento de Cigar Lake indican que la uraninita (UO_2 natural) desarrolla una superficie de oxidación constituida por U_4O_9 –U_3O_7 (con valores de U^{6+}/U^{4+} comprendidos entre 0,2 y 0,57) que, además, es la que controla actualmente las concentraciones de U disuelto en las aguas subterráneas del yacimiento. La presencia de estas estequiometrías indica que los procesos de interacción agua-roca que han afectado al yacimiento a lo largo de su historia (procesos hidrotermales) han tenido lugar en condiciones reductoras, condiciones que se

mantienen en la actualidad. Por tanto, la estabilidad de la uraninita está controlada por esta delgada capa con mayor estado de oxidación, circunstancia que resulta consistente con los datos experimentales y teóricos conocidos sobre el proceso de disolución del combustible gastado y que indican que la disolución del UO_2 no es significativa hasta que no se sobrepasa un estado de oxidación superior a $UO_{2,33}$ (U_3O_7).

El desarrollo de estas capas de oxidación no se ha producido de forma continuada a lo largo de la historia del yacimiento sino en tres momentos concretos, coincidentes con etapas de reactivación tectónica de la cuenca de Athabasca, que favorecieron un mayor grado de desarrollo de los procesos de interacción agua-yacimiento. La más reciente de esas etapas tuvo lugar hace 300 millones de años y desde entonces la composición del yacimiento se ha mantenido relativamente constante.

Analogías

El análogo de Cigar Lake es, posiblemente, uno de los que mayores contribuciones ha realizado a la evaluación de la seguridad en todas sus facetas. Proporciona analogías tanto para los materiales de las barreras de ingeniería como para algunos de los procesos de interés en el campo próximo y lejano. Por otro lado, y en lo que respecta a su contribución a los distintos aspectos de una evaluación de la seguridad, este análogo es uno de los que se ha utilizado (y está utilizando) para los tres aspectos fundamentales considerados en este trabajo: desarrollo de modelos conceptuales, obtención de datos cuantitativos y comprobación de códigos; y por último, también en el aspecto de la comunicación a audiencias no técnicas el análogo de Cigar Lake presenta una destacada (y quizás la más espectacular) contribución.

Analogías de materiales

Como análogo de materiales, Cigar Lake, proporciona información sobre dos de los componentes de las barreras de ingeniería: combustible gastado (residuo) y barrera bentonítica. En el marco del concepto canadiense de almacenamiento, en el que se prevé el uso de contenedores de aleación de titanio, también puede proporcionar alguna información en relación con dicho contenedor. Respecto a la primera barrera, su principal aportación se centra en el estudio de los procesos de disolución y liberación de radionucleidos, constituyendo un buen apoyo a la estabilidad del combustible a largo plazo. En cuanto a la segunda, Cigar Lake representa un buen ejemplo de dos de las propiedades más importantes que se le asignan a la barrera bentonítica, su capacidad de aislamiento hidraúlico y su funcionamiento como filtro de coloides.

Adicionalmente, los resultados obtenidos en la modelización de la génesis del yacimiento sobre la importancia del grafito en la fijación del uranio parecen sugerir la evaluación de éste como un posible integrante de las barreras de ingeniería.

Combustible gastado (residuo)

Como en casi todos los análogos situados en yacimientos de uranio, la uraninita (principal mineral del yacimiento de Cigar Lake) se considera como equivalente al combustible gastado que, en la mayor parte de los conceptos de almacenamiento, consiste en dióxido de uranio con menos de 2% en peso de productos de fisión y otras impurezas. Dentro de esta analogía, el aspecto de mayor interés reside en el estudio de la estabilidad de la uraninita y de los factores que le afectan, ya que de esa estabilidad depende, además, la liberación de los radionucleidos presentes en la matriz de esa fase (o del combustible gastado en un hipotético sistema de almacenamiento).

Uno de los estudios más destacados sobre la estabilidad de la uraninita realizado en Cigar Lake intentó determinar, de forma cuantitativa, la velocidad de disolución de la misma a lo largo de la historia del depósito (Miller *et al.*, 2000). Para ello, y de forma similar a la realizada en Oklo, se utilizaron como trazadores los contenidos de ^{99}Tc en la roca (o su hijo estable, el ^{99}Ru) y los de ^{129}I en las aguas subterráneas (Curtis, 1996). Los resultados obtenidos con el tecnecio indican una velocidad promedio de disolución de $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ año^{-1}, sorprendentemente similar a la obtenida en Oklo ($1{,}5 \cdot 10^{-6}$ año^{-1}) pese a las notables diferencias existentes entre ambos sistemas.

Sin embargo, al utilizar el ^{129}I como trazador, se obtienen unas velocidades de disolución de la uraninita en Cigar Lake de entre $9 \cdot 10^{-9}$ y $3 \cdot 10^{-10}$ año^{-1}, valores que son 3 ó 4 órdenes de magnitud inferiores a los obtenidos con el Tc. El uso de estos trazadores constituye el único método cuantitativo que se conoce para determinar las velocidades de disolución del UO_2 natural (en el resto de los análogos estudiados hasta el momento se usan aproximaciones cualitativas o semicuantitativas todavía menos precisas). Evidentemente, los resultados obtenidos en Cigar Lake indican que este método debe ser refinado y las diferencias obtenidas entre ambos trazadores satisfactoriamente explicadas.

Los estudios geoquímicos y mineralógicos realizados en el análogo han evidenciado la presencia de una cierta disolución en la uraninita del yacimiento, así como pérdidas de plomo y una ligera alteración a coffinita (procesos también característicos del sistema de Oklo). Por otro lado, y a pesar de la larga historia de interacción entre las aguas subterráneas y el yacimiento, las mineralizaciones secundarias de uranio están muy limitadas y restringidas a fenómenos de migración a lo largo de fracturas. Todos estos procesos ocurrieron, posiblemente, bajo condiciones hidrotermales y, por tanto, no relevantes para un sistema de almacenamiento.

En el depósito de Cigar Lake no se producen procesos de disolución oxidante de la uraninita aunque se hayan medido potenciales redox elevados (entre 100 y 200 mV) en las aguas actuales del yacimiento. Los cálculos realizados indican que la fase limitante de la solubilidad del U en el yacimiento es el U_3O_7, re-

sultado concordante tanto con la mineralogía detectada en el depósito como con las concentraciones de uranio determinadas en las aguas. Todo ello indica la existencia de un ambiente reductor que favorece la estabilidad del yacimiento que, por otro lado, ha permanecido durante 1300 millones de años sin apenas alteración aunque se haya visto afectado por distintos episodios hidrotermales.

Las relaciones isotópicas $^{234}U/^{238}U$ y $^{230}Th/^{234}U$, los altos contenidos en plomo radiogénico y los relativamente elevados contenidos de ^{129}I y ^{239}Pu (producidos por las reacciones nucleares en el yacimiento) indican, además, que la retención de esos isótopos en la matriz de la uraninita ha sido importante al menos durante el último millón de años (Cramer y Smellie, 1994c). Estos resultados han sido recientemente confirmados por Curtis *et al.* (1998, 1999) para dos elementos de indudable interés como son el plutonio y el tecnecio.

Por último y a diferencia de lo que ocurrió en Oklo, en el yacimiento de Cigar Lake, jamás se alcanzaron estados de criticidad nuclear pese a poseer mayores concentraciones de uranio (ver análogo natural de Oklo). Este hecho puede atribuirse a varias razones que incluyen:

- la menor edad del yacimiento, responsable de que la relación original $^{235}U/^{238}U$ fuese demasiado baja como para permitir alcanzar estados de masa crítica,
- la presencia de elevadas cantidades de elementos moderadores (núcleos captadores de neutrones como el boro y las REE) y
- la existencia de una barrera arcillosa que previno el acceso rápido de hidrógeno y agua (moderadores de neutrones).

Contenedor

El concepto de almacenamiento canadiense contempla la utilización de contenedores de titanio ya que este metal tiene una considerable resistencia a la corrosión por aguas del tipo de las existentes en el Escudo Canadiense. Los tiempos de resistencia efectiva del contenedor se estiman en, al menos, 10^4 años. Esta longevidad se debe a que, al entrar en contacto con las aguas subterráneas, se produce un proceso de corrosión uniforme, apareciendo una capa de alteración de rutilo que actúa como cubierta protectora (pasivado). En Cigar Lake se observa la presencia de rutilo (junto al uranio) que ha permanecido inalterado durante los 10^9 años de edad del yacimiento. Ello sugiere que, en un contenedor de titanio que se corroa uniformemente, la capa pasivadora de rutilo podría permanecer estable durante más tiempo del estimado (10^4 años) en condiciones similares a las esperables para un almacenamiento de residuos.

Evidentemente, esta analogía tiene poco valor para el actual concepto de almacenamiento español ya que considera el uso de contenedores de acero y no de titanio.

Barrera bentonítica

El halo arcilloso que rodea el yacimiento de uranio en Cigar Lake constituye una buena analogía de la barrera bentonítica con la que está previsto rodear los contenedores de residuos radiactivos. Esta analogía proporciona información sobre la longevidad de la barrera bentonítica y su efectividad como barrera hidráulica y filtro de coloides, dos de los cuatro aspectos de interés para la evaluación de la seguridad mencionados por Miller *et al* (2000).

Longevidad de la barrera bentonítica

Las barreras bentoníticas pueden sufrir procesos de degradación debidos al calentamiento inducido por los residuos. El principal proceso asociado a esta degradación es la transformación de la esmectita (componente mayoritario de las bentonitas) en illita, fase que, como constituyente de una barrera, tiene peores propiedades que la esmectita inicial. Este proceso de transformación, y sus implicaciones en la degradación de la barrera bentonítica, es uno de los más estudiados en los análogos naturales específicos de la barrera arcillosa (véase el análogo de Kinnekulle). En este contexto, la longevidad de la barrera bentonítica se establece en función de la velocidad de esa transformación.

El valor del halo arcilloso que rodea el yacimiento de Cigar Lake, como analogía de la longevidad de la bentonita, tiene unos matices distintos ya que ese halo está constituido mayoritariamente por illita, fase que se formó coetáneamente al propio yacimiento dentro del mismo proceso hidrotermal, por la actuación de soluciones muy salinas y a temperaturas entre 150 y 200 $^{\circ}$C. No existe ninguna evidencia que sugiera que ese halo arcilloso se generara a partir de masas esmectíticas preexistentes (Smellie y Karlsson, 1996) y, además, aunque así fuese, la conclusión que podría obtenerse es que una bentonita sometida a las condiciones descritas (muy poco probables, por otro lado, en un almacenamiento de residuos) se ha transformado en illita, circunstancia ya sobradamente conocida.

Sin embargo, el hecho de que el yacimiento de uranio (combustible) esté rodeado por un halo illítico (barrera arcillosa) equivaldría a considerar una situación en la que la barrera bentonítica hubiera sufrido un proceso de degradación casi total. Por tanto, puede considerarse que la analogía existente en Cigar Lake sobre el comportamiento de una barrera correspondería a uno de los peores casos que pueden considerarse en un escenario de evaluación de la seguridad. Esta perspectiva de *caso más desfavorable* fue la adoptada por Smellie y Karlsson (1996), aprovechando que Cigar Lake brinda una oportunidad única de delimitar el comportamiento de un material illítico como barrera.

Estos autores determinaron las propiedades químicas y físicas de una muestra del halo arcilloso y las compararon con las que poseen dos de las bentonitas

que está previsto utilizar como barrera en el almacenamiento de residuos radiactivos: la denominada MX-80 (bentonita sódica) y la Moosburg (bentonita cálcica). Respecto a ellas, la muestra de Cigar Lake presentaba:

- una presión de hinchamiento inferior de, al menos, un orden de magnitud;
- una conductividad hidráulica tres órdenes de magnitud superior;
- una menor expandibilidad y potencial de autosellado; y
- una mayor dureza y fragilidad.

Sin embargo, lo realmente destacable es que, pese a tener unas propiedades físicas y reológicas de inferior calidad que las que tendrán las bentonitas de un almacenamiento de residuos, el halo arcilloso de Cigar Lake ha constituido una protección efectiva del yacimiento desde el momento de su formación, permaneciendo estable como barrera desde hace 1,3 Ga e impidiendo la disolución y migración del uranio. En este sentido puede hablarse de una importante longevidad de la barrera bentonítica (durante periodos de tiempo mucho mayores que los intervalos de seguridad considerados en los PA) aunque sufra un importante y casi total proceso de degradación a fases illíticas.

Barrera hidráulica y filtro de coloides

La preservación del yacimiento de uranio de Cigar Lake, protegido por un halo arcilloso circundante de 10 a 50 m de espesor, durante escalas de tiempo geológico, demuestra el comportamiento efectivo de ese halo como barrera hidráulica (una de las principales funciones asignadas a las bentonitas como barrera de ingeniería) frente al sistema hidrogeológico en el que se encaja (arenitas del grupo Athabasca).

Este funcionamiento como barrera frente al flujo de agua ha estado condicionado (Smellie y Karlsson, 1996) por la baja conductividad hidraúlica del material illítico del halo arcilloso (10^{-9} m/s) respecto a la de las arenitas encajantes (10^{-6} m/s), mucho más permeables (Winberg y Stevenson, 1994). Teniendo presente que en un almacenamiento de residuos la bentonita estará constituida por componentes esmectíticos en vez de illíticos, la respuesta esperable como barrera hidráulica es todavía mejor que la observada en Cigar Lake (Miller *at al.*, 2000).

Una segunda perspectiva de interés en el funcionamiento del halo arcilloso como barrera viene definida por su comportamiento frente al transporte de radionucleidos. Las observaciones y cálculos sobre este aspecto en el equivalente al campo próximo del análogo (Liu *et al.*, 1994; Smellie y Karlsson, 1996) señalan que la capacidad tampón de la barrera ha estado favorecida por las condiciones reductoras de las aguas subterráneas. Ello permite deducir que, mientras las aguas subterráneas mantengan unas condiciones reductoras adecuadas para la estabilidad del yacimiento (combustible), una degradación de la

barrera bentonítica no implicaría una migración importante de radionucleidos a la geosfera.

Por último, además de su función de aislamiento hidráulico, el halo de arcillas de Cigar Lake es uno de los pocos análogos en el que se ha podido verificar otra de las propiedades que se asignan a la barrera bentonítica en los conceptos de almacenamiento: su función como barrera (retención) frente al movimiento de los coloides, aspecto de elevado interés en la evaluación de la seguridad. Las poblaciones y características geoquímicas de los coloides dentro del halo de arcilla, son completamente distintas de las que tienen fuera, en los materiales areníticos, lo que indica claramente que no existe una relación entre ambas y que el halo arcilloso ha actuado como barrera frente a los coloides. Además, esas mismas diferencias geoquímicas entre las partículas encontradas dentro y fuera del halo arcilloso evidencian que la presencia de ese halo bien compactado no ha representado una fuente de partículas coloidales hacia las aguas subterráneas de su entorno.

Ambos hechos indican que la barrera de bentonita compactada prevista en casi todos los conceptos de almacenamiento actuará como aislante hidráulico efectivo y que no liberará cantidades significativas de partículas arcillosas a la geosfera, incluso en presencia de aguas con bajos contenidos de elementos disueltos como las de Cigar Lake (Vilks, 1994).

Analogías para la innovación de materiales

El papel fundamental desempeñado por el grafito en el origen del yacimiento de Cigar Lake ha sido una de las conclusiones alcanzadas en los trabajos de Shi *et al* (1993a) y de Raffensperger y Garven (1995a y b) sobre la modelización de su génesis. La alteración de esta fase libera metano y genera un ambiente altamente reductor adecuado para la fijación del uranio disuelto en aguas inicialmente oxidantes. Por otro lado, en el estudio de otros análogos situados en yacimientos de uranio, como el de Koongarra (Komninou y Sverjensky, 1996) o el de Oklo, se ha llegado a similares conclusiones sobre la importancia del grafito en su génesis.

El ambiente reductor generado por la alteración del grafito al interaccionar con aguas oxidantes resulta de indudable interés ya que favorecería la estabilidad del combustible en un hipotético respositorio. De hecho, en la actualidad se está evaluando la posibilidad de incluir este componente en las barreras de ingeniería, analizando las posibles ventajas (ambiente reductor) o inconvenientes (precipitación inducida de fases carbonatadas, por ejemplo) de su utilización (Nagy *et al.*, 1993).

Analogías de los procesos de transporte y retardo de radionucleidos

Como análogo de procesos, Cigar Lake aporta información sobre la especiación-solubilidad de radionucleidos (incluyendo la predicción del comportamien-

to de los elementos traza), los fenómenos de transporte y retardo en materiales arcillosos, la radiólisis, la incidencia de los coloides en el transporte de radionucleidos y los efectos inducidos por la actividad microbiológica. Ello cubre un amplio espectro de los temas de interés para la evaluación de la seguridad que se asocian al estudio de los análogos naturales (Miller *et al.*, 1994, 2000) aunque, evidentemente, la contribución de Cigar Lake a todos ellos es bastante desigual.

Especiación-solubilidad de los radionucleidos

La aplicación de códigos de modelización geoquímica de planteamientos muy diversos (especiación-solubilidad, pautas de reacción, balance de masas y mezclas) ha permitido la caracterización de un modelo conceptual sobre el comportamiento hidrogeoquímico del sistema. Además también se utilizó una aproximación cinética que dio resultados muy coherentes con lo observado en el sistema natural.

En cuanto a la modelización predictiva (BPM) las predicciones de este ejercicio fueron bastante coincidentes con las observaciones de campo (datos analíticos) para aquellos elementos cuyos datos termodinámicos tenían una calidad contrastada (U, Ba, Cu, Th y algo menos en el caso del Zn).

Transporte y retardo en rocas arcillosas (transporte por difusión)

En Cigar Lake, el halo de arcillas representa los productos de alteración formados por la disolución y alteración hidrotermal de las arenitas encajantes. Estas arcillas residuales caracterizadas principalmente por illita y acumulaciones de minerales accesorios, constituyen una eficaz barrera hidráulica frente al movimiento de las aguas subterráneas en torno al yacimiento.

Por otro lado, el movimiento de los radionucleidos desde la mineralización hacia el halo arcilloso, cuando se observa, se produce principalmente por difusión, alcanzando unas pocas decenas de cm (Cramer y Smellie, 1994c). La modelización del transporte de radionucleidos a través del halo arcilloso del yacimiento realizada por Liu *et al.* (1994) confirma que la baja permeabilidad de esa capa arcillosa es el principal factor limitante de la migración de esos elementos.

Frente redox

La constatada inexistencia de procesos de migración de radionucleidos desde el yacimiento de Cigar Lake en el último millón de años constituye un elemento relevante en la confirmación de la estabilidad a largo plazo de un almacenamiento de residuos. Sin embargo, supone una dificultad insoslayable para la modelización de los procesos de transporte de radionucleidos.

Como se indicó en apartados anteriores, el ejercicio de modelización de transporte realizado por Liu *et al.* (1994) sólo fue un análisis de posibles escenarios y

los resultados obtenidos únicamente tienen valor como hipótesis de trabajo (Cramer y Smellie, 1994c). Por otro lado, la utilización del frente oxidante asociado a la zona limonítica se enfrenta con importantes incertidumbres en el momento de determinar el periodo de generación y avance de dicho frente.

Radiólisis

Los primeros estudios sobre radiólisis en Cigar Lake se centraron en determinar si los productos de la radiólisis podían inducir la oxidación y degradación de la uraninita y en determinar el papel de la radiólisis en la formación de la capa hematítica situada en la interfase yacimiento/arcillas (Karlsson *et al.*, 1994; Liu *et al.*, 1994; Christensen, 1994; Cramer y Smellie, 1994c).

La radiólisis del agua en contacto con el yacimiento generó oxidantes (H_2O_2, O_2 y radicales OH) e hidrógeno. Dado que el hidrógeno (reductor) no es muy reactivo a temperatura ambiente, puede escapar de la zona del yacimiento por difusión a través del halo de arcillas que lo rodea. El efecto neto inducido por esta fuga es un marcado predominio de los oxidantes en el agua subterránea. En principio, los oxidantes producidos radiolíticamente en Cigar Lake podrían reaccionar con: (a) Fe^{2+}, HS^- y C orgánico disuelto en el agua subterránea; y (b) Fe^{2+} (en siderita), sulfuro (en FeS_2, PbS), C orgánico sólido y U^{4+} (en uraninita) en las formas minerales sólidas.

Los estudios mineralógicos y geoquímicos en Cigar Lake mostraron que los productos de la radiólisis estaban presentes en las aguas y los minerales. En las aguas los productos finales de la radiólisis identificados fueron H_2 y SO_4^{2-}, este último resultante de la oxidación de sulfuros. Las velocidades calculadas de producción radiolítica para estos componentes fueron de $2{,}3\cdot10^{-12}$ y $1{,}7\cdot10^{-12}$ eq/m^3 s^{-1}, respectivamente. Sin embargo, dadas las dificultades analíticas y el pequeño número de muestras investigadas, estos resultados deberían tomarse con precaución. Aplicando el modelo radiolítico propuesto por Hofmann (1992) para sistemas similares al yacimiento de Cigar, se obtiene una velocidad de producción de H_2 de $2{,}3\cdot10^{-12}$ eq/m^3 s^{-1}, asumiendo una eficacia de la radiólisis del 1% (Hofmann, 1996).

Las inclusiones fluidas en minerales de otros yacimientos próximos (Cluff Lake y Rabbit Lake) contenían tanto O_2 como H_2 libres (Dubessy *et al.*, 1988) procedentes del atrapamiento primario de un fluido radiolizado en el yacimiento, aunque los valores detectados no son directamente consistentes con los niveles de hidrógeno actuales en las aguas subterráneas (Liu *et al.*, 1994). No obstante, la presencia de oxígeno e hidrógeno radiolíticos en inclusiones fluidas es, en sí, un hecho reseñable ya que demuestra que estas especies no se consumieron necesariamente a bajas temperaturas.

Los estudios de Sunder *et al.* (1988) revelaron que las capas superficiales de las uraninitas del yacimiento han sufrido oxidación hacia óxidos mixtos de tipo U_4O_9 o U_3O_7 aunque el proceso parece haber estado bastante limitado debido a que no se supera el umbral de corrosión (Christensen, 1994). La comprensión de la oxidación de UO_2 es importante puesto que si tiene lugar la oxidación en el combustible gastado, más allá del U_3O_7 y U_3O_8, la estructura cristalina se altera significativamente causando la expulsión de los radionucleidos de la matriz durante el proceso de conversión oxidativa. Por ello se ha prestado un especial interés al estudio de la potencial oxidación de la uraninita como resultado de la radiólisis.

De acuerdo con los modelos de radiólisis disponibles antes de 1994, el yacimiento de Cigar debería haber sido totalmente oxidado en los 200 Ma siguientes a su formación. Obviamente éste no ha sido el caso y, por tanto, estos modelos se consideran excesivamente conservadores (Karlsson *et al.*, 1994). En un intento de mejorar estos modelos de radiólisis usados en la evaluación de la seguridad, se establecieron modelos radiolíticos teóricamente más depurados para analizar los efectos de los campos de radiación alrededor de los granos de uraninita y establecer qué fracción de la radiación alcanza realmente al agua para iniciar la radiólisis. Los resultados obtenidos con estos nuevos modelos indicaban que sólo una muy pequeña fracción de la radiación total impacta sobre el agua y sus estimaciones no eran tan conservadoras como las de los primeros (Smellie y Karlsson, 1996). Este es un buen ejemplo del uso de los datos de análogos para desarrollar y mejorar los modelos de la evaluación de la seguridad.

Los estudios iniciales en Cigar Lake suponían que las grandes acumulaciones de óxido férrico en la capa hematítica de la interfase yacimiento/arcilla constituían una evidencia de la existencia de un frente redox; frente que se propagaba hacia el exterior del yacimiento dirigido por un continuo suministro de oxidantes radiolíticos. Sin embargo, dado que los modelos revisados predicen ahora una menor producción de oxidantes, esta explicación para la aureola rica en hierro ha sido descartada. La explicación actual para el halo rico en hierro es que representa un frente de reacción fósil generado en el momento de la formación del yacimiento. A medida que la temperatura del yacimiento va disminuyendo, la hematites se hace estable y aparece tanto en el depósito como en el halo arcilloso circundante (Shi *et al.*, 1993).

Coloides

Independientemente de los aspectos ya indicados al hablar de las analogías de Cigar Lake como barrera bentonítica, el estudio de la fracción particula-

da presente en las aguas subterráneas de este análogo ha evidenciado que, en conjunto, su efecto sobre el transporte de elementos traza y radionucleidos no es apreciable. Sin embargo, también ha evidenciado algunos aspectos de notable interés que matizan la anterior aseveración frente a las necesidades de la evaluación de la seguridad.

En primer lugar, los análisis realizados en las aguas subterráneas de Cigar Lake evidencian que tanto la concentración de coloides como la proporción de radionucleidos asociados (0,01% de los existentes en un volumen de roca dado) muestran valores absolutos apreciablemente bajos. No obstante, aunque estos valores sean muy exiguos, su efecto sobre el transporte de radionucleidos, a las escalas de tiempo estimadas para el funcionamiento de un sistema de almacenamiento, puede ser significativo.

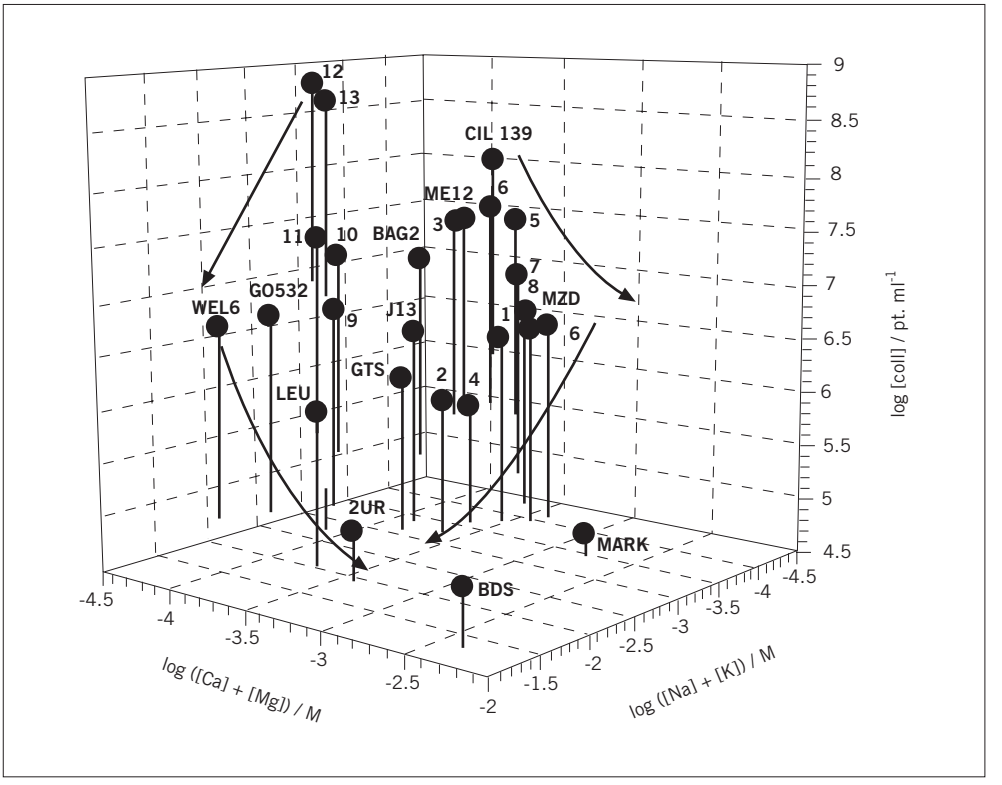


Figura CL-10. Comparación de los contenidos de coloides en las aguas de distintos análogos, test sites y laboratorios subterráneos. Las concentraciones de coloides están expresadas como log partículas/ml (eje z) y en función de los contenidos en elementos alcalinos (Na+K) y alcalinotérreos (Ca+Mg) de las aguas (ejes X e Y). El tamaño de los coloides considerados es >100 nm y las flechas indican la disminución de su estabilidad. Muestras 1-16 del Tunel de Transitgas; muestra GTS, de Grimsel Test Site; LEU, de Leugern; ZUR, de Zurzach; WEL6 de Wellenberg; CIL139, de Cigar Lake; J13 de Nevada; GO532, de Gorleben; MZD de Menzenschwand; BDS, de Bad Säckingen; MARK, de Markham; MF12, de Morro do Ferro; BAG2, de Bangombé (tomado de Degueldre et al.*, 2000).*

En segundo lugar, el periodo de retención del uranio en algunos de los coloides analizados es mayor de 8000 años, circunstancia equivalente a considerar una situación de sorción irreversible (en la que los radionucleidos asociados a las partículas tiene pocas posibilidades de desorberse e interaccionar con el encajante y, por tanto, son más fácilmente transportados). En la mayoría de los ejercicios de evaluación de la seguridad en los que se tiene en

cuenta la presencia de coloides en los cálculos (por ejemplo, el ejercicio de KRISTALLIN-I; NAGRA, 1994a) se considera que los procesos de sorción tienen lugar de forma reversible y, evidentemente, los resultados obtenidos en Cigar Lake suponen, cuando menos, una llamada de atención sobre la verosimilitud de este supuesto.

Por último, existe un aspecto adicional que ha surgido posteriormente a los trabajos realizados en Cigar Lake como consecuencia de la comparación de sus resultados con los obtenidos en otros análogos y laboratorios subterráneos. Aunque los contenidos de coloides en Cigar Lake son bajos, en valores absolutos, algunas de sus muestras presentan concentraciones mucho más elevadas que las encontradas en otros sistemas naturales (figura CL-10). Este hecho constituye un tema del que, actualmente, son conscientes los investigadores involucrados en el estudio de los análogos naturales. No obstante, todavía no se ha realizado ningún estudio detallado sobre sus causas, quedando pendiente para futuras investigaciones (Miller *et al.*, 2000).

Actividad microbiológica

Los resultados obtenidos en Cigar Lake evidencian que, pese a los bajos contenidos en nutrientes de sus aguas, aparecen microorganismos en todas las zonas del sistema de flujo e incluso en el propio yacimiento. Los microorganismos son capaces, por tanto, de sobrevivir en campos de radiación (Cramer y Smellie, 1994c).

La actividad vital de las bacterias denitrificantes, sulforreductoras y de aquéllas cuyo ciclo vital se relaciona con el hierro induce a un mantenimiento de las condiciones reductoras del sistema y, en términos generales, contribuye a mantener la capacidad de tamponamiento del mismo, favoreciendo la estabilidad del yacimiento y reduciendo las posibilidades de migración de los radionucleidos. Más específicamente, la actividad de los microorganismos puede paliar los efectos oxidantes de la radiólisis, aspecto de notable interés para la evaluación de la seguridad y que merece la realización de estudios más detallados.

En conjunto, los estudios realizados en Cigar Lake indican que la presencia de mircroorganismos no tendría efectos perjudiciales sobre los materiales o procesos esperables en un almacenamiento geológico profundo; más bien todo lo contrario. Sin embargo, la ubicuidad de distintos tipos de bacterias, incluso en condiciones aparentemente no muy favorables por la escasez de nutrientes, y sus efectos sobre la hidroquímica redox de las soluciones aconseja tener en cuenta su presencia en la modelización de los procesos asociados al campo próximo (Chapman, 1994).

Aportaciones a la evaluación de la seguridad

El análogo de Cigar Lake es uno de los pocos que ha contribuido (y contribuye) a los tres aspectos fundamentales considerados en la evaluación de la seguridad: desarrollo de modelos conceptuales, obtención de datos cuantitativos y comprobación de modelos.

La contribución a estos aspectos es significativamente amplia, excepto en el caso de la obtención de datos cuantitativos. Gran parte de los aspectos que se han ido desgranando al hablar de las analogías de materiales y procesos en Cigar Lake tendrían cabida, de forma más o menos evidente, en los modelos conceptuales manejados en la evaluación de la seguridad. Por ello, nos restringiremos en este apartado a comentar aquellas contribuciones más destacadas (y, frecuentemente, ya utilizadas en los ejercicios de evaluación de la seguridad) de Cigar Lake en esta etapa.

En lo que se refiere a la comprobación de modelos hay que tener presente que en este análogo, a diferencia de lo que suele ocurrir en el resto, no sólo se han verificado o usado los modelos genérica y clásicamente calificados de geoquímicos sino que también se han comprobado modelos mucho más específicos de evaluación de la seguridad, como los radiolíticos o los de disolución del combustible.

Modelos conceptuales

Quizás una de las principales contribuciones de Cigar Lake en este aspecto se encuentre en la demostración de la estabilidad a largo plazo de un sistema que, en su conjunto, responde al modelo conceptual a gran escala de un almacenamiento de residuos nucleares (figura CL-11; tabla CL-5). Esta contribución se recoge en las conclusiones del ejercicio AECL-94, Goodwin *et al.* (1994). Este mismo aspecto es resaltado en uno de los documentos asociados al ejercicio KRISTALLIN-1 (NAGRA, 1994a), el titulado KRISTALLIN-1, *Results in Perspective* (Neall, 1994), como apoyo a las estimaciones y conceptos generales manejados en el ejercicio de evaluación de la seguridad.

No obstante, este análogo presenta también aportaciones a los modelos conceptuales parciales manejados, a menor escala, dentro del esquema de un almacenamiento profundo de residuos. Las principales hacen referencia a:

- la estabilidad del combustible gastado,
- el desarrollo y mejora de los modelos conceptuales manejados para los procesos de radiólisis, y
- la efectividad a largo plazo de la barrera bentonítica en el aislamiento del depósito.

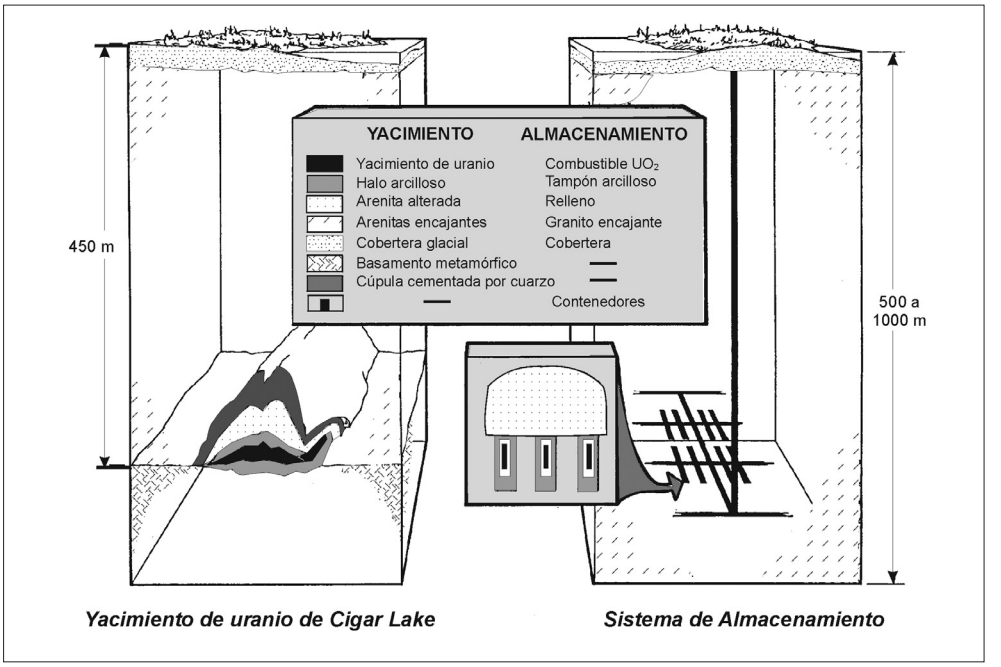


Figura CL-11: Comparación entre las analogías existentes en Cigar Lake y un concepto de almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos (tomado de Goodwin et al.*, 1989).*

Característica	Concepto de almacenamiento español	Cigar lake
DISEÑO		
Configuración	Combustible gastado aislado por un material de sellado arcilloso y colocado a unos 500-1000 m de profundidad en una roca cristalina. *El sistema entero se espera que se sature inmediatamente después de la clausura*	El yacimiento de uranio está aislado por un halo rico en arcillas y cubierto por más de 350 m de arenitas; los estudios sugieren que el yacimiento ha estado siempre saturado
Impacto térmico	El régimen térmico transitorio previsible es de menos de 100ºC a lo largo de todo el tiempo de vida del sistema de almacenamiento	La mineralización de uranio se formó a partir de soluciones hidrotermales a unos 150-200ºC durante más de $50 \cdot 10^6$ años; el UO_2 es la fase más estable incluso a esas temperaturas tan elevadas.
FORMA QUÍMICA DEL RESIDUO		
Composición	Combustible Westinghouse PWR 17x17 Enriquecimiento 4,1%	Yacimiento de uranio: principalmente uraninita (UO_2) del 12 al 55% en peso de U.
Fase estable	UO_2 considerado estable	UO_2 parece ser la fase estable. Ha persistido durante $1,3 \cdot 10^9$ años
Inventario	$6,6 \cdot 10^6$ Mg (U) en el almacenamiento completo	Reserva estimada del yacimiento unos $1,5 \cdot 10^5$ Mg (U)

Tabla CL-5: Paralelismos entre el yacimiento de Cigar Lake y el concepto español para el almacenamiento de combustible nuclear gastado en granito evaluado en 1997 (modificada de Goodwin et al.*, 1989).*

Tabla CL-5 (continuación): Paralelismos entre el yacimiento de Cigar Lake y el concepto español para el almacenamiento de combustible nuclear gastado en granito evaluado en 1997 (modificada de Goodwin et al.*, 1989).*

Característica	Concepto de almacenamiento español	Cigar lake
FORMA QUÍMICA DEL RESIDUO		
Isótopos radioactivos	Productos de fisión, de activación y de desintegración	Productos de fisión y desintegración espontáneas
Mecanismos de disolución	Se asume disolución congruente	Aparentemente es disolución congruente; el plomo radiogénico (de $1{,}3 \cdot 10^{9}$ años) todavía se encuentra en la uraninita.
Concentración de U en las aguas subterráneas	Se asume el límite de solubilidad; los valores medios están entre 10^{-4} y 10^{-9} mol/L	Concentraciones observadas hoy en día en las aguas subterráneas reductoras son menores de 10^{-7} mol/L
CONTENEDOR		
Material	Acero al carbono	No hay análogo del contenedor; sin embargo, hay presencia de hematites que se han preservado durante 10^{9} años.
MATERIAL DE SELLADO		
Material	Bentonita compactada y arena	Halo rico en arcillas en las arenitas (fundamentalmente illita con cuarzo).
Propiedades hidráulicas	Bentonita con elevada capacidad de hinchamiento y muy baja conductividad hidráulica.	Halo de arcillas ricas en illita: baja capacidad de hinchamiento y algo más elevada su conductividad hidráulica.
Propedades químicas	Se asume que hay una sorción importante de muchos elementos disueltos (Cu, U y Zn)	La evidencia sugiere que las arcillas han retenido elementos como Cu, U y Zn.
GEOSFERA		
Espesor de la barrera de campo lejano	Profundidad de referencia del sistema de almacenamiento más de 500 m	El yacimiento se formó a más de 3 km por debajo de la superficie; hoy está a 430 m de profundidad
Composición del agua subterránea	Las aguas subterráneas de referencia son bicarbonatadas cálcicas y poco salinas	Las soluciones hidrotermales que formaron el yacimiento tenían una salinidad de 250 a 350 g/L de TDS. Las actuales también son poco salinas.
Coloides	La migración de radionucleidos debida a coloides se asume que no será importante	Los coloides formados en la zona del yacimiento son atrapados en el halo rico en arcillas.
Propiedades hidráulicas	Granito con baja conductividad hidráulica	La porosidad de la arenita es de 10 a 100 veces más elevada que la del granito; las conductividades son, por tanto, también mayores.
Propiedades químicas	Se asume la sorción de muchos elementos disueltos: Pb, Ra y U son fuertemente sorbidos.	Se sorben muchos elementos disueltos; Pb, Ra y U son fuertemente sorbidos.

Característica	Concepto de almacenamiento español	Cigar lake
ESCALA TEMPORAL E IMPACTO AMBIENTAL		
Escala de tiempo	Los criterios reguladores requieren un tiempo de protección de al menos 10^4 años	El yacimiento de uraninita ha sobrevivido más de 10^9 años en una roca saturada de agua
Impactos ambientales	Los criterios reguladores ponen limitaciones en cuanto a los impactos al hombre y al ambiente	No hay indicaciones (radiológicas, térmicas, geofísicas o geoquímicas) en la superficie de que exista un yacimiento de U en profundidad.

Tabla CL-5 (continuación): Paralelismos entre el yacimiento de Cigar Lake y el concepto español para el almacenamiento de combustible nuclear gastado en granito evaluado en 1997 (modificada de Goodwin et al.*, 1989).*

Las contribuciones a los dos primeros aspectos se encuentran estrechamente relacionadas ya que los efectos de la radiólisis se traducen en una generación de oxidantes que, evidentemente, afecta a la estabilidad (disolución) del combustible. De hecho, la mayoría de los modelos de disolución de la matriz del combustible utilizados en ejercicios de evaluación de la seguridad contemplan los efectos radiolíticos (SKB-91, SKB 1992; SITE-94, SKI, 1996; TVO-92, Vienno *et al.*, 1992; AECL-94, Johnson *et al.*, 1994; TILA-99, Vieno y Nordman, 1999; SR-97, SKB, 1999a).

Estabilidad del combustible gastado

Una de las conclusiones más destacadas en el estudio de la estabilidad de la uraninita en Cigar Lake (Chapman, 1994; Cramer y Smellie, 1994c; Smellie y Karlsson, 1996), hace referencia al límite de Eh en el que la disolución de ese mineral (como analogía a la de la matriz del combustible) cambia de comportamiento.

En condiciones reductoras, la disolución de la matriz del combustible está controlada por la baja solubilidad del UO_2. Sin embargo, existe un valor límite de Eh de 120 mV (determinado experimentalmente; Shoesmith y Sunder, 1991, 1992) a partir del cual el proceso simple de disolución en condiciones reductoras (disolución reductora) es reemplazado por un proceso de oxidación de la superficie de UO_2 y disolución concomitante (disolución oxidante). Este cambio en el mecanismo de disolución, que se produce cuando la composición superficial del UO_2 (Shoesmith y Sunder, 1991) pasa a ser de $UO_{2,33}$ (U_3O_7), supone un notable incremento en la velocidad del proceso.

En Cigar Lake (donde la fase limitante de la concentración de uranio en las aguas del yacimiento es el U_3O_7 y el potencial redox de las soluciones se encuentra aparentemente delimitado por equilibrios con siderita y/o pirita; Bruno y Casas, 1994[40]), no existe ninguna huella mineralógica (presencia de fases secun-

[40] Estos resultados son consistentes con la presencia de pirita y siderita en el depósito y con la mineralogía de las fases de uranio presentes en el mismo, con estequiometrías que van de U_4O_9 a U_3O_7 (Janeczek y Ewing, 1992).

darias de U^{6+}) de que se haya producido una disolución oxidante de la uraninita, incluso a valores de Eh tan elevados como los 200 mV detectados en las aguas del halo arcilloso. Por otro lado, las concentraciones de uranio en las aguas se encuentran en el rango de 10^{-7} a 10^{-8} mol/l, rango esperable en procesos de disolución reductora (las concentraciones esperables en régimen de disolución oxidante se situarían en torno a los 10^{-4}-10^{-5} mol/l[41]). Todo ello parece indicar que el límite para que se produzca una disolución oxidante en las uraninitas de Cigar Lake se sitúa en valores de Eh mayores de 200 mV y, por tanto, superiores al determinado experimentalmente (120 mV).

Los resultados obtenidos en otros análogos naturales resultan concordantes con los de Cigar Lake y, por ejemplo, en Poços de Caldas la disolución oxidante de uraninita se produce a valores superiores a los 300 mV (Bruno y Casas, 1994), lo mismo que en Peña Blanca (Ildefonse *et al.*, 1992) o Shinkolobwe (Finch y Ewing, 1991). En Koongarra (Duerden, 1992) y El Berrocal (Bruno y Casas, 1994) la disolución oxidante se produce a partir de valores en torno a los 200-250 mV.

El límite experimental de 120 mV se encuentra conceptual o formalmente manejado en muchos de los modelos de disolución de la matriz del combustible utilizados en los ejercicios de evaluación de la seguridad realizados hasta la fecha (SITE-94, SKI, 1996; AECL-94, Johnson et al., 1994; SR-97, SKB, 1999; TILA-99, Vieno y Nordman, 1999), en los que las referencias a los trabajos de Shoesmith y Sunder (1991, 1992) son constantes. Los resultados obtenidos en Cigar Lake (y resto de análogos) indican que el valor experimental es conservador, tanto si se utiliza como justificación de modelos simples, en los que sólo se consideran condiciones reductoras para la disolución de la matriz del combustible (denominados *modelos limitados por la solubilidad;* de este tipo es el utilizado en la evaluación de la seguridad canadiense AECL-94; Johnson *et al.*, 1994), como si se usan modelos más complejos, en los que se combina el efecto de la radiólisis sobre la disolución del combustible (de este tipo son los utilizados en los ejercicios de evaluación de la seguridad suecos realizados por SKB o SKI). Es en estos últimos donde se considera formalmente un posible desplazamiento de los mecanismos de disolución, desde condiciones reductoras a oxidantes (inducidas por la radiólisis) y donde, evidentemente, el límite elegido para la transición entre ambos mecanismos es crítico.

En el modelo del sistema de almacenamiento utilizado para el ejercicio AECL-94, Johnson *et al.* (1994) se hace referencia a Cigar Lake para servir de

[41] Los valores obtenidos por Casas et al. (1994) utilizando muestras de uraninita de Cigar Lake en experimentos de disolución oxidante son de 10^{-5} mol/l, todavía en condiciones de desequilibrio tras 4000 horas de contacto uraninita-solución.

apoyo al conservadurismo del modelo de disolución manejado en ese ejercicio de evaluación de la seguridad. Aunque no se considera explícitamente en el ejercicio de evaluación de la seguridad, la posible utilidad del análogo de Cigar Lake para la verificación de la estabilidad del combustible en condiciones reductoras es citada también en las conclusiones del TSPA-VA (U.S. DOE, 1998).

Desarrollo de los modelos conceptuales para los procesos de radiólisis

La utilización de modelos de evaluación de la seguridad sobre radiólisis y disolución del combustible en el análogo de Cigar Lake constituye uno de los aspectos más destacados y, como tal, será tratado en el apartado sobre comprobación de modelos. No obstante, bien porque se introdujeron mejoras teóricas (conceptuales) en los modelos utilizados (caso de los de radiólisis) o bien porque de su utilización en el análogo surgieron resultados conceptuales de interés (caso del modelo de disolución del combustible utilizado), existen algunos aspectos que deben ser incluidos en este apartado.

Una de las tareas de verificación de modelos más reconocida en el ámbito de la evaluación de la seguridad fue la que se efectuó en el proyecto inicial de Cigar Lake con los modelos de radiólisis utilizados hasta aquel momento en ese tipo de ejercicios. La aplicación de esos modelos al yacimiento de Cigar Lake predecía que el depósito tenía que haberse oxidado 200 millones de años después de su formación (Karlsson *et al.*, 1994), circunstancia que evidentemente no había sucedido en los 1300 millones de años de edad del yacimiento.

Esta discrepancia, aunque conservadora desde la perspectiva de la evaluación de la seguridad, indicaba claramente que los modelos de radiólisis debían ser mejorados para conseguir resultados más realistas. Esta mejora exigía un refinamiento del marco conceptual manejado para describir este tipo de procesos. Esta tarea fue abordada en el trabajo de revisión del análogo de Cigar Lake (Smellie y Karlsson, 1996), incorporándose explícitamente los efectos de los campos de radiación alrededor de los granos de uraninita dentro del modelo conceptual de radiólisis. El estudio de la geometría de distribución de las dosis de radiación en torno a los granos permite evaluar qué fracción de la radiación llega a la fase acuosa circundante y es capaz, por tanto, de iniciar reacciones de radiólisis (Smellie y Karlsson, 1996, 1999).

Los resultados obtenidos con los nuevos modelos matemáticos desarrollados bajo esa premisa indicaban que la dosis de radiación alfa[42] capaz de iniciar reacciones radiolíticas, dependía del tamaño y distribución de tamaños de los granos de

[42] La contribución de las radiaciones beta y gamma a los procesos de radiólisis es mínima, tal como se evidencia también en estos modelos mejorados.

uranio y que, independientemente de estos factores, sólo una pequeña fracción de la energía total de un grano de uranio alcanzaba la solución como radiación alfa. Por tanto, sólo una pequeña fracción de esa energía podía contribuir a la generación de oxidantes radiolíticos. Estos resultados conceptuales fueron comentados, por ejemplo, en SITE-94 (SKI, 1996) al discutir la influencia de la radiólisis en el modelo de disolución del combustible, haciendo referencia expresa al análogo de Cigar Lake.

Por otro lado, la aplicación de modernos modelos de oxidación radiolítica del combustible, como el RDC (Eriksen *et al.*, 1995 y Bruno *et al.*, 1996), a Cigar Lake (Bruno, 1995; Smellie y Karlsson, 1996) proporciona resultados consistentes con las observaciones realizadas en el análogo. Además, sugiere que la generación de oxidantes por radiólisis puede ser compensada por la propia capacidad reductora de la importante masa de uranio del yacimiento. Pese a algunas incertidumbres en el modelo manejado, este resultado podría explicar la ausencia de procesos de oxidación importantes en el yacimiento de Cigar Lake ya que no hace sino resaltar las consecuencias de dos hechos incuestionables: que la capacidad reductora del yacimiento es muy importante y que ha permanecido inalterada desde que se formó (Smellie y Karlsson, 1996, 1999). Este modelo (o alguno de sus derivados) ha sido contemplado en distintos ejercicios de evaluación de la seguridad y, por tanto, también el concepto asociado de compensación de oxidantes radiolíticos verificado en Cigar Lake.

Efectividad de la barrera bentonítica

Los aspectos descritos en el apartado sobre la analogía de la barrera bentonítica existente en Cigar Lake confirman las funciones conceptualmente asignadas a esa barrera, incluso en condiciones de importante degradación de la misma (transformación total a illita).

Independientemente de que el halo arcilloso justifique la estabilidad del yacimiento, debido al mantenimiento de su capacidad de aislamiento hidraúlico a muy largo plazo, existe otro aspecto de sumo interés para la evaluación de la seguridad como es la capacidad filtrante de coloides que presenta esa capa arcillosa. Esta es una de las principales funciones que se asigna conceptualmente a la barrera bentonítica a partir de los resultados obtenidos en experimentos de laboratorio (Torstenfelt *et al.*, 1982; Eriksen y Jacobson, 1982). La verificación de esta función en un sistema natural como Cigar Lake, a escalas de tiempo mucho mayores de las asequibles en laboratorio y en una analogía que, además, se correspondería con el caso de una barrera ya muy degradada, representa un notable incremento de la confianza en las funciones de seguridad asignadas a la barrera de bentonita.

Adquisición de datos cuantitativos

Si bien las aportaciones de tipo cualitativo son numerosas, la contribución de los análogos naturales a la evaluación de la seguridad con datos cuantitativos es, hasta el

momento, realmente escasa (Miller *et al.*, 1994, 2000). En este contexto, merece la pena señalar que la velocidad de disolución del UO_2 determinada en Cigar Lake ha sido empleada de forma semicuantitativa, cuando menos, en el ejercicio TILA-99 finlandés (Vieno y Nordman, 1999). Al seleccionar la velocidad de degradación de la matriz del combustible, estos autores analizan los valores proporcionados por experimentos de disolución realizados en condiciones reductoras, encontrando velocidades de disolución en torno a 10^{-4} año^{-1} sólo para los primeros estadios del proceso de degradación. Los valores obtenidos en Cigar Lake sugieren que esta velocidad de disolución, a largo plazo, es notablemente menor, de 10^{-8} a 10^{-9} año^{-1}. De forma conservadora respecto a estos últimos datos, se elige un valor de 10^{-6} año^{-1} para su utilización en este ejercicio de evaluación de la seguridad.

Vieno y Nordman (1999) señalan, además, que los modernos modelos cinéticos de disolución del combustible utilizados en otros ejercicios de evaluación de la seguridad (haciendo referencia al modelo RDC de Bruno *et al.*, 1996) predicen velocidades de disolución a largo plazo del orden de 10^{-8} a 10^{-9} año^{-1}, similares a las determinadas en Cigar Lake.

Por otro lado, los valores de concentración de uranio y otros elementos traza determinados en las aguas próximas al yacimiento de Cigar Lake han sido empleados como apoyo y verificación de los límites de solubilidad establecidos para SR-97 (Bruno *et al.*, 1997) y TILA-99 (Olilla y Ahonen, 1998), aspecto que constituye otra forma de utilización de datos cuantitativos procedentes de análogos naturales.

Comprobación de modelos

En el análogo de Cigar Lake, tal como se comentó en la introducción de este apartado, se comprobaron modelos de disolución del combustible, modelos de radiólisis y un importante número de códigos y metodologías de modelización geoquímica.

Modelos de disolución del combustible

En Cigar Lake se comprobaron los resultados proporcionados por el modelo RDC (*ReDuctive Capacity;* Eriksen *et al.*, 1995; Bruno *et al.*, 1996) desarrollado, inicialmente, para el estudio de los efectos de la radiólisis en los experimentos de disolución del combustible.

La verificación de este modelo incluyó la utilización de uraninitas de Cigar Lake en experimentos de laboratorio (Casas *et al.*, 1994), comprobándose el correcto funcionamiento de las premisas cinéticas en las que se basa, dentro del contexto (laboratorio) para el que fue diseñado. Pero, además, el RDC no debía tener en principio ningún impedimento teórico para analizar, por ejemplo, la variación en el tiempo de las velocidades estimadas de generación de oxidantes radiolíticos o del grado de oxidación de la uraninita en el análogo y obtener, de esa manera, una expresión general para la

velocidad de disolución de la uraninita a escalas geológicas de tiempo. Los resultados obtenidos por el modelo resultaron plenamente consistentes con las observaciones realizadas en Cigar Lake, confirmando su aplicabilidad para intervalos de tiempo como los que hay que considerar en un ejercicio de evaluación de la seguridad.

Esta comprobación resulta de suma importancia ya que el RDC ha sido incluido dentro de los modernos modelos de disolución del combustible desarrollados por SKB y, aunque no se hace referencia explícita a la comprobación realizada en Cigar Lake, el modelo RDC ha sido contemplado en la discusión sobre los procesos de disolución de la matriz del combustible del ejercicio de TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999) y, lo que es más importante, ha sido usado como parte del modelo radiolítico de disolución del combustible empleado en SR-97 (SKB, 1999a; Eriksen 1996, 1999).

Modelos de radiólisis

Durante el desarrollo del proyecto de investigación original de Cigar Lake se aplicaron los modelos de radiólisis (oxidación del combustible) utilizados hasta aquel momento en ejercicios de evaluación de la seguridad realizados por SKB. Los resultados obtenidos con estos modelos predecían que la totalidad del yacimiento de Cigar Lake se hubiese oxidado en un intervalo de tiempo que oscilaba entre 18 y 170 millones de años (esta última cifra se obtuvo, en concreto, con el modelo de radiólisis utilizado en SKB-91; SKB, 1992) desde su formación (Karlsson *et al.*, 1994). Estos resultados fueron atribuidos a una sobreestimación de la velocidad de oxidación radiolítica en los modelos (Karlsson *et al.*, 1994; Smellie y Karlsson, 1999) y, en todo caso, resultaban ser muy conservadores desde la perspectiva de la evaluación de la seguridad.

Este hecho indujo el desarrollo de nuevos modelos para los procesos radiolíticos, con mejoras conceptuales sobre los mismos, dentro del posterior trabajo de revisión del análogo (Smellie y Karlsson ,1996). Los nuevos modelos propuestos, como los de Jansson *et al.*, (1994), Jansson (1995), Liu y Neretnieks (1994) o Liu (1995), incluían aspectos novedosos como: la utilización de nuevos cálculos teóricos sobre las dosis de radiación, los efectos del campo de radiación de granos de uraninita con tamaños como los existentes en el yacimiento de Cigar Lake, la influencia de otros componentes reductores capaces de reaccionar y recombinarse con los oxidantes de origen radiolítico y la utilización específica de datos del análogo en el calibrado y comprobación de sus supuestos matemáticos.

Sin embargo, y pese a estas mejoras, los resultados de estos modelos siguieron sobrestimando los efectos de la radiólisis al ser aplicados a Cigar Lake (Smellie y Karlsson, 1996, 1999; Miller *et al.*, 2000). Por ejemplo, el modelo desa-

rrollado por Liu (1995), teniendo en cuenta los efectos de la porosidad y tamaño de grano de la uraninita en el depósito, proporcionaba valores casi un 100% superiores a los estimados para la velocidad de radiólisis en el yacimiento. Estas discrepancias posiblemente se encuentren relacionadas con las incertidumbres provocadas por la heterogeneidad del yacimiento en algunos de los parámetros necesarios (distribución de granos de uranio, superficie de contacto entre agua y sólido; Smellie y Karlsson, 1996, 1999).

En cualquier caso, los resultados proporcionados por los nuevos modelos desarrollados siguen siendo conservadores para la evaluación de la seguridad. Aspecto que ha pasado a ser frecuentemente referenciado en los ejercicios para valorar o destacar, precisamente, el conservadurismo de los modelos manejados de radiolisis y disolución oxidante del combustible. Esta utilización de Cigar Lake puede verse en SITE-94 (SKI, 1996) o en el más reciente SR-97 (SKB, 1999a). En este último ejercicio se realiza una aplicación directa al análogo natural del modelo de radiólisis utilizado en la evaluación de la seguridad. Los resultados obtenidos predecían la total oxidación del yacimiento en 100 millones de años verificándose, de forma explícita, el conservadurismo del modelo manejado en este ejercicio.

Códigos geoquímicos y bases de datos termodinámicos

Respecto a los códigos, bases de datos y metodología de modelización geoquímica, Cigar Lake contribuye a tres aspectos fundamentales:

- la comprobación de las capacidades predictivas de códigos y bases de datos termodinámicos (apartado de BPM);
- el aumento de la confianza en las metodologías, códigos de modelización geoquímica y bases de datos termodinámicos utilizables en la caracterización del emplazamiento y en los ejercicios de evaluación de la seguridad; y
- el aumento de la confianza en los resultados de los códigos acoplados hidrogeoquímicos.

La evaluación de códigos y bases de datos termodinámicos fue uno de los objetivos específicos propuestos en el proyecto de Cigar Lake. En las conclusiones del trabajo (Chapman, 1994; Cramer y Smellie, 1994), los resultados destacados sobre este aspecto hacen referencia casi exclusivamente a la comprobación de los códigos y, sobre todo, de las bases de datos en el ejercicio de BPM. La determinación de los límites de solubilidad elemental, que luego se incorporan a los códigos de transporte manejados en los ejercicios de evaluación de la seguridad, se realiza frecuentemente mediante el uso de códigos y bases de datos similares a los manejados en los ejercicios de BPM y con planteamientos

predictivos muy parecidos (SITE-94, SKI, 1996; KRISTALLIN-1, NAGRA, 1994a; SR-97, SKB, 1999; TILA-99, Vieno y Nordman, 1999). Desde esta perspectiva, resulta perfectamente justificable la especial atención puesta en los ejercicios de predicción del tipo de la BPM (realizados en casi todos los análogos principales) como analogía de uno de los cálculos fundamentales que se realizan en una evaluación de la seguridad.

La utilización de códigos y bases de datos termodinámicos en análogos naturales tiene una segunda vertiente de interés, normalmente no mencionada o valorada en los propios trabajos, como es su contribución a los estudios de caracterización del sistema donde se almacenarán los residuos.

En Cigar Lake, se utilizaron en este sentido los códigos desarrollados por el *US Geological Survey* WATEQF (Plummer *et al.*, 1976) PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980) y NETPATH (Plummer *et al.*, 1991) de forma coordinada, dentro de la metodología de problema inverso clásicamente definida en Modelización Geoquímica. Puede considerarse, por tanto, que la aplicación de esos códigos en Cigar Lake contribuyó a comprobar tanto su idoneidad como la de la propia estrategia de uso, a la vez que se beneficiaba de la seguridad proporcionada por su uso en un amplio número de trabajos científicos en los que se habían utilizado previamente. Como puede observarse en la tabla CL-6, la utilización de estos códigos (y especialmente, la del código PHREEQE) en ejercicios de evaluación de la seguridad ha sido muy amplia, seguramente como consecuencia de esta también amplia utilización tanto en ambientes científicos como en el estudio de análogos[43].

El código HARPHRQ (Brown *et al*, 1991), derivado del PHREEQE y utilizado como apoyo de la aproximación cinética planteada con STEADYQL en la revisión del modelo hidrogeoquímico del análogo, también ha tenido un amplio uso dentro del campo de los análogos (tabla CL-6) aunque en la evaluación de la seguridad sólo existen referencias a su utilización por parte de uno de los grupos integrantes del proyecto SPA (Baudoin *et al.*, 1999).

El código M3 (Laaksoharju *et al.*, 1995; Laaksoharju y Skarman, 1995) fue aplicado por primera vez al estudio de análogos en Cigar Lake. Posteriormente, y de forma muy reciente, se ha utilizado en los análogos de Palmottu (Laaksoharju *et al.*, 1999) y Oklo (Madé *et al,* 2000a), así como en el ejercicio de evaluación SR-97 (SKB, 1999a) para la caracterización del emplazamiento considerado (Laaksoharju *et al.*, 1998), con una metodología muy similar a la utilizada en Cigar Lake.

[43] El código WATEQF había sido analizado comparativamente en el Proyecto MIRAGE pero su uso no ha sido tan generalizado como el del PHREEQE en el estudio de análogos. De hecho, sólo en Cigar Lake existen referencias específicas a su utilización en este contexto. No obstante ha sido utilizado en ejercicios como SITE-94 o SR-97 y, en algunos casos (SITE-94), para cálculos muy similares (redox) a los planteados en Cigar Lake.

Mención especial merece la utilización de los códigos STEADYQL y SOLMINEQ.88 en Cigar Lake. El código STEADYQL (Furrer *et al.*, 1989) todavía no ha sido utilizado en ejercicios de evaluación de la seguridad aunque su empleo en Cigar Lake (y, posteriormente, en El Berrocal; Duro *et al.*, 1997) parecen indicar que sus capacidades cinéticas pueden ser aprovechadas en los estudios de caracterización del emplazamiento. El código SOLMINEQ.88 (Kharaka *et al.*, 1988) es un código desarrollado por el *US Geological Survey* y frecuentemente utilizado en ámbitos científicos. Pese a que su utilización en ejercicios de evaluación de la seguridad y otros análogos parece haber sido mínima, hay que tener presente que éste es uno de los códigos que aparece en la base de datos de la NEA y que su principal contribución al ámbito de la seguridad de los almacenamientos ha sido como fuente de datos termodinámicos (véase por ejemplo, Pearson y Berner, 1991), aspecto que remarca el interés de su utilización en Cigar Lake.

Los códigos SPECIATE (Nesbitt *et al.*, 1992) y CHEMGEO (Shi *et al.*, 1996) parecen haber sido desarrollos específicos para el estudio del análogo de Cigar Lake ya que existen muy pocas referencias sobre los mismos, incluso dentro del ambiente académico[44].

Por último, en el análogo de Cigar Lake han sido utilizados distintos códigos acoplados de tipo hidrogeoquímico. Dentro del proyecto original fue empleado el código CHEQMATE (Haworth *et al.*, 1988) para la modelización de la propagación del posible frente redox a través del halo arcilloso. Este código ha sido uno de los clásicamente considerados dentro de proyectos de intercomparación (MIRAGE, Marsily, 1990; CHEMVAL, Read y Broyd, 1989; y CHEMVAL-2, Read, 1994) y también participó en el estudio comparativo sobre la modelización de avance del frente redox en Poços de Caldas (Cross *et al.*, 1991). De forma más reciente, ha sido usado en Maqarin, aunque no parece haber sido utilizado en ejercicios de evaluación de la seguridad.

Lo cierto es que pocos códigos acoplados hidrogeoquímicos han sido utilizados en ejercicios de evaluación de la seguridad. Los resultados de este tipo de códigos dependen, normalmente, del conocimiento de un buen número de variables o, en su defecto, del empleo de supuestos sobre el comportamiento del sistema. Ello hace que sean modelos de difícil comprobación y a ello alude Chapman (1994) al referirse a la utilización del código CHEQMATE en Cigar

[44] El código SPECIATE no es realmente un código escrito en uno de los lenguajes de alto nivel al uso. Se trata de un conjunto de macros desarrolladas sobre una hoja de cálculo (QUATTRO-PRO) para realizar cálculos de especiación-solubilidad con radionucleidos en un intervalo de temperatura de 0 a 150 ºC. Por otro lado y a parte de su uso en Cigar Lake, no existen más referencias sobre el código CHEMGEO desarrollado por Shi et al. (1996) a partir de una versión del código CHEMSAGE (Eriksson y Hack, 1990), utilizado para analizar sistemas metalúrgicos. No obstante, la reciente versión 4.0 de este último código parece haber incorporado las capacidades desarrolladas por Shi et al. (1996) para el estudio de sistemas geológicos en CHEMGEO.

Tabla CL-6. Utilización en ejercicios de evaluación de la seguridad, ejercicios de intercomparación y en otros análogos naturales de los códigos manejados en Cigar Lake.

	Códigos usados en Cigar Lake	Ejercicios evaluación de la seguridad	Otros análogos naturales	Ejercicios de intercomparación
Caracterización del modelo hidrogeoquímico del análogo y ejercicio de BPM	WATEQF (Plummer *et al.*, 1976)	SITE-94 (SKI, 1996) SR-97 (SKB 1999)		MIRAGE (Marsily, 1990)
	PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980)	Project-90 (SKI, 1991) NRC IPA-2 (Wescott *et al.*, 1994) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Granitos (ENRESA, 1997) AGP-Arcilla (ENRESA, 1999) SPA (Baudoin *et al.*, 1999)	El Berrocal Poços de Caldas Oklo Needle`s Eye Broubster South Terras Maqarin Koongarra Oman Tono Steemkampskraal	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	NETPATH (Plummer *et al.*, 1991)	SITE-94 (SKI, 1996) SR-97 (SKB, 1999a)	Oklo El Berrocal Palmottu	
	HARPHRQ (Brown *et al.*, 1991)	SPA (Baudoin *et al.*, 1999)	Poços de Caldas El Berrocal Maqarin	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	STEADYQL (Furrer *et al.*, 1989)		El Berrocal	
	M3 (Laaksoharju *et al.*, 1995	SR-97 (SKB, 1999)	Oklo Palmottu	
	SOLMINEQ88 (Kharaka *et al.*, 1988)	Catálogo de códigos de la CEE (Ashton *et al.*, 1993).		
	SPECIATE (Nesbitt *et al.*, 1992)	Desarrollados dentro de los trabajos en Cigar Lake. Sin más referencias sobre su uso.		
	Modelización de la génesis del yacimiento			
	CHEMGEO (Shi *et al.*, 1996)	Desarrollados dentro de los trabajos en Cigar Lake. Sin más referencias sobre su uso. Nueva versión CHEMSAGE v.4.0.		
Comprobación de modelos acoplados	CHEQMATE (Haworth *et al.*, 1988)		Poços de Caldas Maqarin	Poços de Caldas (Cross *et al.*, 1991), MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	Modelización de la génesis del yacimiento			
	URAFRM (Raffenperger, 1993)		Koongarra	

Lake (indica que dicho código realmente no ha sido comprobado por no haber sido utilizado de forma predictiva).

Sin entrar a discutir la problemática asociada al concepto de predicción y su comprobación, una posibilidad es aplicar estos códigos a procesos que ya han ocurrido, y de los que se conoce su estado final, para comprobar su respuesta frente a ese estado final conocido. En este sentido, los resultados proporcionados por CHEQMATE resultan coherentes con el conocimiento que se tiene del proceso modelizado en el sistema. Más espectaculares resultan todavía los resultados proporcionados por URAFRM (Raffensperger, 1993) en la simulación de la génesis de yacimientos como el de Cigar Lake, reproduciendo no sólo la formación de los depósitos de uranio sino también los distintos halos de alteración asociados a los mismos. Evidentemente, esta comprobación de las posibilidades de simulación de este tipo de códigos no es absoluta pero sí que contribuye a proporcionar un aumento de la confianza en los mismos y en los modelos conceptuales subyacentes.

Evidentemente, la contribución de Cigar Lake a la verificación de los códigos utilizados en los tres tipos de modelización geoquímica comentados se traduce, directa o indirectamente, en una comprobación de las bases de datos termodinámicos manejadas por todos esos programas (tabla CL-4).

En este sentido, la tarea de verificación de los resultados proporcionados por las bases de datos manejadas en el ejercicio de BPM (HATCHES, SKBU1 y SKBPU) se integra dentro de los ejercicios de este tipo realizados en otros análogos. Así distintas versiones de la base de datos HATCHES han sido utilizadas en los ejercicios de BPM realizados en Poços de Caldas, El Berrocal y Maqarin. Por otro lado, esta base de datos fue la utilizada por uno de los participantes del proyecto SPA y ha sido empleada como referencia en la determinación de los límites de solubilidad de distintos ejercicios de evaluación de la seguridad (como, por ejemplo, KRISTALLIN-1, SR-97 o TILA-99; Pearson *et al.*, 1992; Berner, 1995; Bruno *et al.*, 1997; Olilla y Ahonen, 1998).

Las base de datos SKBU1 (Bruno y Puigdoménech, 1989) fue utilizada en los ejercicios de BPM de Poços de Caldas y Maqarin y en distintos tipos de cálculos de modelización realizados en el análogo de Palmottu. Pero además, esta base de datos constituyó una fuente fundamental para la construcción de la base de datos de la NEA (Grenthe *et al.*, 1992a) y también ha sido consultada para la determinación de los límites de solubilidad en los ejercicios de evaluación de la seguridad indicados en el párrafo anterior. La base de datos SKBPU (Puigdoménech y Bruno, 1991) para el Pu constituye asimismo una de las más referenciadas en ese tipo de estudios cuando no la fuente directa de datos para este elemento (caso de la base de datos desarrollada para el ejercicio de SR-97; Bruno *et al.*, 1997).

Las bases de datos manejadas en la caracterización del sistema tienen una procedencia muy variable, incluso bastante mayor de la deducible a primera vista observando la tabla CL-4. En los cálculos realizados se han utilizado las bases de datos de HATCHES, WATEQF, SOLMINEQ.88 e incluso CHEMVAL (parte de los datos termodinámicos incluidos en SPECIATE proceden de esa base de datos; el resto procede de la de SOLMINEQ.88 y de AECL-1009; Nesbitt *et al.*, 1992). Aunque esta heterogeneidad pueda ser más aparente que real (muchos de los datos termodinámicos incluidos por esas bases pueden ser los mismos o muy parecidos) hubiese sido interesante concretar las diferencias en los valores termodinámicos involucrados para los procesos de interés entre las bases de datos manejadas por Cramer y Nesbitt (1994a) y la utilizada por Duro y Bruno (1995) en la caracterización de la evolución hidrogeoquímica del análogo de Cigar Lake. Aparentemente, el modelo general de interacción agua-roca propuesto en ambos estudios es coincidente; sin embargo, un análisis comparado sobre los valores obtenidos en los cálculos de modelización de ambos trabajos hubiese permitido realizar un análisis de incertidumbre en los datos termodinámicos y cualificar que procesos se ven más afectados por esa incertidumbre.

Independientemente de esta problemática, lo cierto es que la base de datos AECL-1009 (desarrollada por Rober Lemire) ha tenido una considerable transcendencia en los límites de solubilidad considerados en AECL-94 (Johnson *et al.*, 1994) y la base de datos CHEMVAL (en alguna de sus diferentes versiones) constituye una de las más verificadas en otros análogos (Koongarra, Poços de Caldas, Maqarin, Neddle's Eye, Broubster, South Terras y Steemkampskraal) y usada directamente en algunos ejercicios de evaluación de la seguridad (como es el caso de CHEMVAL-2 en el AGP-Arcillas y el AGP-Granitos; ENRESA, 1999 y 1997, respectivamente). Respecto a la base de datos del SOLMINEQ ya se ha señalado su interés al hablar del código anteriormente.

Adicionalmente, en la modelización de la génesis del yacimiento realizada por Raffesperger y Garven (1993 a y b) se utilizaron los datos termodinámicos procedentes de SUPCRT-92 (Jonhson *et al.*, 1992). Esta base de datos fue una de las fuentes utilizadas en la determinación de los límites de solubilidad de SITE-94 (Arthur y Apted, 1996), ha sido valorada positivamente por NAGRA (Pearson *et al.*, 1992), se encuentra estrechamente ligada al código EQ3/6 (uno de los códigos más empleados en los ejercicios de evaluación de la seguridad) y constituye una referencia frecuente en la literatura científica.

Pero independientemente de todo ello, quizás lo más destacable de esta base de datos en Cigar Lake haya sido su uso en la modelización de un proceso de alta temperatura (200 ºC) y con soluciones muy salinas (génesis del yaci-

miento). Las condiciones de elevada temperatura y salinidad (y no tan extremas como las consideradas en Cigar Lake) son las que más incertidumbres producen en los cálculos de límites de solubilidad en los ejercicios de evaluación de la seguridad (véase por ejemplo, el estudio realizado para SITE-94 por Arthur y Apted, 1996). Los resultados obtenidos con esta base de datos en Cigar Lake, reproducen los procesos de mineralización y zonación de los yacimientos, y así brindan un razonable aumento de la confianza, cuando menos indirecto, sobre las posibilidades de modelizar los procesos geoquímicos en escenarios de evaluación de la seguridad controlados por ambientes térmicos elevados (ruptura temprana del contenedor).

Aportaciones a la comunicación a audiencias no técnicas

Las posibilidades del análogo de Cigar Lake en lo que se refiere a la comunicación al público son muy notables y, de hecho, se trata de uno de los análogos más utilizados en este sentido. Cigar Lake presenta una característica única que lo hace especialmente útil en la comunicación como es el paralelismo existente entre el dispositivo geológico del yacimiento y la mayoría de los conceptos de almacenamiento manejados internacionalmente; paralelismo que puede ilustrarse de forma muy gráfica en esquemas como el indicado en la figura CL-11.

Esta posibilidad concreta han sido ya explotada, destacando el vídeo *Nature´s own repository* dedicado exclusivamente al análogo de Cigar Lake y perteneciente a una serie de cintas (junto con títulos como *Nature´s own technology*, sobre análogos arqueológicos, y *Nature´s own nuclear waste*, sobre Oklo) editadas por SKB.

Asimismo, Cigar Lake aparece (junto con Oklo), en el video *Traces of the Future: Lessons from Nature for Waste Disposal*, financiado por las organizaciones relacionadas con el almacenamiento de residuos radiactivos de varios países y por la Comunidad Económica Europea. Desde su edición en 1994, este vídeo ha sido ampliamente distribuido entre escuelas, colegios y autoridades locales en Suecia y Canadá (Smellie *et al.*, 2000).

Por último, y dentro de los usos más destacados de este análogo, Cigar Lake constituye uno de los ejemplos incluidos (junto con Oklo, Dunarobba y el cañón del Kronan) dentro de la exhibición flotante que realiza el SKB sueco todos los veranos a bordo del barco Sigyn. La experiencia obtenida en estas exhibiciones ha sido realmente positiva, suministrando al público una adecuada perspectiva de las escalas de tiempo geológicas manejadas en la evaluación de la seguridad (Lindqvist, 1996) y permitiendo una mayor interrelación con el público al haber personal encargado de responder las dudas y preguntas de la audiencia (Smellie *et al*, 2000).

1.1.4. Análogo natural de Oklo (Gabón)

Introducción

Los yacimientos de uranio de Oklo (Gabón) tienen como característica distintiva el tratarse de reactores naturales de fisión en los que tuvieron lugar reacciones nucleares en cadena espontáneamente hace aproximadamente 2000 millones de años. Como resultado de ello, Oklo es el único lugar en la Tierra en el que se ha encontrado una relación $^{235}U/^{238}U$ que se desvía notablemente del valor actual 0,0072, llegando a ser tan baja como 0,0038[45]. Aunque los productos originados por el funcionamiento de los reactores nucleares naturales se han desintegrado a niveles insignificantes debido al largo tiempo transcurrido, sus hijos estables han permanecido como fósiles isotópicos de su presencia.

Los datos de Oklo se han utilizado desde la década de los años 80 en el contexto de los análogos, aunque no fue hasta 1989 cuando se estableció un proyecto concreto, denominado "Oklo como análogo natural", financiado por la Comission of the European Communities (CEC), el Commisariat à l'Energie Atomique (CEA, Francia) y tres agencias nacionales de gestión de residuos radiactivos: SKB (Suecia), ENRESA (Empresa Nacional de Residuos, España) y ANDRA (Agence National pour la Gestion de Déchets Radioactifs, Francia).

Los procesos de alteración que han afectado a estos yacimientos y a sus rocas encajantes convierten a este emplazamiento en un análogo único del comportamiento a largo plazo de los radionucleidos (productos de fisión, productos de activación) en un AGP de RAA, incluyendo la posibilidad de estudio de la estabilidad de la uraninita y la migración y retardo de los radionucleidos a muy largo plazo. Estos fueron los principales objetivos del estudio de Oklo como análogo natural.

En la descripción que se presenta a continuación se comienza por la situación geológica general de los yacimientos estudiados en los que se distinguen las dos zonas fundamentales de estudio: Oklo-Okélobondo y Bangombé; y se describen los yacimientos (las zonas de reactor) y su génesis dentro del contexto de la historia geológica general del área. A continuación se presentan las características mineralógicas y geoquímicas de los reactores de fisión y de las principales fases minerales de interés en los yacimientos (destacando la uraninita, los agregados metálicos y los fosfatos). En este apartado se incluye, además, la descripción de los principales procesos de retención y migración de radionucleidos en las fases descritas, incluyendo los procesos de sorción en los halos arcillosos que rodean a los reactores, la radiólisis y los procesos redox. Como complemento de estos procesos, y por su paralelismo con el análogo de

[45] La relación entre los dos isótopos más abundantes del Uranio, ^{235}U (0.72%) y ^{238}U (99.28%) es marcadamente constante y son escasas las desviaciones del valor actual en la naturaleza.

Koongarra, se describe el caso específico del reactor de Bangombé, sometido a un intenso proceso de meteorización, y a procesos de movilización y retención recientes de radionucleidos. En los apartados de hidrogeología e hidrogeoquímica se trata por separado las dos subáreas diferenciadas (Oklo-Okélobondo y Bangombé). Finalmente, se presentan los resultados de la modelización geoquímica de los procesos de interacción agua-roca realizada, incluyendo el modelo conceptual hidrogeoquímico, la modelización predictiva (BPM), la modelización del transporte reactivo y de los frentes redox y, por último, la modelización de la génesis de los yacimientos. Tras la descripción del sistema se presentan las principales analogías y las aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas.

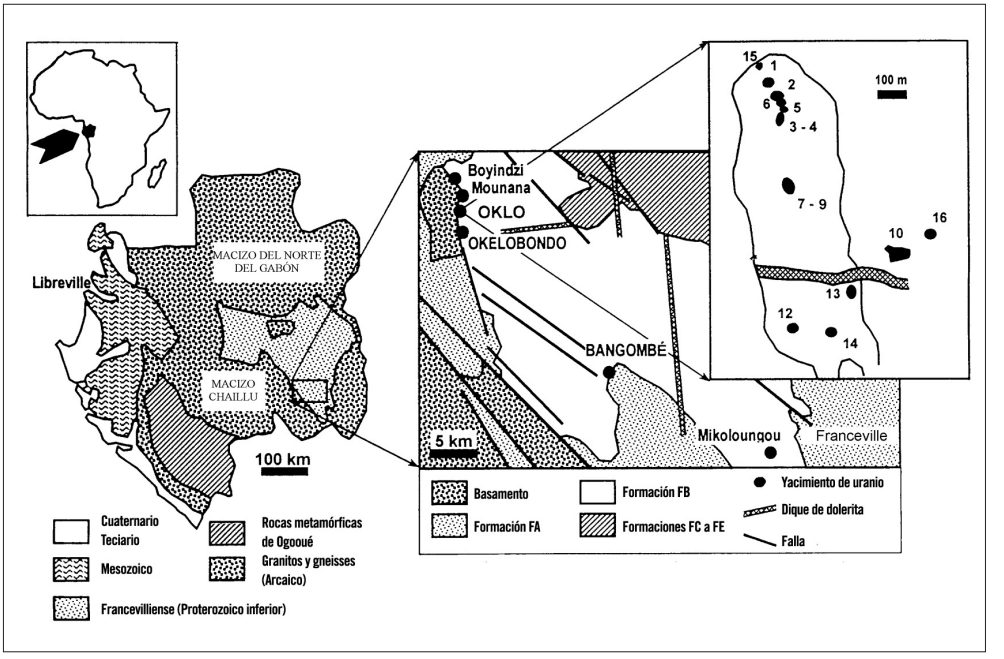


Figura Ok-1. De izquierda a derecha: mapa geológico simplificado de Gabón; esquema geológico de la cuenca de Franceville con la localización de los yacimientos de uranio (se han rotulado con letras mayúsculas aquéllos en lo se encuentran los reactores naturales de fisión; Gauthier-Lafaye, 1996) y localización de los reactores naturales en la mina de Oklo (Blanc, 1996a). Modificado de Janeczek (1999).

Marco geológico

Los reactores naturales de fisión se encuentran en la cuenca paleoproterozoica de Franceville, en el sudeste de Gabón (figura Ok-1). Esta cuenca está constituida por conglomerados uraníferos, arenitas, arcosas, lutitas (localmente intercaladas con sílex), rocas ricas en manganeso y rocas volcánicas (Gauthier-Lafaye, 1986; Gauthier-Lafaye y Weber, 1989). Esta serie tiene un espesor de 2000 a 2500 metros y es llamada Francevilliense en su conjunto. Se dispone de forma discordante sobre un basamento cristalino arcaico, de 2900 a 2600 millones de años (Ma) de edad. Un fragmento de este basamento cristalino, conocido como el horst de Mounana, aflora dentro de la cuenca de Franceville. El

Francevilliense está dividido en cinco formaciones estratigráficas llamadas, de base a techo, FA, FB, FC, FD y FE (Weber, 1968). Las más relevantes en la zona de estudio son las dos primeras: la formación basal FA, que consiste en conglomerados y arenitas deltaicas, y la formación FB, depositada sobre ella y constituida por lutitas negras marinas ricas en materia orgánica y pirita. Dentro de la formación FB hay también intercalaciones de algunos cuerpos areníticos y dolomíticos, que forman la llamada "Serie de los Complejos".

Se ha determinado que el depósito de la serie Francevilliense ocurrió hace 2143 ± 143 Ma (Bonhomme *et al.,* 1982). Pese a su elevada edad, esta serie prácticamente no ha sufrido ni metamorfismo ni deformación, excepto en zonas fracturadas donde se concentró el uranio. Sin embargo, localmente se dio un intenso plegamiento en los yacimientos de uranio presentes en los márgenes de la cuenca. Illita-1M y clorita son los indicadores del grado metamórfico más alto de la parte superior de la Formación FA. La temperatura máxima alcanzada en la cuenca de Franceville durante la diagénesis fue de 200 ºC (Gauthier-Lafaye y Weber, 1989).

La cuenca de Franceville se encuentra atravesada por numerosos diques de dolerita (microgabro). Uno de ellos, de unos diez metros de anchura, está muy próximo a varios de los reactores de Oklo (figura Ok-1). La edad de las intrusiones de dolerita oscila entre 981 ± 27 Ma (Bonhomme *et al.*, 1982) y 780 Ma (dique de Oklo, Michaud, 1998).

Génesis de los yacimientos

Hay dos tipos de yacimientos de uranio en la cuenca de Franceville: un yacimiento de baja ley, con un contenido en uranio de entre 0,1 y 1%, y un yacimiento de alta ley, con concentraciones de uranio superiores al 10% (Gauthier-Lafaye y Weber, 1989). Es en este último tipo de yacimiento uranífero en el que las reacciones de fisión en cadena tuvieron lugar hace 2000 Ma.

El modelo generalmente aceptado para el origen de los yacimientos de uranio en la cuenca de Franceville fue presentado por Gauthier-Lafaye (1986) y Gauthier-Lafaye y Weber (1989). Según este modelo, la fuente primaria de uranio fue la torita uranífera detrítica depositada en los conglomerados fluviales que se encuentran en la base de la Formación FA. El uranio fue lixiviado preferencialmente de la torita por fluidos oxidantes. El origen de estos fluidos es incierto, pero pudieron estar relacionados con el agua atrapada en la porosidad cerrada durante el depósito de los conglomerados, o pudieron ser aguas meteóricas que descendieron a lo largo de diaclasas o fallas. Estas aguas percolaron a través de los conglomerados uraníferos y de las arenitas de la Formación FA, disolviendo el cemento de sulfato y carbonato. Los fluidos resultantes con U(VI), oxidantes y altamente salinos, migraron hacia arriba debido a la circulación convectiva en la cuenca.

Los conglomerados uraníferos fueron posteriormente cubiertos por potentes sedimentos deltaicos y marinos, que ahora forman la parte superior de la Formación FA y las lutitas de la Formación FB. Estas últimas son ricas en materia orgánica y fueron sometidas a presiones y temperaturas suficientes como para alcanzar la "ventana del petróleo" durante el enterramiento de la serie Francevilliense a profundidades superiores a los 4 km. La mineralización de uranio se produjo hace 2000 ± 59 Ma, cuando los fluidos oxidantes con U(VI) de los conglomerados se encontraron con fluidos reductores con hidrocarburos de las lutitas depositadas inmediatamente por encima. El uranio precipitó como uraninita en los poros, así como en una red de fracturas en las arenitas en la zona de contacto de las dos formaciones (Gauthier-Lafaye, 1986). Debido a este mecanismo de precipitación por mezcla de fluidos se produjo una íntima asociación entre los dióxidos de uranio y el betún sólido en las zonas de la mena en las que no se han producido las reacciones nucleares (Gauthier-Lafaye y Weber, 1989). Poco después de la precipitación de la uraninita, dan comienzo las reacciones de fisión en cadena inducidas por neutrones en la mena rica en uranio, dando lugar a la formación de zonas de reactor.

Se han encontrado 15 reactores naturales de fisión en la cuenca de Franceville desde 1972. Todos se sitúan en el yacimiento de Oklo-Okélobondo, salvo uno, descubierto en Bangombé en 1985, unos 20 kilómetros al Sur de Oklo (figura Ok-1). Cada reactor tiene asignado un número, en orden correlativo a su descubrimiento. Algunos números (11, 12 y 14) se asignaron a cuerpos de uranio basándose exclusivamente en determinaciones de la relación $^{235}U/^{238}U$, pero no ha sido confirmado que se trate de auténticos reactores de fisión (Blanc, 1996a). Desafortunadamente para la comunidad científica, las operaciones mineras en los yacimientos de uranio de Oklo y Okélobondo terminaron a finales de 1997, lo que dificultará posteriores investigaciones en los reactores. Los reactores 1 a 9 y el 15 fueron destruidos por las labores mineras; sin embargo, un pequeño fragmento del reactor 2 ha sido preservado como Monumento Nacional de Gabón.

Todos los yacimientos de uranio que se encuentran a lo largo del horst de Mounana (Oklo-Okélobondo, Mounana, Boyindzi) y en Bangombé se localizan en el techo de la Formación FA. En Oklo y Okélobondo, en este techo se encuentra una arenita uranífera, denominada capa C1, en la que se hallan los reactores de fisión. Esta capa tiene una potencia de 5 a 8 metros, y buza hacia el Este formando un amplio pliegue monoclinal (figura Ok-2). En Bangombé la mineralización de uranio se halla en la parte superior de un amplio anticlinal (figura Ok-3).

No todos los reactores han sido estudiados en la misma medida. Los mejor caracterizados son el 2 y el 10 en Oklo, así como el reactor de Bangombé. Las zonas de reactor se encuentran a diferentes profundidades (figura Ok-2) debido al

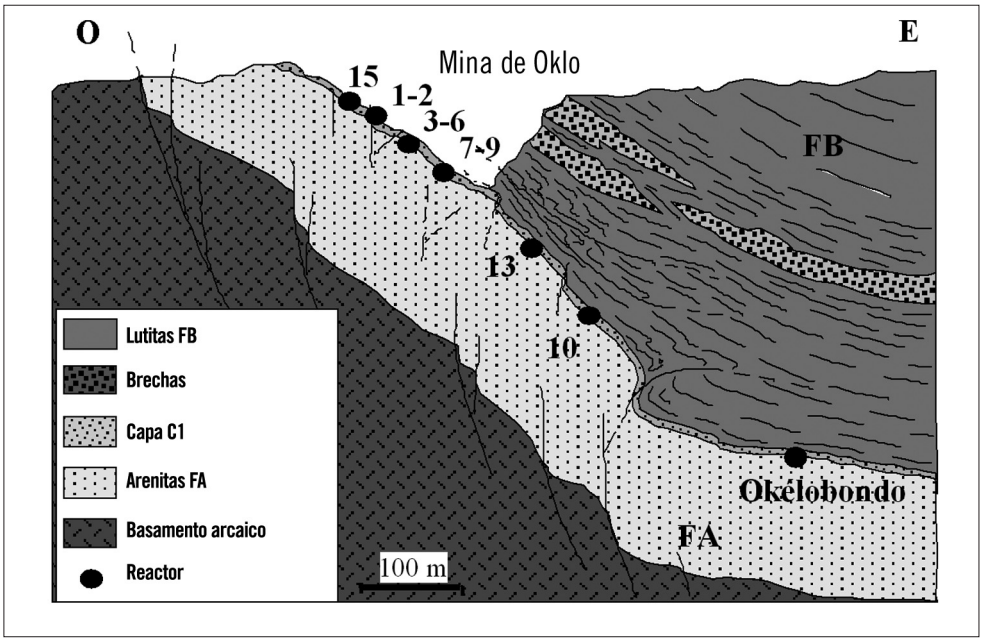
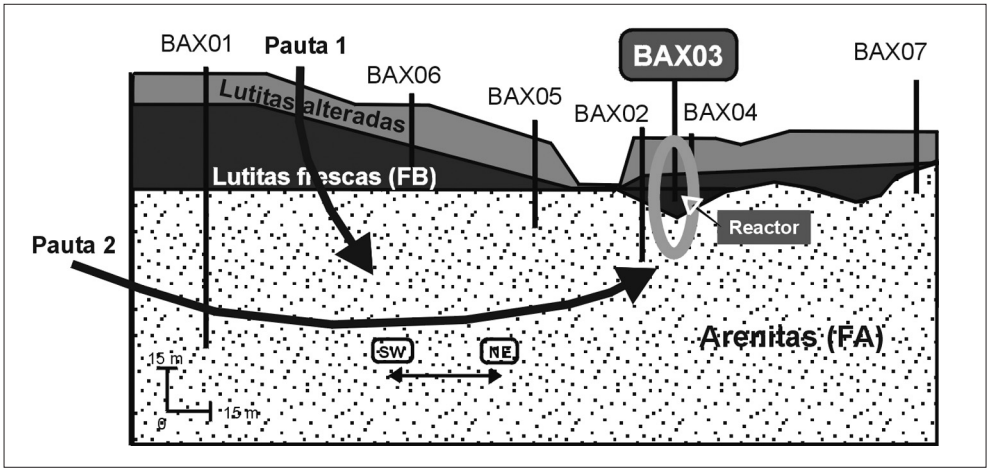


Figura Ok-2. Corte geológico idealizado del yacimiento de uranio de Oklo-Okélobondo mostrando el buzamiento de la capa mineralizada y la proyección de algunos de los reactores a las profundidades respectivas a las que se encuentran (según Gauthier-Lafaye, 1996).



Ok-3. Corte idealizado del yacimiento de uranio de Bangombé mostrando los distintos sondeos realizados para su estudio BAX01 a BAX07 (modificado de Duro et al.*, 2000).*

buzamiento de la capa mineralizada causado por la deformación tectónica producida hace unos 1950 Ma. La profundidad a la que se encuentran los reactores oscila entre los 11 m del reactor de Bangombé y los 400 m del reactor de Okélobondo. Los quince reactores naturales de fisión no son idénticos. Difieren entre sí en tamaño, geometría, concentración de uranio, composición mineral, contenido de materia orgánica y grado de pérdida de ^{235}U. Algunas de estas diferencias datan del momento de la formación de los reactores; otras fueron causadas por procesos relacionados con las reacciones nucleares o por eventos geológicos posteriores a ellas. Este es el caso del reactor de Bangombé, situado a muy escasa profundidad y sometido a un proceso de meteorización muy intenso que ha dado lugar al desarrollo de un perfil laterítico.

Mineralogía y geoquímica de la fase sólida

En este apartado se comentarán las características mineralógicas y geoquímicas de los reactores de fisión, las distintas fases minerales de interés en el yacimiento y el halo arcilloso que rodea a los reactores.

Los reactores de fisión

Los reactores naturales de fisión de Oklo son cuerpos zonados, caracterizados por dos facies principales:

- el núcleo del reactor, que posee un contenido de uranio entre el 20 y el 87%; es donde tuvo lugar la reacción de fisión, y está compuesto por granos de uraninita embebidos en una matriz arcillosa, y
- las arcillas del reactor o *argile de pile*, una ganga arcillosa que rodea el núcleo del reactor y que está formada por arcillas hidrotermales, fundamentalmente clorita e illita. En esta facies, las concentraciones de uranio oscilan entre algunas ppm y el 3% en peso (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996).

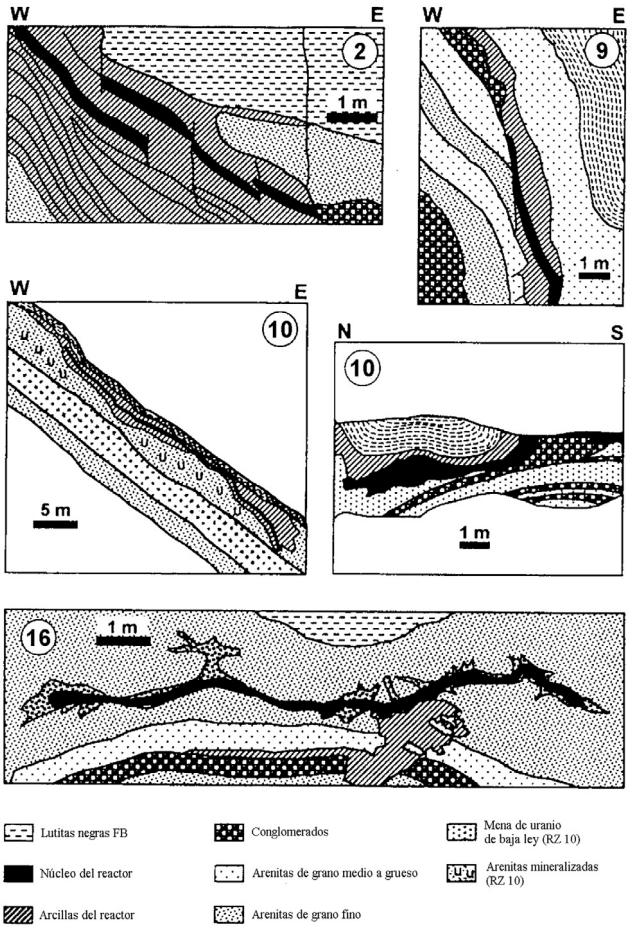


Figura Ok-4. Cortes de varias zonas de reactor en Oklo. El número de la zona de reactor (RZ) se indica en un círculo. RZ-2 y RZ-9 según Gauthier-Lafaye (1986); RZ-10 y RZ-16 según Holliger y Gauthier-Lafaye (1996). Tomado de Janeczek (1999).

El núcleo de un reactor junto con su manto de arcillas forman la zona de reactor (*reactor zone*, RZ; figura Ok-4). El límite entre la zona de reactor y la roca arenítica envolvente es bastante neto y está marcado por una fina capa de hematites y, a veces, por la concentración de materia orgánica uranífera y uraninita. El cuarzo en las arenitas adyacentes a la zona de reactor se encuentra corroído.

El primer indicador de que se han producido reacciones de fisión inducidas por neutrones en un yacimiento de uranio es la pérdida de ^{235}U. La relación $^{235}U/^{238}U$ no sólo es diferente en los distintos reactores, sino que también varía dentro de una misma zona de reactor. Normalmente las partes centrales de los núcleos de los reactores tienen mayor déficit en ^{235}U que las partes externas del reactor. La presencia de uranio pobre en ^{235}U fuera de la zona de reactor es una evidencia bastante clara de que se ha producido migración de actínidos desde ésta.

La criticidad en los rectores de Oklo se alcanzó hace unos 1970 Ma, y se mantuvo por un periodo de 0,1 a 1 Ma. Las reacciones nucleares produjeron temperaturas de entre 310 y 550 °C (Mathieu, 1999; Asensio *et al.*, 2000). La criticidad se dio en el depósito de uranio cuando se reunieron las siguientes condiciones (Cowan, 1976; Naudet, 1991; Oversby, 1996):

- Alto contenido en uranio para asegurar la masa crítica del reactor (el contenido de uranio era de un 10 a un 15%).
- Alta concentración del isótopo físil ^{235}U en el combustible nuclear natural, lo que se logró hace 2000 Ma, cuando la relación $^{235}U/^{238}U$ era de 3.58% en comparación con el valor actual normal de 0,72 %.
- El espesor de la mena debiera ser, en principio, de 0,5 m como mínimo. La presencia de reflectores de neutrones (el cuarzo de las arenitas) hizo que, en realidad, bastase con un espesor menor.
- Bajo contenido químico de elementos que capturan los neutrones con facilidad ("venenos" neutrónicos: B, Li, Mn, V y REE).
- Presencia de agua y de materia orgánica en los sedimentos actuando como moderadores del flujo neutrónico. La temperatura, la porosidad y las fracturas de la roca controlaron la cantidad de agua en el medio y, por tanto, la reactividad del reactor.

Puesto que los reactores naturales no fueron controlados artificialmente, las condiciones de funcionamiento de las reacciones de fisión fueron con frecuencia diferentes en diferentes zonas de reactor (Naudet, 1991). Las diferencias observadas en los parámetros nucleares están fuertemente relacionadas con las condiciones geológicas locales ya citadas (contenido de U, cantidad de agua y concentraciones de los elementos absorbentes de neutrones). La abundancia de los componentes fisiogénicos es variable a escala centimétrica dentro del núcleo

de una misma RZ, lo que indicaría que la fisión ocurrió heterogéneamente dentro de cada reactor, y/o que se produjo una redistribución posterior de los elementos en cada reactor (Hidaka y Holliger, 1998).

La distancia máxima desde los reactores a la que las rocas fueron afectadas fue pequeña (como máximo 10 m). Esto se debe a que la energía producida durante la criticidad no fue, en términos absolutos, muy elevada y se concentró en un volumen pequeño (Naudet, 1991). Los reactores actuaron como puntos calientes alrededor de los cuales se originó un sistema hidrotermal con circulación convectiva de fluidos, con un gradiente de temperatura de entre 50 y 100 ºC/m. Esto condujo a una intensa alteración hidrotermal de la zona de reacción, que causó la desilicificación de las arenitas de la Formación FA, y el crecimiento de fases minerales de alta temperatura, principalmente arcillas y pequeñas cantidades de apatito y circón (Gauthier-Lafaye y Weber, 1988; Menet *et al.*, 1992; Bros *et al.*, 1993; Carpéna y Sère, 1994). La sílice procedente de la disolución de la arenita en las zonas de reactor migró y pudo haber precipitado en los núcleos de los reactores tras su enfriamiento (Janeczek, 1999).

Las reacciones terminaron cuando la concentración de ^{235}U y la cantidad de agua disminuyeron a medida que la porosidad iba sellándose de forma progresiva debido a la argilitización de las arenitas de alrededor, inducida hidrotermalmente.

La *argile de pile* que rodea los reactores tiene, pues, su origen en estos procesos hidrotermales. Este manto arcilloso está bien desarrollado en RZ-2, RZ-10 y en el reactor de Okélobondo, pero apenas existe en RZ-13. Hay una gran variedad de minerales de la arcilla en los reactores, y suele observarse una zonación desde el exterior hasta el interior de la RZ como la siguiente:

- Clorita-Fe e illita (1M) en los sedimentos no alterados hidrotermalmente.
- Clorita-Mg e illita (2M) en la *argile de pile*.
- Clorita-Al e illita (1Md) en el núcleo del reactor, formada durante el enfriamiento de éste.

Los óxidos de uranio se presentan en forma de uraninita idiomorfa en el centro de los reactores, y de pechblenda coloforme en el borde de éstos. Una de las peculiaridades que presenta la uraninita de Oklo es la existencia de inclusiones de galena con plomo radiogénico. La galena también aparece fuera de los cristales de uraninita, indicando pérdida de plomo de la estructura de ésta. En la uraninita se produjeron unos treinta productos de fisión, que incluyen Pb radiogénico, Bi y transuránidos (Nb, Pu y Am); todos ellos aparecen como elementos traza en este mineral.

Es de resaltar la presencia de una gran variedad de fosfatos en las zonas de reactor, siendo el más abundante el hidroxiapatito. Estas fases fosfatadas atra-

paron nucleidos fisiogénicos (Nd, Sm, Sr y Rb). En los reactores se han hallado asimismo agregados metálicos en forma de diferentes fases de Pb, Se, Ru, As, S, Te, U, Zr y Pd.

A continuación se describen las principales características tanto de las distintas fases sólidas asociadas al núcleo de los reactores, como de las arcillas que los rodean. Finalmente se hace una descripción detallada de los estudios sobre radiólisis y sus efectos en el ambiente redox.

Caracterización de las distintas fases minerales

Las principales fases minerales que se comentarán a continuación son las uraninitas, los agregados metálicos y los fosfatos y circones, describiendo sus características y los principales procesos que han sufrido.

Caracterización de la uraninita

El término fuente

Las áreas de la mena donde tuvieron lugar las reacciones naturales de fisión se caracterizan en la actualidad por unas altas concentraciones de uraninita (UO_2) asociada con cantidades menores de arcillas. En las zonas de reactor, la uraninita puede suponer más del 90% en peso de la roca. Fuera de las zonas de reactor, la cantidad de dióxido de uranio en la mena es mucho menor (típicamente de un 0.2 a un 1%) y la forma que presenta es botroidal (pechblenda; Gauthier-Lafaye *et al.*, 1989). La uraninita del núcleo de los reactores se presenta normalmente en forma de cristales idiomorfos y brechificados de tamaño superior a 1 mm, dispersos en una matriz illítica. También aparece en fracturas de más de 1 cm de apertura tanto en la *argile de pile* como en el núcleo de los reactores (Jensen y Ewing, 1999).

Las partes de la mena que una vez fueron zonas de reactor no se han comportado de modo diferente al resto de ella una vez que finalizaron las reacciones de fisión. De hecho, ésta es probablemente la razón de que el descubrimiento de las zonas de reactor se produjese al realizar análisis isotópicos, en vez de al examinar el yacimiento durante las operaciones de prospección y minería. Así, uraninitas de otros lugares pueden ser estudiadas como análogos del combustible gastado sin que la ausencia de reacciones de fisión en ellas reste validez a la analogía (Oversby, 2000).

Los análisis realizados a las uraninitas de los diferentes reactores muestran que la composición química de éstas es marcadamente homogénea. Consisten básicamente en óxidos de U y Pb con otras impurezas menores. El contenido en plomo oscila entre casi el 25% en las uraninitas más antiguas (prístina U1) hasta casi cero en los bordes de grano parcialmente alterados. El contenido en las impurezas principales normalizado con respecto al plomo es

extremadamente constante (SiO_2: 0.7-1%; FeO: 0.3-0.7%; CaO: 1.5-1.7%; Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999).

Todos los análisis realizados mediante microsonda en las uraninitas de Oklo revelan la existencia de elementos incompatibles con la estructura de este mineral: Ti, Si, Fe y Pb. A excepción del plomo, que es de origen radiogénico, la presencia de estos elementos incompatibles se debe a la alteración de la uraninita. Los productos de la alteración y del reemplazamiento de la uraninita se encuentran a menudo íntimamente intercrecidos con ella a escala microscópica o submicroscópica; por ello, aunque el haz de electrones de la microsonda tenga un diámetro de una micra, siempre existe la posibilidad de que se analicen fases distintas a la uraninita (Janeczek, 1999). Por ejemplo, los elevados contenidos de Ti en los análisis de uraninitas de algunos reactores (RZ-2 y Bangombé) se deben a la existencia de óxidos de titanio presentes, tanto en granos finos dispersos en la matriz de uraninita como constituyendo envueltas de los cristales de ésta (Janeczek y Ewing, 1995).

Otras impurezas presentes en las uraninitas de los reactores naturales de fisión son Ca, Th y REE. Estos son elementos compatibles, puesto que sus radios iónicos y sus propiedades cristaloquímicas les permiten sustituir al U en la estructura tipo fluorita de la uraninita. Pese a esto, es posible que parte del Ca medido en los análisis realizados con microsonda se deba a pequeñas inclusiones de otras fases, especialmente calcita. Las concentraciones de REE son normalmente inferiores al 0.5% en peso expresado en óxidos, siendo dominante el Ce (Janeczek, 1999).

Según el contenido en elementos mayoritarios (U, Pb, Ca, Si), las uraninitas de los reactores naturales de fisión se pueden agrupar en cuatro categorías (Janeczek y Ewing, 1995):

- Cristales de uraninita con núcleo rico en Pb (con más del 20% en peso de PbO) y con regiones alteradas ricas en Si y Ca y pobres en Pb (con un 7% en peso de PbO). Estos cristales se encuentran sólo en RZ-2 y RZ-10.
- Cristales no zonados, ricos en Pb (con un porcentaje en peso de PbO entre el 10 y el 19%) y pobres en sílice (SiO_2<0.55% en peso), que sólo se hallan en RZ-2 y RZ-10.
- Cristales con contenidos de Pb relativamente bajos (con una media del 5,2% en peso de PbO) y bajos contenidos de sílice.
- Cristales con contenidos de Pb relativamente bajos (con una media del 5,2% en peso de PbO) y altos contenidos de sílice (SiO_2 > 0,5% en peso).

Procesos de metamictización

Las uraninitas de los reactores de Oklo sufrieron un gran flujo neutrónico y elevadas dosis de emisiones de partículas alfa. La emisión de cada partícula y el efecto de retroceso que sufre el átomo que la emite tienden a amorfizar la estructura cristalina. Sin embargo, las uraninitas de Oklo no han sufrido metamictiza-

ción (esto es, han conservado su cristalinidad) debido a que han sido capaces de hacer desaparecer los defectos cristalinos inducidos por la radiación, y tan sólo presentan los defectos típicos de toda materia cristalina, tales como algunas dislocaciones helicoidales (Janeczek, 1999). Este hecho es interesante, ya que la amorfización de la estructura de este mineral lo habría hecho más inestable, permitiendo una liberación más fácil de los radionucleidos que contenía.

Procesos de disolución y reemplazamiento

El trabajo experimental desarrollado sobre la cinética de la disolución de muestras de uraninita en soluciones ricas en bicarbonato indica que las velocidades y mecanismos de la disolución óxica de las uraninitas de Oklo son los mismos que para el combustible gastado y el UO_2 no irradiado, y que los resultados obtenidos pueden ser descritos adecuadamente con un modelo que tenga en cuenta las actividades del oxígeno y del bicarbonato. Las velocidades de liberación de Ba, Sr, Nd, Mo y Rh están dentro del mismo orden de magnitud que las obtenidas en condiciones similares para muestras de combustible gastado. Para el Cs se observó una velocidad de liberación menor, debido a su contenido relativo también menor, en comparación con el de las muestras de combustible gastado (Pérez *et al.*, 2000).

Aunque no se pueda establecer cuantitativamente una velocidad de disolución a largo plazo de la uraninita de los reactores, sí que se han observado los efectos de este proceso en ella. Por ejemplo, durante la formación del manto arcilloso en el reactor 10, se produjo la disolución parcial de la uraninita causada por soluciones hidrotermales altamente salinas. Durante este proceso se liberaron cantidades significativas de uranio, productos de fisión y otros elementos. Basándose en análisis modales, se ha estimado que a partir de cada cm^3 de mena se liberaron 6,3 gr de U (Ewing y Janeczek, 1993).

En Bangombé se han observado los efectos producidos en las uraninitas que han sufrido una alteración avanzada. En ellas se han formado cavidades de disolución cuyos bordes son a veces ricos en plomo, lo que puede indicar o bien que se ha producido la disolución de una fase rica en Pb (tal vez galena) o bien que durante la disolución parcial de la uraninita el Pb es dejado atrás. Las uraninitas de Bangombé a menudo muestran bordes ricos en titanio, que pueden deberse a la presencia de brannerita [$(U,Ca,Ce)(Ti,Fe)_2O_6$] o anatasa (TiO_2) segregada durante la oxidación del uranio. En algunos casos, las cavidades están rellenas con fosfatos hidratados de hierro y uranilo (de composición media $Al_{0,06}Fe_{0,89}(UO_2)_3(PO_4)_3.nH_2O$) o hidróxidos hidratados de sulfato de uranilo (cuya composición oscila entre $(UO_2)_9(SO_4)(OH)_{16}.nH_2O$ y $(UO_2)_{17}(SO_4)_2(OH)_{30}.nH_2O$). Estos últimos precipitaron tras la preparación de las muestras, y siempre a partir de la disolución de coffinitas ricas en P y S, por lo que éstas deben ser muy solubles en contacto con aguas oxidantes (Jensen y Ewing, 1998).

Existe, en principio, una inconsistencia entre la estabilidad de la uraninita y la presencia de U(VI) disuelto en las aguas que circulan a través de los reactores, y por tanto, con la evidencia de que hay uranio empobrecido en ^{235}U lejos de las zonas de reactor. Sin embargo, Casas *et al.* (1998) indicaron que la estabilidad de la uraninita como fase sólida y el predominio de U(VI) en la fase acuosa eran termodinámicamente compatibles, particularmente si el pH es ácido a neutro y el Eh está próximo a cero. Por tanto, se ha demostrado que la estabilidad de las zonas de reactor y la migración de U observada son consistentes con el conocimiento existente acerca de los aspectos termodinámicos de la estabilidad de la matriz del combustible gastado.

En Oklo la abundancia de las fases secundarias de U(VI) parece ser insignificante pese a que la disolución de las uraninitas está localmente bastante avanzada. Esto podría indicar que las fases secundarias de U(VI) no han sido estables bajo las condiciones geoquímicas que han prevalecido en el sistema. La oxidación de sulfuros de plomo y hierro a sulfatos ha incrementando localmente la acidez del medio, disolviendo el uranio oxidado. Esto parece haberse confirmado con los resultados obtenidos a partir del estudio de los rellenos de microfracturas de la RZ-2, donde se han identificado abundantes fases secundarias de U(VI) con sulfato (Jensen y Ewing, 1999). Sólo cuando disminuye la cantidad de sulfato aparecen silicatos y fosfatos con U(VI).

La mayoría de las uraninitas investigadas en Oklo, independientemente de su origen, han sufrido coffinitización, esto es, el reemplazamiento del dióxido de U(IV) por un silicato de U(IV) como resultado de la adición de sílice a la uraninita (Geoffroy y Lissilour, 1975; Janeczeck y Ewing, 1992; Eberly *et al.*, 1994; Janeczek y Ewing, 1995, 1996; Jensen y Ewing, 1998, Quejido *et al.*, 2000). En las uraninitas de las zonas de reactor la coffinitización aparece normalmente en fracturas y en los límites de grano en contacto con la matriz arcillosa. Este proceso se asocia con frecuencia a un grado variable de alteración de la uraninita primaria y a la formación de galena. Esto sugiere que el mecanismo desencadenante de la coffinitización es la disolución oxidativa de la uraninita inicial, seguida por una ulterior reducción y precipitación de un silicato de U(IV) en presencia de SiO_2. La observación de este proceso es particularmente interesante para el comportamiento del combustible gastado, puesto que los modelos corrientes se basan en la hipótesis de que la matriz de UO_2 es estable en condiciones reductoras. La importancia de la coffinitización se incrementa al considerar que se conocen evidencias bastante firmes de que se produjo radiólisis del agua en las zonas de reactor en Oklo, y que se han observado regiones ricas en sílice amorfa en uraninitas del borde de RZ-10.

Según los datos termodinámicos existentes (Grenthe *et al.*, 1992b), la transformación de uraninita a coffinita siguiendo la reacción:

$$UO_2(cr) + H_4SiO_4 \rightarrow USiO_4(s) + 2H_2O$$

requiere una concentración de H_4SiO_4 del orden de milimoles a 25 °C y de 0,01 molar a 100 °C. Estos rangos de concentración están claramente sobresaturados con respecto a la solubilidad de la SiO_2(s) bajo este rango de temperaturas. Sin embargo, la estabilidad termodinámica de la uraninita es claramente dependiente tanto de su cristalinidad como de su grado de oxidación (Bruno, 1989), lo que podría hacer que las concentraciones necesarias en la realidad fuesen diferentes a las calculadas. Si se tiene en cuenta la estabilidad termodinámica de la matriz de UO_2 del combustible nuclear gastado, las concentraciones de sílice necesarias a 25 y 100 °C son $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ y $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ molar, respectivamente. Estas concentraciones de ácido silícico se encuentran bastante por debajo del límite de saturación de SiO_2(s). Cuando se considera la transformación a coffinita de un dióxido amorfo de U(IV), las concentraciones requeridas son todavía menores, en el nivel de 10^{-7} molar. Sin embargo, la estabilidad de la coffinita amorfa podría descender con respecto a la de la fase cristalina; por lo que serían necesarias concentraciones de sílice mayores, del rango de milimoles a décimas de milimoles por litro para que se produjese esta transformación (Gauthier-Lafaye et al., 1999).

Estos cálculos indican que la transformación de uraninita en coffinita requiere una desestabilización previa de la primera, ya sea por oxidación superficial (causada por la radiólisis en el caso de las uraninitas del reactor y de la matriz del combustible gastado) o por amorfización de la fase cristalina. En este caso, las concentraciones de sílice necesarias parecen ser compatibles con la solubilidad de la sílice en ambientes naturales y en el sistema de almacenamiento.

Los datos de Oklo, de Cigar Lake y de otros yacimientos de uranio sugieren que la coffinitización es un fenómeno de alteración común en las uraninitas bajo condiciones anóxicas y que puede relacionarse con el proceso de alteración oxidativa de la uraninita por la radiólisis del agua y la posterior precipitación del silicato de U(VI), mientras las condiciones reductoras se restablecen lejos de la interfase agua/uraninita. La información básica acerca de la cinética y de la termodinámica de este proceso es escasa y, consiguientemente, se desconoce su dependencia de la temperatura y de la concentración de sílice. Por ejemplo, en las uraninitas de Bangombé no se ha encontrado una relación clara entre la meteorización a baja temperatura y la coffinitización (Quejido *et al.*, 2000). Las conductividades hidráulicas de las arenitas FA y de las lutitas FB son muy bajas, lo que sugiere que la coffinitización observada ha debido tener lugar en un largo periodo de tiempo.

Las coffinitas se caracterizan por retener elevados contenidos de la mayoría de los elementos que se encuentran como impurezas en las uraninitas que reemplazan (tales como Th, Zr, Al, Ce y Nd). Por ejemplo, en el reactor de Bangombé, el contenido medio de impurezas en las uraninitas inalteradas es del 2,83% en peso (sin con-

tar SiO_2, PbO, P_2O_5 y SO_3), mientras que es del 4,27% en las coffinitas (que tienen más del 2,2% en peso de lantánidos). Estas coffinitas tienen por lo general una relación P/Si superior a uno, y algunas de ellas contienen cantidades significativas de azufre. Las coffinitas ricas en P y S del reactor de Bangombé son muy solubles en contacto con soluciones oxidantes. Su disolución produce la formación inmediata de sulfatos hidratados de uranilo, que nunca contienen cantidades significativas de Ca, P, Zr, Th o lantánidos. Por tanto, la corrosión de las coffinitas de Bangombé debida al contacto con aguas oxidantes puede conllevar la liberación rápida de impurezas, y tal vez de uranio, al agua subterránea (Jensen y Ewing, 1998). Sin embargo, no todos los elementos presentes como impurezas en la uraninita son retenidos en la coffinita formada por alteración. Por ejemplo, en Bangombé el plomo se perdió casi completamente durante la coffinitización de las uraninitas y el hierro también se liberó durante este proceso; por su parte, en RZ-10 se liberaron debido a este proceso Pb, U, Zr, Y y lantánidos (excepto Ce) (Ewing y Janeczeck, 1993).

Además de la coffinita como alteración de las uraninitas, se ha observado un silicato de U(IV) rico en Zr(IV) en algunas de las zonas de reactor (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996). Esta observación es interesante en lo que respecta a la presencia de zircaloy-4 en los elementos estructurales del elemento de combustible gastado. El circonio procedente de esta aleación podría incorporarse a las reacciones de alteración de la matriz del combustible gastado en condiciones reductoras. La fase de U y Zr observada ha sido capaz de incorporar varios de los productos de las reacciones nucleares (^{240}Pu, ^{90}Sr, Zr, Ce y Nd); sin embargo, su morfología indica que se formó por interacción con fluidos hidrotermales, y por tanto es difícil que se origine en las condiciones del sistema de almacenamiento.

Comportamiento del inventario radiactivo

Los estudios de muestras de uraninita de Oklo, Okélobondo y Bangombé indican que este mineral puede retener cantidades significativas de los productos de fisión no volátiles y de baja solubilidad, incluso bajo las condiciones hidrotermales presentes durante la actuación de los reactores. De este modo, las concentraciones de varios núclidos en las RZs son superiores a las normales en la naturaleza (Menet-Dressayre, 1992; Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996; Hidaka y Holliger, 1998; Quejido *et al.*, 2000).

Parece haber habido una gran variedad de tasas de migración entre los distintos elementos; algunos han sufrido pérdidas poco importantes, mientras que otros han desaparecido casi totalmente de las zonas de reactor. El comportamiento de cada elemento es función fundamentalmente de lo semejante que sea su tamaño iónico al del U(IV) (0.93 Å). Cuanto mayor es esta semejanza, el elemento se ha retenido mejor en la estructura de la uraninita (tabla Ok-2). Así, según su comportamiento geoquímico

en los reactores naturales se pueden clasificar los principales productos de fisión (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996; Hidaka y Holliger, 1998) en dos grupos, los que permanecen estables y los que no quedan retenidos en la uraninita.

- Los que permanecen estables (aquéllos con radio iónico similar al del uranio):
  - Los actínidos, los transuránidos (Np, Pu, Am y Cm), Y, Nb, Th, REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm y Gd) y Zr.

    Forman óxidos solubles en la matriz de UO_2 o se han liberado parcialmente y fijado en otras fases minerales como los fosfatos (apatito y crandallita), los minerales de la arcilla (clorita, illita, caolinita) o los oxihidróxidos (goethita y hematites). El grado de retención en la uraninita depende en buena medida de cada elemento. Por ejemplo, se ha determinado experimentalmente que por debajo de 1200 °C la máxima sustitución posible de UO_2 por ZrO_2 es de 0,4 % molar (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999).

    Se ha estimado (Curtis y Gancarz, 1983) que el 10% del U existente en las zonas de reactor ha sido lixiviado y transportado, lo que es un porcentaje pequeño, teniendo el cuenta la edad de los reactores, pero representa un total de aproximadamente 100 toneladas de U.

    A las REE se les ha concedido una atención especial, puesto que su comportamiento químico es similar al de los transuránidos (tales como Pu y Am). Pese a la buena capacidad de retención que tienen en la uraninita, las REE ligeras (tales como el La y el Ce) han abandonado en parte las RZs 1 a 9. En el reactor 13 se ha producido una pérdida masiva de La de la uraninita durante la meteorización, y la cristalización de fosfatos alumínicos autigénicos ha retenido solamente alrededor del 30% del La fisiogénico (Holliger, 1994 a y b).
  - Los metales del grupo del Pt (Ru, Rh, Pd), Te, Tc y Bi.

    Forman agregados metálicos dispuestos en los bordes de grano de las uraninitas y fueron retenidos en las zonas de reactor. Se comentará más extensamente su comportamiento al hablar de estos agregados.
- Los que no quedan retenidos en la uraninita
  - Los gases nobles (Kr, Xe).

    Son elementos volátiles. Lo poco que se ha conservado de ellos aparece formando burbujas en los granos de uraninita.
  - Los halogenuros (I fundamentalmente).

    Prácticamente nada de ellos se ha conservado en los reactores ni en sus inmediaciones (Janeczek, 1999).
  - Pb, Mo, Sn y Ag.

    De entre estos elementos, el plomo de las uraninitas de Oklo ha sido el más estudiado, aunque sea de poca importancia radiológica. El plomo es una impureza principal en la uraninita de los reactores. Probablemente ocupa posiciones intersticiales en la estructura de la uraninita, por lo que es susceptible de ser liberado en los procesos de alteración de ésta (Ewing y Janeczek, 1993). Este elemento tiene el interés de que ciertos metales fisiogénicos (Ru, Rh, Pd, Mo) pueden imitar su comportamiento, puesto que, al igual que él, son incompatibles con la estructura de la uraninita.

    Varios mecanismos controlaron la pérdida de Pb de la uraninita de los reactores (Janeczek y Ewing, 1995): lixiviado, difusión en el borde de grano, exsolución vía

precipitación continua y difusión volumétrica, sin que este último proceso fuese muy significativo. La alta actividad de S, en parte debida a la presencia de materia orgánica rica en este elemento, impidió la migración del Pb y de los metales fisiogénicos a largas distancias, puesto que precipitaron como sulfuros. Cowan (1978) indicó que los productos de fisión en los reactores pudieron liberarse también por el efecto de retroceso. La pérdida de productos de fisión ligeros y pesados debida a este proceso sería de un 10 y un 15%, respectivamente.

Adicionalmente, la intrusión de un dique de dolerita a unos 10 metros del reactor 13 produjo la pérdida total del plomo radiogénico de la uraninita presente en dicho reactor (Holliger, 1994 a y b). Sin embargo, las uraninitas que se hallan inmersas en materia orgánica y en partes resilicificadas del núcleo del reactor no han experimentado dicha pérdida (Holliger, 1994 a y b). Los efectos de la intrusión también dejaron su huella en RZ-10, provocando un pérdida masiva de plomo de la uraninita (superior al 11%) y su reprecipitación como plomo nativo y en inclusiones metálicas (Holliger, 1992; Ewing y Janeczek, 1993).

Por otra parte, el Mo se encuentra en agregados metálicos en la uraninita, junto con los platinoides y otros elementos, pero en su mayor parte fue lixiviado del núcleo de los reactores.

- El Cd, los alcalinos (Rb, Cs) y los alcalinotérreos (Sr, Ba).

  Son elementos incompatibles con la estructura de la uraninita y relativamente solubles. El cesio, en los experimentos de disolución de uraninita desarrollados en laboratorio, ha mostrado una clara liberación congruente con la matriz de uraninita, teniendo velocidades normalizadas de disolución casi idénticas a las determinadas para el uranio. Esto tiene claras implicaciones para el comportamiento a largo plazo del Cs restante del inventario radiactivo, que no corresponde con la llamada "fracción de liberación instantánea" (Pérez *et al.*, 2000). Prácticamente nada del Cs, Sr y Rb se conservaron en los reactores ni en sus proximidades (Janeczek, 1999).

La incorporación de los radionucleidos (actínidos y productos de fisión) al agua subterránea depende de la capacidad que tengan de salir de la red de la uraninita, lo que a su vez es función de su localización en el mineral. Los elementos situados en el interior de la uraninita permanecen en su interior hasta que el propio grano se disuelve, mientras que aquéllos que no son solubles en la matriz de UO_2 tienden a situarse en los bordes de grano y pueden movilizarse por procesos tales como el retroceso alfa o la difusión en estado sólido. Una vez fuera de la uraninita los elementos se ven sometidos a un segundo conjunto de procesos hidrogeoquímicos, que serán los responsables de su distribución entre las fases acuosas (móviles) y las sólidas (inmóviles).

En general, los elementos compatibles con la red de la uraninita han sido retenidos en los reactores pese a la meteorización actual de los reactores excavados. Por el contrario, hay algunas diferencias en la retención de los elementos no compatibles entre los reactores meteorizados y los que no lo están. Además de las propiedades de los núclidos fisiogénicos, las diferencias en el grado de retención de

éstos en distintas RZs puede depender de las condiciones hidrogeológicas, térmicas, mecánicas y fisicoquímicas de la RZ. Incluso la capacidad de retención de los radionucleidos varía en diferentes partes de una misma RZ.

Tabla Ok-2. Síntesis del comportamiento de algunos productos de fisión y actínidos en los reactores naturales de fisión. Cuanto más oscuro es el sombreado mayor es la relación entre minerales y elementos. (Gauthier-Lafaye et al.*, 1996). En la columna de la derecha se indican además las distancias mínimas de migración de algunos elementos (Según Janeczek, 1999).*

Elemento	Valencia	Radio iónico (Å)	Retención				Migración
			Núcleo del reactor		Arcillas del reactor		
			Uranitas	Inclusiones	Arcillas	Otros	
Cs	1	1,67					
Rb	1	1,47					
Sr	2	1,12					
Ba	2	1,34					
Mo	4	0,70					6,5 m
Tc	4	0,69					10 m
Ru	4	0,67					12 m
Rh	3	0,68					
Pd	2	0,80					6,5 m
Y	3	0,92					
Nb	4	0,74					
Zr	4	0,79				Miner.pesados; Óxidos	
Te	4	0,70					6,5 m
LREE	3	1,06-0,94				Apatito	5,5 m
Ce	4	0,92					
Pb	2	1,20					3 m
Pb	4	0,84				Galena	3 m
Bi	3	0,96					
Th	4	1,02				Miner.pesados; Óxidos	
U	4	0,97				Apatito	
Np	4	0,95					
Pu	4	0,93				Apatito	

Agregados metálicos y elementos asociados

En muestras procedentes de la RZ-10, se han identificado agregados metálicos de Ru-Rh-Pd. En RZ-13 existen pequeñas inclusiones con Ru, (Tc), Rh, Pd, Mo y Te junto con Pb, As y S (Holliger, 1992, 1994 a y b; Hidaka *et al.*, 1993b; Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996). Estos agregados tienen forma esferulítica y generalmente son de pocas micras de diámetro, aunque se han hallado algunos de mayor tamaño (unas 100 micras de diámetro) en el núcleo del reactor 13. Estos agregados tienen propiedades fisicoquímicas similares a las de las in-

clusiones metálicas del combustible nuclear gastado (Hidaka y Holliger, 1998), de ahí el interés de su estudio.

Los agregados metálicos se formaron como una mezcla de PbS y Ru-Rh-Te fisiogénicos en los reactores (Hidaka, 2000). De este modo, los platinoides, tales como Ru, Rh y Pd, migraron de la estructura de la uraninita, pero quedaron en el interior de los cristales de este mineral como inclusiones y han sido bastante bien retenidos en las zonas de reactor. Se ha estimado que, del total producido en las reacciones de fisión, un 91% del Ru y un 88% del Pd permanecen todavía en los reactores (Curtis *et al.*, 1989). Los agregados metálicos, sin embargo, están ausentes en los reactores superficiales sometidos a meteorización, lo que podría indicar que han desaparecido por la acción de ésta (Pourcelot y Gauthier-Lafaye, 1998).

El exceso de ^{99}Ru en los agregados sugiere que el ^{99}Tc fue retenido en esa fase metálica y se transformó en ^{99}Ru *in situ*. A partir del ^{99}Tc también pudo generarse ^{100}Ru por captura neutrónica (Hidaka, 2000). La vida media del ^{99}Tc (213.000 años) implica que estos agregados se formaron durante la criticidad o poco después (Holliger, 1995). Una gran parte del Ru producido en las reacciones de fisión se incorporó a los agregados. Este elemento fue más móvil que los otros platinoides, de modo que una pequeña proporción de Ru fisiogénico se ha hallado en las arcillas del núcleo y en las arcillas que rodean a los reactores, así como en arenitas, a varios metros de ellos (Gauthier-Lafaye, 1996). El Mo en general no se encuentra en ellos, lo que sugiere que se produjo un lixiviado selectivo de éste (Cui y Eriksen, 1998).

Los experimentos desarrollados para investigar la disolución oxidativa de los agregados metálicos de composición similar a los presentes en la uraninita de los reactores (49% Mo, 29% Ru, 21% Pd y 4% Rh) indican que el Mo se disuelve preferencialmente desde la superficie, mientras que el Pd y el Rh son retirados parcialmente y el Ru parece enriquecerse en la capa exterior de la superficie (Cui y Eriksen, 1998). Así, la secuencia de disolución en agua regia fue Mo > Pd > Rh > Ru. Este comportamiento concuerda con la secuencia esperada de afinidades de oxígeno de los metales 4d.

La mayor facilidad de lixiviación del Mo se ha visto confirmada en los reactores naturales, puesto que este elemento ha migrado preferentemente desde la uraninita con respecto al resto de elementos de los agregados. En Bangombé, el Mo se ha liberado desde la uraninita y ha sido retenido en lutitas a varios metros del núcleo del reactor. Esta removilización es probablemente antigua, debida a fluidos hidrotermales (Bros *et al.*, 2000). Grandes cantidades de Mo se han liberado desde el reactor 9 (Loss *et al.*, 1984), aunque la mayor parte del Mo fue retenido dentro de los primeros metros desde la zo-

na de reactor (Janeczek, 1999); en RZ-2, sólo el 10% del Mo ha permanecido en la matriz de uraninita (Maeck *et al.*, 1975).

El isótopo ^{99}Tc es importante para la evaluación de la seguridad puesto que tiene una vida muy larga. Bajo condiciones oxidantes, el Tc es potencialmente móvil. En los reactores se produjo retención del ^{99}Tc incluso cuando todavía había una circulación de fluidos significativa que movilizó Mo y otros productos de fisión solubles de las zonas de reactor. Esto sugiere que el Tc puede estabilizarse en las aleaciones metálicas formadas por productos de fisión y no ser tan fácilmente oxidado a una fase soluble como se ha asumido en muchos cálculos de evaluación de la seguridad (Oversby, 2000).

Según Piboule y Amossé (2000) sólo se ha producido una pérdida del 1 al 3% del ^{99}Tc de la parte inferior de la zona de reacción de Okélobondo, mientras que se ha perdido entre el 15 y el 20% del total del ^{99}Tc de la parte superior, más porosa, del reactor. Los sumideros más probables para el Tc liberado son fases que contienen arseniuro y sulfuro, localizadas en los bordes de grano de las uraninitas (Jensen, 1999)[46]. Esta es una observación interesante sobre el comportamiento del Tc bajo condiciones reductoras. Los modelos actuales de evaluación de la seguridad usan una aproximación más conservadora sobre el comportamiento del Tc bajo condiciones anóxicas, y se considera que las concentraciones del término fuente están limitadas por la solubilidad del $TcO_2 \cdot H_2O$, una fase menos estable que los sulfuros y arseniuros de Tc(II) (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999).

Según Curtis (1996), de los reactores se liberó una proporción muy constante del ^{99}Tc que se produjo en ellos, alrededor del 33% del total producido, quedando retenido el resto en las fases metálicas insolubles de las uraninitas. Mediante un balance de masas calculó que durante la criticidad, bajo condiciones reductoras y a alta temperatura (unos 400 ºC) la tasa de liberación del ^{99}Tc (supuesta constante) fue de $1{,}5 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-6}$ años^{-1}.

Fosfatos y circones

Se han hallado diferentes tipos de fosfatos en las arcillas y en el núcleo de RZ-10, RZ-13, RZ-16 y RZ-Okélobondo. Los más importantes son hidroxiapatitos de más de 1 mm de tamaño (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996), y hay también fosfatos alumínicos. Los apatitos hidrotermales de los reactores 10 y 16 han atrapado núclidos fisiogénicos tales como U, Nd, Sm y Sr, e incluso pequeñas cantidades de Rb (Gauthier-Lafaye y Weber, 1988; Bros *et al.*, 1993; Hidaka *et al.*, 1994; Carpéna y Sère, 1994; Raimbault *et al.*, 1996; Bros *et al.*, 1996; Carpéna y Sère, 1996; Savary y

[46] Además, la presencia de óxidos de Mn acompañando a la uraninita, susceptibles de absorber los óxidos de Tc, puede haber sido un factor importante en la retención parcial de este elemento en el reactor 10 (Amossé y Piboule, 1998).

Pagel, 1997). Estos apatitos están enriquecidos en LREE (800 ppm de La, 2000 ppm de Ce, y 4000 ppm de Nd; Savary y Pagel, 1997). En el reactor 16, el contenido de U en apatitos libres de inclusiones de uraninita oscila entre 177 y 234 ppm. En algunos apatitos se ha hallado un enriquecimiento en ^{235}U, lo que evidencia la retención de ^{239}Pu (*Bros et al.*, 1993, 1996). En el núcleo del reactor 13 hay fosfatos alumínicos de composición intermedia entre la crandallita (término cálcico), la goyacita (término rico en Sr) y la florencita (término rico en REE). En ellos hay grandes cantidades de Zr, Y y LREE que en un 98% tienen origen fisiogénico (Holliger, 1995; Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996). Por el contrario, las composiciones isotópicas del Sr y del Ba retenidos en ellos son próximas a los valores naturales.

Se ha observado petrográficamente que el proceso de desilicificación de las arenitas que envolvían los reactores continuó tras la cristalización de los apatitos, por lo que es necesario que las circulaciones de fluidos que llevaron a la precipitación de los apatitos fueran estrictamente sincrónicas con la criticidad. Los radioisótopos que fueron atrapados por los apatitos incluyeron REE, ^{90}Sr y actínidos (especialmente ^{239}Pu) (Raimbault y Peycelon, 1996). Las relaciones isotópicas de las IREE[47] de estos apatitos (Sm, Eu, Gd) también sugieren que la autigénesis de apatitos fue contemporánea con la criticidad (Raimbault y Peycelon, 1996). Esto implica que los núclidos fisiogénicos atrapados en estos apatitos han permanecidos retenidos en ellos durante casi 2000 Ma.

En el reactor 10 se han hallado además circones autigénicos que también cristalizaron durante la criticidad y que están enriquecidos en productos de fisión (Y, LREE) liberados durante las reacciones nucleares, e incorporados en su red cristalina (Sère *et al.*, 1994).

Procesos de sorción de radionucleidos en el halo arcilloso

La illita y la clorita son los minerales de la arcilla más abundantes en las zonas de reactor. Predominan sobre la uraninita en el manto de arcilla de los reactores y constituyen una parte significativa de los núcleos de éstos. La illita es abundante en el núcleo de los reactores excepto en el de RZ-10, en el que domina la clorita. Las cloritas son los constituyentes principales de las *arcillas del reactor* excepto en RZ-Bangombé, donde predomina la illita sobre la clorita (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1989).

La mayor parte de las arcillas que rodean los reactores contienen pequeñas cantidades de elementos fisiogénicos, principalmente REE (Bros *et al.*, 1993) lo que demuestra que en Oklo los minerales de la arcilla desempeñaron un importante papel en atrapar radionucleidos.

[47] IREE: Intermediate Rare Earth Elements, Lantánidos intermedios.

Eberly *et al.* (1996) emplearon el método de la autorradiografía para determinar de forma cualitativa la capacidad de sorción de actínidos en los materiales de la *argile de pile* en Bangombé. Los resultados mostraron que la sorción de actínidos variaba en el orden clorita > illita ≈ caolinita. La clorita es estable en un amplio rango de temperaturas, al contrario que la esmectita, que se transforma en illita a elevadas temperaturas. La illita en este estudio mostró ser poco eficaz adsorbiendo actínidos.

Se han llevado a cabo otros experimentos en laboratorio para estudiar la sorción de radionucleidos en clorita ferrosa y biotita, minerales presentes en los reactores. Estas experiencias muestran que la clorita ferrosa (daphnita, $(Fe,Mg)_3(Fe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_8$) es un poderoso sorbente de U(VI) y posee una capacidad de sorción de TcO^{4-} significativa, y que la sorción de U(VI) en la clorita y la biotita es parcialmente irreversible (Cui y Eriksen, 1998).

En el reactor 10 se ha estudiado detalladamente la sorción de radionucleidos en la *argile de pile*. Las concentraciones totales de U en las muestras eran por lo general menores de 300 ppm. Este uranio se encuentra tanto en posiciones intercambiables como dentro de la estructura cristalina, y su empobrecimiento en ^{235}U indica que procede del núcleo de la RZ. En este reactor se ha hallado una clorita alumínico-magnésica (sudoíta, $Mg_2(Al,Fe^{3+})_3Si_3AlO_{10}(OH)_8$) enriquecida en ^{235}U (Bros *et al*, 1993). Este enriquecimiento se debe a la migración de ^{239}Pu desde el núcleo del reactor y a su retención dentro de la red de la clorita mientras ésta cristalizaba. Una vez allí, el ^{239}Pu se desintegró a ^{235}U. La vida media del ^{239}Pu (23.400 años) implica que este proceso tuvo lugar durante o poco después de la criticidad (Chapuis y Blanc, 1993; Gauthier-Lafaye *et al.*, 1993). El Pu liberado por disolución de la uraninita migró a través de 80 cm de una capa de arcilla todavía no compactada en el momento de las reacciones nucleares (Bros, 1996). En el ejercicio SKB 91 se calculó una distancia de migración del Pu en la barrera de ingeniería que es del mismo orden de magnitud que la distancia a la cual se ha evidenciado esta retención de ^{239}Pu en RZ 10 (Bros *et al*., 1993; Blanc, 1996b).

En este reactor, junto con el plutonio también se retuvo algo de uranio y cantidades significativas de REE fisiogénicas (desde algunas ppm hasta varios centenares de ppm) en las arcillas autigénicas (Bros *et al.*, 1993). Debido a su analogía química, se ha sugerido que otros transuránidos, tales como Np, Am y Cm podrían haber sido lixiviados del núcleo y atrapados por minerales de la arcilla (Bros, 1996). Las cantidades de Pu y Nd liberadas desde el núcleo fueron pequeñas, pero la retención de estos elementos por la matriz arcillosa fue significativa (Bros *et al.*, 1994).

La clorita enriquecida en ^{235}U retuvo posteriormente por sorción (durante cualquier fase hidrotermal posterior a las reacciones nucleares) una cantidad tres veces mayor de uranio empobrecido procedente del núcleo del reactor

(Bros *et al.*, 1993), lo que demuestra que esta arcilla puede adsorber tres veces más uranio (u otro actínido) que el que puede incorporar en su red cristalina. Sin embargo, hay que tener en cuenta que aunque la cantidad de uranio atrapada por sorción es mucho mayor que la fijada en la red cristalina, el uranio adsorbido es más móvil (Blanc, 1994).

La presencia de materia orgánica en los reactores probablemente alteró la capacidad de sorción de radionucleidos de los materiales arcillosos. Nagy (1996) prestó una atención especial al efecto de la presencia de materia orgánica en la sorción de Cs por la illita, uno de los principales minerales de la arcilla en los reactores. El ^{137}Cs es un radionucleido, altamente soluble en agua, presente en el combustible gastado. El estudio mostró que la desorción del Cs por interacción con la solución acuosa es menos efectiva si la illita está recubierta por petróleo después de haber adsorbido el Cs, de forma similar a lo que se cree que ha ocurrido en los reactores de Oklo. La desorción del Cs de la illita envuelta por petróleo puede ser notable o incluso completa, pero sólo si ésta es sometida durante un largo periodo a un flujo de solución acuosa con NaCl o KCl que no contenga el radionucleido. Así, el flujo continuo de aguas connatas que circulase a través de las rocas con illita podría con el tiempo lixiviar la mayoría, si no el total, del Cs.

Los experimentos desarrollados por Del Nero *et al.* (1998) acerca de la sorción de U(VI) en gel de sílice y en hidrargilita (α-$Al(OH)_3$) indican que la concentración del U(VI) en la superficie de estos sorbentes es proporcional a la concentración de U(VI) disuelto en equilibrio, dentro del rango de concentración entre 10^{-9} y 10^{-6} M. Se halló que la sorción de U(VI) dependía fuertemente del pH y era independiente de la fuerza iónica de la solución. El incremento de la concentración total de carbonato en la fase acuosa a pH alcalino da como resultado un descenso neto de la adsorción de U(VI). La modelización realizada según un modelo de complejamiento superficial no electrostático, sugiere que el comportamiento del U(VI) en la sorción en ambos sorbentes es debido a la formación de los complejos superficiales $SOUO_2^+$ y $SOUO_2OH$. Aplicado este modelo a un experimento de sorción en una muestra de arcilla fundamentalmente illítica procedente de un sondeo en Bangombé se observó que para valores de pH superiores a 4, los datos reales muestran un buen ajuste a la curva teórica (figura Ok-5).

Proceso de radiólisis y estado redox

Radiólisis

El primer estudio detallado del proceso de radiólisis en un sistema natural se llevó a cabo en Oklo por Curtis y Gancarz en 1983. Más tarde, Dubessy *et al.* (1988) y Savary y Pagel (1994) encontraron O_2 y H_2 en inclusiones fluidas localizadas en los bordes de los reactores 9 y 10. En las inclusiones de hidrógeno libre

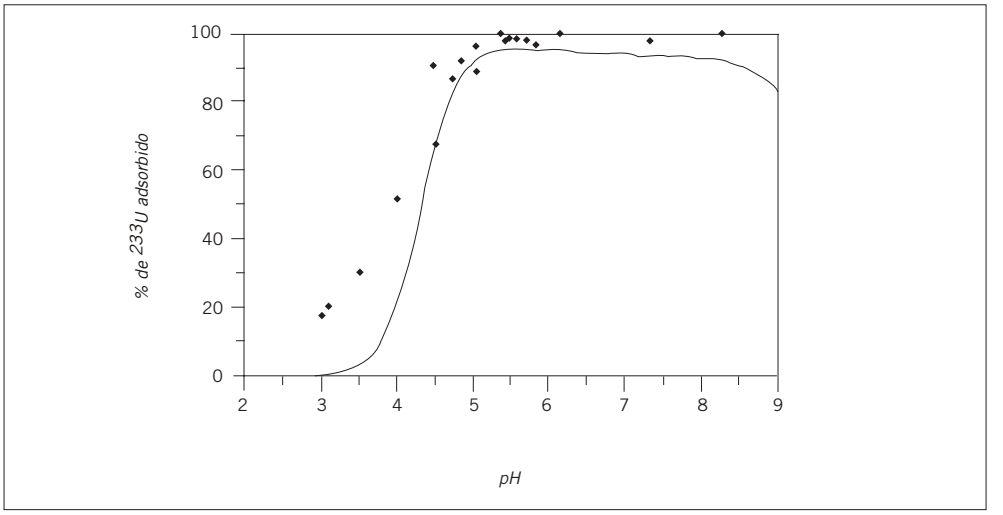


Figura Ok-5. Adsorción de ^{233}U en una muestra del sondeo BAX08 de Bangombé. Los rombos indican los valores medidos. La línea continua es la predicción teórica obtenida empleando un modelo de complejamiento superficial no electrostático. La fuerza iónica de la solución era 0.1 M. Según Del Nero et al. *(1998).*

había también trazas de metano. Todo ello sugiere que estos productos pudieron formarse debido a la radiólisis de agua (que genera hidrógeno y oxígeno) y de materia orgánica (que genera radicales hidrogenados; Colombo *et al*., 1964).

Curtis y Gancarz (1983) indicaron que la radiólisis ocurrió dentro de las zonas de reactor, produciendo un frente redox que migró hacia las rocas encajantes. En Oklo, la radiación β predominó sobre la a durante el periodo en el que los reactores operaron. Estos autores estimaron que el 80% del Mo, el 35% del Tc y el 25% del Ru se habían perdido de las zonas de reactor y sugirieron que estos elementos se habían convertido en sus oxianiones solubles debido a la reacción con oxidantes radiolíticos, y que después habían migrado fuera de las zonas de reactor con el frente redox, siendo posteriormente reducidos y precipitados en los halos de depósito que marcan el límite de avance del frente redox.

En este estudio se determinó que el hidrógeno radiolítico parece no haberse comportado como totalmente inerte y no ha escapado del sistema. Esto estaría indicado por la presencia de hierro reducido en las zonas de reactor. Esta observación es contradictoria (aparentemente) con los modelos teóricos propuestos por distintos investigadores quienes dicen que el hidrógeno se difundió hacia la arcilla encajante reduciendo el hierro presente en ella. Esto tendría claras implicaciones para un sistema de almacenamiento con un material de sellado bentonítico rico en hierro.

Sin embargo, las condiciones redox fueron mucho más complicadas de lo que sugiere el modelo anterior. Aunque las relaciones Fe^{2+}/Fe^{3+} en las zonas de reactor indican unas condiciones generales reductoras, el ambiente redox real es poco conocido. Las condiciones oxidantes requeridas para movilizar algunos de los radionucleidos deben haber sido muy locales. Por ejemplo, mientras se mantenían condiciones oxidantes en la proximidad de los granos de uraninita, en otros puntos el hidrógeno radiolítico estaba a la vez reduciendo el hierro de las arcillas (Miller *et al.*, 2000).

La oxidación del Fe en cloritas próximas a los reactores también ha sido apuntada por diferentes autores como indicio de la radiólisis: Bailey *et al.* (1985); Johnson y Shoesmith (1988); Dubessy *et al.* (1988); Hofmann (1996); Pourcelot y Gauthier-Lafaye (1998).

Las temperaturas máximas en Oklo (600 ºC) fueron mucho mayores de las que se alcanzarán en el sistema de almacenamiento y estas elevadas temperaturas podrían haber tenido un efecto significativo tanto sobre la velocidad de producción de hidrógeno como sobre el comportamiento de éste una vez producido. Además, en Oklo la dosis de radiación al agua subterránea se estima de 100 a 500 veces más baja que la predicha para un sistema de almacenamiento con similar cantidad de combustible gastado con una historia de quemado comparable (Christensen y Bjergbakke, 1982). Dadas estas diferencias, no es posible tomar los resultados de Oklo y aplicarlos directamente a la situación del sistema de almacenamiento. A pesar de ello, la *argile de pile* que rodea los reactores de Oklo se considera un análogo de la barrera de ingeniería arcillosa, y el hecho de que estas arcillas aparentemente han impedido la migración de hidrógeno en Oklo, puede sugerir que este efecto de barrera ocurrirá en el sistema de almacenamiento, aunque requerirá contenidos de hierro similares en la bentonita (Miller *et al.*, 2000).

En los yacimientos de uranio no sólo se produce la radiólisis del agua sino también la alteración radiolítica de la materia orgánica, que incluye procesos de aromatización, deshidrogenización, polimerización y oxidación (Hofmann, 1996). Estos procesos han sido observados en distintos yacimientos (tipo roll, placeres, pizarras negras…; Leventhal *et al.*, 1986; Lewen y Buchardt, 1989; Meyer *et al.*, 1991; Landais, 1993; Nagy *et al.*, 1993). La mayoría de estos yacimientos fueron estudiados desde un punto de vista científico no relacionado con los estudios de análogos. Los procesos de alteración radiolítica observados conllevan la inmovilización de la materia orgánica líquida o soluble, la destrucción de los biomarcadores y un cambio en la composición isotópica del carbono. Sin embargo, se conoce muy poco acerca de los productos de bajo peso molecular que se generan y que son posiblemente móviles. La formación de películas superficiales de polímeros orgánicos aromáticos sobre los minerales radiactivos fue descrita por Rasmussen *et al.* (1989, 1993) en Australia.

En el caso de Oklo, la materia orgánica presente en y alrededor de los reactores ha sufrido una significativa oxigenación y una ligera hidrogenización en comparación con la existente lejos de las zonas de reactor (Rouzaud, 1979; Cortial *et al.*, 1990). Su relación O/C decrece conforme aumenta la distancia a las zonas de reactor. Sin embargo, debido a las condiciones presentes en los reactores (elevada temperatura e intensa radiación) sería de esperar justo lo contrario, es decir, una mayor maduración de la materia orgánica (que conlleva un enriquecimiento en C, con pérdida de O y H). La única posibilidad de

explicar el estado actual de la materia orgánica en los reactores es asumir que reaccionó con los radicales libres O_2 y H_2 presentes en el medio. Así, el O_2 se consumió preferentemente en reacciones con la materia orgánica en los reactores en los que ésta es abundante, lo que explicaría que Dubessy *et al.* (1988) sólo encontrasen H_2 en inclusiones fluidas, particularmente en las zonas 7, 8 y 9, todas ellas ricas en materia orgánica. Sin embargo, en el reactor 10, donde ésta es menos abundante, se preservó O_2 en las inclusiones, probablemente tras una producción y almacenamiento continuos (Savary y Pagel, 1997); además, una pequeña parte del hidrógeno liberado en la radiólisis produjo la ligera hidrogenización observada en el betún (Holliger *et al.*, 1997).

Nagy *et al.* (1991) sugirieron que estos procesos serían buenos análogos de los que pudiera sufrir la matriz bituminosa en el sistema de almacenamiento. Sin embargo, estas sugerencias fueron criticadas por Alexander y Miller (1994), puesto que en Oklo la uraninita forma cristales discretos o agregados cristalinos en el betún dando lugar a un efecto de radiación muy localizado, mientras que en la matriz de inmovilización el residuo está homogéneamente disperso dando lugar a dosis bajas no localizadas. Además el betún natural (y el kerógeno) en Oklo no se parece al betún tecnológico usado como matriz, puesto que es más bien grafito.

Estado redox

En los **reactores 10 y 16** se han observado sendos frentes redox definidos por un cambio en el estado de oxidación del hierro, con pirita en el interior del reactor y hematites en el exterior. Hay relictos de pirita en la zona oxidada, y la presencia de inclusiones de pirita en los recrecimientos de cuarzo en las arenitas que rodean al reactor, indica un estado temprano reductor para ellas (Savary y Pagel, 1997). En el límite de la RZ-10, el frente redox se observa allí donde las arenitas que rodean el reactor están en contacto con el núcleo de éste (Menet-Dressayre y Menager, 1993). Macroscópicamente, el lado oxidado de este frente redox está marcado por un anillo rojo de óxidos de hierro. Se han distinguido cuatro facies en este reactor en base a rasgos petrológicos (figura Ok-6; Savary y Pagel, 1997):

- Una facies oxidada formada por arenitas rosadas resilicificadas.
- Una facies intermedia compuesta por arenitas parcialmente desilicificadas con una matriz de clorita bien desarrollada y con algo de illita. Hay además circones y óxidos de titanio como minerales accesorios, así como materia orgánica.
- La facies de núcleo, que corresponde a una roca negra totalmente desilicificada compuesta por cristales idiomorfos de uraninita cementados por clorita alumínico-magnésica y materia orgánica.

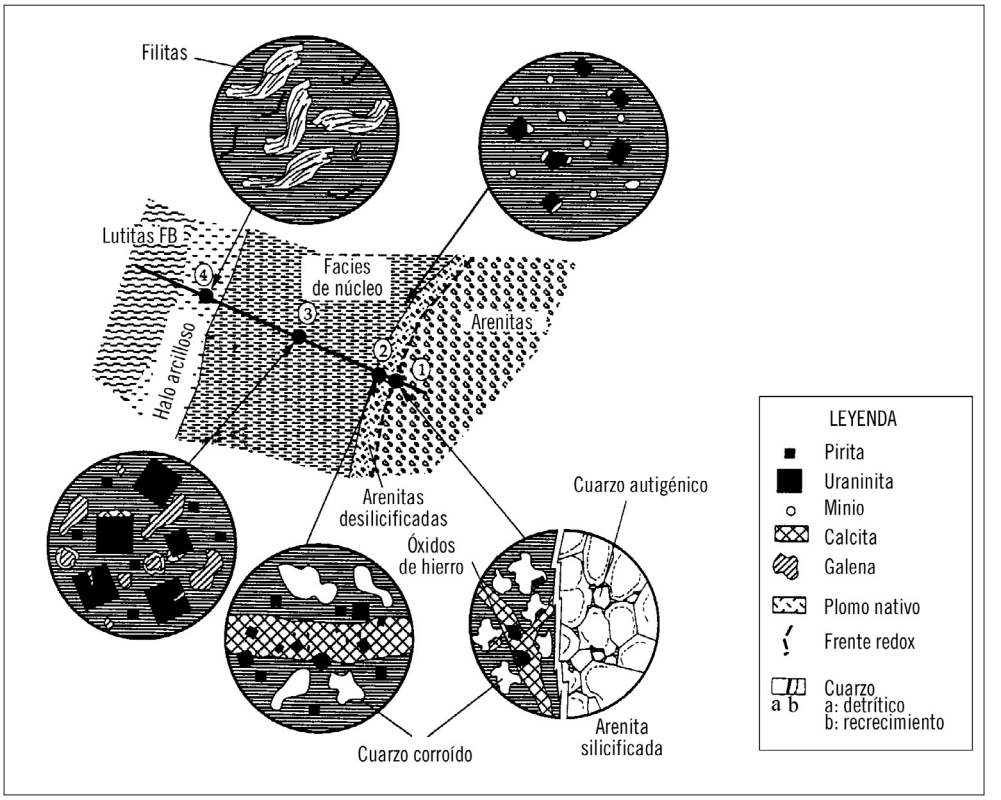


Figura Ok-6. Esquema de las relaciones entre las facies petrográficas del reactor 10, con dibujos simplificados de las asociaciones minerales que caracterizan estas facies. Según Savary y Pagel (1997).

- Una facies en contacto con las lutitas FB, compuesta por clorita y otros filosilicatos, circón detrítico y óxidos de titanio.

Otro dato de interés en relación con la caracterización redox del sistema es la presencia de galena masiva dispersa en una matriz arcillosa en asociación con plomo nativo, alrededor de granos de uraninita, en venas con calcita o dentro de agregados de baritina en el borde de RZ-16. Se ha observado también plomo nativo en la zona 10, donde aparece formando o bien cristales aislados, o bien recrecimientos alrededor de cristales de galena en la facies del núcleo. En el borde de este reactor, sin embargo, hay minio (Pb_3O_4), que forma pequeños cristales en la matriz de clorita alrededor de la uraninita de la facies intermedia (Savary y Pagel, 1997).

La formación de minio es contemporánea o ligeramente anterior a la actividad del reactor. El minio se formó en presencia de O_2 libre producido por radiólisis. El campo de estabilidad de la galena se restringe a baja fO_2 (fugacidad de oxígeno) y alta fS_2 (fugacidad de azufre), necesitándose que ésta sea mayor conforme aumenta la temperatura para que la galena sea estable. El campo de estabilidad del minio se restringe a bajas fS_2 y elevadas fO_2, con un rango de fO_2 muy estrecho, próximo al límite superior de la estabilidad del agua. El campo de estabilidad del plomo nativo es estrecho, y está limitado a bajas fugacidades de azufre y oxígeno (Savary y Pagel, 1997).

Teniendo en cuenta el comportamiento de las distintas fases de plomo, se podría decir que los minerales existentes en estos reactores indican que el estado redox existente no fue globalmente oxidante, como los modelos acerca de la radiólisis predicen, sino que las condiciones que prevalecieron en los reactores 10 y 16 fueron globalmente reductoras. Aunque durante las reacciones nucleares, se liberó O_2 por hidrólisis del agua, este O_2 se llegó a consumir por completo en las zonas ricas en materia orgánica al reaccionar con ella, lo que hizo que se mantuviesen las condiciones reductoras. Localmente hubo zonas que se enriquecieron en hidrógeno libre y metano, volviéndose el medio altamente reductor y llegando a precipitar plomo nativo. En zonas donde la materia orgánica era menos abundante, el O_2 libre formado y almacenado llevó a la precipitación de minio. Esto también está apoyado por la presencia de inclusiones con oxígeno en granos de cuarzo próximos al reactor cuando hay ausencia de materia orgánica (Savary y Pagel, 1994). La liberación de O_2 favoreció la solubilidad de algunos productos de fisión tales como Pu y U, y su migración desde la zona de reactor (Savary y Pagel, 1997). La distribución de oxígeno e hidrógeno en el reactor estuvo determinada por las propiedades físicas de las rocas (porosidad, permeabilidad) y por los diferentes coeficientes de difusión de estos dos gases.

Así, se puede resumir diciendo que las condiciones redox en los reactores durante y después de las reacciones de fisión estuvieron controladas por la radiólisis del agua y de la materia orgánica (Savary y Pagel, 1996):

- Si había materia orgánica, el oxígeno producido durante la radiólisis del agua se consumió preferentemente en la oxidación de esta materia orgánica. El medio se enriqueció en hidrógeno y en productos de la radiólisis de la materia orgánica, volviéndose fuertemente reductor.
- Si no había materia orgánica, el hidrógeno se difundió más rápidamente que el oxígeno y el área fue oxidante.

En el reactor 10, el uranio se concentra particularmente en la interfase entre el reactor y la arenita encajante. Por ejemplo, en esta interfase se han medido concentraciones de 16,5% para el UO_2 en la parte de la *argile de pile* y de 0,01% en la arenita adyacente. El contenido elevado de UO_2 está asociado a una importante concentración de fases minerales accesorias parcialmente alteradas (circones, principalmente, y titanatos) que incorporan el uranio. Esta concentración podría resultar de la superposición de una acumulación mecánica residual de fases minerales en contacto con la barrera de arenita generada por la acción de fluidos contemporáneos a la criticidad, y del efecto químico de un frente redox (además de un frente de disolución) entre la argile de pile más oxidada y la arenita encajante relativamente más reducida (Menet-Dressayre y Ménager, 1994).

Se ha interpretado que la composición isotópica ligera del oxígeno de las uraninitas de varios reactores ($\delta^{18}O$ = -18‰ SMOW) es el resultado de la disolución de la uraninita debida a la producción de O_2 por la radiólisis del agua y su precipitación en

el campo cercano, en áreas enriquecidas en H_2 (Pourcelot y Gauthier-Lafaye, 1999). Este modelo de disolución-precipitación debería aplicarse en sistema casi cerrado, cuando las arcillas de la *argile de pile* comenzaron a cerrar los poros del núcleo del reactor. Asimismo puede explicar el amplio rango de valores de $\delta^{18}O$ obtenidos en uraninitas de una misma zona de reactor. La hipótesis propuesta también está apoyada por la existencia de una vena de uraninita en la parte inferior del reactor 10, que sugiere la existencia de disolución, transporte y precipitación de uranio.

En el **reactor de Bangombé**, el núcleo está cubierto por una corteza de hematites y goethita de unos 20 cm de espesor (Gauthier-Lafaye, 1996), que solamente se halla sobre el reactor y no aparece en ningún otro lugar de este yacimiento de uranio. La edad de esta corteza, según dataciones radiométricas realizadas por Bracke *et al.* (2000) coincide con la de las reacciones de fisión. Se ha sugerido, por tanto, que esta concentración de hierro no está relacionada con el desarrollo de un perfil laterítico sobre el reactor, sino con el funcionamiento de las reacciones de fisión. Bajo esta acumulación de hierro, parecen prevalecer las condiciones reductoras, debido a la presencia de abundante materia orgánica y minerales tales como la pirita y la uraninita. Se ha invocado a la radiólisis del agua para producir tales concentraciones de hierro en la vecindad del reactor. Esta capa de óxidos de hierro ha actuado como una trampa para el uranio, aunque la eficacia de este mecanismo como proceso de retardo de la migración del U es todavía difícil de determinar (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999).

En la actualidad, la penetración de aguas oxidantes desde la superficie en el área de Bangombé está produciendo el descenso de un frente redox en las lutitas presentes sobre el reactor, pero sin afectar a éste. Esto ha causado la desaparición de materia orgánica, la disolución de minerales heredados (principalmente clorita ferrosa) y la neoformación de minerales de alteración tales como goethita, caolinita y halloysita[48]. Simultáneamente, el U está siendo lixiviado, transportado y reprecipitado cerca de la base de las lutitas. En el frente redox, el Fe(II) es oxidado a Fe(III), que precipita como goethita, mientras que el U(IV) es oxidado a U(VI). Esto resulta en la coprecipitación y/o sorción superficial del U(VI) en la goethita (Bruno *et al.*, 1995b). El frente actual está marcado por la presencia de pequeñas venas subverticales rellenas por hematites que progresivamente reemplazan a las lutitas que se encuentran más abajo. La velocidad estimada de migración de este frente es de 15 m/Ma, que también se corresponde con la velocidad de erosión si se asume que ésta desempeña un papel dominante en la velocidad de movimiento del frente redox (Bros *et al.*, 2000). Este valor es bastante similar al determinado en Poços de Caldas, donde la velocidad varía entre 2 y 20 m/Ma (McKenzie *et al.*, 1992).

[48] Ver también apartado de modelización del frente redox en Bangombé

Procesos de movilización y retención recientes en Bangombé

Las peculiares características del reactor de Bangombé, en un ambiente muy superficial sometido a meteorización, han permitido el estudio más detallado de una serie de procesos de movilización-retención.

En el perfil de meteorización de Bangombé (figura Ok-7) se han estudiado de forma detallada los procesos actuales de migración y retención de U y REE. Este perfil de techo a base consiste en (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999):

- un nivel de suelo, localmente transformado en arcillas moteadas, que contiene fragmentos alóctonos de roca procedentes de la meseta Bangombé,
- una "zona meteorizada" formada por cuatro facies de lutitas (blancas, rosadas, ocres y marrones), producida por la alteración de las lutitas negras FB debida a las aguas meteóricas,
- un horizonte en el que se han preservado lutitas negras de la formación FB, y
- una "zona oxidada" constituida por lutitas rojas y marrones, formada durante la operación de los reactores, como ya se ha comentado en el apartado dedicado a la radiólisis. En esta zona se pueden diferenciar dos tipos de lutitas, las que contienen menos del 10% de goethita y las que contienen más del 10% de este mineral.

Comportamiento del U en el perfil de meteorización

En Bangombé, las relaciones isotópicas normales del uranio en la mayor parte de las muestras arcillosas indican que caso de haberse fijado uranio empobrecido en la geosfera, se lixivió y se produjo la fijación de uranio normal procedente de la mena que rodea la zona de reactor (Blanc, 1994).

En este reactor parece que se ha producido una mejor retención de uranio en las lutitas negras ricas en materia orgánica que en la *argile de pile.* Los contenidos de uranio son menores en el perfil de meteorización (figura Ok-7), lo que puede ser debido al lixiviado de éste por las soluciones de meteorización (Bros *et al*., 1994).

Bajo condiciones reductoras, el comportamiento del uranio está controlado fundamentalmente por procesos de disolución-precipitación de minerales poco solubles de U(IV). Bajo condiciones oxidantes, el control principal lo ejercen los procesos de sorción-desorción, y particularmente la capacidad del U(VI) (como UO_2^{2+} o complejos de UO_2^{2+}) de ser adsorbido en la superficie de oxihidróxidos y arcillas (Del Nero *el al.*, 1999).

Los procesos de sorción-desorción controlan de forma significativa el reparto del uranio entre la fase acuosa y las rocas arcillosas del perfil de meteorización de Bangombé. Por el contrario, en las capas ricas en hierro localizadas bajo el frente redox situado pocos metros por encima del reactor, el uranio adsorbido en las superficies minerales representa sólo una pequeña fracción del total. Esto su-

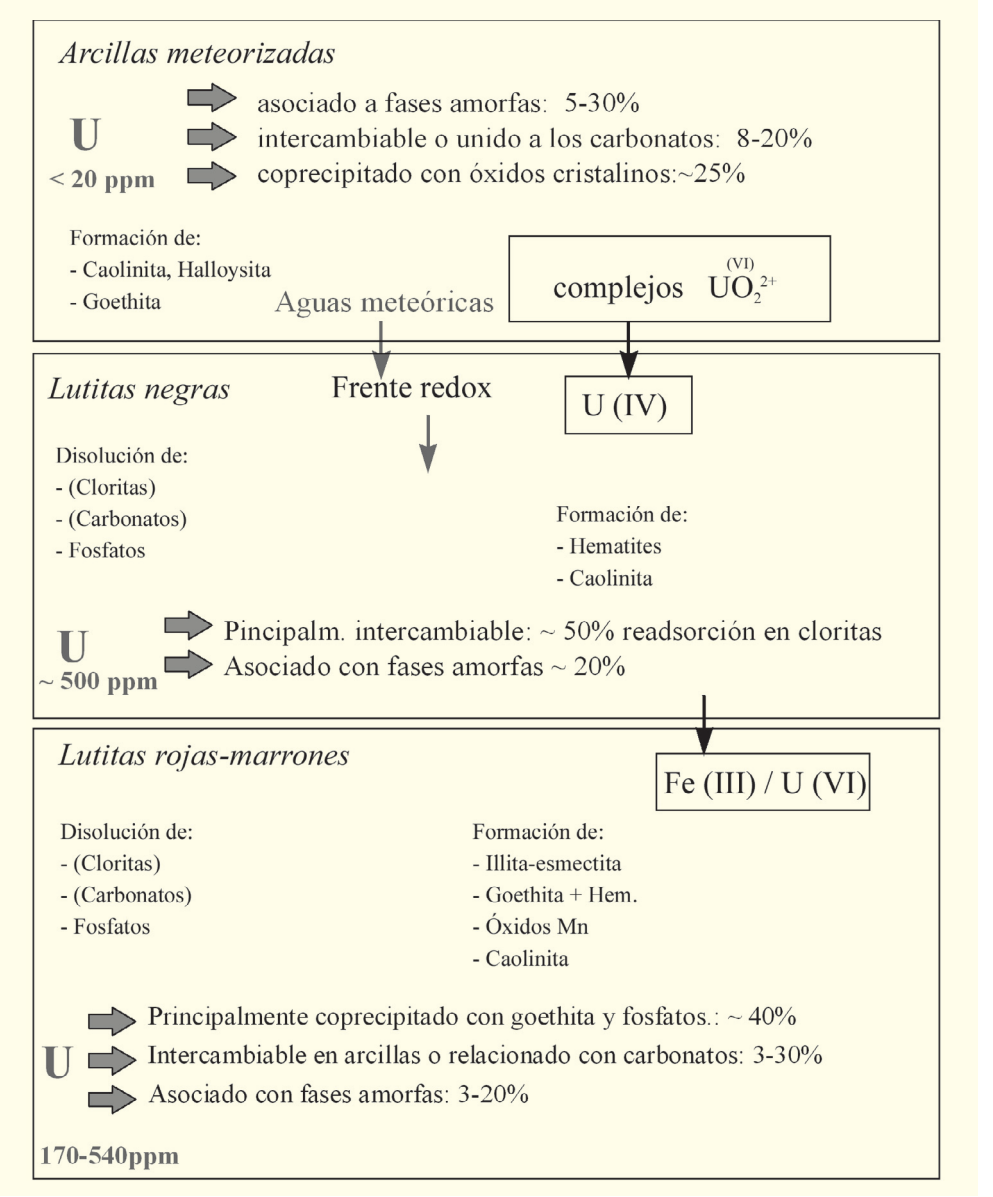


Figura Ok-7. Modelo evolutivo de los principales procesos de meteorización y mecanismos que influyen en la migración y retención de uranio en el perfil de Bangombé (según Salah et al.*, 2000).*

giere que los procesos de adsorción no son el principal mecanismo responsable de la sorción de U en la zona reductora de Bangombé (Del Nero *et al.*, 1998).

En los materiales ricos en Fe y U situados unos metros por encima del reactor, la fracción de U adsorbido en las superficies minerales es pequeña. Una gran parte del uranio (aproximadamente el 50%) está asociado a oxihidróxidos de Fe, a fases ricas en fósforo (minoritarias) y presumiblemente a oxihidróxidos de Mn. Un posible mecanismo para la retención de U es la incorporación de éste dentro de la estructura de oxihidróxidos de Fe y/o de fosfatos férricos que se encuentran como precipitados superficiales sobre oxihidróxidos de Fe. En las partes arcillosas del perfil de meteorización (pobres en U), varios procesos y minerales contribuyen a la retención de uranio:

procesos de adsorción, que ocurren principalmente en la superficie de arcillas, asociación con carbonatos con Mn y con oxihidróxidos de Fe. Una proporción significativa del total de U está adsorbida en superficies minerales y por tanto es fácilmente accesible a las soluciones de meteorización (Del Nero *et al.*, 1999).

Los mecanismos responsables de la retención y migración del uranio en el perfil de Bangombé han sido determinados mediante experimentos de extracción secuencial. La figura Ok-7 resume la distribución actual del U en el perfil de Bangombé.

En el horizonte de arcillas meteorizadas, sólo pequeñas cantidades de uranio (<20 ppm) se encuentran retenidas; de un 5 a un 30% del U está asociado a fases amorfas, del 8 al 20% puede estar localizado en posiciones intercambiables en arcillas o relacionado con carbonatos, y aproximadamente un 25% ha coprecipitado con óxidos y oxihidróxidos de hierro bien cristalizados. Debido al descenso del frente redox, el U(VI) lixiviado de la parte superior del perfil es reducido en la capa de lutitas negras y reabsorbido en cloritas (aproximadamente en un 50%), un proceso por el cual se explica la acumulación de U en esta zona. Además, alrededor de un 20% del U es atrapado en fases amorfas. La concentración total de U en las lutitas negras es de unas 500 ppm.

En la zona oxidada inmediatamente en contacto con el reactor, el U se ha acumulado por coprecipitación con goethita y hematites autigénicas. Debido a la presencia de illita-esmectita y de cloritas residuales, el U se localiza también en posiciones intercambiables. Los carbonatos y las fases amorfas desempeñan sólo un papel secundario en el atrapamiento del U (Salah *et al*, 2000).

Modelo de migración del U a través del perfil de meteorización de la Formación FB en Bangombé

La movilidad del U está fuertemente influenciada por la composición mineral de cada horizonte, las condiciones redox que predominan en esas zonas, y la composición, pH y Eh de las soluciones de meteorización y de las aguas subterráneas. La situación actual es el resultado de varias etapas evolutivas, lo que dificulta diferenciar entre los procesos de meteorización más recientes y los más antiguos. Las principales etapas y procesos se pueden resumir como sigue:

- *Situación inicial* (> 1970 Ma), en la que las lutitas negras FB y las arenitas FA no se encontraban todavía alteradas.
- *Operación del reactor* (1970 Ma), durante la cual se formó una zona altamente oxidada sobre el reactor, debido a la radiólisis.
- *Levantamiento y erosión* (1,5 Ma - 350 Ka), en la que se produjo una migración del uranio y de los productos móviles de fisión (Mo, REE) desde el reactor y las arcillas encajantes *(argile de pile)* hacia las lutitas negras supra-

yacentes, y a lo largo de fracturas en las arenitas mineralizadas (Bros *et al.*, 1998). Esto explica la presencia de uranio empobrecido en ^{235}U y de Zr fisiogénico sobre el reactor, en las lutitas FB y en las rocas meteorizadas (Bros *et al.*, 1993; Quejido *et al.*, 2000).

- *Meteorización* (reciente-actualidad)
  - Erosión y alteración de las lutitas negras por aguas meteóricas, disolución de los minerales primarios (fundamentalmente clorita), liberación de U(VI), y neoformación de caolinita, halloysita y goethita, resultando en el desarrollo de la "zona meteorizada"
  - En las lutitas negras preservadas, reducción de U(VI) a U(IV), reabsorción en cloritas residuales y adsorción/coprecipitación con fases amorfas.
  - Debido al avance del frente redox (a una velocidad de 15 m/Ma; Bros *et al.*, 2000), se producen las siguientes reacciones: oxidación de Fe(II) a Fe(III) y de U(IV) a U(VI), coprecipitación de U(VI) con goethita y hematites, absorción de U en illita/esmectita y clorita y adsorción/coprecipitación en fases amorfas.

Comportamiento de los REE en el perfil de meteorización

Como ya se ha comentado en otros análogos, los lantánidos son usados con frecuencia como análogos químicos del plutonio y de los actínidos más pesados, por lo que el estudio de los procesos de movilización y retención de REE proporciona datos útiles en el campo de los análogos de un AGP de RAA.

En la "zona meteorizada" las lutitas se caracterizan por un enriquecimiento en LREE y un empobrecimiento en HREE; es decir, se observa un fraccionamiento evidente en la serie que se marca todavía más en las zonas más superficiales. Esto se relaciona con una intensa alteración por aguas meteóricas percolantes, ricas en bicarbonato y por la mayor tendencia de los HREE a formar complejos con este tipo de ligandos, lo que provoca su movilización preferente.

En la "zona oxidada" (próxima al reactor) los perfiles de REE son algo distintos en función del tipo de lutitas rojas-marrones (como se comentó al inicio de este apartado, más o menos ricas en goethita) de forma que en las lutitas rojas que contienen menos de un 10% de oxihidróxidos de hierro, los perfiles de distribución de REE son similares a los de las lutitas meteorizadas (enriquecidas en LREE por la liberación preferente de HREE), mientras que en las lutitas rojas que contienen más de un 10% de goethita, las pautas de distribución de lantánidos están mucho menos fraccionadas indicando una asociación preferente con fases más resistentes (los HREE con oxihidróxidos de hierro y los LREE con minerales accesorios).

Migración y retención de U y REE en relación con procesos mineralogenéticos en fracturas de la Formación FA

A partir de todas las observaciones anteriores y del estudio de las paragénesis minerales o asociaciones observadas en rellenos de fractura en la Formación

FA en Bangombé, se ha determinado que son dos los procesos principales de migración y retención que afectaron al uranio y a los LREE en dichas fracturas (Pérez del Villar *et al.*, 2000).

El primero de ellos se relaciona con un proceso hidrotermal de baja temperatura que movilizó el uranio para después precipitarlo como óxidos de uranio, con los típicos rasgos texturales de la pechblenda. Este proceso implicaría la movilización y transporte del uranio bajo condiciones oxidantes y su precipitación posterior en condiciones reductoras. La existencia de carbonatos en los rellenos de fracturas sugiere que el uranio debe haber sido transportado como complejos carbonatados. La interacción agua-roca y un descenso de la temperatura pudieron haber desestabilizado estos complejos para dar iones libres uranilo y carbonato. Los primeros pudieron haber sido reducidos por H_2S presente en el sistema, debido a la existencia de sulfuros, lo que resultó en la precipitación de pechblenda, y los segundos pudieron haber precipitado como carbonatos tipo ankerita. En consecuencia, durante esta fase hidrotermal, la precipitación fue el principal proceso de retención del uranio. Este proceso puede tal vez relacionarse con la mineralización primaria de uranio.

El segundo proceso de migración/retención implicó al U y a los LREE, y puede estar relacionado con la meteorización o con el flujo lateral de aguas freáticas oxidantes. Los sulfuros primarios fueron así oxidados y disueltos, originando soluciones ácidas que facilitaron la oxidación y disolución de pechblenda. Los cationes uranilo así formados migraron y precipitaron como minerales con uranilo, principalmente fosfatos, silicatos, silicofosfatos y fosfosilicatos, algunos de los cuales incorporan también cantidades muy importantes de LREE.

Finalmente, también los oxihidróxidos de hierro suelen contener algo de U y REE, coprecipitados o adsorbidos. Sin embargo, la baja proporción de oxihidróxidos de hierro en los rellenos de fracturas y las pequeñas cantidades de U adsorbido o coprecipitado sugieren que los procesos de precipitación de minerales secundarios de U o LREE son más importantes que la coprecipitación y/o la adsorción en oxihidróxidos de Fe.

Hidrogeología

Los estudios hidrogeológicos en el análogo de Oklo también se concentraron en las dos zonas diferenciadas hasta el momento: una profunda en el yacimiento de Okélobondo y otra más somera en el yacimiento de Bangombé que presenta una estratificación más homogénea y que está sometida a alteraciones meteóricas.

En la **zona de Bangombé** los valores propuestos para la conductividad hidráulica son: pelitas: 10^{-8} m/s; arenitas de la unidad "a", FA_a : 5.10^{-7} m/s; arenitas de la unidad "b", FA_b: 2.10^{-8} m/s; y depósitos de cobertera: 5.10^{-7} m/s. Las pelitas de Bangombé son más permeables ya que se encuentran más próximas a la su-

perficie y por tanto están más alteradas. Según Smellie *et al.* (1993), sin embargo, los ensayos de bombeo realizados en varios sondeos que atraviesan las areniscas FA_a y FA_b proporcionan valores de 2.10^{-6} m/s.

En la **zona de Oklo-Okélobondo**, se utilizaron los datos procedentes de sondeos, galerías y drenes construidos durante la fase de operación de las minas. Estos datos se completaron con nuevos sondeos de investigación. Se realizaron varias campañas de medida de niveles piezométricos. Las oscilaciones estacionales de los niveles son siempre menores de 0,5 m. Los mapas piezométricos indican que el flujo subterráneo descarga en el río Mitembe. El flujo se ha visto afectado por las actividades mineras. Para la caracterización de los parámetros hidrodinámicos se realizaron ensayos slug, de bombeo y de recuperación tanto durante la perforación como a la conclusión de los sondeos. En Okélobondo, Gurban *et al.* (1994) proponen los siguientes valores de conductividad hidráulica: pelitas: 10^{-9} m/s; complejos C1: 10^{-8} m/s; y capa superficial de cobertera: 10^{-6} m/s. No se pudieron realizar ensayos en las arenitas FA de Okélobondo.

Modelos de flujo

Gurban *et al.* (1994) presentan los modelos de flujo realizados en régimen estacionario en perfiles verticales utilizando el código de elementos finitos METIS (Goblet, 1989). Se construyó un modelo de flujo a escala regional para la zona de Bangombé (6000 m) que sirvió para definir las condiciones del contorno del modelo a escala local (200 m). Para la zona de Okélobondo sólo se construyó un modelo a una escala intermedia (1500 m). Las condiciones de contorno utilizadas incluyen:

- Nivel fijo en la parte superior del perfil correspondiente a la superficie freática. Los niveles impuestos coinciden con las cotas del terrreno, lo cual equivale a suponer que el espesor de zona no saturada es nulo y que el nivel freático está en la superficie. Esta hipótesis es cuestionable ya que puede inducir flujos locales ficticios.
- Flujo nulo en el límite inferior del perfil así como en los límites laterales.

Bangombé

Los enfoques para la modelización del flujo fueron similares en Okélobondo y Bangombé, aunque en este último caso fue necesario elaborar primeramente un modelo de flujo y transporte a escala regional buscando contornos naturales. Este modelo regional tiene 6 km de longitud y se extiende en profundidad hasta una cota de 500 m por debajo del nivel del mar (figura Ok-8). La superficie topográfica varía entre 620 y 340 m.s.n.m. Este modelo, realizado por Conterra AB, se resolvió con el código SUTRA (Voss, 1984).

Las condiciones de contorno del modelo de flujo son:

- flujo impuesto a lo largo de la superficie freática en la meseta de COMILOG (igual a la recarga),
- nivel impuesto e igual a la cota del terreno a lo largo de la parte más baja de la superficie freática,
- nivel impuesto en el contorno vertical de aguas abajo (en esta zona no está muy clara la justificación del tipo de condición de contorno), y
- borde impermeable en el límite inferior y en el contorno vertical de aguas arriba.

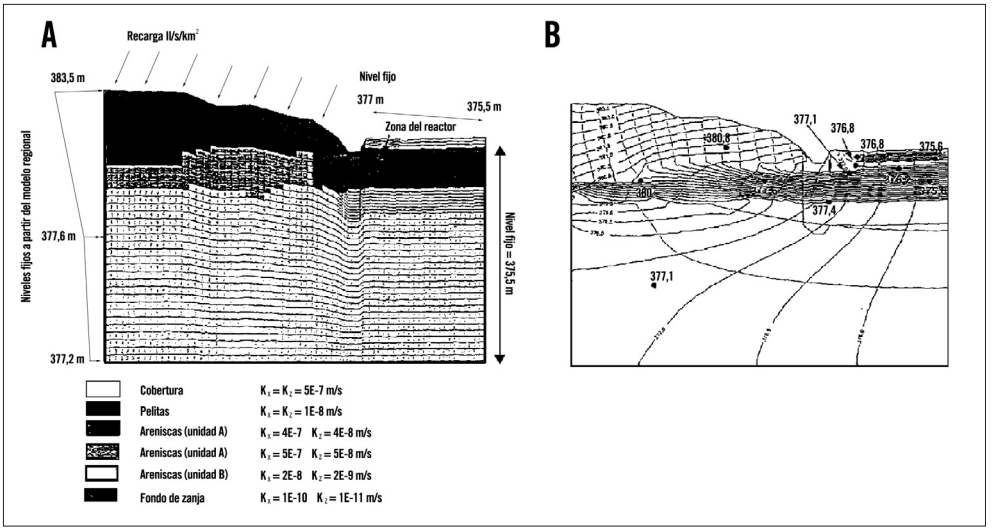


Figura Ok-8. Modelo de flujo a escala local de la zona de Bangombé: A) Datos del perfil, parámetros y condiciones de contorno y B) Mapa de isopiezas calculadas y valores puntuales medidos (Gurban et al., 1996a).

El modelo a escala regional se realizó simultáneamente con el modelo a escala local con el fin de proporcionar las condiciones de borde para este último. El modelo a escala local fue realizado por la Escuela de Minas de Paris utilizando del código METIS (Goblet, 1989). El dominio de este modelo es mucho menor ya que tiene 200 m de longitud y llega hasta la cota de 250 m.s.n.m.

En este modelo se utilizaron las siguientes condiciones de contorno:

- nivel impuesto en el contorno vertical de aguas arriba (obtenido a partir del modelo regional),
- nivel impuesto en el contorno vertical de aguas abajo y en la zona de descarga situada aguas abajo del reactor (obtenido a partir de medidas piezométricas),
- flujo impuesto en la zona de cobertera de pelitas (igual a la recarga del acuífero), y
- borde impermeable en el límite inferior. Esta condición no parece concordar con los resultados calculados con el modelo regional que indican que puede existir un flujo vertical descendente a través de este contorno.

Ambos modelos se calibraron de forma simultánea utilizando los datos piezométricos y de permeabilidades disponibles, mayormente en las proximidades del reactor de Bangombé.

Las conductividades hidráulicas asignadas a los diferentes materiales son: cobertera: isótropa, K= 5,10^{-7} m/s; pelitas meteorizadas: isótropa, K= 10^{-8} m/s; pelitas no meteorizadas: isótropa, K =10^{-9} m/s.; arenitas unidad "a": anisótropa, K_x= 5.10^{-7} m/s (horizontal); K_z= 5.10^{-8} m/s (vertical); y arenitas unidad "b": anisótropa K_x =2.10^{-8} m/s (horizontal); K_z= 2.10^{-9} m/s (vertical).

La hipótesis de anisotropía de las unidades de arenitas se dedujo a partir de la calibración del modelo a escala local, siendo extrapolada posteriormente al modelo a escala regional. Aparentemente esta hipótesis está apoyada también por la estructura litológica de las arenitas.

La recarga del acuífero a través de la superficie freática fue uno de los parámetros modificados durante la calibración de los modelos de flujo. Sorprendentemente se llegó a la conclusión de que la recarga en el modelo regional a través de la meseta COMILOG era de 3,5 mm/año, que es diez veces menor que la recarga asignada en el modelo a escala local. En resumen, para la modelización del flujo en la zona de Bangombé se dispuso de más datos geológicos, piezométricos e hidrodinámicos que en Oklo-Okélobondo, lo cual, unido al hecho de que la zona de Bangombé está menos afectada por las labores mineras, permite concluir que la fiabilidad de los resultados de la modelización es mayor en Bangombé que en Oklo-Okélobondo (Gurban *et al.*, 1996a). Según estos autores, los modelos a escala regional y local son coherentes (exceptuando la discrepancia entre los valores de recarga a ambas escalas). Ambos modelos confirman en líneas generales el esquema conceptual del flujo:

- El agua que se recarga en la meseta de COMILOG fluye en profundidad describiendo un esquema de flujo regional que constituye la condición de contorno de aguas arriba de la zona del reactor.
- El agua que se recarga en la zona de las pelitas da lugar a un flujo local a través de la capa de cobertera y a una componente de flujo profundo que se añade al flujo regional anteriormente citado.
- Una parte de la descarga subterránea tiene lugar en el punto topográficamente más bajo (la zona del reactor). El resto de la descarga abandona el perfil por el contorno de aguas abajo.
- El flujo en la zona del reactor es fundamentalmente horizontal con una velocidad de Darcy del orden de 10^{-3} m/día.

Los resultados del modelo de flujo fueron utilizados como punto de partida para la modelización hidrogeoquímica y de transporte reactivo.

Al igual que en Okélobondo, en la zona de Bangombé Gurban *et al.* (1996a) realizaron modelos de flujo y transporte de tritio y ^{18}O. De nuevo, el modelo de transporte del tritio confirma la plausibilidad del modelo de flujo y permite estimar la porosidad cinématica media (igual a 0,01).

Para el modelo del ^{18}O se utilizaron las mismas hipótesis que en Okélobondo. Los valores simulados de ^{18}O para las condiciones actuales no reproducen exactamente los valores medidos en 9 puntos, pero concuerdan en líneas generales con la tendencia general de disminución de los valores de $\delta^{18}O$ en profundidad (desde -2,5 ‰ en las zonas superiores hasta 3,5 ‰ a 150 m de profundidad).

Los tiempos de tránsito calculados por el modelo son congruentes con la edad del agua deducida a partir de medidas de ^{14}C en el sondeo BAX01 que indican una edad de 6300 ± 1800 años.

Oklo-Okélobondo

El modelo de Okélobondo se calibró utilizando tres datos de niveles y considerando que el punto de descarga debía ser el río Mitembe (figura Ok-9). El modelo de flujo indica que es necesario asignar una permeabilidad muy baja (del orden de 10^{-10} m/s) a la formación FA para asegurar que la descarga se concentra en el río. Otra de las conclusiones del modelo de flujo es que la capa C1 de complejos y areniscas es diez veces más permeable que las pelitas de la formación FB, lo cual se traduce en que la citada capa constituye un drene a través del cual se concentra la mayor parte del flujo. En el esquema de flujo se observan tres sistemas:

- un sistema superficial a través de la capa de lateritas de cobertera,
- un sistema de flujo profundo desde el área de recarga situada al Este hacia el río Mitembe, y
- un segundo sistema de flujo profundo alimentado a través de la falla del contacto con el sustrato en la margen oeste del río Mitembe. Este flujo atraviesa la formación FA.

Puesto que la información disponible sobre la piezometría y los parámetros hidrodinámicos era escasa y claramente insuficiente para definir adecuadamente el modelo de flujo, Gurban et al. (1996a) desarrollaron modelos de transporte de varios isótopos ambientales (tritio y ^{18}O).

El modelo de flujo y transporte de tritio confirma el modelo de flujo anteriormente expuesto e indica que las aguas del sistema de flujo superficial son aguas jóvenes con contenidos de tritio similares a los del agua de recarga. El modelo de transporte de tritio sirvió además para calibrar el valor de la porosidad cinemática. De los tres valores considerados (0,1; 0,01 y 0,001), el valor de 0,01 es el que conduce a distribuciones de tritio que concuerdan mejor con los seis valores medidos en varios sondeos.

El modelo de transporte de ^{18}O supone que el contenido isótopico de ^{18}O del agua de recarga varió durante los últimos 20000 años en respuesta a las glaciaciones (Louvat *et al.*, 1995) de la siguiente forma:

- antes de 20.000 aC, $\delta^{18}O$ = -5 ‰
- entre 20.000 aC y 12.000 aC, $\delta^{18}O$ varió linealmente entre -5 y -4 ‰
- entre 12.000 aC y 800 aC, $\delta^{18}O$ = -4 ‰

• entre 800 aC y el momento actual, $\delta^{18}O$ varió linealmente entre -4 y -2,8 ‰

Los valores simulados de ^{18}O para las condiciones actuales reproducen las tendencias de los valores medidos en cinco puntos. En general, los contenidos son más negativos en las zonas profundas de la formación FA en las que por su baja permeabilidad los tiempos de tránsito son elevados.

En la zona del reactor OK84 los tiempos de tránsito calculados a partir del ^{18}O son del orden de unas decenas de miles de años. Este resultado concuerda con la edad del agua deducida a partir de los datos de ^{14}C en sondeos, que indican un rango de edades de 21700 ± 1700 años.

El modelo de transporte fue utilizado para evaluar el comportamiento de un trazador conservativo liberado en la zona de mina. La aureola de trazador migra hacia el río Mitembe y alcanza una forma estacionaria en menos de 50 años.

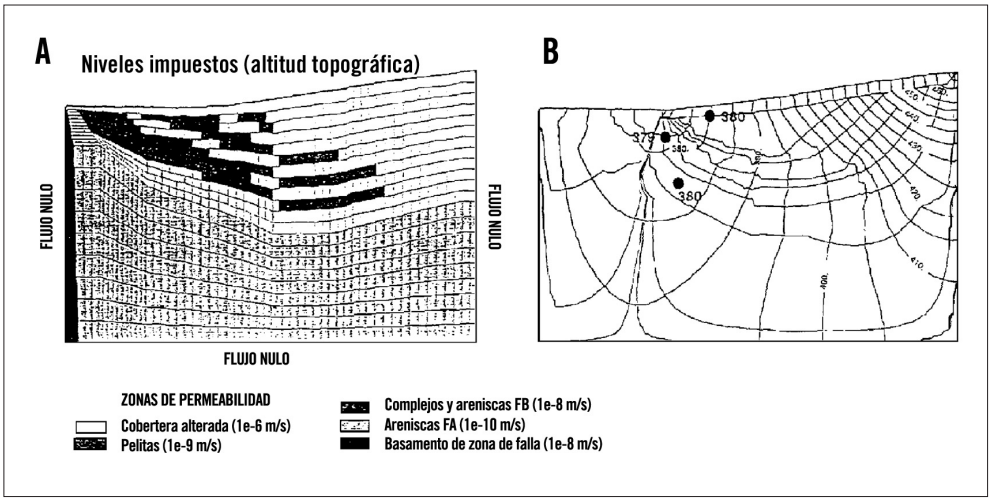


Figura Ok-9. Hidrogeología de Okélobondo. A. malla utilizada por Gurban et al. (1996a), y las zonas de permeabilidad y condiciones de contorno. B. red de flujo calculada y los valores de los niveles medidos en los sondeos

Hidrogeoquímica

En los reactores naturales de fisión de Oklo y Bangombé han existido tres periodos principales de migración de actínidos y productos de fisión (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999): 1) el tiempo en que ocurrieron las reacciones de fisión; 2) el evento de la intrusión de diques de dolerita próximos a los reactores y 3) la alteración reciente por aguas meteóricas. Los procesos principales de movilización y retención de los radionucleidos tienen lugar por interacción entre los fluidos y las fases sólidas, por lo que es importante conocer el carácter de los fluidos existentes en los reactores de Oklo, Okélobondo y Bangombé, tanto pasados (fluidos hidrotermales existentes durante la operación de los reactores, y posteriormente con la intrusión del dique de dolerita) como presentes (aguas subterráneas actuales).

Paleofluidos

La reconstrucción de los paleofluidos en Oklo se ha realizado a partir de los datos de las inclusiones fluidas halladas en distintos minerales, así como en base al

estudio de minerales trazadores (esto es, aquéllos en los que la concentración de un grupo de elementos es muy superior a la existente en los fluidos a partir de los cuales precipitan). Existieron procesos de mezcla entre fluidos coetáneos, y en distintos reactores las características de los fluidos de una misma etapa no fueron idénticas. Mathieu y Cuney (1998), simplificando la información existente, distinguen once paleofluidos diferentes que circularon durante la historia geológica de Oklo:

- Un fluido relacionado con la cristalización de clorita, cuarzo, calcita, albita y anhidrita en fracturas de las rocas plutónicas del basamento arcaico (Sère, 1996).
- Un fluido con salinidad moderada (3-10% en peso de equivalentes de NaCl) y temperatura también moderada (alrededor de 140-180°C), registrado en crecimientos sintaxiales de cuarzo y en venas de cuarzo y betún, que se formaron durante la diagénesis silícea producida durante el enterramiento de la serie sedimentaria (hace unos 2030 Ma; Bros, 1993), sincrónicamente con la migración del petróleo.
- Un fluido de poca salinidad (0,7-2% en peso de equivalentes de NaCl) y de baja temperatura (100-120 °C), relacionado con la migración de petróleo en fracturas con cuarzo producidas durante el levantamiento de la cuenca (Gauthier-Lafaye, 1986).
- Un fluido oxidante, altamente salino (> 20% en peso de equivalentes de NaCl, lo que sugiere la presencia de cationes divalentes) y de baja temperatura (100-140 °C), registrado en las arenitas FA (en venas de calcita-UO_2-betún, en venas de cuarzo-calcita y en dolomitas). Las venas de calcita, originadas por fracturación hidráulica, son cortadas por las zonas de reactor, y están relacionadas con la mineralización primaria de uranio durante la diagénesis carbonatada (Gauthier-Lafaye, 1986).
- Un fluido moderadamente salino (3-10% en peso de equivalentes de NaCl) y de muy alta temperatura (250-500°C) (Savary, 1995) y con trazas de O_2, CH_4 y CO_2 (Mathieu *et al.*, 2000), relacionado con el funcionamiento de los reactores hace 1970 Ma (Holliger, 1992). Se ha registrado en recrecimientos sintaxiales de cuarzo y venas de cuarzo. Las condiciones redox en las zonas de reactor probablemente dependían de la distribución de la materia orgánica (fundamentalmente grafítica), esto es, serían reductoras en presencia de ésta, y oxidantes en caso contrario. Sin embargo, es imposible determinar sin ambigüedad si fue la materia orgánica, el Fe(II) de los minerales de la arcilla o la propia uraninita los que controlaron el potencial redox en los reactores (Oversby, 2000), a lo que hay que sumar además la influencia de la radiólisis del agua.
- Un fluido con mayor salinidad (10-20% en peso de equivalentes de NaCl) y menor temperatura (150-380 °C) que el anterior (Savary, 1995). Se ha registrado en apatitos ricos en elementos fisiogénicos, venas de cuarzo, recrecimientos de cuarzo y venas de calcita. Los apatitos precipitaron de forma sincrónica a las reacciones de fisión (Raimbault y Peycelon, 1996). Este sexto fluido siguió circulando durante el enfriamiento de los reactores, durante un periodo de menos de dos millones de años después de la criticidad (Naudet, 1991).
- Un fluido que circuló durante la restauración de un régimen en estado estacionario en la cuenca, tras la desaparición de las anomalías térmicas causadas por las reacciones de fisión (hace unos 1900 Ma; Bros, 1993). Se asocia con la cristalización de pirita (Raimbault y Peycelon, 1996; Raimbault *et al.*, 1996).

- Un fluido con Na, Ca, Mg y K y con una alta salinidad (9-28% en peso de equivalentes de NaCl; Asensio *et al.*, 2000) que migró tras la circulación convectiva producida por la elevación de temperatura causada por las reacciones de fisión. Se ha registrado en venas de calcita producidas durante la diagénesis carbonatada, que intersectan las zonas de reactor. Produjo la removilización de Pb radiogénico y de Nd y Sm fisiogénicos hace unos 1.600-1.400 Ma (Raimbault *et al.*, 1996).
- Un fluido relacionado con la circulación a gran escala en la cuenca tras la diagénesis carbonatada, que produjo la cristalización de galena, pirita y calcopirita hace 790-830 Ma (Raimbault y Peycelon, 1996; Raimbault *et al.*, 1996).
- Un fluido muy salino (18-20% en peso de equivalentes de NaCl) y de temperatura moderada a alta (110-260 °C, con dos modas hacia los 140 y 250 °C), registrado en inclusiones fluidas de algunas venas de calcita. Se relaciona con la liberación y migración de plomo inducidas por la silicificación de óxidos de uranio durante y después de las intrusiones de dolerita (720-780 Ma; Janeczek y Ewing, 1995; Sère, 1996). Alrededor de las intrusiones se formaron pequeñas células convectivas y precipitaron pirita y galena (Raimbault y Peycelon, 1996). Se produjeron, además, fenómenos de disolución-precipitación de uranio alrededor de los diques, lo que afectó fuertemente al sistema U-Pb en los depósitos de uranio y en los reactores. Es posible que la migración de platinoides fisiogénicos (Ru, Rh, Pd), Mo y Te tuviese lugar en este periodo (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999).
- Un fluido post-jurásico (Sère, 1996) de baja temperatura (< 70 °C) observado en una vena de calcita (Menet-Dressayre, 1992).

La compleja historia de los fluidos hidrotermales en Oklo supone una dificultad para determinar y caracterizar los procesos de migración de radioelementos que han ocurrido a lo largo de la historia geológica del lugar. Por otra parte, el conocimiento de esta evolución ha sido útil para poder modelizar la transferencia de fluidos y calor desde los reactores durante las reacciones de fisión (Roger y Le Carlier de Vesud, 1994).

Características generales de las aguas actuales

Existen diferentes puntos de muestreo de aguas en Oklo, Okélobondo y Bangombé (Toulhoat *et al.*, 1993):

- Drenajes horizontales en la cantera de Oklo, colocados durante las labores mineras para estabilizar las paredes de la cantera.
- Aguas que circulan por fracturas o sondeos en las minas de Oklo y Okélobondo
- Sondeos de exploración realizados desde la superficie.
- Aguas superficiales de ríos.

Se describen a continuación los principales rasgos hidrogeoquímicos de las aguas subterráneas de Bangombé y Oklo/Okélobondo.

Sistema de Bangombé

El reactor de Bangombé se encuentra a una profundidad de unos 11 m dentro de un área de descarga regional y está sujeto, por tanto, a meteorización e intercambio químico con el agua subterránea. En general las aguas de Bangombé están muy diluidas, con valores de TDS similares o incluso inferiores a los del agua meteórica. De los aniones principales, el bicarbonato es el más abundante (en la mayoría de los casos > 30 mg/l), seguido por el sulfato y el cloruro. De los cationes principales, el sodio, el magnesio, el calcio y el hierro total están en la mayoría de los casos en el mismo rango de concentración (<10 mg/l). Los valores de pH oscilan entre 4 y 6 y las aguas menos oxidantes se encuentran en las lutitas que contienen materia orgánica y dentro de la zona de reactor. En general esto refleja que el potencial redox de las aguas subterráneas es más sensible a las variaciones litológicas que, por ejemplo, a la profundidad y al confinamiento (Louvat *et al.*, 1996). El Carbono Orgánico Total (COT) de las aguas subterráneas de Bangombé oscila entre 3,3 y 14,6 mg/l, y el material orgánico predominante en disolución es el ácido fúlvico (Smellie *et al.*, 1993).

El sistema hidrogeoquímico en Bangombé (y también en Oklo/Okélobondo) es muy heterogéneo, aunque también hay que tener en cuenta que la mezcla de aguas de diferentes procedencias en los sondeos durante el bombeo y muestreo (favorecida por los sistemas de fracturas interconectadas) puede haber enmascarado las heterogeneidades existentes.

Las medidas del Eh en superficie (una vez bombeada el agua) muestran valores medios positivos en los distintos sondeos: 165 mV (BAX03), 195 mV (BAX02) y 289 mV (BAX04); los valores medidos en profundidad para esos mismos sondeos fueron de -112 mV, -48 mV y -100 mV respectivamente (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999; Garralón *et al.*, 2000). Las implicaciones de estos resultados se discuten a continuación.

Con los datos recogidos en ese periodo se llegó a la conclusión de que las condiciones redox en las aguas estaban controladas por la hematites:

$$Fe_2O_3 + 4H^+ \leftrightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O + 1/2O_2(g)$$

Los valores positivos de Eh medidos en superficie en 1998 indican que se producía oxidación al bombear agua hasta la superficie, haciendo que la fase que controlaba el Eh pasase de ser la hematites (en profundidad en el sondeo) a ser la ferrihidrita (en la superficie). Usando la hematites como la principal fase controladora del estado redox en todos los cálculos del Eh se llegó a la conclusión de que el conjunto del sistema de Bangombé tiene en general condiciones reductoras, lo que tiene importantes implicaciones para el transporte de radionucleidos (Garralón *et al.*, 2000).

Hay abundante materia orgánica grafítica alrededor de la zona de reactor, y

se ha postulado que ésta también podría contribuir a mantener condiciones reductoras en ella. Sin embargo, la cinética de las reacciones del par Fe(II)/Fe(III) es más rápida, por lo que probablemente es el sistema del hierro quien desempeña el papel fundamental en el control del Eh (Madé *et al.*, 2000a).

Sistema de Oklo-Okélobondo

El carácter hidrogeoquímico de las aguas subterráneas de Oklo/Okélobondo ha sido modificado en parte por las operaciones mineras realizadas tanto a cielo abierto como en profundidad. Las aguas de los niveles más someros generalmente difieren poco de las de Bangombé, mientras que a mayores profundidades en las arenitas de Oklo/Okélobondo las aguas son más evolucionadas: poseen mayor pH (> 8) y contenido de solutos. El anión principal es el bicarbonato (> 60 mg/l), y el catión principal el sodio (> 20 mg/l), seguido de calcio y magnesio. El COT en las aguas de Oklo/Okélobondo oscila entre 1,2 y 3,4 mg/l. El material orgánico en disolución es predominantemente una mezcla de ácidos fúlvicos de bajo peso molecular (Moulin y Vilarem, 1993; Smellie *et al.*, 1993).

En Okélobondo, a profundidades similares a las consideradas para la instalación de un sistema de almacenamiento de RAA, las aguas poseen elevados valores de pH y Eh. Este hecho es inusual y podría conllevar serios problemas en cuanto a la seguridad del almacenamiento, caso de ocurrir en el lugar escogido para la instalación de éste. Es importante, pues, determinar qué procesos llevan a esta situación en Okélobondo y para ello se realizó una modelización de los procesos de interacción agua-roca que se comenta en el apartado de modelización.

En cuanto al carácter redox de este agua, en un diagrama pH-pE se pueden distinguir dos tipos de aguas subterráneas en Okélobondo (figura Ok-10):

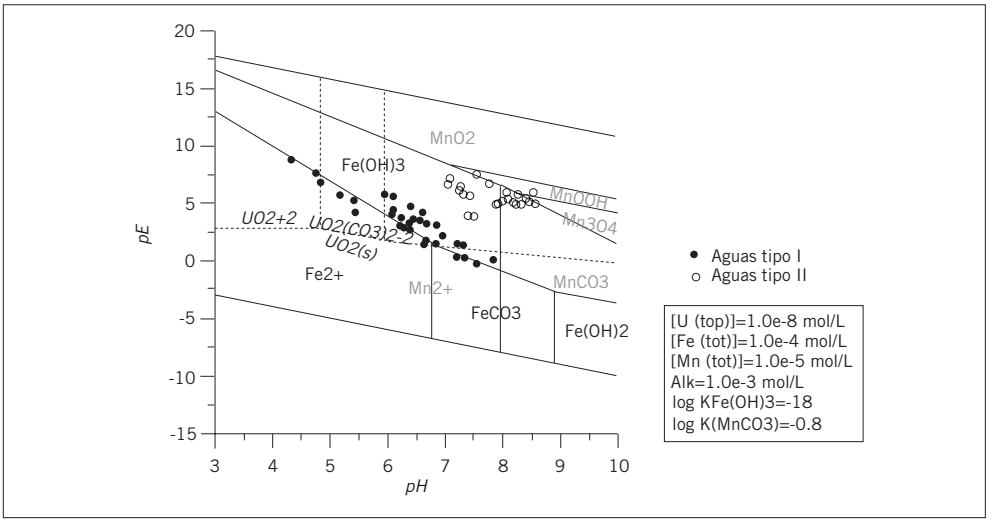


Figura Ok-10. Diagrama pH-pE del sistema U - Mn - Fe - H_2O en el que se han representado los puntos correspondientes a muestras de agua subterránea obtenidas en Okélobondo. Tomado de Salas et al. (2000a).

- *Tipo I,* para el cual los valores de pH-pE se disponen de forma paralela a la línea de equilibrio Fe^{2+} - $Fe(OH)_3$. Se puede dividir en dos subgrupos: uno, muestreado en las arenitas FA bajo la mineralización de uranio, que muestra condiciones más oxidantes, neutras a ligeramente ácidas y subsaturadas con respecto a la uraninita; el otro, muestreado en la formación FB (en las lutitas y en la Serie de los Complejos), que muestra condiciones reductoras y pH neutro a básico, y está saturado con respecto a la uraninita. Las características de estas aguas se pueden explicar en términos de la interacción de la recarga meteórica con las lutitas FB, los complejos dolomíticos y las arenitas FA. La disolución de silicatos de Fe y la precipitación de $Fe(OH)_3$ mantienen el Eh a lo largo de la recta de equilibrio Fe^{2+}–$Fe(OH)_3$, alcanzando valores próximos a 0,0 V (Salas *et al.*, 2000a).
- *Tipo II*, muestreado en sondeos perforados desde galerías mineras alrededor de la mena de uranio en las arenitas FA y en la base de las lutitas FB. Sus aguas son oxidantes y ligeramente básicas, y están subsaturadas con respecto a la uraninita. La elevada relación Mn/Fe y los altos valores de pH-Eh de estas aguas se atribuyen a la interacción de la recarga con los depósitos de manganeso localizados en la meseta Massango. La disolución de rodocrosita proporciona el Mn al agua, y los elevados valores de pH resultantes de la disolución de dolomita y rodocrosita minimizan la disolución de clorita ferrosa presente en las lutitas FB. Se requiere la disolución de dolomita para explicar que el pH alcance valores tan elevados como 8,0. (Salas *et al.*, 2000a).

Los dos tipos de aguas así distinguidos se pueden diferenciar también considerando la relación Fe/Mn. La relativa abundancia de Mn respecto al Fe, y la situación de las muestras tipo II próxima al equilibrio con minerales de Mn sugieren que el par Mn^{2+}/Mn^{3+} puede desempeñar un papel importante en el control del pE y pH de estas aguas.

A primera vista, los resultados de la relación isotópica $^{235}U/^{238}U$ hallados en el uranio disuelto muestran claramente una extensa migración de radionucleidos a la escala del afloramiento de Oklo/Okélobondo, en términos de cientos de metros, si se mide la distancia bajo la superficie entre los puntos de muestreo y la zona de reactor que ha actuado como fuente de los radionucleidos. Sin embargo, estudios geológicos de los sondeos realizados desde la superficie han mostrado la presencia de "sumideros" controlados por las condiciones redox en los contactos litológicos entre las lutitas y las arenitas (serie de los Complejos) intercaladas con ellas (Gurban *et al.*, 1996b). Estos sumideros, esencialmente una zona de transición redox entre la arenita y la lutita, actúan como una eficaz trampa para los radionucleidos, probablemente durante

largos periodos de tiempo. Las bajas relaciones isotópicas $^{235}U/^{238}U$ observadas en el agua subterránea en esos puntos pueden, por tanto, reflejar procesos de migración temprana de uranio y atrapamiento de éste en esos sumideros redox. Estos procesos serían anteriores, al menos, a las actividades mineras (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999).

Caracterización de los coloides en las aguas subterráneas

La mayoría de las fases coloidales en los sistemas de Oklo/Okélobondo y Bangombé están constituidas por silicatos y silicoaluminatos (en Oklo, particularmente, por pirofilita; Smellie *et al.*, 1993). Otros coloides presentes son de oxihidróxidos (de Fe, Ti, Al, Mn), carbonatos y sulfatos. La presencia de coloides de óxidos de hierro puede estar relacionada con la oxidación de aguas con un elevado contenido de Fe(II) (Moulin y Vilarem, 1994; Degueldre *et al.*, 1996).

En las aguas superficiales de los dos sistemas hay partículas coloidales constituidas por fragmentos minerales, lo que induce a pensar que estos coloides se han formado por mecanismos de dispersión de partículas generadas con anterioridad. Por el contrario, en las aguas más confinadas, tales como en los sondeos OKH3 (de Oklo/Okélobondo) y BAX01 (de Bangombé), los mecanismos de condensación parecen ser los responsables de la formación de las fases coloidales (Moulin y Vilarem, 1994).

El contenido de uranio presente en los coloides obtenidos en las galerías de Oklo se encuentra por debajo de 0,01 ppb, mientras que para esas mismas aguas, el contenido total de U era de 0,04 a 0,13 ppb, lo que indica que el U apenas está asociado con la fracción coloidal (Smellie *et al.*, 1993).

Las aguas subterráneas de Bangombé tienen una baja concentración de coloides, entre 80 y 300 ppb para coloides de tamaño entre 50 y 3000 nm. Esto es debido a que los cationes Ca, Mg y Na actúan como coagulantes de los coloides en el acuífero. Los metales de transición y algunos metales pesados están asociados con la fase coloidal. El yodo, el azufre y el selenio (asociados, a su vez con elementos de transición, Cu, Zn, Fe y Ni, y metales pesados, Pb, Pt) suelen asociarse con coloides orgánicos (Degueldre *et al.*, 1996).

A partir de los datos químicos obtenidos en Bangombé es posible calcular los coeficientes de distribución (K_d) de los elementos traza entre el agua filtrada y la fase coloidal. Se detectó una media de 200 pg/ml de uranio en la fracción en solución verdadera y de 40 pg/ml en la fase coloidal. La concentración de uranio se incrementa especialmente en las muestras de la zona de reactor o próximas a ella (BAX03 y BAX04). Usando la relación:

$$K_d = [U]_{col} \cdot [U]^{-1} \cdot [col]^{-1}$$

se obtiene un valor de $K_d = 2 \cdot 10^6$ ml/g para el uranio considerando [col] = 100 ng/ml. Con este elevado valor de K_d es probable que el uranio no esté sólo ad-

sorbido sino también incorporado en el interior de los coloides. Los análisis realizados indicaron que alrededor del 2% del U del agua subterránea se asocia a la fase coloidal (Degueldre et al., 1996; Skårman et al., 1998).

En Bangombé, los coloides de fosfato (en las rocas que rodean el reactor son muy abundantes el apatito, la monacita, la rabdofana, la crandallita y la francoisista) parecen desempeñar un papel muy importante en las pautas de disolución de REE, especialmente en el incremento del contenido de LREE en la fracción coloidal (Stille *et al.*, 2000).

Caracterización de las poblaciones microbianas

Las aguas subterráneas de Oklo y Bangombé tienen aproximadamente el mismo número total de bacterias que otras aguas de localidades distintas a escala mundial tomadas a una cierta profundidad (de $2{,}1{\cdot}10^{4}$ a $2{,}4{\cdot}10^{6}$ bacterias por ml de agua). Además las concentraciones en ambos sistemas son muy similares (a pesar de las diferencias existentes entre ellos). En todos los sondeos se han encontrado bacterias del grupo de las *Proteobacterias beta* dentro del cual hay bacterias que pueden vivir a partir del carbono y de fuentes inorgánicas de energía (bacterias litótrofas). Este grupo es el que domina en las aguas de Bangombé muestreadas a profundidades de unos 100 m en arenitas, donde es de esperar que el medio sea pobre en nutrientes orgánicos. En los sondeos de poca profundidad en Bangombé, las bacterias encontradas no sólo son del grupo *beta*, sino también de los tipos *delta, gamma, y grampositivas*. En general se observó que la fauna microbiana tenia gran diversidad en todas las muestras, destacando las bacterias oxidantes del hierro y del azufre, y especialmente la especie *Gallionella ferruginea* (Arlinger *et al.*, 1996).

Para estudiar las cantidades, tipos y efectos de las bacterias en el sistema de Bangombé se tomaron muestras de agua en varios sondeos (BAX02 a BAX05 y BAX07). Dado que este sistema está sometido a importantes variaciones estacionales, se hizo una evaluación de su influencia y se determinó que la mayor actividad microbiana se daba durante y/o después de periodos en los que se produce un aporte de materia orgánica al sistema, esto es, durante la estación húmeda (primavera). El número total de bacterias en la estación húmeda oscilaba entre $1{\cdot}10^{5}$ a $5{,}8{\cdot}10^{5}$ células/ml. También se pudo deducir que existe una relación inversa entre el carbono orgánico total (COT) y el número total de bacterias observado (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999).

Los cultivos bacterianos realizados en el laboratorio muestran que las bacterias reductoras del hierro son las que predominan entre las bacterias degradadoras del carbono orgánico. Se detectaron muy pocas bacterias reductoras de sulfato y en cuanto a las reductoras de nitrato, aunque no se analizaron, se dedujo indirectamente su actividad en los sondeos BAX05 y BAX07.

Las consecuencias principales de la actividad microbiana aerobia y anaerobia en la química del agua subterránea en Bangombé son un consumo de O_2 disuelto y de óxidos de Fe(III) sólidos, y una producción de CO_2. A la vez que se produce Fe(II) disminuye el potencial redox. Esta observación está sustentada por una modelización independiente de la zona de reactor de Bangombé (Gurban *et al.*, 1998), que mostró un incremento en la alcalinidad resultante, al parecer, de la degradación microbiana de la materia orgánica. Estos autores no encontraron evidencias de reducción de sulfato, lo que concuerda también con la escasez de bacterias reductoras de este anión (Gauthier-Lafaye *et al.*, 2000).

Modelizaciones realizadas con M3 y HYTEC-2D (Madé *et al.*, 2000 a y b) mostraron un incremento de la alcalinidad y del pH en la zona de reactor de Bangombé, asociado con la descomposición microbiana de la materia orgánica, lo que añade capacidad reductora al sistema.

Modelización geoquímica

En las distintas modelizaciones hidrogeoquímicas realizadas en este análogo se han estudiado fundamentalmente los sistemas de Okélobondo y Bangombé en detrimento del sistema de Oklo, donde las labores mineras han perturbado tanto el flujo como la química del agua subterránea. Los reactores de Okélobondo y Bangombé representan los términos extremos de profundidad (400 m el primero y unos 12 m el segundo) por lo que son el reactor menos meteorizado y el más meteorizado, respectivamente. Esto los hace especialmente interesantes a la hora de modelizar los procesos que afectan a la movilización de radionucleidos en distintas situaciones. La revisión de la bibliografía disponible ha permitido identificar trece códigos y ocho bases de datos diferentes empleadas en modelización geoquímica de este análogo (tabla Ok-3).

Los códigos empleados en modelización abarcan:

- programas termodinámicos de especiación-solubilidad (WATEQ4F) y de pautas de reacción (PHREEQE, PHREEQC, CHIMERE, EQ3/6, CHESS, Geochemical Workbench),
- programas de balance de masas - estadísticos (NETPATH, M3),
- programas de transporte reactivo (STELE, HYTEC-1D, HYTEC-2D, RETRASO, MPATH), y
- programas termo-hidro-mecánicos (CODE_BRIGHT).

Los distintos cálculos realizados se centran fundamentalmente en la modelización geoquímica necesaria para la caracterización hidrogeoquímica del sistema y la definición de un modelo conceptual. Este conjunto de cálculos incluyen los de especiación-solubilidad, balance de masas y transporte reactivo.

Tabla Ok-3. Tabla resumen de los principales códigos y bases de datos empleadas en la modelización hidrogeoquímica en Oklo, Okélobondo y Bangombé, ordenados por la fecha de las referencias.

Códigos	Bases de datos termodinámicos	Propósito	Referencia
PHREEQE (Parkhust *et al*., 1980)		Cálculo de la concentración de Fe^{2+} en el agua subterránea de Oklo.	Toulhoat *et al.* (1993)
CHIMERE (Coudrain-Ribstein, 1988; Madé, 1993); STELE (Coudrain-Ribstein, 1988; Madé, 1993)		Cálculo de los índices de saturación, y modelización de los procesos de especiación y transporte-reacción acoplados en Okélobondo y Bangombé.	Gurban *et al.* (1996b)
WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991)		Cálculo de índices de saturación de las aguas de Bangombé.	Gómez *et al.* (1998)
EQ3/6 v 7.0 (Wolery, 1992a)		Determinación del potencial redox de las aguas de Bangombé.	Gómez *et al.* (1998)
NETHPATH v. 2.0 (Plummer *et al*., 1994) PHREEQC (Parkhurst, 1995)		Evolución geoquímica de las aguas subterráneas de Okélobondo.	Peña *et al.* (2000)
EQ3NR v. 7.0 (Wolery, 1992b)	GEMBOCHS	Determinación de la fase mineral que controla el Eh del agua subterránea (Bangombé).	Garralón *et al.* (2000)
NETPATH		Conocer los procesos que controlan la geoquímica de las aguas subterráneas (Bangombé).	Garralón *et al.* (2000)
MINTEQ PHREEQC KINDIS EQ3NR CHESS	WATEQ4F modificada NEA NAGRA COM	Blind Predictive Modeling	Duro *et al.* (1999) Duro *et al.* (2000)
HYTEC-2D (Salignac, 1998a) RETRASO (Saaltink *et al*., 1997) M3 (Laaksoharju y Skårman, 1995)	Empleadas con RETRASO: EQ3NR; Del Nero (1997); Wieland *et al.* (1992); Ganor *et al.* (1995); Rimstidt y Barnes (1980); Bruno *et al.* (1991a).	Estudio del comportamiento geoquímico del uranio y elementos traza en Bangombé.	Madé *et al.* (2000)
CHESS (van der Lee, 1993)		Cálculo del índice de saturación de las aguas subterráneas de Bangombé.	Madé *et al.* (2000)
MPATH (Litchner, 1992)		Modelización del frente redox en Bangombé	Peña *et al.* (1998)
Act2, Geochemical Workbench (Bethke, 1994)		Dibujo de diagramas de estabilidad de fases con uranio	Madé *et al.* (2000)
RETRASO (Saaltink *et al*., 1997) HYTEC-1D (van der Lee, 1997b)	EQ3NR v. 7.0 (Wolery, 1992b)	Cálculos de transporte de reactivos en Okélobondo	Salas *et al.* (2000b)
RETRASO (Saaltink *et al*., 1998)	EQ3NR v. 7.0 (Wolery, 1992b); Lasaga (1984)	Cálculo de transporte reactivo en Okélobondo	Salas *et al.* (2000a)
HYTEC-2D (Salignac, 1998b)		Modelización del estado redox en el agua subterránea de Bangombé.	Tauveron *et al.* (2000)
CHESS (van der Lee, 1997a)		Cálculo de índices de saturación, concentraciones y otros parámetros químicos en Bangombé.	Tauveron *et al.* (2000)
CODE_BRIGHT (Olivella, 1995)		Modelización de la génesis de los yacimientos	Salas *et al.* (2000c)

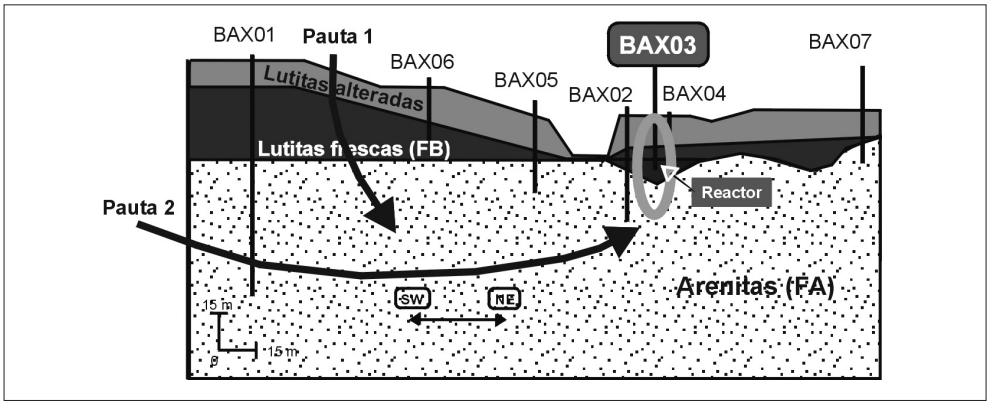


Figura Ok-11. Principales pautas consideradas para explicar la evolución geoquímica de las aguas de Bangombé. Pauta 1: pauta de meteorización; Pauta 2: pauta de mezcla (modificado de Garralón et al.*, 2000; y Duro* et al.*, 2000).*

Además de este tipo de cálculos para la caracterización del sistema, también se llevó a cabo un ejercicio de predicción del comportamiento en solución de determinados elementos traza (incluidos algunos actínidos y lantánidos), que es el que se presenta bajo el epígrafe de BPM. Este ejercicio, además de su carácter predictivo, tiene el objetivo de la intercomparación de metodologías de cálculo, de códigos y de bases de datos termodinámicos.

A continuación se presentan los principales resultados obtenidos mediante la modelización de la interacción agua-roca, la modelización predictiva, el transporte reactivo, la modelización del frente redox en Bangombé y finalmente la modelización de la génesis de los yacimientos.

Modelo conceptual hidrogeoquímico: interacción agua-roca

Sistema de Bangombé

A partir del estudio estadístico de los componentes principales del agua subterránea en Bangombé (alcalinidad, sílice, sulfato, calcio y sodio) se deduce la existencia de cuatro términos extremos, en parte derivados de la interacción agua/roca y en parte de procesos de mezcla (Gurban *et al.*, 1998; Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999; Garralón *et al.*, 2000):

- un componente de agua profunda (sondeo BAX01; figura Ok-11);
- un componente superficial (BAX04);
- un componente de profundidad intermedia (BAX02) formado por interacción agua/roca del término anterior conforme migra a través de la zona meteorizada suprayacente y las lutitas infrayacentes, y
- un componente que resulta de la mezcla de los componentes primero y tercero a lo largo de la línea de flujo principal desde el SW hasta el NE, activo principalmente en y cerca del contacto entre la arenita y la lutita.

Representando las muestras de agua en un diagrama de componentes principales (figura Ok-12) se pueden apreciar dos pautas principales en Bangombé: (a) la de

meteorización/reacción y (b) la de mezcla. Los procesos geoquímicos de reacción/meteorización que ocurren en la zona superficial son reacciones de alteración dominadas por la transformación de illita a caolinita (pauta 1, figura Ok-11). Las aguas superficiales se mezclan a continuación con las que proceden de una mayor profundidad, que han ascendido a través de las arenitas infrayacentes (pauta 2, figura Ok-11). El componente más profundo es el producto de la interacción agua/roca dentro de las unidades de arenitas, en las cuales la caolinitización y el envejecimiento del hidróxido de hierro son los procesos geoquímicos principales que controlan el sistema.

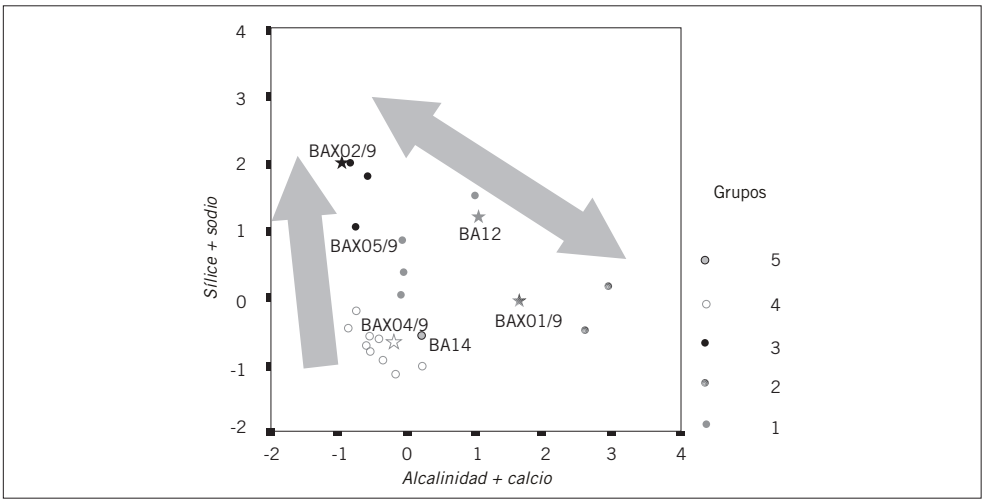


Figura Ok-12. Diagrama de factores en el que se representan diferentes muestras de agua subterránea de Bangombé en función de los componentes principales, así como las principales pautas de evolución deducibles de los análisis: a) pauta de reacción y b) pauta de mezcla. Las estrellas indican las aguas consideradas como términos extremos de las pautas de evolución. Tomado de Garralón et al. (2000).

Sistema de Oklo/Okélobondo

A partir del análisis estadístico de las muestras de Oklo/Okélobondo pueden distinguirse cinco grupos de agua subterránea que se relacionan con las principales vías de flujo indicadas en el modelo hidrodinámico de Gurban e*t al.* (1996b) y con las litologías en contacto con ellas. Son los siguientes (Peña *et al.*, 2000):

- Aguas superficiales (aguas de recarga).
- Aguas de la serie de los Complejos (formadas por evolución del agua de recarga).
- Filtraciones de la Galería Oeste (formadas por la rápida infiltración de la recarga a través de la falla que pone en contacto el basamento con la serie francevilliense).
- Filtraciones de la Galería Central (producidas por evolución posterior de las aguas recargadas a través de la falla).
- Filtraciones y muestras de sondeos de la Galería Este (con dos tipos de aguas: una formada por evolución de la recarga producida solamente en los horizontes lutíticos, y otra formada por evolución continua del agua a través de la serie de los Complejos, parcialmente en contacto con horizontes lutíticos).

Con las aguas del río y superficiales representando el término de la recarga, un diagrama de componentes principales (figura Ok-13) indica dos pautas de reacción divergentes: una dominada por Na+Cl, característica de las aguas muestreadas en los estratos lutíticos (Galería Este), y la otra, característica de las aguas de la serie de los Complejos, dominada por un enriquecimiento en Mg+Ca+alcalinidad, lo que refleja la influencia de la dolomita presente en las rocas. De los restantes grupos de aguas, menos mineralizadas, el tipo de la Galería Central mostró algo de enriquecimiento en Mg+Ca+alcalinidad, mientras que las aguas de la Galería Oeste, como era de esperar, eran mucho más diluidas.

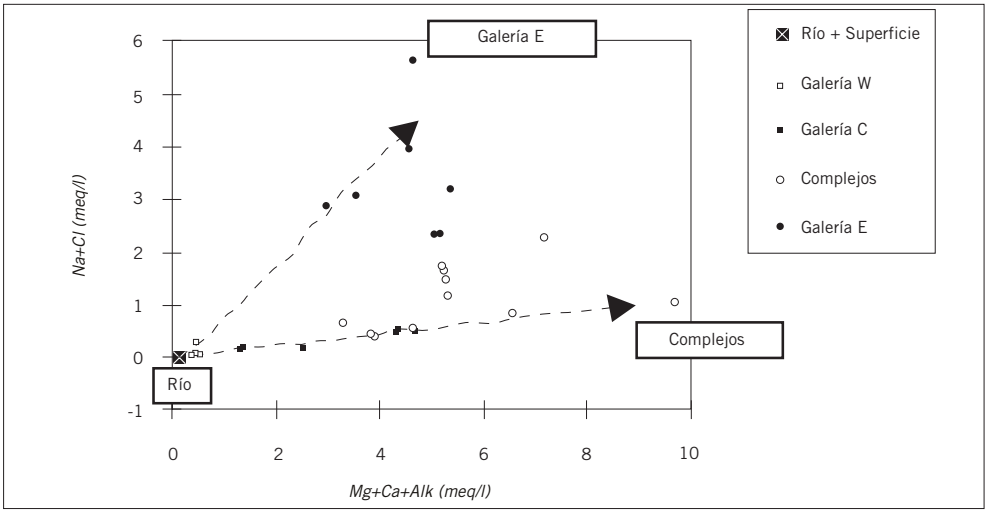


Figura Ok-13. Representación de diferentes muestras de agua de Okélobondo en un diagrama de componentes principales. Se ha empleado un símbolo distinto para el agua muestreada en cada litología. Las flechas indican el enriquecimiento en los distintos solutos. Se indican las aguas de composiciones extremas: las menos mineralizadas (río), las más enriquecidas en Mg+Ca+alcalinidad (en la serie de los Complejos) y las que presentan mayores valores de Na+Cl (aguas de la galería Este). Según Peña et al. (2000).

La mayoría de las aguas se encuentran en equilibrio con calcedonia, mientras que, como era esperable, las aguas de la serie de los Complejos y las de la Galería Este (que han estado en contacto con dicha serie) están próximas al equilibrio con la calcita y la dolomita. El resto de aguas están subsaturadas con respecto a los carbonatos de Ca-Mg. La correlación de los iones mayores indica la importancia de estos carbonatos en las reacciones de la serie de los Complejos (por ejemplo, la relación Ca/Mg en el agua se encuentra próxima a 1). De hecho, hay una correlación directa entre Ca, Mg y Na en todas las aguas con excepción de las relacionadas con las lutitas, donde la relación es inversa, esto es, el incremento del sodio se correlaciona con un descenso del Ca y Mg. Esto puede indicar la importancia de los procesos de intercambio catiónico en los horizontes lutíticos, donde las arcillas son una fuente potencial de Na.

Los principales procesos responsables de la evolución hidrogeoquímica de las aguas subterráneas de Oklo/Okélobondo son (Peña *et al.*, 2000):

- desdolomitización (dolomita + anhidrita → calcita) en el flujo a través de los Complejos,

- procesos de intercambio catiónico en los horizontes lutíticos profundos, y
- alteración de los feldespatos a caolinita y/o illita en el flujo somero a través de las lutitas.

Un hecho de interés apuntado por estos resultados es que, pese a que el sistema de Oklo/Okélobondo ha sido perturbado, los procesos de interacción agua/roca pueden responder a los rasgos hidrogeoquímicos observados en las aguas sin necesidad de suponer procesos de mezcla.

Modelización predictiva: BPM

El principal objetivo del ejercicio de BPM fue comprobar la capacidad de los grupos participantes para predecir las concentraciones de los metales traza en las aguas subterráneas muestreadas en Oklo. Los grupos participantes en el ejercicio de modelización fueron: CEA, Ciemat, CNRS, CSIC, EMP y Quantisci; cada uno utilizó un código geoquímico y una base de datos termodinámicos a su elección.

Dado el carácter "ciego" de esta modelización, los participantes no disponían de información *a priori* de la concentración real de los elementos traza de interés en las aguas seleccionadas. La información que se les suministró fue la correspondiente a las concentraciones de los elementos mayoritarios y los datos mineralógicos de interés.

El ejercicio se dividió en tres etapas. En una primera etapa del ejercicio de BPM se llevó a cabo el estudio en la zona de Bangombé y se centró en los siguientes elementos: Al, Ba, Li, Mn, U y Zn (Duro y Bruno, 1998). En una segunda etapa el ejercicio se enfocó en el uranio y en la zona de Okélobondo (Duro e*t al.*, 1999). La tercera etapa del ejercicio consistió en el estudio de U y REE[49] en Bangombé (Duro *et al.*, 2000).

En las fases primera y tercera (ambas centradas en el área de Bangombé) se obtuvieron los siguientes resultados. Las concentraciones medidas de Al parecen estar controladas por un hidróxido amorfo en todas las aguas excepto en las muestras más ácidas, donde las concentraciones medidas se reproducen mejor asumiendo un equilibrio con caolinita. En cuanto a la especie dominante, en la mayoría de las muestras es el ion libre Al^{3+}, y en algunas otras un cierto porcentaje del complejo fluorado. El comportamiento de Ba, Mn y Zn está ligado a la solubilidad del Ca, lo que indica que posiblemente existe una fuente común de estos elementos en el área, por ejemplo una calcita con Ba-Mn-Zn. La especiación de estos elementos está dominada por los iones libres Ba^{2+}, Mn^{2+} y Zn^{2+}.

No se obtuvieron conclusiones definitivas sobre el Ni (excepto acerca de su especiación como complejos carbonatados). Su concentración probablemente es-

[49] El estudio de REE y la predicción de su solubilidad y especiación se planteó en este análogo como segundo ejemplo, después de los resultados obtenidos en el análogo de Palmottu.

tá controlada por procesos de sorción sobre las superficies de las arcillas abundantes en la zona.

Los diferentes potenciales redox medidos en Bangombé parecen indicar dos posibles pares controladores en el sistema: $Fe^{2+}/Fe(OH)_{3(s)}$ y UO_2/U_4O_9. Este hecho tiene una influencia considerable sobre la interpretación del comportamiento del uranio. La especiación del U en Bangombé cambia de estar dominada por los complejos carbonatados de uranilo, a estarlo por los hidróxidos de U^{4+}. En esta zona, el U próximo al reactor parece estar controlado por el equilibrio con la uraninita. En cuanto a la solubilidad de los lantánidos, probablemente esté controlada por minerales fosfatados como el hidroxiapatito donde está favorecida la incorporación de los IREE frente a la de LREE y HREE. Se determinó que la especiación de REE está dominada por las formas libres o por los complejos carbonatados, dependiendo, en cada caso, de la alcalinidad de la muestra.

En la segunda fase, centrada en Okélobondo, usando como base la hidrogeoquímica y la mineralogía de la zona, el primer paso de la modelización fue la búsqueda de las fases sólidas puras de U que más probablemente podían estar ejerciendo el control sobre la solubilidad de este elemento. Las concentraciones de U calculadas según este supuesto se compararon con las medidas determinadas i*n situ.* Además, teniendo en cuenta que el estudio redox del sistema indicaba que la mayoría de las muestras estaban controladas por el par $Fe^{2+}/Fe(OH)_{3(am)}$, se aplicó una aproximación de coprecipitación a la asociación entre Fe y U (Bruno *et al.*, 1995b).

Las principales conclusiones de esta fase fueron las siguientes. En cuanto a la especiación acuosa del U, las especies dominantes son los complejos de carbonato de uranilo en todas las aguas del área de Okélobondo. La solubilidad del uranio parece estar controlada por fases sólidas de U(VI) (fundamentalmente silicatos) en las aguas oxidantes de la zona lutítica próxima al reactor y en las aguas someras, y por fases sólidas de U(IV) (coffinita o uraninita ligeramente oxidada) en las aguas más reductoras muestreadas en la Serie de los Complejos.

Por otra parte, el potencial redox del sistema parece estar controlado por el par Fe^{2+}/Fe^{3+} en la mayoría de las aguas, excepto en las muestras más oxidadas próximas al reactor, donde las aguas de infiltración ricas en Mn hacen que el par controlador del estado redox sea Mn^{2+}/Mn^{4+}.

Además del estudio de las fases sólidas puras, la información mineralógica existente sobre el área indica la íntima asociación de los ciclos de U y Fe en Okélobondo. El resultado obtenido para la solubilidad del U suponiendo su coprecipitación en oxihidróxidos de hierro se ajusta bastante bien a la tendencia y los valores de concentración medidos en el sistema natural.

Modelización del transporte reactivo en Bangombé y Oklo/Okélobondo

Se han llevado a cabo distintas aproximaciones a la modelización del comportamiento del uranio en los distintos reactores mediante el uso de códigos acoplados de transporte reactivo. El estudio se ha enfocado en los dos sistemas principales, Okélobondo y Bangombé y los resultados obtenidos para cada uno de ellos se presentarán por separado.

Bangombé

El comportamiento geoquímico del U y otros elementos traza alrededor de la zona de reactor de Bangombé se ha llevado a cabo usando una aproximación determinista basada en la modelización de transporte reactivo (con los códigos HYTEC-2D y RETRASO) y una aproximación basada en cálculos Multivariantes de Mezcla y balance de Masas (con el código M3). Las reacciones geoquímicas (formación de complejos acuosos, reacciones redox, precipitación/disolución, coprecipitación, intercambio iónico, sorción…) en los códigos acoplados se basan en el supuesto de equilibrio local.

El flujo de agua subterránea del sistema regional que se expone a continuación se basa en el esquema conceptual obtenido por Gurban *et al.* (1996 a y b). Según este modelo, el flujo subterráneo responde a las precipitaciones sobre la zona de cabecera, con una infiltración de 3,5 mm/año. El flujo sigue una trayectoria que atraviesa las rocas pelíticas en el techo de la formación, y posteriormente las arenitas, siguiendo las heterogeneidades creadas por la fracturación de la roca. La descarga natural del flujo regional se produce a favor de depresiones topográficas, principalmente a través de las arenitas.

A nivel local los resultados de Gurban *et al.*, (1996 a y b) indican la existencia de un flujo predominantemente horizontal que atraviesa la zona del reactor hacia el noreste, pero además se ha considerado también la existencia de un flujo descendente del agua meteórica.

Teniendo en cuenta este modelo hidrogeológico, se puede admitir que la zona de reacción de Bangombé está bajo la influencia de las aguas subterráneas oxidantes que producen una serie de interacciones agua-roca. Las simulaciones de RETRASO y HYTEC-2D predicen la disolución de illita[50] y la precipitación de caolinita, ferrihidrita y calcedonia que controla la sílice acuosa. Todos estos minerales han sido observados alrededor de la zona de reactor de Bangombé.

Modelización con HYTEC-2D

Siguiendo los estudios realizados años antes por Gurban et al. (1996 a y b) y mediante la modelización con HYTEC-2D (Madé *et al.*, 2000a, b) se ha podido

[50] Principal constituyente de la *argile de pile*.

estudiar la influencia de la presencia de una zona redox tamponada (por el equilibrio de minerales Fe^{2+}/Fe^{3+}) sobre el comportamiento del uranio alrededor de la zona de reactor, así como la caracterización de los parámetros químicos que controlan la precipitación de coffinita en esa zona.

El tamponamiento redox que protege a la zona de reactor se puede representar por dos sistemas (1) el par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} definido por el equilibrio siderita/ferrihidrita) o (2) la oxidación de la materia orgánica (Gauthier-Lafaye, 1986; Nagy *et al.*, 1993). Ambos sistemas pueden actuar como tampones redox y deben coexistir en la matriz.

Los cálculos con HYTEC-2D se realizan utilizando 13 componentes básicos, 117 especies químicas y 62 minerales. Las líneas de flujo regional y las cargas hidráulicas se calibran usando los datos isotópicos de ^{3}H, ^{14}C y ^{18}O como trazadores y el valor usado para la permeabilidad de la formación rocosa es de 10^{-9} a 10^{-7} m/s (Gurban *et al.*, 1996 a y b). El sistema geoquímico se define mediante cuatro zonas distintas (figura Ok-14; Madé *et al.*, 2000a):

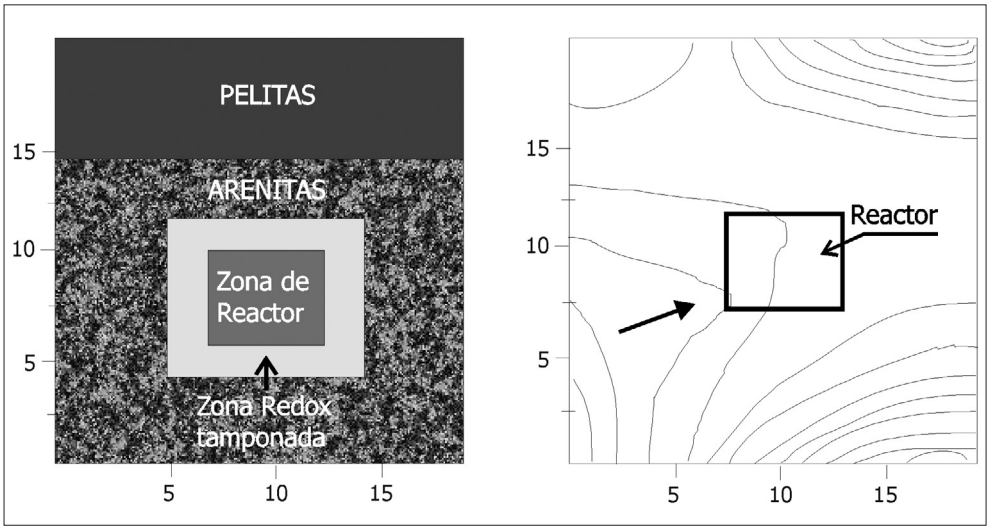


Figura Ok-14. Descripción mineralógica (figura izquierda) e hidrogeológica (figura derecha) del sistema geoquímico local alrededor de la zona de reactor de Bangombé (modificado de Madé et al., 2000a).

- las arenitas FA: este dominio está en equilibrio con la calcedonia y la composición química de la solución está dada por la determinada en el sondeo BAX05 (pH=6,57 y Eh=147mV);
- las pelitas: la calcedonia y la illita están en equilibrio; la composición de este agua es similar a la del sondeo BAX06 (pH=5,64 y Eh=277mV);
- la zona de reactor: la calcedonia, la argile de pile y la uraninita están en equilibrio; el agua característica de esta zona es la del sondeo BAX03 (pH=6,69 y Eh=26mV) y
- la zona redox tamponada: esta zona, alrededor del reactor, controla las reacciones redox mediante el equilibrio siderita/ferrihidrita, o mediante la

presencia de materia orgánica (grafítica); el agua del sondeo BAX05 representa la solución acuosa de esta zona con una concentración de uranio correspondiente al equilibrio con uraninita.

La hipótesis de control redox para los minerales de hierro (siderita/ferrihidrita fundamentalmente) da resultados satisfactorios para las tres campañas de muestreo (1993, 1996 y 1998) a pesar de la alcalinización observada del sistema hidrogeoquímico (disolución de la siderita aumentando la concentración acuosa de HCO_3^-). La zona redox tamponada por el equilibrio Fe^{2+}/Fe^{3+} se caracteriza por diferentes minerales como siderita/ferrihidrita, daphnita/ferrihidrita, magnetita/nontronita o *argile de pile*/ferrihidrita.

Con la presencia de esta zona tamponada, el agua alcanza el equilibrio con respecto a fases sólidas específicas como siderita y ferrihidrita según una reacción del tipo:

$$Fe(OH)_3 + HCO_3^- + 2H^+ + e^- \leftrightarrow FeCO_3 + 3H_2O$$

El valor del Eh en la zona de reactor aumenta de 26 a 40 mV y el pH de 6,69 a 6,86. La concentración acuosa de uranio en el reactor aumenta también de $8{,}36{\cdot}10^{-10}$ mol/L (equilibrio con uraninita) a $1{,}25{\cdot}10^{-9}$ mol/L (equilibrio con $UO_{2,25}$) según la reacción:

$$UO_{2,25} + 2{,}5H^+ \leftrightarrow 0{,}5U^{4+} + 0{,}5UO_2^+ + 1{,}25H_2O$$

En la zona redox tamponada la evolución de la cantidad de siderita y ferrihidrita muestra una destrucción total de la primera (después de 120.000 años y de acuerdo con una velocidad de disolución de $2{,}8x10^{-3}$ mol/año) y una ligera disolución de ferrihidrita bajo la influencia de agua oxidante. Paralelamente, la evolución de Eh y pH se caracteriza por sucesivos tamponamientos redox descritos por valores constantes en su evolución. Después de la disolución de siderita, el control redox está dado por equilibrios adicionales Fe^{2+}/Fe^{3+} entre magnetita/nontronita o entre daphnita-14Å/constedtita-7Å.

El hecho de que las aguas subterráneas oxidantes den lugar a un proceso de disolución en la zona tamponada, supone una desprotección del reactor que quedará expuesto también a la oxidación y, por tanto, a la disolución de uraninita. A partir de las observaciones de campo se puede simular una pluma de migración de U empobrecido (que justifica la anormal relación $^{235}U/^{238}U$ encontrada en esa zona).

Dada la coexistencia frecuente de uraninita y coffinita en Bangombé, se ha podido simular la evolución del sistema del uranio en relación con la sílice. La disolución de uraninita (que se acaba de comentar) con las aguas de las arenitas ricas en sílice, conduce a la formación de coffinita (que precipita cuando la solución se encuentra en el campo de estabilidad de la calcedonia, en equilibrio en esta zona) según la reacción:

$$UO_2 + H_4SiO_4 \leftrightarrow USiO_4 + 2H_2O$$

En la simulación con HYTEC-2D se obtiene un aumento del pH de 6,6 a 6,8 mientras el Eh permanece en valores de 26 mV en el reactor. La simulación de la disolución de uraninita y precipitación de coffinita está de acuerdo con las observaciones de campo.

Por tanto, podríamos decir que, una vez se ha destruido la siderita y la zona redox tamponada está controlada por el sistema ferrihidrita/argile de pile, la concentración de uranio estará determinada alrededor de la zona de reacción por:

- la uraninita y la coffinita (ambos minerales de U^{4+}) para valores de Eh menores de 80 mV, resultando una concentración de uranio de $6{,}5 \cdot 10^{-8}$ mol/L; y
- por minerales de U^{6+} como uranofana $[Ca(UO_2)_2(Si_2O_5)_3(H_2O)_5]$ o haiweeita $[Ca(UO_2)_2(SiO_2)_2(OH)_6(H_2O)_2]$ en las zonas más oxidantes, resultando una concentración de U de $8{,}5 \cdot 10^{-8}$ mol/L.

También se ha estudiado mediante el código HYTEC-2D, la influencia de la zona redox tamponada con grafito o materia orgánica sobre la estabilidad del reactor. Esta materia orgánica ha sido observada en las fases de argile de pile alrededor de la zona de reactor (fundamentalmente grafito, hasta un 9% de la fase sólida). La hidrólisis del grafito puede describirse por las siguientes relaciones:

$$C + O_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$

$$C + 3H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + 5H^+ + 4e^-$$

El valor de Eh controlado por el equilibrio del grafito está próximo a los -220 mV. Bajo estas condiciones reductoras, se observan minerales como pirita y galena (aunque en pequeñas cantidades (Bros *et al.*, 1993; Madé *et al.*, 2000a). El tiempo necesario para destruir la cantidad de grafito en un metro cúbico de medio poroso está próxima a los 35 Ma, es decir, el tamponamiento producido por el grafito es 250 veces más estable que el producido por el sistema siderita/ferrihidrita.

La introducción de una velocidad de disolución lenta ($1{,}5 \cdot 10^{-21}$ mol/m^{2}s^{-1}) para el grafito ha permitido obtener resultados bastante realistas de los valores de Eh. La simulación ha consistido en la imposición de un flujo de entrada de protones e iones bicarbonato y de un flujo de salida de oxígeno. Para flujos muy lentos ($<10^{-17}$ mol/m^{2}s^{-1}) la velocidad de disolución del grafito no tiene influencia sobre la estabilidad del reactor. Flujos más rápidos permiten el establecimiento de un ambiente reductor. Bajo estas condiciones de flujo se predice la disolución de uraninita y el desarrollo de una pluma de baja concentración de U por debajo de la zona de reactor. El Eh calculado es de –160 mV, el pH de 6,55 y la concentración de U en solución de $2{,}9 \cdot 10^{-8}$ mol/l, valores similares a los encontrados en el BAX04.

Según lo obtenido, la materia orgánica (el grafito) se puede caracterizar por lo siguiente:

- su muy baja porosidad y su impermeabilidad lo hacen una barrera física limitante de la penetración de aguas subterráneas oxidantes en el reactor,
- su papel reductor sirve para preservar la uraninita en el interior del reactor,
- su complejamiento con el uranio es fuerte y mejor que el que existe con los minerales de la arcilla o los oxihidróxidos. Este factor disminuye la migración potencial del uranio.

El tamponamiento redox controlado por el grafito (o la materia orgánica) podría explicar la preservación del reactor durante el tiempo geológico ($1{,}5 \cdot 10^9$ a). Además, la presencia de materia orgánica, y el control que ejerce sobre el Eh y la concentración de HCO_3^-, ayuda a estabilizar el comportamiento de la siderita. Por tanto, el grafito parece ser un mineral interesante para la estabilización de los parámetros hidrogeoquímicos en un sistema de almacenamiento de RAA.

Modelización con M3

Estos resultados obtenidos de modo determinista con el código HYTEC-2D han sido confrontados[51] con los resultados obtenidos con M3 estadísticamente (Gurban *et al.*, 1998). Adicionalmente, la comparación entre las dos aproximaciones se ha usado para predecir el comportamiento del sistema de almacenamiento durante largos periodos de tiempo.

M3 muestra la existencia de un efecto tampón alrededor del reactor (muestreo de 1993) expresado por una ausencia de transporte de uranio aguas abajo del mismo. HYTEC-2D da el mismo resultado en el caso de considerar la existencia del tamponamiento redox en el sistema.

Por otra parte, M3 muestra un aumento de la alcalinidad en la zona del reactor. Este aumento parece asociado a la descomposición microbiana de la materia orgánica que añade, además, capacidad reductora al sistema. Los resultados de la modelización fueron apoyados por nuevos resultados de la última campaña de muestreo que incluyó medidas *in situ* de Eh y muestreo e identificación de poblaciones microbianas. El papel de los mismos procesos fue también indicado por las predicciones de HYTEC-2D que muestran un aumento del pH en la zona de reactor, debido a la existencia de un efecto tampón.

En conclusión, la comparación realizada indica que las dos aproximaciones pueden usarse para completarse entre sí y comprender mejor los procesos que tienen lugar en la naturaleza. Por tanto, podemos aumentar la confianza en las herramientas usadas para las predicciones a largo plazo de la evaluación de la seguridad.

[51] El ambiente hidrogeológico de Bangombé se conoce bastante bien debido a los resultados de varias campañas de muestreo llevadas a cabo en las dos fases de este proyecto, las cuales han dado la oportunidad de hacer una comparación muy valiosa de las dos aproximaciones.

Modelización con RETRASO

Mediante la modelización con el código RETRASO, se han podido estudiar los factores que afectan a la meteorización de las rocas que envuelven el reactor de Bangombé, tanto la sensibilidad de la meteorización de uraninita a distintos parámetros (flujo y mineralogía, por ejemplo) como la comprobación de la capacidad de sorción de uranio por parte de las rocas (Del Nero, 1997).

La interacción agua-mineral se calcula con una ley cinética en la que la ecuación de la velocidad de disolución incluye un término de primer orden dependiente de la saturación y donde se asume una ley de velocidad de precipitación inversa a la de disolución. Los resultados obtenidos indican que el factor más importante en el empobrecimiento del contenido de uranio en solución es la anisotropía de las vías de flujo.

Okélobondo

Utilizando de base el corte mostrado en la figura Ok-14A, se plantearon distintos perfiles de evolución (C1, C2 y C3) en función de los materiales atravesados (Salas *et al.*, 2000a y c). También se tuvo en cuenta la discriminación de los dos tipos de agua encontrados en esta zona en función de sus características redox (figura Ok-10), aguas controladas por el par Fe^{2+}/Fe^{3+} (aguas de tipo I) y aguas oxidantes ligeramente básicas, prácticamente en equilibrio con los minerales de manganeso y subsaturadas en uraninita que parecen controladas por el par Mn^{2+}/Mn^{3+} (aguas de tipo II).

El sistema hidrogeoquímico se basa en el modelo global de flujo representado en la figura Ok-15A propuesto inicialmente por Gurban *et al.* (1996 a y b) que describe la existencia de dos sistemas de flujo controlado por la topografía. El tiempo de residencia está calculado en aproximadamente 20000 años.

Para llevar a cabo la modelización se seleccionaron 14 especies fundamentales, 28 complejos acuosos y 15 fases minerales con el objetivo de describir las soluciones acuosas y la composición mineral del acuífero. La composición litológica del mismo está formada básicamente por illita, esmectita, clorita, $Fe(OH)_{3(am)}$, caolinita, plagioclasa, manganita, cuarzo, calcedonia, pirita y uraninita. Se ha considerado que para todos los minerales su solubilidad está controlada por la cinética, excepto para calcedonia y $Fe(OH)_{3(am)}$. Las constantes de equilibrio se han tomado del fichero de datos de EQ3NR (Wolery, 1992b) y los datos cinéticos usados en los cálculos se basan en datos experimentales de la literatura (por ejemplo, Lasaga, 1984).

Los cálculos de transporte reactivo se llevaron a cabo con el código RETRASO, desarrollado por el grupo UPC-CSIC (Saaltink *et al.*, 1998). Para poder identificar los procesos geoquímicos principales que controlan la composición del agua se

construyeron tres modelos conceptuales en una dimensión (1D) y a temperatura de 25 ºC con sus propias características de flujo y atravesando diferentes litologías.

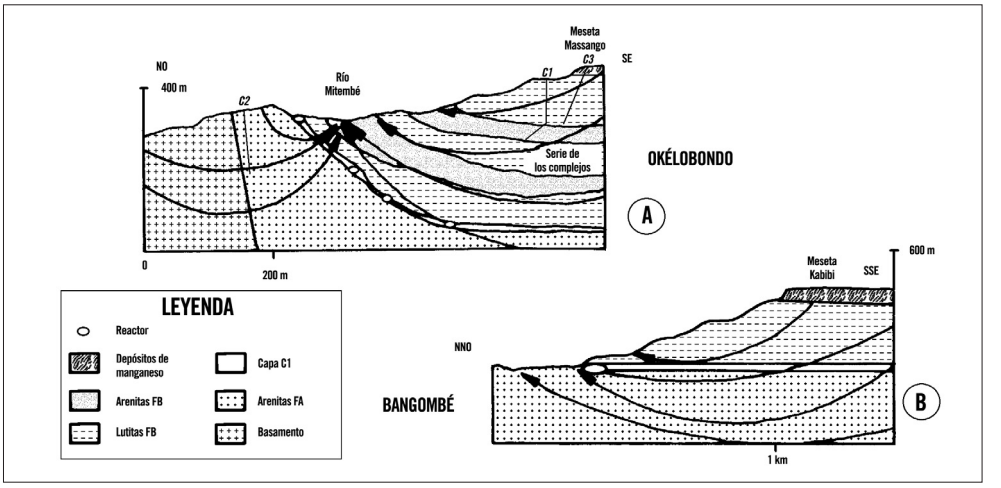


Figura Ok-15. Modelos del flujo subterráneo en Okélobondo (A) y Bangombé (B) según Gurban (1996 a y b). Los perfiles señalados como C1, C2 y C3 hacen referencia a las vías de flujo utilizadas en las simulaciones de transporte reactivo que se comentarán en el apartado de modelización (modificado de Salas et al., 2000a y c).

Modelo de reacción C1: Pelitas y complejos dolomíticos

En C1 se asumió una columna heterogénea formada por 180 m de pelitas de la formación FB (con illita, cuarzo, plagioclasa, dolomita, feldespato potásico y clorita) y 20 m de dolomías (con dolomita, illita, cuarzo, clorita y feldespato potásico) en la parte inferior.

El principal proceso que tienen lugar en las pelitas es la disolución de clorita que conlleva un aporte de iones Fe^{2+} que posteriormente se oxidan y precipitan como $Fe(OH)_3$. El contenido de hierro en solución alcanza valores similares a los medidos en el agua de tipo I (de 10^{-6} a 10^{-5} mol/l). El pH está controlado por la disolución de pequeñas cantidades de dolomita dispersa en las pelitas. Por tanto, la distribución pH-Eh está definida por la concentración de Fe y la disolución de dolomita. Como resultado, esta distribución evoluciona siguiendo el equilibrio de $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$, que coincide con la distribución de las aguas de tipo I.

Modelo de reacción C2: Arenitas

En C2 la litología está dominada por las arenitas. Los procesos geoquímicos son similares a los descritos para el sistema pelítico anterior, con mayor proporción de cuarzo y menor proporción de minerales más reactivos. Las concentraciones resultantes de Fe son menores y, por tanto, aunque la distribución en el diagrama Eh/pH es similar a la simulación anterior, el equilibrio $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$ se obtiene a valores mayores de Eh.

Modelo de reacción C3: Yacimiento de manganeso

En C3 se asume una vía de flujo que se infiltra a través de la meseta de Massango (figura Ok-15A) antes de comenzar su avance por el mismo tipo de li-

tologías que en C1. En esta meseta hay importantes depósitos de manganeso formados fundamentalmente por rodocrosita, manganita, dolomita y silicatos (illita, clorita, plagioclasa, feldespato potásico y cuarzo).

La disolución mineral es la que controla la geoquímica en los primeros metros de la columna. En primer lugar se disuelven rodocrosita, manganita, dolomita y clorita, hasta que la rodocrosita deja de disolverse por alcanzar la sobresaturación debido a la disolución de dolomita. A partir de ahí la rodocrosita aparece siempre precipitando y, por tanto, la concentración de Mn tiende a descender.

Clorita y esmectita alcanzan el equilibrio en las pelitas y, consiguientemente precipita esmectita. La concentración de Fe permanece prácticamente constante ($2{\cdot}10^{-7}$ mol/l) y más baja que la de Mn, lo cual coincide con las características encontradas en las aguas de tipo II. Las concentraciones calculadas de carbonato, calcio y magnesio son similares a los datos analíticos, confirmado así la disolución de dolomita.

La evolución pH/Eh indica que las aguas de recarga caen en el campo de estabilidad del Mn^{2+}. Disuelven rodocrosita y manganita alcanzando el equilibrio con ambos minerales. También la pirolusita está en equilibrio y podría precipitar en los primeros metros (como se observa en la zona meteorizada de los depósitos de Mn). Como resultado de la precipitación de rodocrosita y del descenso de la concentración de Mn, el límite entre Mn^{2+} y rodocrosita se mueve hacia valores mayores de pH y el Eh disminuye a la par.

En las pelitas FB se asume que no hay minerales de Mn. Por tanto, en cuanto el flujo atraviesa los primeros metros de depósitos de Mn y entra en las pelitas, se producen los mismos procesos que en el modelo C1: la disolución continuada de clorita y la adición de Fe^{2+} a la solución, junto con la precipitación de $Fe(OH)_3$. Debido al exceso de electrones, el valor de Eh cae y la esmectita alcanza el equilibrio. Subsiguientemente, la continua disolución de dolomita aumenta el pH y se produce la precipitación de esmectita. Este proceso consume Fe^{2+} y el valor de Eh aumenta (ver figura Ok-10). Como consecuencia de todo esto, la manganita alcanza el equilibrio a unos 150 m de profundidad y la geoquímica del agua intersticial evoluciona de acuerdo con el equilibrio manganita-rodocrosita. Los valores de pH-Eh resultantes son muy similares a los encontrados en las muestras de agua de tipo II.

En la zona de los complejos, la dolomita alcanza el equilibrio para valores de pH de alrededor de 8. La plagioclasa es menos abundante en estas litologías que en las pelitas y la concentración de Al y Si en solución disminuye. Como resultado, disminuye también la saturación en esmectita que se disolverá hasta alcanzar el equilibrio. Esto provoca la caída del Eh ligeramente al final de la pauta de reacción (figura Ok-10).

La variabilidad de los datos analíticos podría explicarse por los cambios ambientales en el agua de infiltración (el pH y la alcalinidad podrían modificar la disolución de rodocrosita y la precipitación de $Fe(OH)_3$) y por cambios en los parámetros que controlan la disolución y precipitación mineral: superficies reactivas de los minerales y leyes cinéticas (resultados obtenidos a partir del análisis de sensibilidad).

Consideraciones

La composición química y los valores de pH y Eh de las aguas muestreadas en la parte superior del margen oriental del sistema de Okélobondo (aguas de tipo I), puede explicarse en términos de la interacción de la recarga meteórica con las pelitas FB, las dolomitas y las arenitas FA. La disolución de silicatos ricos en Fe y la precipitación continuada de $Fe(OH)_3$ mantienen los valores de Eh a lo largo del equilibrio entre $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$, alcanzando valores próximos a 0,0 V. La uraninita no se disuelve en estos bajos valores de Eh obtenidos. Esto podría explicar las bajas concentraciones de U obtenidas en las aguas de las pelitas y los complejos dolomíticos por encima del yacimiento de Okélobondo.

La elevada relación Mn/Fe y los elevados valores pH-Eh de las aguas muestreadas en la parte inferior del sistema de Okélobondo (aguas de tipo II), se atribuyen a la interacción de las aguas de recarga con los yacimientos de Mn localizados en la meseta de Massango. Se requieren tres factores clave para obtener el quimismo de las aguas de tipo II: (a) una rápida disolución de una fase con Mn; (b) una lenta disolución de una fase con Fe; y (c) una fuente continua de alcalinidad. Por tanto, la disolución de rodocrosita suministra Mn al agua intersticial y los elevados valores de pH son el resultado de esa disolución y de la de dolomita, minimizando así la disolución de la clorita con Fe.

Modelización de un frente redox en Bangombé

El aspecto más destacable del depósito de Bangombé como análogo natural es que tanto el uranio como los productos de activación y de fisión generados durante su etapa como reactor, se encuentran actualmente en el ámbito de un proceso de meteorización bajo clima ecuatorial húmedo con entrada de aguas oxidantes.

El ambiente redox en las aguas subterráneas quedará definido por la interacción entre la capacidad oxidante de las aguas y la capacidad redox de la roca, estableciéndose un estrecho límite entre las zonas en que cada uno de estos procesos es dominante, denominado frente redox. El desplazamiento de este frente dependerá de las capacidades antes mencionadas y de las propiedades hidráulicas de los medios que atraviesa. A lo largo de su desplazamiento, el frente redox interaccionará con el reactor y producirá una movilización de uranio que podrá verse transportado.

Existe, por tanto, una analogía entre este tipo de frente redox y el que se espera

tenga lugar en un almacenamiento geológico de residuos de alta actividad en el que la capacidad oxidante de las aguas se verá incrementada por el proceso de radiólisis.

Con este planteamiento, Peña *et al.* (1998) realizaron una simulación del movimiento de un frente redox y del avance del proceso de meteorización a lo largo de una serie de materiales en el depósito de Bangombé. Para ello partieron de un modelo conceptual determinado que se resume a continuación, y usaron el código MPATH (Litchner, 1992) para la simulación.

Como ya se ha comentado, el desplazamiento del frente redox quedará definido por la interacción entre la capacidad oxidante de las aguas y la capacidad redox de la roca, dependiendo esta última de las propiedades hidráulicas de los materiales, de la cinética de las reacciones redox en la interacción agua/roca y de la abundancia mineral de las fases implicadas. Por otro lado, el desarrollo de un perfil de meteorización dependerá a su vez, de la cinética de las reacciones de meteorización.

Dentro de la capacidad redox de los materiales de Bangombé, se puede adjudicar el papel de tamponador redox a tres sistemas geoquímicos: la materia orgánica, abundante en la zona del reactor en forma de material sólido grafítico; el sistema Fe(II)/Fe(III) representado por la clorita ferrosa (daphnita) y la ferrihidrita; y el sistema U(IV)/U(VI) representado por la uraninita y la schoepita. De acuerdo con Gurban *et al.*, (1996 a y b) estos autores prescinden del sistema de materia orgánica dada su baja cinética de reacción.

El código MPATH calcula la interacción fluido/roca resultante del transporte advectivo de un fluido a través de un medio poroso. Este código resuelve un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden (no lineales) mediante la aproximación del estado cuasiestacionario (Lichtner, 1992). Las reacciones químicas consideradas en MPATH incluyen tanto reacciones homogéneas reversibles entre las fases acuosas como reacciones heterogéneas irreversibles de disolución/precipitación mineral. Las velocidades de las reacciones minerales irreversibles se describen mediante leyes cinéticas de diferentes formas.

En concreto, para la modelización del avance del frente redox en Bangombé, las reacciones consideradas para la descripción de los sistemas redox son: (a) hidrólisis de la clorita ferrosa (daphnita) y producción de Fe(II) (aq); (b) oxidación por O_2 (aq) de Fe(II) (aq) y producción de $Fe(OH)_3$ (s); (c) oxidación por O_2 (aq) de uraninita y producción de U(VI) (aq); y (d) formación de schoepita.

Para el desarrollo del perfil de meteorización las reacciones consideradas son las siguientes: (a) hidrólisis de la clorita ferrosa (daphnita); (b) formación de gibbsita; y (c) formación de caolinita.

Todas las reacciones de disolución/precipitación de fases minerales han sido descritas cinéticamente mediante una ley de velocidad dependiente del pH,

de la proximidad o lejanía al equilibrio y, en algunos casos, de la fugacidad de oxígeno.

Por lo que respecta a la capacidad oxidante de las aguas hay que recordar que las que llegan a la zona del reactor procedentes del flujo horizontal dominante son menos oxidantes que las que proceden del flujo descendente más cercano a la atmósfera, por lo que para la simulación de avance del frente redox y para el desarrollo del perfil de meteorización se tuvo en cuenta sólo el flujo descendente de aguas meteóricas de gran capacidad oxidante.

Como perfil de referencia para los materiales considerados en la simulación se eligió el desarrollado en el sondeo BAX03 (Gauthier-Lafaye, 1996; figura Ok-16).

Los resultados de la simulación realizada se representan en la figura Ok-17, donde se pueden observar las distintas etapas de avance del frente redox y el desarrollo del perfil de meteorización en un tramo de material de 10 metros de profundidad, en el periodo simulado de 100000 años.

Los resultados indican que a lo largo del tiempo el proceso de meteorización produce la disolución progresiva de la mineralogía inicial (clorita ferrosa y uraninita) y la precipitación de una mineralogía secundaria formada, fundamentalmente por oxihidróxidos de hierro y uranio, y por caolinita. El avance del frente redox queda perfectamente marcado en el límite entre ambos conjuntos minerales.

En la figura Ok-16 se puede ver cómo los resultados de la simulación a 100000 años son equiparables a la situación observada en la actualidad en el sondeo BAX03.

El modelo conceptual utilizado reproduce con un grado de aproximación aceptable tanto la situación actual del frente redox como la mineralogía resultante de los procesos de disolución y precipitación asociados a la meteorización bajo clima ecuatorial húmedo que se ha desarrollado en la zona de Bangombé.

Modelización de la génesis de los yacimientos

Los procesos hidrológicos que han contribuido a la mineralogénesis de los yacimientos de uranio en la cuenca de Franceville en Oklo son todavía inciertos. Basándose en los datos disponibles sobre estratigrafía, sedimentología y petrofísica de los afloramientos en el área de Oklo, se llevaron a cabo una serie de experimentos de simulación (Salas *et al.*, 2000c) con el objetivo de restringir el sistema de paleoflujo hipotético a escala de cuenca. Se han aplicado modelos bidimensionales para comprobar las hipótesis sobre los sistemas de flujo en la cuenca y su capacidad de transporte, la posible localización de las áreas de recarga y descarga y la existencia de drenes tectosedimentarios.

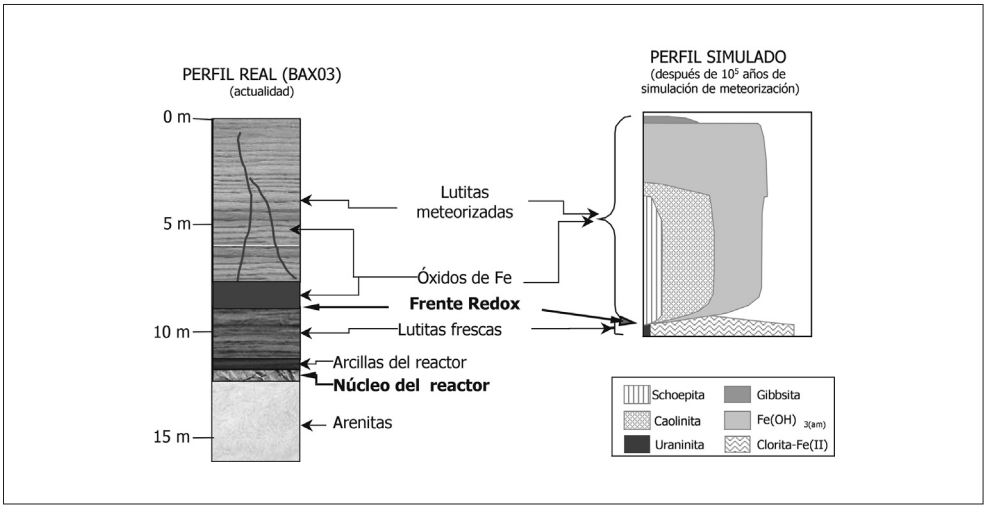


Figura Ok-16. Comparación entre el perfil natural y el resultante de la simulación realizada con MPATH (modificado de Peña et al., 1998).

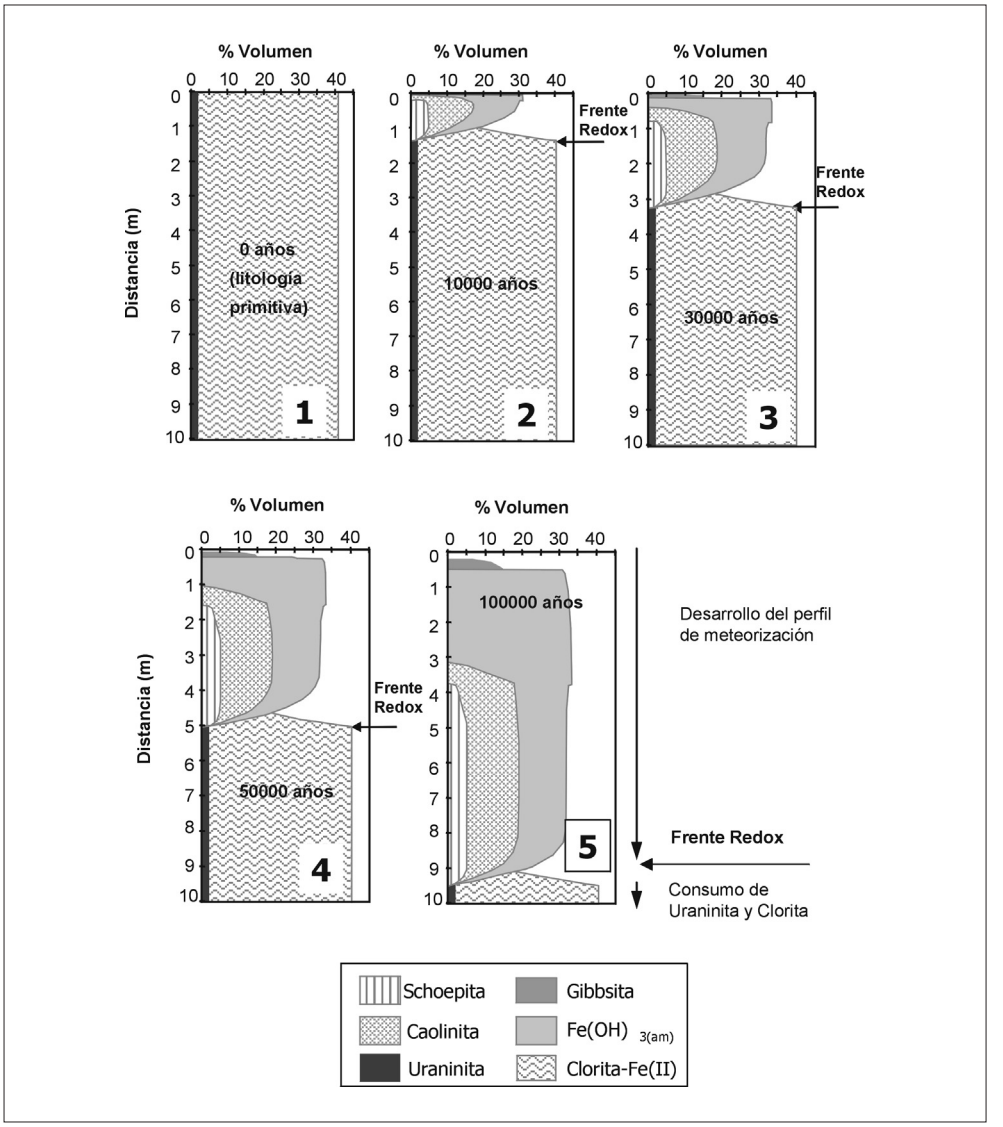


Figura Ok-17. Resultados de la simulación del proceso de meteorización en distintos momentos indicando la distribución de minerales en cada una de esas etapas (modificado de Peña et al.*, 1998).*

La formación de los yacimientos de uranio está fundamentalmente controlada por los mecanismos redox y por ello, se estudió (como uno de los posibles controladores del estado redox) la distribución de materia orgánica dentro de los yacimientos y de la cuenca. También se analizaron algunos factores hidrogeológicos como las conductividades hidráulicas, la fracturación y el flujo preferente por drenes tectónicos y sedimentológicos.

Como ya se comentó en el apartado del Marco Geológico, la serie Francevilliense está compuesta por cinco unidades estratigráficas (FA, FB, FC, FD y FE). Aunque las formaciones más relevantes en el estudio de este análogo son FA y FB, el análisis a nivel de cuenca requiere la incorporación de todo el conjunto estratigráfico.

> La formación detrítica FA se localiza en la base de la columna y está formada por conglomerados en la base y arenitas y lutitas fluviodeltaicas hacia el techo de la serie. Tiene espesores de 100 m en los bordes de la cuenca y de 1000 m en las áreas más subsidentes (Gauthier-Lafaye y Weber, 1989). La formación FB está constituida por litologías con un comportamiento claramente reductor como consecuencia de la materia orgánica dispersa. El tamaño de grano es más fino que en la formación anterior y la potencia oscila de 400 m en los bordes de la cuenca a 1000 m en la parte central. La formación FC contiene depósitos de jaspe y dolomías y representa el final del ciclo sedimentario que comenzó con la sedimentación de FB. La formación FD consiste, fundamentalmente, en lutitas y pizarras negras con finas capas de ceniza silicatada y materia orgánica, y la formación FE está constituida por arenitas, lutitas y pizarras negras limosas.

Los yacimientos de uranio son lentejones de uraninita localizados en la unidad arenítica a techo de la formación FA, en contacto con las lutitas organogénicas de la formación FB.

En cuanto a los procesos mineralogenéticos, la formación de estos yacimientos parece ser una consecuencia de la interacción entre dos sistemas redox diferentes: (1) aguas oxidantes con elevada concentración de especies acuosas de uranio; y (2) ambiente reductor con materia orgánica dispersa. El uranio precursor se sitúa en los sedimentos detríticos ricos en uranio que fueron atravesados por las aguas oxidantes capaces de lixiviar este elemento. La precipitación de uraninita fue una consecuencia de la disminución de la fugacidad de oxígeno debido a la interacción con el ambiente reductor. Por tanto, el sistema de flujo compatible con los yacimientos de uranio debe consistir en aguas oxidantes que disuelven minerales uraníferos de los sedimentos basales de la formación FA y que luego interaccionan con la materia orgánica situada en el techo de esta formación (en contacto con los sedimentos pelíticos de FB).

Modelos simulados

Debido a la escasa información se plantearon dos posibles modelos conceptuales (Salas *et al.*, 2000c): (a) flujo por convección térmica inducido por un gradiente geotérmico dado y (b) flujo condicionado por la topografía debido a un gradiente topográfico dado. Se utilizaron la temperatura y la presión como variables de estado y la concentración de la fase fluída como una constante. La modelización se llevó a cabo con el código CODE_BRIGHT (Olivella, 1995).

Modelo 2D considerando un flujo de convección térmica

Este modelo considera la convección térmica en las arenitas fluviodeltaicas con U de la formación FA en una sección W-E, con una longitud de 40 km a través de la cuenca de Franceville. Se asumió un flujo en estado estacionario sin fuentes ni sumideros y una distribución de porosidad fija. También se asume una temperatura fija de 190 ºC en la base de FA y se calcula una temperatura de 150 ºC para las zonas de reactor (Gauthier-Lafaye, 1986). Se llevaron a cabo varias simulaciones con diferentes conductividades hidráulicas para comprobar el efecto de la convección. Las permeabilidades se compararon con datos de la bibliografía para formaciones similares y depósitos de petróleo. No se incluyeron en el modelo los efectos de la compactación y la presencia de drenes estatigráficos y tectónicos.

Los resultados indican que el flujo convectivo tiene lugar para números de Rayleigh por encima de 40 en la base de la cuenca. Este número se consigue para valores de permeabilidad equivalente de 6 m/año en FA. Este valor puede variar dependiendo del valor de permeabilidad equivalente considerado para FB. La velocidad máxima del flujo convectivo se alcanza para valores del orden de 0,1 m/año. Aunque este conjunto de parámetros representan un escenario bastante realista, este modelo de convección libre queda descartado como mecanismo de flujo por dos razones:

- se obtienen varias celdas de flujo ascendente en distintas localizaciones del corte transversal, mientras que los yacimientos de U de Oklo se restringen al margen oeste de la cuenca y
- el sistema de flujo no proporciona un modelo conceptual razonable que permita mantener el estado de oxidación de la solución durante el transporte del uranio.

Modelo 2D considerando un flujo condicionado por la topografía

Este modelo alternativo considera un flujo de fluidos debido a la infiltración de aguas meteóricas y a la circulación en respuesta al relieve paleotopográfico durante la época metalogenética (Gauthier-Lafaye, 1986). Se han comprobado dos relieves paleo-topográficos hipotéticos:

- un gradiente topográfico que afecta al conjunto de la cuenca y al basamento aflorante en sus límites y
- un gradiente topográfico que afecta sólo a los materiales del basamento granítico aflorante en los flancos de la cuenca.

En el primer caso se simula una sección de 100 km como representación de la cuenca inicial con parámetros hidrodinámicos similares al caso de convección y con permeabilidad reducida para la formación FB. Las velocidades de flujo de 0,1 m/año se alcanzan para un gradiente topográfico de 0,0123. Este gradiente se considera el límite superior. Si se tiene en cuenta un área de descarga en las formaciones superiores a la zona del reactor, las pautas de flujo que se obtienen son razonables: un flujo ascendente en el margen occidental que coincide con la distribución asimétrica de los yacimientos en la cuenca. El efecto reductor de la parte inferior de FB facilitaría las elevadas concentraciones de uranio. Sin embargo, el sistema de flujo simulado no es apropiado para la localización específica de los yacimientos en Oklo; además, los fluidos meteóricos que hubiesen pasado a través de la formación FB, habrían perdido la mayor parte de su contenido en oxígeno, mientras que lo que se requeriría para mantener el uranio en solución serían fluidos oxidantes. Además, no hay evidencias de elevación paleotopográfica en el margen oriental de la cuenca. Por tanto también este modelo se considera poco satisfactorio.

En el segundo caso se simula un gradiente paleotopográfico de 0,06 en el margen occidental de la cuenca, principalmente afectando al material del basamento y en menor grado al sedimentario. También se incluye en el modelo una zona de falla conductiva representando la falla de Léyou-Mounana, actuando como drenaje. Las velocidades de flujo simuladas no son suficientes y las características del campo de flujo no coinciden con la localización de los yacimientos de uranio. La zona de falla altera el sistema de flujo sólo de forma local; geoquímicamente, el estado redox obtenido con la disolución de silicatos de Fe, plagioclasas y feldespato potásico, es demasiado bajo para explicar la disolución de uraninita y el transporte de especies acuosas de uranio (el agua en equilibrio con estos minerales se encuentra en el campo de estabilidad de la uraninita).

Por tanto, se puede decir que la aplicación de modelos 2D ha resultado insuficiente para explicar la generación y localización de los yacimientos. La convección térmica no es capaz de proporcionar suficiente flujo de fluidos y solutos para la precipitación de los yacimientos. Además, las localizaciones de la precipitación de la mena derivadas del modelo de convección térmica no se corresponden con la localización real de Oklo. Por su parte, el flujo dirigido por la topografía requeriría gradientes paleotopográficos que no están apoyados por los datos geológicos y que no encajan bien con el sistema geoquímico.

Modelo 3D considerando un flujo condicionado por la topografía

Este modelo más complejo es capaz de representar las principales estructuras tectosedimentarias que pueden haber influido sobre el flujo regional. Se incluyen las siguientes características (figura Ok-18):

- un bloque granítico con baja permeabilidad localizado en el borde de la cuenca. El tensor de las conductividades hidráulicas se asume anisótropo con su principal componente vertical,
- la falla de Léyou-Mounana se considera un sistema tectónico regional que controla la sedimentación en el margen entre las cuencas de Lastourville y Franceville,
- se incluyen tres unidades diferentes dentro de la formación FA que se caracterizan por distintas propiedades hidrodinámicas y por su posición con respecto a la falla anterior. Una de estas unidades representa a los conglomerados basales muy permeables de FA,
- se considera un gradiente transversal topográfico (OSO-ENE) que afecta al macizo plutónico y a los sedimentos superficiales, y un gradiente topográfico (NNO-SSE) que es la principal fuente del flujo condicionado por la topografía.

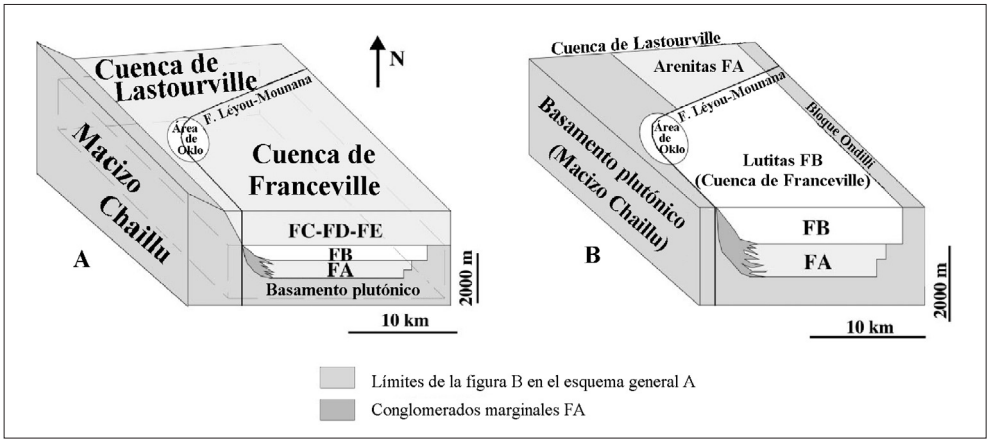


Figura Ok-18. Esquema geométrico del modelo conceptual de flujo 3D condicionado por la topografía (modificado de Salas et al., 2000c).

Para mantener el estado redox oxidante en los fluidos antes de alcanzar la localización del yacimiento de Oklo, ha tenido que producirse una recarga a través de las arenitas de la formación FA que afloran en la cuenca de Lastourville. La conexión hidráulica entre las arenitas de FA en esa cuenca y las mayores unidades conglomeráticas de FA en la cuenca de Franceville, la proporciona la falla de Léyou-Mounana.

El sistema de flujo resultante es fundamentalmente paralelo al eje longitudinal de la cuenca con vías de flujo preferentes en la base de la formación FA. Las velo-

cidades de flujo son del orden de 3 a $8 \cdot 10^{-8}$ m/s con los valores máximos en los conglomerados marginales. El flujo en el macizo plutónico es del orden de 10^{-10} a 10^{-12} m/s (varios órdenes de magnitud menor).

El flujo regional es fundamentalmente descendente y paralelo a la base de la formación FA. Debido a la geometría de la formación y a las características asumidas para la falla de Léyou-Mounana, el sistema de flujo gira en dirección E-W y finalmente vuelve a girar hacia un flujo ascendente verticalmente en el área de Oklo, donde se han almacenado los hidrocarburos.

De esta forma, el sistema de flujo obtenido explica la interacción del agua oxidante con los sedimentos basales FA y posteriormente con los fluidos reductores en el área de Oklo. El modelo 3D, por tanto, es capaz de explicar la localización del yacimiento de uranio en el margen occidental de la cuenca de Franceville como resultado de las estructuras tectónicas de la cuenca y de la presencia de unidades altamente permeables en la formación FA en el margen de la cuenca.

La aplicación de este modelo 3D parece ser capaz de reproducir las pautas de flujo que están de acuerdo con los datos existentes. Además, permite explicar las soluciones oxidantes con especies acuosas de uranio en la parte superior de los conglomerados marginales de FA, donde el principal componente de flujo es vertical.

Consideraciones

Los resultados de la modelización muestran que los modelos de flujo 2D son insuficientes para describir un sistema de flujo que sea compatible con la localización y distribución de los cuerpos de uraninita en la cuenca. Se ha desarrollado un modelo 3D que representa con éxito los posibles paleofluidos con sistemas de flujo suficientes en aquéllas partes de la cuenca donde se ha observado la mineralización.

Analogías

La analogía entre los reactores naturales de fisión de Oklo y los sistemas de almacenamiento de residuos nucleares hechos por el hombre consiste principalmente en que Oklo es el único lugar del mundo en el que los actínidos y los productos de fisión han estado en un ambiente geológico durante un largo periodo temporal. Aunque se ha podido obtener una gran cantidad de información cuantitativa, persiten todavía incertidumbres sobre las condiciones geoquímicas e hidrológicas que han dominado el sistema de Oklo durante el vasto periodo de tiempo en el que han existido los reactores.

La analogía no es completa, entre otras cosas porque no se espera alterar el medio hasta el extremo en que lo hicieron las reacciones de fisión. Sin embargo, sí puede utilizarse el comportamiento integrado del sistema geoquímico de Oklo con el fin de obtener algún conocimiento para el diseño del AGP. De hecho, el

sistema de Oklo es el que mayor número y variedad de analogías presenta de todos los análogos estudiados. En este sentido se pueden dividir las analogías en (Escalier, 1993; Miller *et al.*, 2000):

- analogías del comportamiento de los materiales del sistema de almacenamiento: combustible gastado, agregados metálicos, barrera arcillosa, innovación de materiales y geosfera.
- Analogías de la transferencia del inventario radiactivo (actínidos, productos de fisión y elementos nativos) en diferentes condiciones redox, mineralogías y temperaturas: procesos de especiación-solubilidad, sorción, coloides, actividad microbiana, generación de gases, radiólisis y criticidad.

Analogías de los materiales

Combustible gastado: estabilidad de la uraninita

Oklo es el único lugar hallado en la Tierra donde se han producido reacciones de fisión en cadena de forma natural. La uraninita del núcleo de los reactores de Oklo fue el combustible que alimentó estas reacciones y constituye un análogo casi perfecto de las pastillas de óxido de uranio empleadas como combustible en las centrales nucleares. Semejanzas destacables entre ambos materiales son las siguientes:

- La uraninita está compuesta básicamente por dióxido de uranio, al igual que las pastillas de combustible, y contiene cantidades medibles de productos de fisión y de sus hijos.
- La cantidad de ^{235}U en las zonas de reactor en el momento de la criticidad fue de aproximadamente un 3,7% (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996), similar al enriquecimiento de ^{235}U en el combustible comercial (4,1% para el elemento de combustible Westinghouse empleado en las centrales españolas).
- Las arenitas que se hallan bajo los reactores fueron desilicificadas debido a los fluidos hidrotermales generados durante las reacciones y llegaron a alcanzar una porosidad del 30 al 40%. Las lutitas suprayacentes colapsaron, de modo que las uraninitas fueron recompactadas y recalentadas durante varias decenas de miles de años. Este proceso es similar al de sinterizado del combustible nuclear, si bien mucho más lento y a menores temperaturas que el proceso industrial (en el que se alcanzan los 1700 °C). La principal diferencia es que en Oklo este proceso se dio en presencia de agua (Blanc, 1996b).
- Las uraninitas de Oklo contienen inclusiones metálicas con alto contenido en metales fisiogénicos del grupo del platino, similares a los nódulos insolubles existentes en las pastillas de combustible gastado (Kleykamp, 1985).

Pese a las similitudes entre la uraninita de las zonas de reactor de Oklo y los combustibles comerciales, hay importantes diferencias entre estos materiales, que pueden conducir a que su comportamiento a largo plazo bajo condiciones geológicas sea distinto. De entre dichas diferencias se pueden destacar las siguientes:

- Las zonas de reactor de Oklo funcionaron lentamente, durante periodos de cientos de miles de años, con la mena muy probablemente saliendo y entrando en etapas de criticidad muchas veces. Esto supone que las temperaturas máximas alcanzadas en Oklo (hasta unos 550-600 ºC) fueran menores que las que se alcanzan en un reactor nuclear. Consiguientemente, los productos de fisión en la uraninita de Oklo no han sufrido un fraccionamiento tan importante como en el combustible comercial, que tiene un tiempo de quemado de unos tres años y medio.
- En la uraninita de Oklo la reacción nuclear ha sido más lenta y menos completa que en el UO_2 de las pastillas del combustible, de forma que en ella los productos de fisión están en menor concentración que en éste. Por ejemplo, la comparación de los contenidos en productos de fisión en muestras de uraninita de Oklo (Pérez *et al.*, 2000) y en muestras de combustible gastado indica que son similares los contenidos en Ba, Sr, Nd, Mo y Rh, pero que el contenido en Cs es claramente inferior en las uraninitas que en el combustible nuclear (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999).
- Las uraninitas de Oklo contienen plomo, producido por desintegración radiactiva tanto del ^{235}U como del ^{238}U. Casi todas las uraninitas de Oklo han experimentado pérdidas de plomo durante su larga historia geológica al menos en una ocasión. El plomo aparece ahora en cristales de galena (PbS) dentro de la uraninita o cerca de ella, o ha escapado completamente de la vecindad de ésta. La presencia de grandes cantidades de plomo radiogénico (hasta más del 20% en peso) dentro de la uraninita afecta a su estabilidad química de manera diferente a como lo hace la presencia de un escaso porcentaje de productos de fisión en solución sólida en el combustible comercial gastado.
- Buena parte de la alteración de la uraninita en Oklo tuvo lugar bajo condiciones hidrotermales, poco representativas de las existentes en el sistema de almacenamiento.
- La presencia de grandes cantidades de materia orgánica próxima a o íntimamente mezclada con la uraninita en los reactores naturales ha influenciado el comportamiento químico, especialmente la estabilidad redox, de la uraninita.

Bruno (1996) indicó que la existencia de zonas de reactor con diferentes grados de alteración oxidante podría dar un indicio de la relación entre la estabilidad a largo plazo de la matriz del combustible gastado y el grado de oxidación. Los términos extremos de la escala de alteración oxidante estarían dados por RZ-10 (con uraninita bien preservada a 400 m de profundidad, con evidencias de coffinitización pero sin evidencias de formación de minerales secundarios de U^{6+}) y Bangombé (zona de reactor alterada, próxima a la superficie, con uraninita, coffinita y también con evidencias de la formación de minerales secundarios de U^{6+}). Esto ha sido documentado extensamente mediante investigaciones mineralógicas acerca de los distintos tipos de uraninita y su relación tanto con los eventos geológicos y nucleares como con su posición con respecto al frente de meteorización actual.

La disolución del UO_2 es extremadamente lenta bajo las condiciones reductoras esperables en el sistema de almacenamiento, sin embargo, se acelera a medida que las condiciones se vuelven oxidantes. A pesar de ellas, esta velocidad no se hace significativa hasta que el combustible es oxidado más allá de la fase U_3O_7. Esto tiene importancia relevante en la evaluación de la seguridad puesto que, aunque el combustible estará situado en condiciones reductoras, el proceso de radiólisis puede provocar un cambio local a condiciones oxidantes aumentando así la velocidad de disolución del combustible. Aunque la matriz no se disuelva completamente, los radionucleidos pueden liberarse del combustible si éste se oxida a U_3O_8 puesto que su estructura cristalina se reordena en ese estado de oxidación y puede permitir la liberación de los radionucleidos, en un grado incluso mayor que el debido a simple disolución (Miller *et al.*, 2000).

Para poder extrapolar a largo plazo estas observaciones realizadas en laboratorio, es necesario el uso de análogos. La existencia de muchos yacimientos de uranio de cientos de millones de años de edad apoya la observación de que la cinética de disolución en sistemas naturales es lenta. Para poder explicar esta longevidad se han hecho muchos estudios sobre los factores críticos que afectan a la estabilidad a largo plazo de la uraninita. En Oklo se han producido al menos seis generaciones de uraninita a lo largo de su historia geológica (Jensen y Ewing, 1998; Trotignon *et al.*, 2000) y es difícil relacionar el hábito de las uraninitas con los modos y la duración de la corrosión. Si a este hecho se le añade que no se conoce cuánta agua ha fluido a través de la mena después de que finalizasen las reacciones, ni cuánto tiempo interactuaron las soluciones con la uraninita, ni a qué temperaturas, se deduce que es imposible determinar la tasa de disolución que ha tenido la uraninita en los reactores (Oversby, 2000). Los experimentos llevados a cabo en laboratorio han servido para determinar tasas de disolución a corto plazo y para comprobar que los mecanismos de disolución de la uraninita son básicamente los mismos que para el combustible gastado. De esto se infiere que los

procesos de alteración y disolución de la uraninita en Oklo pueden considerarse análogos de los que puede sufrir el combustible en el sistema de almacenamiento.

Como ya se ha comentado anteriormente, un FEP extensamente documentado en Oklo ha sido la coffinitización de la uraninita, que puede ocurrir a altas o bajas temperaturas. La coffinita formada a expensas de la uraninita atrapa muchos radionucleidos, pero se altera rápidamente si cambian las características químicas de la solución. Sería por ello necesario evaluar si la coffinitización es un escenario posible para la evolución del combustible gastado (Trotignon *et al.*, 2000).

Con respecto a la estabilidad de la matriz del combustible gastado bajo diferentes ambientes térmicos, nucleares y geoquímicos, el proyecto Oklo ha dado indicaciones cualitativas y cuantitativas de que los modelos usados actualmente para predecir la estabilidad de la matriz a largo plazo no se contradicen con la enorme cantidad de evidencias mineralógicas y geoquímicas recopiladas durante las investigaciones.

Es importante hacer notar que, pese a los notables procesos térmicos y nucleares sufridos a lo largo del tiempo por las diversas generaciones de uraninitas de Oklo, alrededor del 90% de la uraninita original se conserva todavía en los reactores (Miller *et al.*, 2000), y sólo se ha identificado una pérdida importante de uranio durante el funcionamiento de los reactores y en el evento hidrotermal que acompañó a la intrusión del dique de dolerita (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999). La disolución de uranio sólo ha tenido lugar de forma sustancial en conjunción con la oxidación de azufre, proceso que, al igual que los eventos hidrotermales, no ocurrirá previsiblemente en los conceptos actuales del sistema de almacenamiento.

Agregados metálicos y sus elementos asociados

En muchos combustibles comerciales de UO_2, los elementos Ru, Rh, Pd, Mo y Tc forman una aleación (denominada fase épsilon) que precipita como partículas metálicas en los bordes de grano y otros defectos de la red cristalina del UO_2 (Jeffry, 1967, Kleykamp, 1985, Janeczek, 1999).

Los agregados metálicos encontrados en las uraninitas de los reactores naturales de fisión pueden considerarse unos buenos análogos de esta fase. La principal conclusión obtenida de su estudio es que el ^{99}Tc puede estabilizarse en estos agregados y no ser tan fácilmente oxidado a una fase soluble como se ha asumido en muchos cálculos de la evaluación de la seguridad (Obersby, 2000).

Analogía de la barrera arcillosa

El halo arcilloso hidrotermal *(argile de pile)* que rodea el núcleo de los RZ y las lutitas de la formación FB que se hallan sobre los reactores se han estudiado como análogos de la barrera de ingeniería arcillosa del sistema de almacenamiento y de la geosfera arcillosa, respectivamente. La ventaja de este análogo es que Oklo es el úni-

co lugar del mundo donde se han podido estudiar los procesos de transporte y retención de los productos de fisión en arcillas durante un gran lapso temporal.

Los dos principales inconvenientes de esta analogía son los siguientes:

- La naturaleza, composición y textura de los minerales de la arcilla en los reactores naturales y en sus proximidades no es uniforme. Además en la *argile de pile* no hay arcillas bentoníticas, que son el análogo adecuado de la barrera arcillosa de ingeniería.
- Gran parte de los procesos de transporte y retención de radionucleidos tuvieron lugar bajo condiciones hidrotermales, condiciones poco esperables en un sistema de almacenamiento. Además, en algunos casos la movilización de los productos de fisión y la formación de arcillas fueron procesos contemporáneos.

El principal inconveniente de emplear bentonita como barrera de ingeniería arcillosa alrededor de los contenedores de residuos es la posible transformación de la bentonita en illita a lo largo del tiempo, debido a la circulación de agua y al incremento de la temperatura y de la presión. La illita no tiene las mismas propiedades que la bentonita en cuanto a la capacidad de retención y al hinchamiento, por lo que su comportamiento como material de sellado no es tan bueno. Sin embargo, en Oklo se ha observado que la *argile de pile* (mayoritariamente illítica) que rodea los núcleos de los reactores es efectiva como barrera hidráulica ante la circulación del agua y como barrera a la migración de los productos de fisión (Brandberg *et al.*, 1993).

No se puede decir lo mismo en el caso de Bangombé, cuyo reactor, a sólo 12 m de profundidad bajo la superficie del terreno, se encuentra sometido a meteorización bajo un clima tropical húmedo con variaciones estacionales de pluviosidad. En este reactor los minerales de la arcilla han sufrido una serie de transformaciones y el U procedente del núcleo del reactor se ha movilizado, llegando a hallarse en la actualidad en minerales de la arcilla a varios metros del núcleo y también disuelto en las aguas percolantes. Lo mismo sucede con las REE fisiogénicas y en ambos casos se ha determinado que el proceso de movilización es un proceso reciente (<1 Ma; Blanc, 1996b).

En general puede decirse que los estudios realizados en los materiales arcillosos que rodean los reactores muestran que los minerales de la arcilla que no están sometidos a meteorización tienen elevadas capacidades de retención (especialmente por sorción) de productos de fisión y actínidos (Bros *et al.*, 1994).

Daños producidos por la radiación

Los tamaños cristalinos de la illita del núcleo del reactor de Bangombé y de algunas muestras del manto arcilloso son menores (45 a 52 nm) que los del resto

de illitas del manto arcilloso (63 a 67 nm) y de las lutitas FB (69 a 79 nm) (Eberly *et al.*, 1996). Los pequeños tamaños cristalinos pueden estar causados por el daño producido por la radiación en la illita adyacente a la uraninita (Janeczek, 1999). Sin embargo, este tema requiere de una mayor investigación.

Innovación de materiales

Posible utilización de matriz bituminosa: degradación producida por la radiación

En los reactores de Oklo (Nagy, 1993) se han encontrado juntos betún grafítico y uraninita y este hecho ha permitido usar este sistema como un análogo para el estudio de la degradación del betún provocada por la radiación, sirviendo, así de complemento a los experimentos de laboratorio que no son estrictamente comparables con las situaciones reales a largo plazo.

La materia orgánica presente en los reactores naturales de fisión se ha estudiado como análogo de los asfaltos tecnológicos empleados como matriz del residuo. La analogía entre los dos materiales no es muy buena (Nagy, 1994), puesto que actualmente la materia orgánica de los reactores se parece más al grafito que al asfalto. A pesar de que en los diseños españoles actuales del sistema de almacenamiento para residuos radiactivos de alta actividad no está contemplada la utilización de matriz bituminosa, es muy interesante realizar aquí una breve reseña sobre la materia orgánica de los reactores naturales, debido a la importancia crucial que ésta parece haber desempeñado en la preservación de la uraninita en ellos.

Los reactores 1 a 6 de Oklo sólo contienen trazas de materia orgánica, pero los demás son ricos en ella (Nagy *et al.*, 1993). En estos últimos, la distribución de las sustancias orgánicas es heterogénea. Hay dos tipos de materia orgánica en los reactores: betún sólido y kerógeno. Durante la criticidad se generó betún líquido por reacción del kerógeno con el agua a elevadas temperaturas, y posteriormente este betún solidificó. El betún líquido ayudó a reducir el U(VI) de las soluciones acuosas a U(IV), lo que resultó en la precipitación de uraninita que incorporó isótopos fisiogénicos. Estos cristales de uraninita quedaron incluidos en el betún, y al solidificar éste, quedaron inmovilizados. Este mecanismo impidió las pérdidas de ^{235}U y productos de fisión durante largos periodos de tiempo; de hecho, se considera que el betún sólido fue más efectivo que los minerales de la arcilla en impedir la liberación de uranio y elementos fisiogénicos en Oklo (Nagy *et al.*, 1993).

El betún grafítico que envuelve la uraninita en los reactores naturales es todavía lo suficientemente sólido e hidrofóbico como para servir de medio protector de los granos de uraninita, inhibiendo la pérdida de ^{235}U y de productos de fisión atrapados en ellos. En uno de los reactores donde la uraninita no está incluida en betún sólido, varios productos de fisión han experimentado una sustancial migración desde la zo-

na de reactor (por ejemplo, Sr, Cs, Rb y Ba se han perdido casi completamente; Naudet, 1991). Por el contrario, en RZ-10, un reactor rico en materia orgánica, estos mismos elementos han sido retenidos muy eficazmente (Hidaka y Holliger, 1993; Hidaka *et al.*, 1993a). Estos datos sugieren que el uso de sólidos orgánicos hidrofóbicos, tales como el betún grafítico, como medio de inmovilización de radionucleidos en residuos nucleares debiera estudiarse de cara a su posible utilización en el sistema de almacenamiento (Nagy *et al.*, 1993).

Fosfatos y circones como nuevos materiales para la matriz del residuo

Se han hallado diferentes tipos de fosfatos y circones en las arcillas y en el núcleo de varias RZs, que atraparon actínidos y productos de fisión durante la criticidad de los reactores. Estos elementos han permanecido en el interior de estas fases minerales (bien como inclusiones o en su estructura cristalina) hasta hoy, casi 2000 Ma después de quedar retenidos en ellas.

Los apatitos tienen además la propiedad, a temperaturas superiores a 60 °C, de hacer desaparecer los daños que la radiación produce en sus redes cristalinas, por lo que no les afecta la metamictización (Trotignon *et al.*, 2000).

En condiciones de baja temperatura, la solubilidad de los fosfatos y circones es mínima, por lo que añadir estos minerales a la barrera de ingeniería arcillosa no ayudaría a mejorar la capacidad de retención de ésta. Sin embargo, se ha sugerido (Carpéna y Sère, 1996) que podría estudiarse la utilización de fosfatos o circones como matrices cristalinas del residuo. Esta sugerencia merece una mayor atención en el futuro.

Geosfera

En Oklo, la geosfera comprendería la parte del medio geológico que se extiende hacia fuera desde el borde exterior de la *argile de pile*. Los diferentes tipos de roca presentes en Oklo permiten estudiar los procesos de transporte en diferentes tipos de medios geológicos: (a) el transporte de radionucleidos por flujo en fracturas se ha estudiado en las arenitas FA (similares a rocas cristalinas fracturadas) que se encuentran bajo los reactores; y (b) los procesos de transporte de radionucleidos en formaciones arcillosas se han estudiado en las secuencias de lutitas FB que cubren las zonas de reactor. En todos los casos es muy importante diferenciar (y no siempre es fácil) entre los procesos hidrotermales pretéritos y los procesos de baja temperatura actuales.

Analogías de los procesos de transporte y retardo de radionucleidos

Especiación-solubilidad

Dentro de este apartado se incluyen dos aspectos fundamentales relacionados con la caracterización y predicción del comportamiento de los radionucleidos (en

cuanto a su migración y/o retención) mediante metodologías de modelización geoquímica. Estos aspectos son, por un lado, los cálculos realizados para la interpretación de los procesos de interacción agua-roca que controlan el comportamiento del sistema ("caracterización hidrogeoquímica del sistema") y, por otro, las simulaciones llevadas a cabo con el objetivo de predecir el comportamiento de elementos traza y de comprobar la aplicabilidad de códigos y bases de datos termodinámicos en tareas predictivas como las requeridas por la evaluación de la seguridad ("ejercicios de BPM").

Caracterización hidrogeoquímica del sistema

La utilización de distintos códigos y aproximaciones para la modelización geoquímica de estos sistemas ha permitido elaborar un modelo geoquímico para los procesos de interacción agua-roca en el sistema.

Ejercicio de BPM

En este análogo los elementos considerados fueron Al, Ba, Li, Mn, U y Zn, y posteriormente se incluyeron los REE. Las concentraciones y fases limitantes obtenidas por los distintos grupos, mediante la aplicación de diferentes códigos y bases de datos termodinámicos, son razonablemente comparables y se aproximan a los datos.

Una de las principales conclusiones obtenidas de este ejercicio predictivo, teniendo en cuenta la información mineralógica existente sobre el área (que indica la íntima asociación de los ciclos de U y Fe en Okélobondo) fue que la solubilidad del U se ajusta bastante bien a la tendencia y los valores de concentración medidos en el sistema natural, cuando se supone su coprecipitación en oxihidróxidos de hierro.

Sorción

Los actínidos y los productos de fisión que se movilizaron durante las diversas etapas de disolución y alteración de la uraninita de los reactores reprecipitaron dentro de éstos o bien migraron fuera de las zonas de reactor. Como resultado, los reactores están rodeados por halos de actínidos y productos de fisión lixiviados de la uraninita y dispersados en las rocas encajantes. Se conoce poco el grado de migración de los elementos gaseosos o volátiles (gases nobles, I, Cs, Sr y Rb), pero sí se sabe que estos elementos desaparecieron casi completamente de los reactores y de sus proximidades. Las distancias mínimas de migración de algunos productos de fisión se han determinado a partir de análisis de éstos o de sus hijos estables en las rocas encajantes. Muchos estudios geoquímicos sugieren que la mayor parte de los productos de fisión se retuvieron en los primeros 10 metros alrededor de los reactores. Los principales procesos de retardo fueron la sorción y la precipitación, que limitaron la movilidad de muchos actínidos y productos de fisión bajo las con-

diciones reductoras que prevalecieron en y alrededor de los reactores. Las distancias mínimas de migración determinadas para algunos elementos en las Formaciones FA (arenitas situadas bajo los reactores) y FB (lutitas ricas en materia orgánica situadas sobre los reactores) son las siguientes (Janeczek, 1999):

Ru: 12 m (FA)
Tc: 10 m (FA)
Ag, Mo, Pd, Sn, Te: 6,5 m (FA)
^{235}U: 0,6 m (FA); 6,5 m (FB)
LREE: 1,3 m (FA); 5,5 m (FB)
Pb: 3 m (FA)
Xe, Kr, I, Cs, Rb, Sr: pérdida casi total.

Se han hallado evidencias indirectas del comportamiento de algunos radionucleidos importantes: retención de Pu en clorita y apatito (Bros, 1993; Bros *et al.*, 1996), indicación de posible retención de yodo, probable retención de Tc en clorita y óxidos de Mn. Se ha prestado una atención especial a los REE y se ha evidenciado el comportamiento diferencial de las ligeras y las pesadas, debido a la diferente estabilidad de los complejos carbonatados que forman (Stille *et al.*, 2000). Se han observado procesos de retención de REE en arcillas (clorita, illita/esmectita) y en óxidos de Fe-Mn, así como su incorporación en la red de fosfatos.

Es necesario indicar aquí que muchas fases minerales investigadas en Oklo en relación con el proceso de sorción (clorita, illita, oxihidróxidos de Fe) se pueden encontrar casi en cualquier geosfera arcillosa o granítica, por lo que las observaciones hechas en Oklo al respecto serán de utilidad a la evaluación de la seguridad (Trotignon *et al.*, 2000).

Coloides

Caracterización y capacidad de transporte

Las conclusiones más destacadas de los estudios sobre los coloides presentes en los yacimientos de Oklo, Okélobondo y Bangombé son que el material coloidal posee una gran capacidad para captar uranio, por lo que constituye un sumidero eficiente para este elemento. Sin embargo, el U presente en el agua está fundamentalmente en la fracción en solución, dado que la concentración total de coloides en las aguas es muy baja. En el somero sistema de Bangombé sólo alrededor del 2% del total de U presente en el agua se asocia a los coloides. Este porcentaje debe ser incluso menor en el yacimiento de Oklo.

Estos datos vienen a corroborar los estudios sobre coloides realizados en Poços de Caldas, que también indicaban que la relevancia de la fracción particular en el transporte de radionucleidos es escasa.

En cuanto al tipo de coloides encontrados, éstos son fundamentalmente silicatos y silicoaluminatos, y en menor medida oxihidróxidos de Fe, Ti, Al y Mn, carbonatos y sulfatos. También es destacable la presencia de coloides fosfatados por su importancia como sumideros de REE y como causantes de su fraccionamiento.

Actividad Microbiana

El estudio llevado a cabo en este sistema indica que existe una gran variedad de microbios en las aguas subterráneas, y además se encuentran en un número comparable al encontrado en otros sistemas naturales a profundidades semejantes. De forma complementaria, el análisis específico de los efectos de la actividad microbiana en el subsistema de Bangombé ha permitido identificar la influencia de los microbios en el estado redox de las soluciones y la capacidad reductora del sistema agua - roca - materia orgánica mediante el descenso del Eh y el aumento de la alcalinidad.

Generación de gases

Los elementos Xe, Kr y I se produjeron de forma abundante en las reacciones de fisión, y debido a que poseen un radio iónico mayor que el del uranio no fueron retenidos en la estructura de la uraninita, escapando en forma de gas. Es posible que la migración de ese gas desde el interior de los granos de uraninita sea el proceso responsable de las estructuras especiales que presentan éstas: bordes crenulados, canales y fracturas (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996).

Radiólisis

En el modelo de radiólisis se asume que muchos de los radionucleidos precipitan cuando atraviesan el frente redox provocado por dicho proceso. Esto está apoyado por las observaciones en Osamu Utsumi y en Oklo. En Oklo, se ha interpretado que algunos de los productos de fisión oxidables han sufrido una oxidación debido a la radiólisis seguida por la disolución y migración fuera de la zona del reactor. A unos pocos metros de distancia esos elementos son reducidos y precipitados, probablemente debido a que el contenido de las especies oxidantes en el agua subterránea a esa distancia habría disminuido (Brandberg *et al.*, 1993).

La observación más notable realizada en Oklo acerca de la radiólisis es que el medio local fue capaz de contrarrestar los efectos de este proceso, e impidió que el U se oxidase, disolviese y movilizase de forma significativa tras el funcionamiento de los reactores, de modo que los REE fisiogénicas siguieron presentes en cantidades moderadas (Oversby, 2000). Este hecho sería debido a la retención de H_2 por las arcillas que rodean los reactores y por la reacción de las

especies oxidantes producidas por la radiólisis con el Fe(II) y, especialmente, con la materia orgánica presentes en los reactores y en las rocas que los rodean. La conclusión más notable de este estudio es, pues, que el efecto de la radiólisis no tiene por qué ser necesariamente la implantación de unas condiciones redox oxidantes.

Criticidad

De acuerdo con Oversby (2000) una de las conclusiones más importantes que pueden extraerse del estudio de las zonas de reactor de Oklo es que la criticidad es difícil de lograr en un medio natural, y que en el caso de que ocurra, es un proceso autolimitante. Este es un punto importante, que tiene relevancia en el análisis del comportamiento de los almacenamientos geológicos de residuos radiactivos, especialmente si el residuo es rico en isótopos fisibles.

Aportaciones a la evaluación de la seguridad

Las especiales características de este sistema natural hacen que sea uno de los análogos más citados en ejercicios de evaluación de la seguridad y también en cualquier intento de comunicación a audiencias no técnicas. Las principales aportaciones a los distintos aspectos de la evaluación de la seguridad se pueden resumir en lo siguiente.

Caracterización del sistema

En este proyecto se ha desarrollado una aproximación metodológica al muestreo y obtención de datos, al análisis de esta información, a su modelización y a la comparación entre las observaciones en el campo y los datos experimentales de laboratorio. Toda esta metodología puede emplearse para el desarrollo de los modelos de seguridad aplicables a los lugares de almacenamiento.

Desarrollo de escenarios y modelos conceptuales

La utilidad de los estudios de este sistema natural ha sido muy amplia y en muy distintos campos. En general se han podido desarrollar modelos de comportamiento y evolución de muchos de los componentes y subsistemas de un sistema de almacenamiento, y en otros casos la información obtenida ha servido de apoyo a los modelos ya existentes. Los aspectos más relevantes en los que Oklo ha aportado información fundamental son los siguientes:

- El análisis de la transferencia de radionucleidos durante el almacenamiento en una formación geológica profunda en escalas espacio-temporales adecuadas.
- El estudio del comportamiento a largo plazo de los materiales rocosos que ofrecen similitudes con las barreras arcillosas o bituminosas o de las for-

maciones esquistosas así como la migración en la geosfera (procesos geoquímicos, efectos térmicos, efectos de radiación), lo que ha permitido la comprobación de modelos específicos.

- La identificación de un inventario de los elementos que han migrado fuera de los reactores y de los que han permanecido estables en la uraninita o la matriz envolvente, estableciendo el balance de los elementos migrados y retenidos de una forma cuantitativa y modelizando los mecanismos que han permitido la migración y/o retención de los elementos fisiogénicos.

La contribución de Oklo con respecto a los modelos conceptuales del comportamiento del combustible gastado está citada explícitamente en algunos ejercicios de evaluación de la seguridad como AECL-94 (Goodwin *et al.,* 1994), donde se cita como apoyo al conocimiento de la evolución a largo plazo del sistema de referencia. También en TSPA-VA (1988) se hace referencia en varios apartados a la contribución de este análogo. De hecho, en las conclusiones de este ejercicio, se cita para insistir sobre la necesidad del aumento de la confianza sobre los procesos de movilización y transporte de radionucleidos en condiciones oxidantes y reductoras.

Otra contribución importante se refiere a la posibilidad del uso de nuevos materiales como constituyentes de las barreras de ingeniería. La comparación de la retención de productos de fisión entre los cristales de uraninita envueltos en grafito y los envueltos en minerales de la arcilla muestra claramente que la contención por el grafito es mayor, pese a la radiación que ha sufrido este grafito. Aunque es una buena observación cualitativa, no puede usarse cuantitativamente en la evaluación de la seguridad, debido a las diferencias entre Oklo y el sistema de almacenamiento.

En Oklo la composición del betún es muy distinta de la propia de los asfaltos tecnológicos usados como matriz de inmovilización. El betún de Oklo ha sido alterado hasta formar grafito casi puro debido a la pérdida de volátiles. Además, la uraninita está como cristales discretos o agregados cristalinos en el grafito y, por tanto, los efectos de la radiación están localizados, mientras que en el residuo los radionucleidos estarán dispersos homogéneamente en el betún dando lugar a dosis bajas no localizadas. Es muy difícil por tanto, aplicar los resultados del análogo natural a las condiciones del sistema de almacenamiento.

En algunas de las zonas de reactor se ha observado un silicato de U(IV) rico en Zr(IV) (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996). Este hecho es interesante en lo que respecta a la presencia de zircaloy-4 en los componentes estructurales del elemento de combustible gastado. El circonio procedente de esta aleación podría incorporarse a las reacciones de alteración de la matriz del combustible gastado en condiciones reductoras. La fase de U y Zr observada ha sido capaz de incor-

porar varios de los productos de las reacciones nucleares (^{240}Pu, ^{90}Sr, Zr, Ce y Nd); sin embargo, su morfología indica que se formó por interacción con fluidos hidrotermales y, por tanto, es difícil que se origine en las condiciones del sistema de almacenamiento.

Desarrollo de escenarios

Oklo ha ofrecido también la oportunidad de estudiar la migración de los radionucleidos ante el evento de intrusión de un dique de dolerita y durante el proceso de meteorización del reactor de Bangombé (Hidaka, 1995). Estas dos situaciones han sido las más extensamente investigadas y se describen en detalle a continuación.

Intrusión de un dique de dolerita

El mapa de distribución de uranio en el depósito de Oklo-Okélobondo muestra un incremento del contenido en uranio de las capas mineralizadas alrededor del dique de dolerita que intruyó hace unos 780 Ma (Michaud, 1998). Esto sugiere que se produjo un evento de disolución-precipitación de uranio durante la intrusión dolerítica o poco después. Esta intrusión se ha relacionado con un incremento del gradiente geotérmico en la cuenca, de modo que no sólo los reactores más próximos al dique se vieron afectados sino que, en general, todos los RZ sufrieron algún cambio. El dique por sí solo produjo un incremento local de la temperatura que cambió el sistema hidrodinámico en el reservorio FA, así como la interacción agua-roca y por tanto, las características químicas de los fluidos. Un fluido hidrotermal de elevada salinidad se correlaciona con este evento (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999).

El reactor más afectado fue RZ-13, que se halla a sólo 10 m del dique, y en menor medida, RZ-10, que se encuentra algo más alejado. En el reactor 13 las temperaturas pudieron alcanzar entonces los 400ºC, contribuyendo así a la eliminación del material orgánico inicialmente presente, y perdiéndose completamente el plomo radiogénico de la uraninita presente en dicho reactor (Holliger, 1994 a y b). Sin embargo, las uraninitas que se encuentran inmersas en materia orgánica y en las partes resilicificadas del núcleo del reactor no han experimentado dicha pérdida (Holliger, 1994 a y b). En RZ-10, se produjo un pérdida masiva de plomo de la uraninita (superior al 11%) y su precipitación como plomo nativo y en inclusiones metálicas (Holliger, 1992; Ewing y Janeczek, 1993).

Además del Pb (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996), otros elementos migraron a partir de las uraninitas durante el evento de la intrusión del dique de dolerita: Ru (fisiogénico y producido por descomposición radiactiva del ^{99}Tc fisiogénico), Rh y Te. Esto está evidenciado por la presencia de diversas fases minerales de Ru (asociado con As) halladas en Oklo, Okélobondo y Bangombé, que contienen además Pb, Co, Ni, U, Rh, Te, S, Se, Zr y Cu (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1999).

Escenarios de intrusión ígnea como el existente en Oklo han sido considerados, por ejemplo, en TSPA-VA (1998) aunque desde premisas distintas a las evaluables en este análogo.

Procesos de meteorización

Las localidades de Oklo, Okélobondo y Bangombé tienen un clima tropical húmedo, debido al cual se desarrollan en ellas notables perfiles de alteración. El grado de meteorización de cada reactor depende de su profundidad y de su localización en el perfil laterítico ideal. A menor profundidad, los minerales de la arcilla, la uraninita, los agregados metálicos y los apatitos son menos estables, favoreciendo la liberación de productos de fisión.

Así, las características químicas y mineralógicas específicas de los reactores próximos a la superficie parecen controladas por la interacción con el agua superficial. Este fluido es responsable de la disolución/cristalización de uraninitas, meteorización de cloritas y oxidación de betún en los reactores menos profundos, mientras que las zonas de reactor más profundas (10, 13 y Okélobondo) permanecen preservadas de la interacción con los fluidos superficiales. Por ejemplo, el reactor 10 es un sistema casi cerrado para los actínidos y los productos de fisión (Pourcelot y Gauthier-Lafaye, 1998).

Los reactores 1 al 9 no están directamente afectados por el desarrollo del perfil de alteración; sin embargo, son afectados por aguas meteóricas. El reactor de Bangombé se localiza a la profundidad a la que el suelo comienza a desarrollarse, por lo que es el más afectado por la meteorización, (Pourcelot y Gauthier-Lafaye, 1998). En esta RZ, la alteración ha sido tal que, caso de haberse fijado en la geosfera uranio empobrecido en ^{235}U procedente del núcleo del reactor, se lixivió y se produjo la fijación de uranio normal procedente de la mena que rodea el RZ (Blanc, 1994).

El perfil de meteorización desarrollado sobre el reactor de Bangombé ha sido el más estudiado. Se ha conseguido determinar cuantitativamente la distribución de uranio y REE en él, y los procesos causantes de dicha distribución. Asimismo, se ha conseguido modelizar el proceso de meteorización que acompaña al avance del frente redox al que se asocia este perfil (Peña *et al.*, 1998), así como la velocidad de este avance (Bros *et al.*, 2000).

Una observación interesante realizada en el perfil de Bangombé es que los carbonatos y las fases amorfas desempeñan sólo un papel secundario en la fijación del U (Salah *et al,* 2000). La abundancia de los uranilfosfatos y uranilsulfatos en este perfil enfatiza la importancia del azufre y del fósforo en la migración y retardo del uranio durante la meteorización. Por otra parte, en cuanto a los REE, la única fase de uranilo en la que se han observado concentraciones significativas de lantánidos ha sido una francoisita rica en LREE (especialmente en Ce). De hecho, las fases con uranilo parecen ser pobres candidatos para el retardo de lantánidos en la

geosfera durante la corrosión de residuos radiactivos de alta actividad (Jensen *et al.*, 1997; Jensen y Ewing, 1998). Esto no es consistente con la propuesta sustitución de lantánidos en la estructura de fases con U^{6+} (Burns *et al.*, 1997).

Criticidad

El estudio de Oklo también ha servido para el planteamiento del escenario de criticidad. En el ejercicio TSPA-VA (US DOE, 1998) se hace referencia a este análogo al hablar de los efectos disruptivos relacionados con la criticidad, como ejemplo que evidencia la importancia de los aportes de agua en el proceso. Indirectamente, esta referencia sirve para justificar la posible existencia de fenómenos de criticidad fuera del contenedor (*out-of-package criticality scenarios*). También en el ejercicio de seguridad SR-97 (SKB, 1999a) se hace mención a este análogo al hablar del escenario de criticidad.

Aportación de datos cuantitativos

La dilatada historia geológica de los reactores naturales de fisión implica un elevado grado de incertidumbre acerca de cuáles han sido los procesos actuantes en el sistema y cómo lo han afectado. Por ello, aunque en este análogo se han realizado muchas observaciones interesantes, la obtención en él de datos cuantitativos más o menos extrapolables a las condiciones del sistema de almacenamiento presenta serias dificultades.

Algunas observaciones de interés son las referidas a las distancias mínimas alcanzadas por diferentes radioelementos al ser transportados desde el núcleo de los reactores. Estos valores deben manejarse con precaución, puesto que las condiciones físicas e hidrogeoquímicas de migración y retención de dichos elementos han sido diferentes a las esperables en un sistema de almacenamiento. Sin embargo, pueden tener interés como datos semicuantitativos a contrastar en ejercicios de evaluación de la seguridad. Así, se ha medido una distancia mínima de migración del Pu en la *argile de pile* del reactor 10 durante la criticidad: 80 cm (Bros *et al.*, 1993), distancia del mismo orden de magnitud a la calculada en el ejercicio SKB 91 (SKB, 1992) para la migración del Pu en la barrera de ingeniería (Blanc, 1996b). Se han determinado asimismo distancias mínimas de migración de varios radioelementos en la geosfera que rodea los reactores, tanto en arenitas semejantes a rocas cristalinas fracturadas como en lutitas ricas en materia orgánica.

Otros datos interesantes obtenidos en este análogo son los de la velocidad de liberación de algunos elementos desde la uraninita de los reactores:

- ^{99}Tc: $1{,}5 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-6}$ años^{-1}, en condiciones reductoras y a alta temperatura (unos 400 °C) durante el funcionamiento de los reactores[52] (Curtis, 1996).

[52] La tasa de liberación está calculada como $\Delta=(^{99}Tc_{inicial} - {}^{99}Tc_{final})/(^{99}Tc_{inicial}$ x tiempo).

- ^{226}Ra: 195 Bq · kg^{-1} · $año^{-1}$ durante los últimos 8000 años en el reactor de Bangombé, bajo condiciones de meteorización (Bros *et al.*, 2000).

También se ha calculado la velocidad de avance del frente redox asociado al perfil de meteorización de Bangombé: 15 m/Ma (Bros *et al.*, 2000), que también corresponde a la velocidad de erosión del terreno, suponiendo que sea ésta la principal causa del descenso del frente.

Comprobación de códigos y bases de datos

El número total de códigos utilizados en la caracterización del modelo hidrogeoquímico del análogo y en el ejercicio de BPM asciende a 16 (tabla Ok-4). Un hecho destacable es la utilización de hasta cinco códigos acoplados de transporte reactivo, lo que convierte a Oklo en el análogo en el que se han utilizado más códigos de este tipo. Por otro lado, y aunque no se trata de un programa geoquímico, en Oklo también se utilizó el código CODE-BRIGHT (Olivella, 1995) para la realización de simulaciones termohidrológicas sobre la génesis del yacimiento (Salas *et al.*, 2000c). Se trata de un código acoplado termohidromecánico financiado por Enresa y utilizado en el análisis del comportamiento de la barrera bentonítica en el ejercicio de Enresa 2000.

Para la **caracterización del modelo hidrogeoquímico** se emplearon los códigos de especiación, pautas de reacción y balance de masas desarrollados por el *US Gelogical Survey*, WATEQ4F, (Ball y Nordstrom, 1991), PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980, 1990) y NETPATH (Plummer *et al.*, 1991), respectivamente, dentro de la metodología de problema inverso clásicamente definida en modelización geoquímica con esas herramientas. Son códigos de amplia difusión en el ámbito científico y todos ellos, especialmente el código PHREEQE, han sido utilizados en ejercicios de evaluación de la seguridad, proyectos de intercomparación y en otros análogos naturales (tabla Ok-4). El código PHREEQC (también desarrollado por el *US Geological Survey*; Parkhurst y Appelo, 1995) constituye el último eslabón en el desarrollo de los códigos de la familia PHREEQE. Pese a lo reciente de su aparición ya ha sido empleado en ejercicios de evaluación de la seguridad como SR-97 (SKB, 1999a) y en los análogos de Palmottu y Maqarin.

Junto a los anteriores, se empleó la versión 7.0 del código EQ3/6 (Wolery, 1992a), otro de los programas más utilizados en el ámbito científico y de la evaluación de la seguridad (tabla Ok-4). Además, este código ha obtenido recientemente el certificado de calidad (QA: *quality assurance*) para su uso en Yucca Mountain y se encuentra explícitamente contemplado como uno de los módulos del programa general de evaluación de la seguridad utilizado en TSPA-VA (U.S. DOE, 1998).

Tabla Ok-4. Utilización en ejercicios de evaluación de la seguridad, ejercicios de intercomparación y en otros análogos naturales de los códigos manejados en Oklo

	Códigos usados en Oklo	Ejercicios de evaluación de la seguridad	Otros análogos naturales	Ejercicios de intercomparación
Caracterización del modelo hidrogeoquímico del análogo	WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991)	SITE-94 (SKI, 1996)	Poços de Caldas El Berrocal	
	NETPATH (Plummer *et al.*, 1991)	SITE-94 (SKI, 1996) SR-97 (SKB, 1999a)	Cigar Lake El Berrocal Palmottu	
	PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980, 1990)	Project-90 (SKI, 1991) NRC IPA-2 (Wescott *et al.*, 1994) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Granitos (Enresa, 1997) AGP-Arcilla (Enresa, 1999) SPA (Baudoin *et al.*, 1999)	Cigar Lake El Berrocal Poços de Caldas Oklo Needle`s Eye Broubster South Terras Maqarin Oman Tono Mine Steemkampskraal	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b)	Project-90 (SKI, 1991) KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Arcilla (Enresa, 1999) TSPA-VA (U.S. DOE, 1998) SR-97 (SKB, 1999a) TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999)	Poços de Caldas Koongarra Palmottu Maqarin El Berrocal Kinnekulle Santorini	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	PHREEQC (Parkhurst y Appelo,1995)	SR-97 (SKB, 1999a)	Palmottu Maqarin	
	M3 (Laaksoharju y Skarman, 1995)	SR-97 (SKB, 1999a)	Cigar Lake Palmottu	
	CHIMERE (Coudrain-Ribstein, 1988)		Needle`s Eye	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	MINTEQ (Felmy *et al.*, 1984)			
	CHESS (Van der Lee, 1993)			MIRAGE (Marsily, 1990)
	KINDIS (Clement, 1992)			
	ACT2 (Geochemical Workbench) (Bethke, 1994)	TSPA-VA (US. DOE, 1998)		
	MPATH (Lichtner, 1992)	SITE-94 (SKI, 1996)	Poços de Caldas	Intercomparación (Cross *et al.*, 1991)

Tabla Ok-4. Utilización en ejercicios de evaluación de la seguridad, ejercicios de intercomparación y en otros análogos naturales de los códigos manejados en Oklo (continuación)

	Códigos usados en Oklo	Ejercicios de evaluación de la seguridad	Otros análogos naturales	Ejercicios de intercomparación
Comprobación de modelos acoplados	RETRASO (Saaltink *et al.*, 1998)		Poços de Caldas	Intercomparación (Cross *et al.*, 1991)
	HYTEC-1D (Van der Lee, 1997b) HYTEC-2D		Palmottu	
	(Salignac (1998b) STELE (Coudrain-Ribstein, 1988)		Needle`s Eye	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)

El código M3 (Laaksoharju y Skarman, 1995) es un programa que realiza cálculos estadísticos y de balance de masas desarrollado por el SKB sueco dentro de los trabajos realizados en el laboratorio subterráneo de Äspö. Se encuentra especialmente diseñado para el análisis de procesos de mezcla de aguas y ha sido utilizado en SR-97 (SKB, 1999a), así como en otros análogos naturales (Cigar Lake y Palmottu). Precisamente, en SR-97 se hace referencia explícita a la verificación realizada de este código en Oklo.

Los códigos CHIMERE (Coudrain-Ribstein, 1988), CHESS (Van der Lee, 1993) y KINDIS (Clement, 1992) son desarrollos franceses no utilizados hasta el momento en ejercicio alguno de evaluación de la seguridad. No obstante, el código CHIMERE ha participado en los principales proyectos de intercomparación de códigos de modelización geoquímica como MIRAGE (Marsily, 1990), CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) y CHEMVAL-2 (Read, 1994); el código CHESS, desarrollado dentro del proyecto MIRAGE, ha sido recientemente adoptado por la CEA francesa; y el código KINDIS, que permite la realización de cálculos cinéticos, se encuentra relativamente extendido en el ámbito científico y es frecuentemente empleado en las actividades francesas relacionadas con la evaluación de la seguridad.

El código ACT2 es el programa gráfico del código Geochemical Workbench (Bethke, 1994), código con unas opciones de cálculo muy parecidas a las de EQ3/6, con similares bases de datos pero con mejores interfaces de usuario. Se trata de un programa extendido en el ámbito científico, ha sido utilizado en el laboratorio subterráneo de Äspö (Bruton y Viani, 1997), en el Nevada Test Site (Baer *et al.*, 1994) y, recientemente, en algunos de los cálculos realizados sobre la sorción de radionucleidos en TSPA-VA (US DOE, 1998).

El código MINTEQ (Felmy et al., 1984) constituye un desarrollo de la US. EPA y se encuentra ampliamente utilizado en el ámbito científico. No obstante, la única referencia a su uso en el contexto de la evaluación de la seguridad se encuentra en el ejercicio de BPM realizado en Oklo, posiblemente porque este código constituye una versión anterior del más moderno MINTEQA2 (Allison et al., 1991), código este último sí utilizado en el ámbito de la evaluación de la seguridad. En la actualidad, la base de datos de MINTEQ es una de las incluidas opcionalmente en el código PHREEQC.

De los códigos de transporte reactivo utilizados en Oklo, sólo MPATH (Litchner, 1992) ha sido utilizado en ejercicios de evaluación de la seguridad. En concreto, este código fue utilizado en SITE-94 (SKI, 1996) para la realización de cálculos de "scoping" en el escenario de glaciación sobre la velocidad de avance de un frente redox desde la superficie hacia el sistema de almacenamiento. Además, este código participó en el ejercicio de comparación realizado en Poços de Caldas (Cross *et al.*, 1991) y es de uso común en el ámbito científico. El código STELE (Coudrain-Ribstein, 1988), programa acoplado que hace uso del CHIMERE como módulo geoquímico, ha participado en todos los proyectos de intercomparación realizados hasta la fecha (MIRAGE, CHEMVAL y CHEMVAL-2; tabla Ok-4) aunque su uso en análogos ha sido bastante restringido (sólo fue usado en Needle´s Eye) y no se ha usado en ejercicios de evaluación de la seguridad. Los códigos HYTEC (1D y 2D) son desarrollos franceses recientes y la única noticia hallada de su uso se encuentra, precisamente en Oklo. El código RETRASO (Saaltink *et al.*, 1998), es un desarrollo español financiado por ENRESA también muy reciente. Pese a ello, también ha sido utilizado en el análogo de Palmottu.

En cuanto a las **bases de datos termodinámicos** utilizadas (tabla Ok-4), una de las más referenciadas en este análogo es la base de datos de EQ3NR (el módulo de especiación-solubilidad de EQ3/6). Lo cierto es que esta referencia no es muy precisa ya que ese código puede manejar opcionalmente varias bases de datos distintas. Posiblemente con esta denominación se haga referencia a alguna de las versiones de la base de datos DATA0.COM. Por otro lado, la denominada base de datos GEMBOSCH (mantenida en el *Lawrence Livermore National Laboratory* y a veces también referenciada como LLNL) es, en realidad, la única "base de datos de bases de datos" actualmente existente. Se inició dentro del proyecto de estudio de Yucca Mountain y es la suministradora de las bases de datos manejadas por el código EQ3/6 (incluyendo las denominadas DATA0.COM y SUPCRT.COM). Las versiones generadas con esta base de datos han sido ampliamente utilizadas en otros análogos naturales (Oklo, Palmottu o el Berrocal, por ejemplo), en el establecimiento de los límites de solubilidad en distintos ejer-

cicios de evaluación de la seguridad como SITE-94 (SKI, 1996), SR-97 (SKB, 1999a) o TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999) y ha sido la base de datos termodinámicos utilizada para realizar todos los cálculos geoquímicos planteados en el TSPA-VA (US DOE, 1998).

La base de datos de NAGRA (una de las consideradas en el ejercicio de BPM) ha sido ampliamente utilizada en el ámbito de la evaluación de la seguridad. Su antecesora, la PSI, fue utilizada en el análogo de Poços de Caldas y Maqarin, posteriormente, ya como base de datos de NAGRA, fue la utilizada en el ejercicio de KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) para el cálculo de los límites de solubilidad y constituyó la parte central de la desarrollada para SR-97 (Bruno et al., 1997). Su uso y depuración continúa en la actualidad dentro de NAGRA y puede ser obtenida en un formato adecuado para el código PHREEQC.

El uso de alguna de las versiones de la base de datos de la NEA (también considerada en el ejercicio de BPM de Oklo) ha sido generalizado en el estudio de análogos naturales (Oman, Broubster, Oklo y Palmottu), constituye una de las referencias normalmente examinadas en los ejercicios de evaluación de la seguridad al determinar los límites de solubilidad de los radionucleidos (por ejemplo, SR-97 o TILA-99; SKB, 1999a; Vieno y Nordman, 1999) y es una de las normalmente distribuidas en códigos como EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b) o CHESS (Van der Lee y De Windt, 1999) .

Por último, la base de datos de WATEQ4F (Nordstrom *et al.*, 1990b) corresponde a una de las revisiones periódicas que se realizan con las bases de datos termodinámicos utilizadas por el *U.S. Geological Survey*, de muy amplia difusión en el ámbito científico. Debido al mantenimiento de que es objeto, esta base de datos es utilizada frecuentemente como fuente en la construcción y refinamiento de otras, incluidas algunas de las más frecuentemente utilizadas en la evaluación de la seguridad (por ejemplo, la de NAGRA).

Aportaciones a la comunicación a audiencias no técnicas

Como ya se ha comentado, Oklo es uno de los ejemplos naturales más adecuados y atractivos para la información a audiencias no técnicas, y como tal ha sido utilizado. Una de las posibilidades explotadas ha sido la elaboración de un vídeo *Nature`s own nuclear waste*, sobre Oklo perteneciente a una serie de cintas (junto con títulos como *Nature`s own technology*, sobre análogos arqueológicos, y *Nature´s own repository*, sobre Cigar Lake) editadas por el SKB sueco.

Asimismo, Oklo aparece (junto con Cigar Lake), en el video *Traces of the Future: Lessons from Nature for Waste Disposal*, financiado por las organizaciones relacionadas con el almacenamiento de residuos radiactivos de varios países y por la Comunidad Económica Europea. Desde su edición en 1994, este vídeo ha sido

ampliamente distribuido entre escuelas, colegios y autoridades locales en Suecia y Canadá (Smellie *et al.*, 2000).

Por último, y dentro de los usos más destacados de este análogo, Oklo constituye uno de los ejemplos incluidos (junto con Cigar Lake, Dunarobba y el cañón del Kronan) dentro de la exhibición flotante que realiza el SKB sueco todos los veranos a bordo del barco Sigyn. La experiencia obtenida en estas exhibiciones ha sido realmente positiva, suministrando al público una adecuada perspectiva de las escalas de tiempo geológicas manejadas en la evaluación de la seguridad (Lindqvist, 1996) y permitiendo una mayor interrelación con el público al haber personal encargado de responder las preguntas de la audiencia (Smellie *et al*, 2000).

Sin embargo, en el uso de la información de este análogo para el aumento de la confianza del público en la seguridad del AGP, no debe incurrirse en la simplificación de presentar el "fenómeno Oklo" como la prueba de la seguridad de cualquier tipo de almacenamiento geológico de residuos radiactivos. De hecho, por las características y la edad del fenómeno, la retención total del uranio y de todos los productos de fisión es imposible, y la contribución de la información del análogo de Oklo debe centrarse en evidenciar la baja movilidad de los REE, del uranio y de los transuránidos.

1.1.5. Análogo natural de El Berrocal (España)

Introducción

El emplazamiento de "El Berrocal" se localiza a 92 Km al SW de Madrid, próximo al pueblo de Nombela (Toledo), en la parte SE de la Sierra de Gredos (Sistema Central). El Berrocal está constituido por un plutón granítico en el que se alojan una serie de mineralizaciones de uranio. La elección como análogo de este plutón granítico y, más concretamente de una vena subvertical de cuarzo rica en uranio y encajada en el mismo, se debe a la gran variedad de materiales graníticos (desde inalterados hasta alterados hidrotermalmente, meteorizados o fracturados) y de condiciones (diferentes tipos de aguas más o menos oxidantes a diferentes profundidades) presentes en la zona y al hecho de que, a pesar de la existencia de condiciones desfavorables para la retención de radionucleidos, no se ha observado uranio fuera del plutón y la movilidad de radionucleidos se encuentra restringida a las proximidades de las fracturas.

El proyecto de El Berrocal comenzó en 1991 bajo supervisión de Enresa y Ciemat, con una fase 0 de análisis preliminar del área de estudio desarrollada desde 1989. Los participantes en el proyecto fueron: Ciemat (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, España); CIMNE (Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería,

Universidad Politécnica de Cataluña, Departamento de Ingeniería del Terreno, España); CEA/IPSN (Commisariat à l´Energie Atomique, Institute de Protection et de la Sûreté Nucléaire, Francia); AEA Technology (Analytical Sciences Centre, Harwell, UK); BGS (British Geological Survey, Fluid Processes Research Group, UK); INTERA (Melton Mowbray, UK) en la dirección científica del proyecto; y JRCCEC (Joint Research Centre of the Commision of the European Communities, Ispra, Italia), que colaboró en la realización de los test de trazadores. El proyecto terminó en 1995.

El objetivo general de este proyecto fue comprender y modelizar los procesos de migración que controlan la distribución de los radionucleidos naturales en un ambiente granítico fracturado, usando una aproximación que integra de forma global las características geoquímicas, estructurales e hidrogeológicas del emplazamiento elegido.

Al menos dos de las mineralizaciones de uranio encajadas en el plutón granítico de El Berrocal fueron explotadas económicamente durante varios años hasta que se abandonaron a finales de los años 60. Uno de estos yacimientos (un dique subvertical de cuarzo, de unos dos metros de espesor y rico en uranio) fue el principal objetivo de estudio del proyecto de El Berrocal. La zona cuenta con una infraestructura minera bien desarrollada que facilita los accesos, compuesta por una galería que atraviesa la mineralización y 19 sondeos, 10 de los cuales están situados en el interior de la galería y 9 en el exterior de ésta.

Las investigaciones se organizaron en cuatro grupos de actividades interconectadas (De la Cruz *et al.*, 1996):

- geología estructural, incluyendo análisis geométrico y cinemático a partir de datos de superficie y de sondeos,
- geoquímica, encaminada a la identificación de las fuentes de aporte de radionucleidos al sistema a partir de un estudio petrográfico, mineralógico y litogeoquímico, así como caracterización de las facies hidrogeoquímicas, análisis de especiación y estudio de la evolución del agua subterránea,
- hidrogeología, destinada a obtener modelos de flujo y de transporte, y
- test de trazadores.

La estructuración de la descripción que sigue a continuación comienza, como en los análogos anteriores, con una breve presentación de las características geológicas de la zona del yacimiento, incluyendo sus etapas de formación. Los aspectos mineralógicos y geoquímicos de las fases sólidas se han enfocado al estudio de los distintos tipos de granitos (diferenciados por los procesos a los que han estado sometidos), de los minerales de relleno de fracturas y de algunos procesos de retención de radionucleidos en las fases sólidas como la difusión en la matriz. En el apartado de hi-

drogeología se describen los distintos tipos de estudios realizados y los modelos de flujo propuestos para el sistema. A continuación se presentan los datos sobre caracterización hidrogeoquímica, tanto a nivel regional como local y finalmente los distintos ejercicios de modelización geoquímica llevados a cabo en el sistema: los procesos de interacción agua-roca que afectan a los isótopos de uranio y torio presentes en los rellenos de fractura del granito de El Berrocal y el ejercicio de modelización predictiva (BPM). Finalmente se presentan las principales analogías y las aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas.

Marco geológico

El plutón granítico de El Berrocal corresponde a una intrusión de edad tardihercínica a través de granodioritas, que son las rocas dominantes en el área de estudio. Esta intrusión se caracteriza por una morfología subredondeada, una superficie aflorante de unos 22 km^2, una elevada relación U/Th y una composición característicamente enriquecida en SiO_2 y PO_4^{3-}.

El plutón de El Berrocal corta al dique aplítico de Almorox-Navamarcuenda, que forma una banda sigmoidal en superficie (parte Oeste, figura Be-1). Tanto el dique como el plutón intruyeron hace unos 297 Ma (Marín *et al.*, 1996) y parecen haber estado sometidos a erosión al menos desde el Cuaternario. En el plutón de El Berrocal se pueden diferenciar tres facies principales (figura Be-1): Granito biotítico de tipo San Vicente, Pegmoaplitas y Granito de dos micas de El Berrocal.

Todo el área presenta fracturación tardihercínica, desarrollada durante el Carbonífero y Pérmico y reactivada por la Orogenia Alpina. Las familias de fallas de mayor relevancia para el estudio presentan direcciones N100°-110°E, N80°-85°E, N30°-35°E y N55°-60°E (Marín y Campos, 1992).

Las direcciones estructurales dominantes tanto a escala regional como local son N110ºE y N80ºE. Existe un gran número de juntas rellenas con cuarzo, a una escala menor, relacionadas genéticamente con las fracturas principales. Las venas de cuarzo son más friables que el granito y, por lo tanto, tienen un papel relevante desde el punto de vista hidrogeológico. Las venas de cuarzo de mayor escala siguen la dirección N110ºE y buzan 75º-85º hacia el N. Estas venas de cuarzo, que presentan un espesor del orden de 2 m, contienen mineralizaciones de uranio, y constituyen la justificación de análogo natural para El Berrocal. En torno a las venas de cuarzo con uranio y sulfuros, en general, se dispone una capa rica en minerales de arcilla (illita, esmectita y, en menor medida, caolinita) y una banda de oxidación adyacente al granito. La distribución de estas bandas es, a grandes rasgos, simétrica con las mineralizaciones de uranio localizadas entre el cuarzo y la capa de arcillas. Existen otras familias de venas de cuarzo, de carácter secundario, que siguen las direcciones NW-SE y NE-SW con buzamientos entre 75º y 90º.

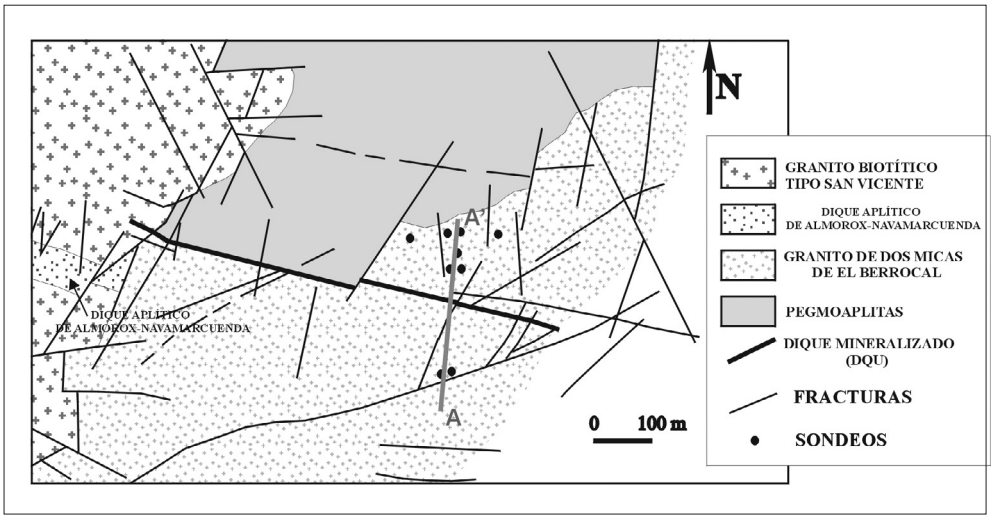


Figura Be-1. Mapa litológico del área de la estación experimental de El Berrocal. El corte A-A' corresponde al presentado en la figura Be-2. (Modificado de Pérez del Villar y Pardillo, 1992).

Génesis del yacimiento

Los procesos hidrotermales se desarrollaron como consecuencia de la fracturación del granito de referencia que permitió la circulación de fluidos hidrotermales tardíos empobrecidos en Na+ y enriquecidos en K^+ a temperaturas de 35-100 ^{o}C y en un ambiente inicialmente ácido y oxidante que evoluciona gradualmente hacia condiciones más reductoras y alcalinas. Las relaciones $^{234}U/^{238}U$ y $^{228}Th/^{232}Th$ se encuentran en torno a la unidad, lo que permite datar el proceso como anterior a 1 Ma.

La removilización del U, Th y REE durante esta etapa se produjo en forma de complejos carbonatados y la precipitación posterior dio lugar a la formación de silicofosfatos de uranilo y carbonatos de LREE.

De forma casi simultánea con las últimas etapas de alteración hidrotermal se produjo la formación de venas de cuarzo, sulfuros y baritina ($BaSO_4$) (lo que indica que el ambiente era ya reductor, con valores de Eh estimados entre –200 y –300 mV) y el emplazamiento de la mineralización principal de uranio, fundamentalmente como pechblenda y uraninita acompañada de cuarzo jasperoide, pirita, baritina y carbonatos de hierro y manganeso, en el denominado dique mineralizado de cuarzo y uranio (DQU). El proceso de mineralización parece haberse desarrollado en dos etapas consecutivas (Pérez del Villar *et al.*, 1996b). En la primera etapa, la circulación descendente de aguas meteóricas ligeramente ácidas y enriquecidas en CO_2 de origen edáfico produjo la oxidación y removilización, en forma de complejos carbonatados, del uranio contenido en el granito. Durante la segunda etapa, el calentamiento asociado a la brechificación del dique de cuarzo, produjo el ascenso convectivo de estas soluciones, lo que derivó en un enfriamiento y en la desestabilización de los complejos carbonatados. Finalmente, la reducción del UO_2^{2+} por parte del H_2S, dio lugar a la precipitación de las fases minerales de uranio que conforman la mineralización.

Los procesos posteriores de alteración supergénica, asociados con la penetración de aguas meteóricas ligeramente ácidas y oxidantes, produjeron una oxidación y disolución de las fases minerales de uranio (y otros elementos químicamente análogos) y su reprecipitación (en forma de silicatos, fosfatos o silicofosfatos) o sorción (fundamentalmente sobre oxihidróxidos de hierro o minerales de la arcilla). Esta última etapa es la que más se ha estudiado como análogo natural del proceso de migración-retención de radionucleidos.

Mineralogía y geoquímica

En la zona de estudio, dominada fundamentalmente por el Granito de dos micas, se han diferenciado dos tipos de granitos (figura Be-2) en función de la gradual desestabilización de sus fases minerales y de los procesos de neoformación: el granito de referencia (Granito de dos micas de El Berrocal) y el granito de referencia alterado (De la Cruz *et al.*, 1996). Además, debido a su especial influencia en los procesos de migración y retención elemental, se ha realizado un estudio de los materiales de relleno de fracturas y de las porciones de matriz rocosa adyacentes a dichas discontinuidades, con el objetivo de evaluar el alcance real de los procesos de retención en fases secundarias y de difusión en la matriz. Las características mineralógicas y geoquímicas de ambos tipos de granito de referencia y de los materiales de relleno de fracturas se exponen separadamente a continuación.

Granito de referencia

Se trata de granitos de feldespato alcalino de dos micas, con moscovita predominante sobre biotita y rico en U (unas 16 ppm) y Th (en torno a 7 ppm). Corresponde al subtipo menos alterado de la zona.

En estos granitos, química y mineralógicamente homogéneos hasta una profundidad de más de 600 m (Pérez del Villar *et al.*, 1994), se aprecian rasgos indicativos de una alteración incipiente pero constante; sericitización de la albita, cloritización de la biotita, oxidación de sulfuros, desestabilización parcial de las fases minerales de uranio, torio y REE (uraninita (UO_2), monacita [(La, Ce, Nd, Th)PO_4)], xenotima [(Yb, Y, Er)PO_4))], disolución parcial de apatito [($Ca_5(PO_4)_3$(F, OH, Cl)] y precipitación de fluorita (CaF_2)). Estos rasgos de alteración parecen corresponder a reacciones de alteración hidrotermal desarrolladas a temperaturas entre los 315 y 350 $^{\circ}$C y con baja relación fluido/roca (Cathelineau y Le Jarray, 1993). Las condiciones de esta alteración fueron oxidantes, pero es el F^- residual de los fluidos magmáticos el que actúa como agente de oxidación, ya que no existe O_2 disuelto en los fluidos hidrotermales (Finch, 1993). En estas condiciones, el uranio derivado de la uraninita se libera y migra en forma de complejos fluorurados y carbonatados, precipitando posteriormente en las proximidades de la uraninita original como silicofosfatos en

torno a minerales esenciales, como relleno de microfisuras de cuarzo y feldespato y/o formando envueltas polifásicas.

Se estima que en torno a un 63% del uranio en estos granitos aparece en forma de uraninita y pechblenda, un 20% en los minerales refractarios accesorios (Pérez del Villar *et al.*, 1996a) y el resto se encuentra en formas fácilmente liberables, por lo que se considera al granito de referencia como la fuente primaria permanente de uranio desde la intrusión.

Granito alterado hidrotermalmente

Se trata del granito de referencia que ha sido hidrotermalmente alterado y se localiza en la zona del dique mineralizado. En estos granitos aparecen rasgos de alteración y neoformación que lo diferencian del granito de referencia: (a) redisolución del apatito primario y precipitación de apatito secundario; (b) desestabilización total de uraninita y fluorita y parcial de monacita, xenotima y circón ($ZrSiO_4$); (c) neoformación de carbonatos de hierro y manganeso; y (d) sericitización casi total de la albita y el feldespato potásico.

Caracterización de los materiales de relleno de fracturas

Como complemento a la caracterización mineralógica y geoquímica de los materiales rocosos de El Berrocal, durante el desarrollo de este proyecto se llevó a cabo una caracterización detallada de los materiales de relleno de fracturas (Pelayo *et al.*, 1996). Esta parte del estudio es especialmente importante para el conocimiento de los procesos actuales de interacción agua-roca y de migración de radionucleidos (o de los elementos análogos a éstos) ya que, en un medio granítico fisurado, en el que la circulación de las aguas se produce principalmente a lo largo de las fracturas hidráulicamente activas, estos materiales son los más susceptibles de sufrir transformaciones y, por tanto, los más activos desde el punto de vista geoquímico.

Con este propósito se recogieron muestras a lo largo de todas las familias de fracturas, tanto de las hidráulicamente activas como de las inactivas, identificadas en el área del plutón, empleando para la toma de muestras los sondeos S13, S14, S15, S16 y S7 (marcados en la figura Be-2).

Los rellenos de fractura están formados principalmente por cuarzo (entre 91% y proporciones por debajo del límite de detección), feldespato potásico (entre un 40% y trazas), filosilicatos (moscovita, illita, esmectita de precipitación directa o de alteración de feldespatos y de moscovita-illita) y calcita (entre un 94% y porcentajes por debajo del límite de detección). No se han encontrado diferencias significativas, al menos en cuanto a los minerales principales, entre los rellenos de fracturas hidráulicamente activas y los de fracturas inactivas.

En lo referente a los minerales accesorios, los más abundantes parecen ser heredados del granito de referencia, como apatito, anatasa/rutilo (TiO_2), cir-

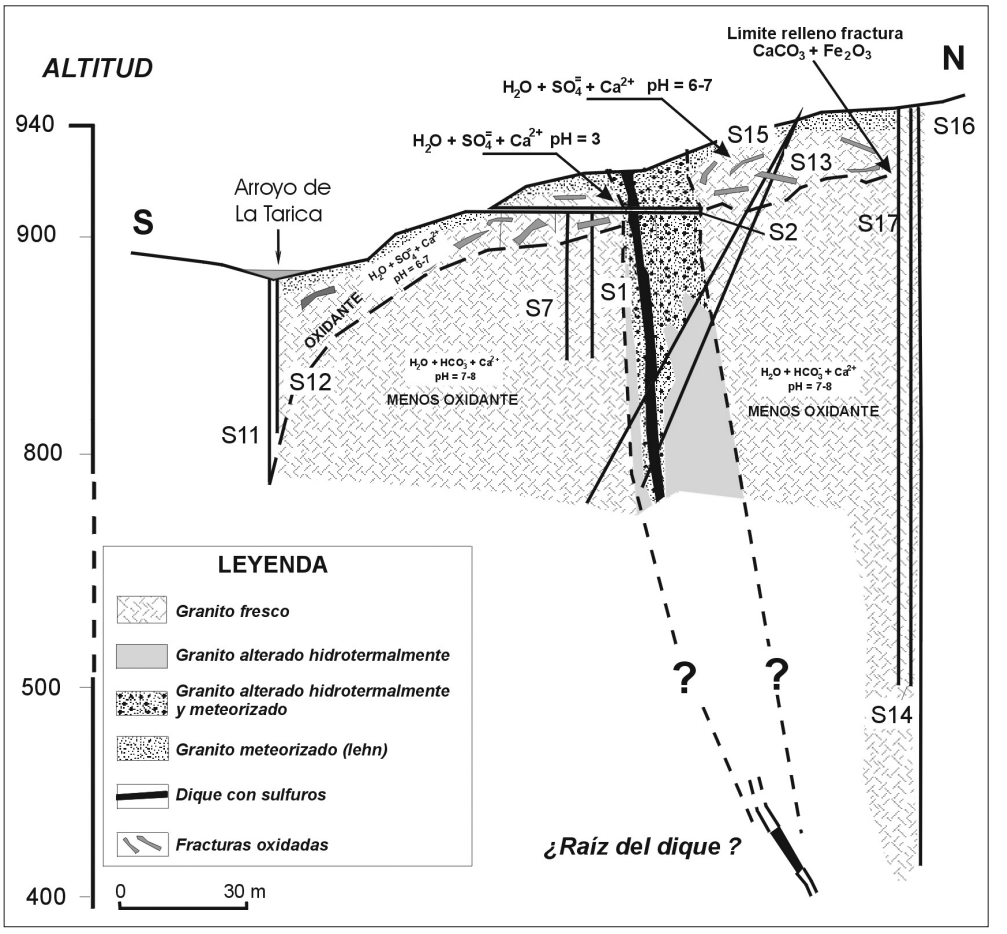


Figura Be-2. Modelo litogeoquímico de la estación de El Berrocal (modificado de Pérez del Villar et al.*, 1993).*

ción, monacita, xenotima, uranotorianita ($Th(Th, U)O_2$) y torianita (ThO_2), aunque también conviene destacar la presencia minoritaria de otras fases como pirita, baritina, witherita ($BaCO_3$), smithsonita [($ZnCO_3$)] o hemimorfita ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$).

El uranio aparece en estos rellenos en cuatro formas principales:

- fases heredadas del granito, como uraninita, uranotorita [$(U,Th)SiO_4$] y uranotorianita,
- fases neoformadas en condiciones oxidantes, como silicatos de uranilo (uranofana; $Ca(UO_2)_2(SiO_3)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$), fosfatos (autunita ($Ca(UO_2)_2(PO^4)_2 \cdot 10\text{-}12H_2O$), fosfuranilita ($Ca(UO_2)_3(PO^4)_2(OH)^2 \cdot 6H^2O$), torbernita ($Ca(UO_2)_2(PO^4)_2 \cdot 8\text{-}12H_2O$) y uranocircita ($Ba(UO_2)_2(PO^4)_2 \cdot 12H_2O$) y silicofosfatos (que a veces contienen Th y REE),
- fases neoformadas en condiciones reductoras (parches de partículas coloidales de pechblenda), y
- adsorbido en los oxihidróxidos amorfos de hierro, aunque en el sistema de

El Berrocal dicha asociación parece ser mucho menos frecuente y relevante que en otros sistemas naturales.

Desde un punto de vista cualitativo, la composición química de los rellenos de fractura es bastante similar a la del granito de referencia, del que deben proceder tanto los elementos mayoritarios como los elementos traza. En el caso de los elementos mayores es destacable el enriquecimiento en P_2O_5, SO_4 y F que muestran los rellenos de fractura con respecto al granito de referencia, así como la mayor abundancia de CO_2 orgánico, que se puede atribuir a la presencia en estas zonas de un gran número de microorganismos y de ácidos orgánicos procedentes de la zona superficial. Otro hecho destacable lo constituye la baja concentración de sodio en los rellenos, explicable por el hecho de que la albita (de la que procede en el sistema la mayor parte de este elemento) suele dar lugar a minerales arcillosos de alteración, sin liberar importantes cantidades de sodio a las soluciones mineralizadoras de los rellenos de fractura.

La mayor parte de los elementos traza aparecen enriquecidos en los rellenos de fractura, sobre todo el Be, Sr, Ba, Cu, Zn, Y, Ce, La y, fundamentalmente, el U, para el cual se han medido concentraciones en los minerales de relleno de entre 13 y 962 ppm (muy superiores a las 16-65 ppm medidas en el granito).

La excepción a esta tendencia la constituye el Th, cuyas concentraciones son muy variables en los rellenos estudiados, siendo en la mayoría de los casos inferiores o iguales a las encontradas en el granito de referencia.

Para los estudios de las series de desintegración natural del uranio y el torio (Ivanovich *et al.*, 1992) se tomaron seis muestras de rellenos de fractura en cinco de los sondeos (S1, S7, S14, S15 y S16; figura Be-2). Las muestras ricas en carbonatos se sometieron a extracción total y las ricas en arcillas a extracción secuencial, diferenciando en estas últimas entre fracción intercambiable (IE), fracción adsorbida (AD), fracción ligada a los oxihidróxidos amorfos de hierro y manganeso (TAOD) y fracción residual (RES, remanente no atacado). Para cada una de las fracciones se determinaron los contenidos de ^{234}U, ^{238}U, ^{228}Th, ^{230}Th y ^{232}Th.

Todas las muestras se caracterizaban por relaciones de actividad $^{234}U/^{238}U$ mayores que la unidad y, en muchos casos, bajas relaciones $^{228}Th/^{234}U$, lo que indica que las fases presentes en los rellenos de fractura tienden a tomar preferentemente el uranio de la solución. Tanto la fracción IE como la AD presentaban relaciones de actividad $^{234}U/^{238}U$ mayores que 1 pero, mientras en el caso de IE la relación $^{230}Th/^{234}U$ es muy baja, como consecuencia de un proceso de captura de uranio de la solución, en el caso de la fracción AD dicha relación es próxima a la unidad, indicando una situación cercana al equilibrio con la solución, en la que apenas se produce captación de uranio de la misma.

El uranio tiende a asociarse preferentemente a la fracción AD (alcanzando contenidos de entre 50 y 70% en ésta), mientras que el Th, de menor movilidad relativa, tiende a permanecer en mayor medida en la fracción RES (en torno a un 50% del total de torio aparece ligado a esta fracción en la mayoría de las muestras).

Procesos de retención

Difusión en la matriz

Para el estudio de los procesos de difusión en la matriz (Heath *et al.*, 1992) se recogieron dos bloques rocosos situados a profundidades de entre 20 y 30 metros y delimitados parcialmente por superficies de fracturación hidráulicamente activas con manchas ferruginosas que se extendían hacia el interior de la roca. Además de estos dos bloques se incluyó en el estudio una muestra de sondeo, tomada a profundidades de varias decenas de metros, que presentaba evidencias similares.

El análisis químico de las muestras puso de manifiesto la existencia de un aumento en la concentración de U, Th, Fe, Mn, W, As y Zn en las proximidades de las superficies de fractura, como consecuencia de un proceso penetrativo de estos elementos hacia el interior de la matriz rocosa. Dichas variaciones parecen estar relacionadas con la existencia de una zona de alteración en las propiedades microestructurales de la roca (porosidad, contenido de agua y densidad) que, a menudo, penetra en la roca más profundamente que la zona de migración elemental.

Para el caso concreto del uranio, la penetratividad de la zona de difusión se ha estimado en 35 mm (Heath *et al.*, 1992), lo que se encuentra en el rango de las estimaciones realizadas en granitos de otras localidades, como Stripa (Suecia), Palmottu (Finlandia) o Whiteshell (Canadá). El uranio movilizado aparece en la matriz rocosa en tres formas principales: (a) asociado con fases secundarias, (b) localizado en finas microfisuras, y (c) a lo largo de límites de grano.

También se observa una buena correlación entre la distribución del uranio movilizado, las condiciones redox y el desequilibrio isotópico. Los datos de $^{234}U/^{238}U$ sugieren que el proceso de movilización de uranio corresponde a un evento geológicamente reciente.

Combinando todos los datos disponibles, es posible descartar la existencia en El Berrocal de un proceso simple de difusión en la matriz; éste parece haberse producido en asociación con procesos de interacción química entre la matriz rocosa y los elementos movilizados. Esta conclusión es importante porque significa que los perfiles de concentración medidos en una roca adyacente a una fractura pueden ser el resultado de varios procesos, y no sólo de la difusión en la matriz, por lo que su uso en una evaluación de la seguridad de-

be ser redefinido. Los datos de El Berrocal proporcionan una buena evidencia de que los radionucleidos movilizados hacia el interior de la matriz rocosa desde las fracturas son retardados de forma eficaz en ésta, independientemente del proceso involucrado.

Hidrogeología

La determinación del régimen de flujo se ha llevado a cabo con el fin de conocer los posibles caminos preferentes de los radionucleidos naturales presentes en la formación. Con este propósito se han llevado a cabo ensayos hidráulicos de cuchareo, pulso y carga constante en los sondeos profundos.

Hidrogeología a escala regional

La figura Be-3 muestra el esquema conceptual del sistema regional de flujo en El Berrocal, que tiene en cuenta los límites hidrogeológicos naturales (zonas de recarga y descarga), así como la topografía. Dicha topografía es el condicionante principal del flujo de agua subterránea en la zona (flujo gravitacional). El nivel freático se adapta de manera suavizada a la topografía montañosa del área. La mayor parte de la descarga del agua subterránea se concentra en el río Alberche puesto que dicho punto constituye la cota más baja de la zona (figura Be-3).

Existen evidencias de pequeños sistemas de flujo debidos a mínimos topográficos locales, evidenciados por la presencia de algunas fuentes (más o menos efímeras y siempre con gran variación estacional en los caudales), y algunas zonas de descarga más dispersas, que se hacen patentes por la presencia de zonas con mayor vegetación. Sin embargo, estas últimas zonas no se traducen en descargas apreciables de agua debido al efecto de la evapotranspiración o la evaporación atmosférica directa.

La geometría del esquema conceptual de flujo de la figura Be-3 no tiene en cuenta de forma apropiada los cambios de permeabilidad en el dominio, aunque esto es debido a la falta de datos (puntuales) sobre este parámetro. Por ejemplo, cabe esperar una reducción más o menos sistemática de la permeabilidad con la profundidad lo cual, en la figura Be-3, no cambiaría demasiado el patrón de las líneas equipotenciales pero sí que produciría una distribución más densa de las líneas de flujo en las proximidades de la superficie.

Hidrogeología a escala local

El flujo principal se produce únicamente en los 10-30 m superiores del granito, que son los que presentan mayor grado de alteración (*lehn*). Así, mientras que la tasa de infiltración superficial es de unos 80 mm/año la descarga profunda nunca supera los 50 mm/año (De la Cruz *et al.*, 1996). El alto

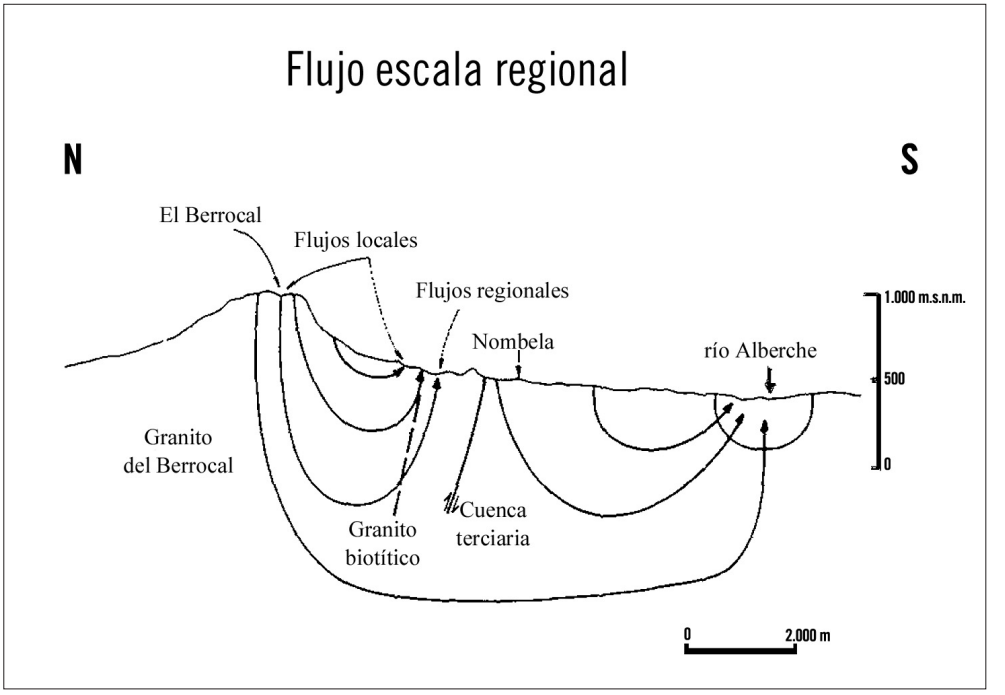


Figura Be-3. Modelo conceptual de flujo a escala regional (Carrera et al.*, 1997).*

grado de fracturación del plutón permite una elevada y muy variable conductividad hidráulica (10^{-10}-10^{-4} m/s).

El flujo está controlado por un gradiente casi vertical (0,1-0,4) y las zonas preferenciales de circulación corresponden a las venas de cuarzo, las venas de cuarzo y baritina y las fracturas mayores.

Se han descrito dos posibles modelos de flujo para el sistema (figura Be-4). En ambas hipótesis el dique mineralizado ejerce el control hidráulico de la formación y la recarga principal se produce al N de la zona de estudio, correspondiendo con la zona elevada. La principal diferencia estriba en la dirección de la descarga que, en uno de los modelos corresponde al valle de La Tarica y en el otro se considera que la descarga se produce hacia las zonas de menor presión en el interior del propio plutón, con las que está conectada la parte superficial del sistema a través del dique mineralizado.

Balance hidrológico y recarga

El establecimiento del balance de agua en la zona del Berrocal es fundamental para la determinación de la recarga en el subsuelo, lo que constituye un parámetro hidrogeológico de gran relevancia. El cálculo del balance hidrológico se realizó utilizando el programa BALAN-10 (Samper y García-Vera, 1993).

Se modelizó el balance hidrológico para el periodo comprendido entre los años hidrológicos 1990-94 obteniéndose los siguientes resultados (valores anuales):

- Precipitación media = 497,3 mm
- Evapotranspiración potencial (Thornwaite) = 800,5 mm
- Evapotranspiración real = 248,6 mm
- Recarga subterránea = 81,8 mm
- Escorrentía superficial = 126,2 mm
- Flujo hipodérmico = 38,2 mm

Por otra parte, se realizaron los cálculos del balance de masa de cloruro, lo cual permite realizar una estimación independiente del valor de la recarga subterránea. Teniendo en cuenta una serie de incertidumbres en los valores utilizados para dicho balance de masa se encontró que, el valor de la recarga subterránea está comprendido entre 10 y 125 mm/año. Por lo tanto, el valor estimado a partir del modelo del balance hidrológico de la cuenca es congruente con los balances de masa de cloruro.

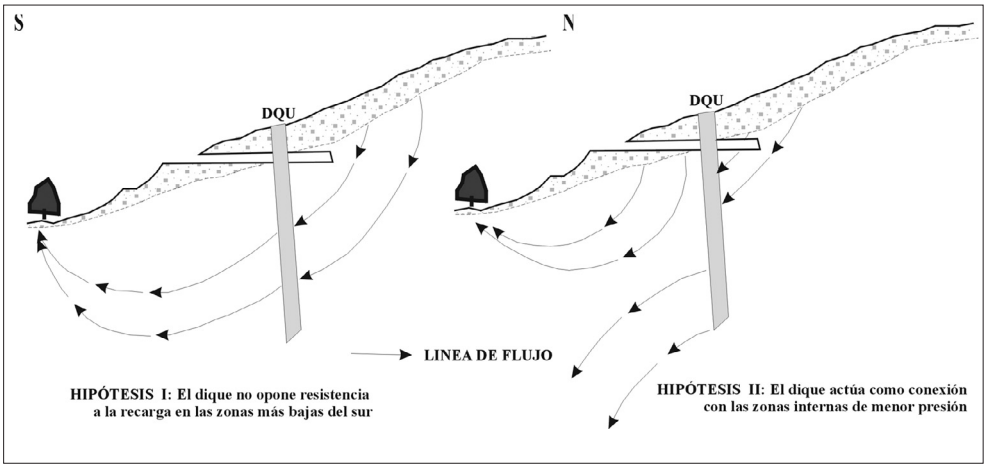


Figura Be-4. Modelos conceptuales de flujo en la Estación Experimental de El Berrocal a escala local (modificado de Guimerá et al.*, 1993).*

Parámetros hidráulicos

Se realizó una campaña exhaustiva de caracterización hidráulica a escala local que permitió elaborar una buena base de datos de permeabilidad. Los ensayos realizados fueron de diversos tipos, incluyendo ensayos en tramos obturados de sondeos, ensayos de recuperación y ensayos con puntos de observación múltiples (varios sondeos). Un resultado interesante de todos estos trabajos radica en el hecho de que se observó una dependencia de la permeabilidad y la escala de observación de forma que existe una tendencia creciente del valor de la permeabilidad con el aumento de la escala y además la varianza de las medidas decrece al aumentar la escala.

Modelo conceptual a escala local

El modelo conceptual establecido para el flujo de agua subterránea en El Berrocal se ilustra en el esquema de la figura Be-5. Dicho modelo conceptual se

estableció para un dominio tridimensional que incluye diversas trayectorias preferentes de flujo: (a) la zona subsuperficial alterada del granito (regolito) y (b) las venas de cuarzo y las fracturas (discontinuidades).

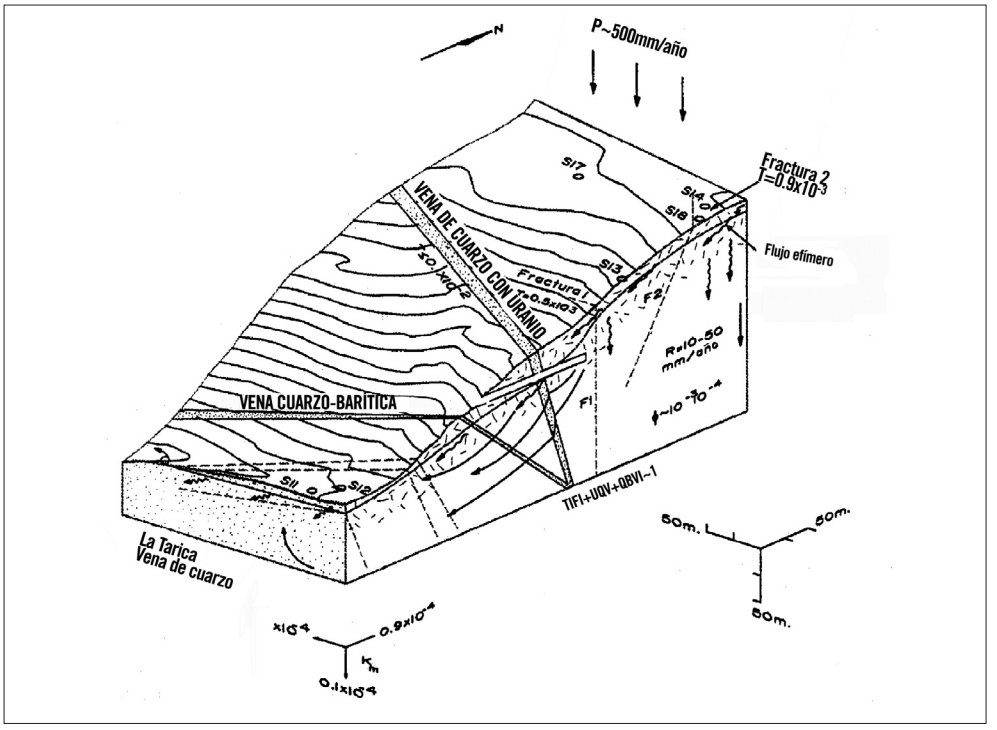


Figura Be-5. Esquema del modelo conceptual de flujo subterráneo a escala local (Carrera et al.*, 1997)*

El valor de la recarga subterránea estimado tras los estudios hidrogeológicos detallados está comprendida en el rango de 10-50 mm anuales. Estos valores son ligeramente inferiores a los estimados a partir del balance hidrológico de la cuenca. Los valores de la permeabilidad del macizo granítico varían entre 10^{-8} y 10^{-10} m/s, mientras que la transmisividad de las vías preferentes de flujo (discontinuidades) oscila entre 10^{-5} y 10^{-6} m^2/s. Los flujos locales están fuertemente condicionados por la existencia de flujo de carácter regional. Los gradientes hidráulicos son descendentes y varían entre 0,1 y 0,5 (e incluso mayores puntualmente).

A pesar de que se encontró una dependencia de la permeabilidad con la escala, este hecho parece no ser tan relevante en el modelo conceptual hidrogeológico. De hecho, al incluir las vías preferentes de flujo en el modelo, el escalado de los parámetros del macizo rocoso se vuelve irrelevante.

En el lado norte de la galería se encontró un sistema de flujo rápido, favorecido por las fracturas principales. Se identificó, además, que la vena de cuarzo con uranio actúa como un sumidero del sistema descargando finalmente en la galería.

Transporte de solutos

Para la caracterización de los procesos de transferencia de masa en El Berrocal se realizaron una serie de ensayos de trazadores en el laboratorio (ensayos en columnas) y en el campo (ensayos *in situ*).

Los ensayos *in situ* se realizaron entre varios sondeos, separados por decenas de metros, en condiciones de flujo convergente. Las condiciones experimentales estuvieron bajo la influencia de los gradientes piezométricos naturales. Los caudales de bombeo en los sondeos de recuperación variaron entre 0,1 y 2,0 L/min.

En base a los resultados obtenidos en los ensayos en columnas realizados en el laboratorio se decidió utilizar los siguientes trazadores en los ensayos *in situ*: uranina, Y-eosina, foloxina, deuterio, Gd-DTPA, Re ($KreO_4$), I-, R-eosina, ^{79}Br y gadolinio.

En total se realizaron 14 ensayos de trazadores utilizando diversas configuraciones. De todos ellos, 9 finalizaron con éxito (en cuanto a la recuperación de trazador). Las curvas de llegada obtenidas para los diferentes trazadores mostraron ciertas diferencias, lo que evidencia la importancia de procesos como la difusión en la matriz, o bien la exclusión, por el tamaño de las partículas, de algunos trazadores en cierta porción del espacio poroso.

Modelos de flujo

En el marco de las diversas fases del estudio hidrogeológico del análogo de El Berrocal se han realizado varios modelos numéricos. Todos ellos se enmarcan dentro de la escala local, si bien, ninguno de ellos trata de reproducir el régimen hidrogeológico natural del sistema. Todos los modelos numéricos realizados tuvieron como objetivo la simulación de los diversos ensayos *in situ* (tanto ensayos hidráulicos como ensayos de trazadores) con el fin de ayudar en la interpretación de dichos ensayos, para la evaluación de los parámetros pertinentes.

- Modelos tridimensionales de flujo subterráneo. Se realizaron con el objetivo de interpretar los diversos tipos de ensayos hidráulicos realizados en el campo. Un rasgo ciertamente loable de estos modelos consiste en la diversidad de escenarios que se analizaron:
  - Modelos de medio isótropo homogéneo.
  - Modelos de medio anisótropo homogéneo.
  - Modelos de medio isótropo y dos fracturas con propiedades diferentes.
  - Modelos de medio anisótropo y dos fracturas con propiedades idénticas.
  - Modelos de medio anisótropo y dos fracturas con propiedades diferentes.
- Modelos tridimensionales de flujo subterráneo y transporte de solutos conservativos. Se realizaron con el objetivo de simular los diversos tipos de ensayos de trazadores realizados en el campo.

Todos los modelos numéricos de El Berrocal fueron realizados usando el programa TRANSIN-III (Galarza *et al.*, 1994).

> TRANSIN-III es un código que permite resolver numéricamente las ecuaciones de flujo (en su forma lineal y no lineal) y transporte de solutos en dominios tridimensionales, adoptando el enfoque mixto (o enfoque de fracturas embebidas en medio poroso). TRANSIN-III realiza la discretización espacial del dominio por medio del método de los elementos finitos, y la discretización temporal por diferencias finitas.
>
> Un rasgo muy destacable del programa TRANSIN-III es que permite la resolución del problema inverso en los dominios tridimensionales. La resolución del problema inverso permite estimar automáticamente los parámetros del medio (de flujo y de transporte de solutos), usando como información de partida la mejor estimación inicial de dichos parámetros, así como la distribución inicial de niveles piezométricos y de concentraciones químicas. El código realiza la estimación de parámetros en base a la teoría de la máxima verosimilitud, que permite obtener información acerca de la incertidumbre de dichos parámetros. El proceso de minimización es realizado usando el método de Marquardt.

Modelización del flujo subterráneo

Los resultados obtenidos mostraron que la incorporación de las fracturas principales en los modelos numéricos condujo a una mejora sustancial de los ajustes con los datos experimentales y de la capacidad predictiva de los modelos. La presencia de las fracturas pudo ser bien caracterizada a partir de la información geológica y la interpretación hidrogeológica de los ensayos hidráulicos.

A pesar de ciertas dificultades que fueron encontradas, y que quedan reflejadas en diversos informes, fue posible la realización de modelos tridimensionales realistas asumiendo el enfoque mixto de fracturas embebidas en medio poroso. Este tipo de modelos se mostraron como una buena alternativa para la interpretación de ensayos hidráulicos en medios con gran complicación geométrica.

Modelización del transporte de solutos

El principal resultado de estos modelos fue la comprobación de que los parámetros de transporte más razonables se obtuvieron con los modelos geométricamente más complejos, es decir, aquellos capaces de reproducir de manera precisa la naturaleza tridimensional del sistema de flujo. De hecho, se comprobó que fue posible realizar buenas predicciones del transporte de solutos basadas exclusivamente en la calibración del flujo. Los modelos más simplificados condujeron, generalmente, a parámetros de validez dudosa para las predicciones.

Además de las predicciones "a ciegas" realizadas antes de la realización de los ensayos, los modelos realizados fueron muy útiles para la comprobación de diferentes hipótesis conceptuales. En general, se encontró que los modelos de doble porosidad (difusión en la matriz) aportaron mejores resultados que los modelos de porosidad simple (figura Be-6). A pesar de esto, en muchos casos

los modelos de porosidad simple fueron capaces de predecir razonablemente bien (aunque con menos precisión) los resultados experimentales.

La modelización de los ensayos de campo demostró que algunos factores que habitualmente no se consideran (como el flujo natural o el proceso de inyección de trazador), son muy relevantes en medios de baja permeabilidad.

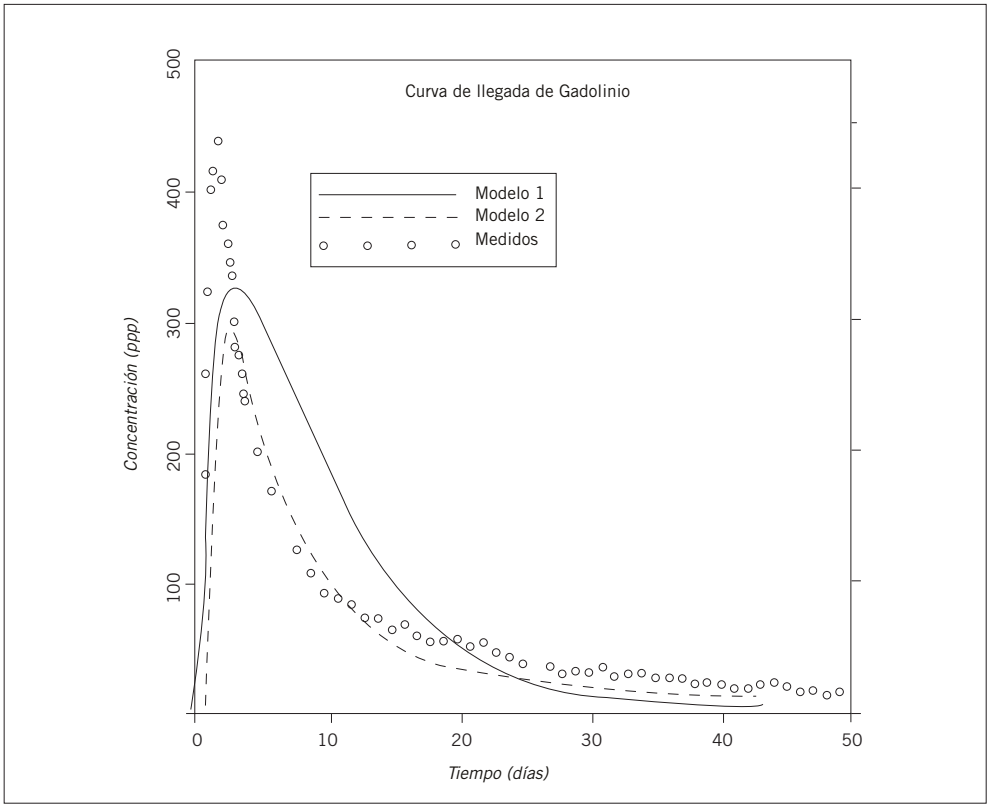


Figura Be-6. Simulaciones de las curvas de llegada para el gadolinio. El modelo 1 corresponde a suponer porosidad simple y el modelo 2 corresponde a la hipótesis de doble porosidad (difusión en la matriz). Los símbolos son los datos de campo (Carrera et al., *1997).*

Hidrogeoquímica

Para la caracterización hidrogeoquímica del área de El Berrocal se tomaron y analizaron muestras de aguas procedentes de manantiales, aguas de sondeos y aguas de lluvia. A partir de estas muestras se procedió a la clasificación de los diferentes grupos de aguas presentes en el sistema. Inicialmente se realizó la caracterización a escala regional a partir de los datos obtenidos en aguas procedentes de manantiales y, posteriormente, a escala local con los datos de los sondeos, empleando en ambos casos metodologías estadísticas y geoquímicas comunes.

Caracterización a escala regional

A escala regional, se pueden diferenciar tres tipos principales de aguas en la zona (Gómez *et al.*, 1996):

• Manantiales situados en las proximidades del arroyo de La Tarica (al sur del

dique, figura Be-2), que constituyen la zona de descarga de las aguas que circulan por el dique mineralizado y en las proximidades de los socavones de la antigua mina, por lo que se trata de aguas de tipo Na-Ca-SO_4. Los elevados contenidos de sulfato hallados en estas aguas derivan de la oxidación de los sulfuros presentes en el dique mineralizado.

- Surgencias situadas al norte y al sudeste del dique, cuyas aguas son de tipo Na-Ca-HCO_3. Se trata de manantiales con un alto grado de variación estacional en el caudal, por lo que en el verano aumenta considerablemente la concentración de sales en el agua.
- Surgencias situadas al sudeste del dique mineralizado cuyas aguas, de tipo Na-Cl-HCO_3, poseen una elevada concentración de sólidos disueltos y presencia de sulfuros. Se trata de aguas con elevados tiempos de residencia, por lo que podrían considerarse como puntos de descarga del flujo regional del sistema.

Caracterización a escala local

Los análisis estadísticos permiten constatar a escala local la existencia de una fuerte correlación positiva entre los datos de bicarbonato y los de calcio (indicando la disolución de los rellenos de fractura calcíticos y justificando la abundancia en el sistema de aguas de tipo Ca-HCO_3), tendencia que también se aprecia a escala regional. Asimismo, la existencia de correlación positiva entre calcio, magnesio y manganeso parece derivar de la disolución de algún tipo de carbonato doble.

Los cálculos muestran también una correlación negativa entre bicarbonato y sulfato, que constituyen precisamente los dos aniones principales detectados en el sistema y que dan lugar a la aguas sulfatadas y bicarbonatadas. Otra importante observación es la existencia de una notable correlación negativa entre Fe^{2+} y Eh, evidenciando el alto grado de control ejercido por las especies de hierro en las características redox del sistema. Finalmente, también es importante destacar la presencia de una correlación positiva entre los datos de uranio y de bicarbonato, lo que sugiere algún tipo de control del HCO_3^- sobre la concentración de uranio en solución.

La representación de las muestras en diagramas de Piper arroja resultados consistentes con los obtenidos mediante los cálculos estadísticos, permitiendo diferenciar tres grupos de aguas:

- Aguas de tipo Ca-HCO_3
- Aguas de tipo Ca-SO_4
- Aguas intermedias entre los dos grupos anteriores, de cuya mezcla parecen proceder. Representan la evolución progresiva desde aguas bicarbonatadas hacia aguas sulfatadas.

También la representación de diagramas de concentraciones de uranio frente a relaciones de actividad $^{234}U/^{238}U$ permite identificar tres grupos de aguas asignables a los ya diferenciados desde el punto de vista puramente químico:

- Aguas con los mayores tiempos de residencia y máximas relaciones de actividad $^{234}U/^{238}U$ (entre 1,60 y 2,29). Las concentraciones de uranio determinadas para estas aguas varían entre 16 y 107 ppb. Este grupo parece corresponder al conjunto de aguas de tipo Ca-HCO_3 de ambiente reductor.
- Aguas recientes, con bajas concentraciones de uranio (<11 ppb), que parecen coincidir con el grupo diferenciado desde el punto de vista químico como de tipo Ca-SO_4 de ambiente intensamente oxidante.
- Aguas con concentraciones de uranio entre 9 y 259 ppb y relaciones de actividad que varían entre 1,1 y 2,0. Este grupo parece corresponder al tipo intermedio entre los dos anteriores.

La diferenciación entre estos grupos de aguas concuerda también con el modelo hidrogeológico adoptado, en el que se considera (Guimerá *et al.*, 1993) que el flujo se produce de norte a sur, atravesando el dique mineralizado en las zonas de mayor permeabilidad. Como consecuencia de este esquema de flujo, las aguas situadas al norte del dique mineralizado poseen las características químicas típicas de zonas de recarga graníticas, mientras que las aguas presentes en las proximidades del dique o al sur del mismo se caracterizan por elevadas concentraciones de sulfato derivadas de la oxidación de los sulfuros presentes en éste.

Estudios isotópicos en las aguas de El Berrocal

Los estudios de contenidos de tritio en las aguas superficiales fueron precedidos de un estudio geoquímico general e isotópico de las aguas meteóricas, lo que permitió realizar una datación aproximada de los tiempos de residencia de cada una de las surgencias y arroyos.

A escala regional, los resultados obtenidos permiten establecer edades de entre 2 y 15 años (lo que corresponde a contenidos de tritio entre 6 y 13,9 uT) para las aguas circulantes por las capas subsuperficiales y de hasta 1000 años en el caso de las aguas procedentes del drenaje de sistemas profundos de fracturas (lo que supone para estas aguas una ausencia casi total de tritio). Existen numerosos manantiales cuyos contenidos en tritio son intermedios entre los dos casos expuestos, hecho que podría corresponder a aguas resultantes de procesos de mezcla entre aguas antiguas y profundas y aguas con cortos tiempos de residencia.

Los valores de tritio obtenidos para las aguas subterráneas indican, a escala local, tiempos máximos de renovación de unos 250 años. La deducción de una edad tan reciente para las aguas de fracturas profundas es probablemente conse-

cuencia de un fallo o imprecisión en la metodología de toma de muestras, por lo que los resultados no deben ser considerados definitivos.

En cuanto a los datos de ^{13}C en las aguas subterráneas de El Berrocal, éstos se encuentran característicamente por debajo de –13‰ (alcanzando en algunas muestras valores inferiores a -26‰), lo que sugiere una importante contribución de carbono orgánico o de origen biogénico, mediante una combinación de reacciones bacterianas de fermentación, reducción de Fe^{3+} y SO_4^{2-}, metanogénesis, a partir de las fases minerales carbonatadas presentes en el sistema.

Como complemento a estos estudios se realizaron determinaciones isotópicas de los contenidos y variaciones en las aguas subterráneas de El Berrocal para ^{238}U, ^{234}U y ^{230}Th. En el caso del uranio, las concentraciones halladas en las aguas varían entre 2 y 1700 ppb (en un único sondeo). Las relaciones de actividad $^{234}U/^{238}U$ se encuentran entre 1,11 y 3,34, siendo inversamente proporcionales a las concentraciones de uranio, tendencia bastante común en aguas naturales y que puede ser indicativa de: (a) la influencia de las condiciones redox (elevadas concentraciones de uranio disuelto y relaciones de actividad próximas a 1 en medios oxidantes y a la inversa en medios reductores), o (b) el grado de interacción agua-roca, directamente relacionado con los contenidos en uranio disuelto del agua.

Los resultados analíticos para los isótopos de las series de desintegración natural del torio se encuentran en muchos casos por debajo del límite de detección o muy próximos a éste, por lo que su interpretación resulta especialmente difícil. En general, las aguas estudiadas presentan contenidos de ^{228}Th mayores que los de ^{232}Th.

Los cálculos destinados a caracterizar los procesos de interacción agua-roca a partir de las series de desintegración natural se realizaron con el código SUDDEN, y las principales conclusiones obtenidas son (Ivanovich *et al.*, 1996) las siguientes:

- El torio está claramente retardado en el sistema de El Berrocal, principalmente debido a los procesos de sorción. Entre las fases minerales consideradas en los cálculos y presentes en los materiales de rellenos de fractura, el apatito posee la mayor capacidad de sorción de torio, seguido de autunita y calcita.
- El uranio es móvil en la parte oxidada del plutón, con un factor de retardo entre 10^2 y 10^3 años. El principal mecanismo de retardo de este elemento en el sistema de fracturas de El Berrocal parece ser la precipitación, lo que resulta consistente con las observaciones petrológicas y mineralógicas previas. Como observación complementaria, la autunita parece tener más afinidad por el uranio que la calcita.
- Los tiempos de interacción agua-roca en la zona superficial del plutón de El Berrocal varían entre unos pocos y cientos de años, mientras que para las

zonas más profundas, los tiempos pueden alcanzar los 3300 años en alguna de las muestras, siendo coincidentes con las escalas temporales establecidas en los modelos conceptuales elaborados para los desequilibrios isotópicos de las series radiactivas naturales en este sistema (Hernández, 1994).

Caracterización de los coloides en las aguas subterráneas

La caracterización de los coloides y las partículas en suspensión en las aguas de El Berrocal es una parte fundamental en la caracterización hidrogeoquímica del sistema, ya que el comportamiento de estas fases, entre el de la fase sólida y la fase acuosa del sistema, puede ayudar a interpretar los procesos de interacción agua-roca y a conocer los efectos de estas partículas en el transporte de radionucleidos en las aguas subterráneas.

Los objetivos principales de los estudios llevados a cabo en este emplazamiento son: (1) el desarrollo e intercomparación de diferentes metodologías de muestreo de coloides naturales, y (2) la caracterización física, química y mineralógica de coloides, partículas en suspensión y solutos presentes en las aguas subterráneas de El Berrocal.

Con estos propósitos, dos grupos (AEA Technology y CIEMAT), desarrollaron el estudio de los sondeos S1 y S7, empleando diferentes técnicas de ultrafiltración, y de los sondeos S13, S15, S16, S17 y S18 (que aparecen señalados en las figuras Be-2 y Be-8).

En términos generales, los resultados mostraron una buena reproducibilidad, así como una consistencia relativamente alta entre las observaciones y conclusiones de ambos equipos.

Las aguas subterráneas de El Berrocal se caracterizan, en general, por bajas concentraciones de coloides, que varían entre 108-1012 ppl (según contaje por SEM[53]) o entre 1 y 360 ppb (según el contaje realizado mediante PCS[54]). Los tamaños de partícula están comprendidos entre decenas y cientos de nm, siendo su tamaño medio de 100 nm (en las mediciones realizadas con TEM[55]) o 270 nm (en el caso de las mediciones realizadas mediante PCS, probablemente como consecuencia de la baja sensibilidad de la técnica empleada, ya que ésta no detecta las partículas de tamaño inferior a 50-80 nm).

En cuanto a la composición mineralógica de la fracción particular, ésta está formada principalmente por diversas formas de sílice amorfa, cuarzo, óxidos y oxihidróxidos de hierro, geles de aluminio, feldespatos y minerales de la arcilla.

[53] SEM; Scanning Electron Microscopy.

[54] PCS; Photon Correlation Spectroscopy.

[55] TEM; Transmision Electron Microscopy.

La mayor parte de los coloides inorgánicos parecen estar constituidos por sílice rodeada de oxihidróxidos de hierro. En el caso del sondeo S17 se detectó además la presencia de uranofana coloidal.

Las determinaciones analíticas realizadas sobre aguas prefiltradas (450 nm) y ultrafiltradas en membranas de diferentes tamaños de poro apenas muestran diferencias entre ambos grupos de muestras, lo que indica que la mayor parte de los elementos analizados, incluido el uranio, tiende a permanecer en solución verdadera más que a asociarse a la fracción coloidal (Turrero *et al.*, 1996). Las concentraciones de Fe^{3+} aumentan con el tamaño de poro, mientras que el Zn y el COT muestran la tendencia contraria. Este último parece hallarse fundamentalmente en las aguas en forma de ácidos fúlvicos de pequeño tamaño.

Los estudios isotópicos de las series de desintegración natural de uranio y torio parecen confirmar estas observaciones, mostrando solamente entre un 3 y un 15% del total del uranio presente en las aguas ligado a la fracción coloidal. Sin embargo, en el caso del sondeo S17, el contenido de uranio presente en forma coloidal alcanza el 40%, lo cual es consistente con la presencia en estas muestras de uranofana coloidal, ya citada en la caracterización mineralógica. En el caso del torio los resultados indican que entre un 20 y un 40% del total de este elemento se presenta en las aguas asociado a esta fracción.

Las relaciones de actividad $^{234}U/^{238}U$ varían entre 1,12 y 3,19 en los diferentes sondeos. En el caso de los sondeos S1 y S7, los valores de esta relación son bastante similares entre la fracción coloidal, la particular y la solución, indicando la existencia de un equilibrio entre las tres fases para los isótopos del uranio. En los sondeos S13, S15 y S17, por el contrario, la situación encontrada no parece corresponder a la de equilibrio.

Por el contrario, tanto el ^{230}Th como el ^{228}Th muestran una tendencia a asociarse con las partículas en suspensión, ya sea adsorbidos o coprecipitados (la relación de actividad $^{230}Th/^{234}U$ es mayor que en las aguas y la relación $^{228}Th/^{232}Th > 1$). Esta tendencia se ha observado también para algunos de los elementos traza y REE analizados (Turrero *et al.*, 1996).

En conclusión, en las aguas estudiadas la mayor parte de elementos analizados no parecen estar significativamente asociados a la fracción coloidal, salvo en las muestras procedentes del sondeo S17 (hasta un 40% del total de uranio en forma de uranofana coloidal) y en el caso de torio y REE, lo cual es coincidente con los resultados obtenidos en Poços de Caldas (Miekeley et al., 1992a).

Caracterización de las poblaciones microbianas

La caracterización de poblaciones de bacterias se llevó a cabo a partir de 36 muestras de aguas tomadas a diferentes profundidades a lo largo de nueve de los sondeos realizados y del interior del dique de cuarzo a través de la galería.

El resultado más remarcable de estos estudios (Gómez *et al.*, 1996) es la detec-

ción simultánea de diferentes grupos de bacterias, con diferentes requerimientos energéticos y nutricionales (grupos aerobios y anaerobios, autótrofos y heterótrofos, oxidantes y reductores del azufre, hierro o, incluso, del nitrógeno). Esta coexistencia está probablemente causada por fenómenos de mezcla de aguas procedentes de medios muy diversos, lo cual es concordante con los datos de tritio.

No se han observado correlaciones bivariantes claras entre las concentraciones de bacterias y los valores de pH o las concentraciones de HCO_3^- o COT, lo que se puede atribuir a la escasez de puntos de toma de muestras y, sobre todo, a la existencia de correlaciones multivariantes. Únicamente podemos destacar la existencia de una correlación negativa entre los contenidos en ^{13}C y la concentración total de bacterias.

En algunos casos se ha observado un aumento en las concentraciones de bacterias sulforreductoras con el incremento en la concentración de SO_4^{2-} en las aguas y, como era de esperar, el aumento en la concentración de grupos anaerobios y microaerofílicos con la profundidad y la disminución en los valores de Eh.

En cuanto a las observaciones realizadas en el dique mineralizado de cuarzo, éstas son coincidentes con los resultados generales salvo por el hecho de que las concentraciones de bacterias encontradas aquí son mucho menores que en el resto de las muestras, posiblemente como consecuencia de las características ácidas del subsistema (valores de pH que varían entre 3 y 3,5).

Los grupos de organismos autótrofos están bien representados en casi todos los ambientes estudiados, y se han encontrado *Thiobacillus* (que oxida S^0 y S^{2-} a SO_4^-), *Nitrobacter* y, especialmente, *Thiobacillus oxidans* (especialmente activa en un medio ácido como éste) que puede representar un papel importante en la oxidación y movilización del uranio contenido en la vena, mediante dos mecanismos principales: la catálisis enzimática directa de U(IV) a U(VI), o como consecuencia indirecta de la oxidación de la pirita, que da lugar a la formación de sales férricas que pueden, a su vez, oxidar el U(IV) a U(VI).

Modelización geoquímica

La modelización geoquímica en El Berrocal ha utilizado aproximaciones tanto de problema inverso como directo. En el primer caso el objetivo final es la reconstrucción de los factores que determinan las características geoquímicas de un sistema natural dado a partir de los datos puntuales de dicho sistema. En este tipo de aproximación podemos encuadrar el análisis de los diagramas ion-ion y los cálculos de especiación-solubilidad del uranio, que se detallan a continuación.

Como contraposición, en el planteamiento de problema directo se realiza una aproximación a las características geoquímicas del sistema natural a partir de un conjunto de datos o parámetros de control conocidos, en lo que podemos denominar *aproximación predictiva*. De este tipo es el ejercicio de predic-

ción ciega (BPM) realizado en la zona de estudio y que se considerará al final de este apartado.

Los códigos geoquímicos y bases de datos termodinámicos empleados se indican en la tabla Be-1.

Modelo conceptual hidrogeoquímico: interacción agua-roca

Para el estudio de los procesos de interacción agua-roca que caracterizan el sistema se utilizó la representación de diagramas binarios de concentración de iones (ion-plots) y diagramas de índices de saturación, lo que permitió formular un modelo geoquímico inicial. Como complemento se hicieron cálculos de especiación-solubilidad específicos para el uranio.

Los resultados obtenidos para el sistema carbonatado permiten establecer una clara distinción entre las muestras de sondeos situadas a ambos lados del dique mineralizado:

- Las aguas situadas al norte del dique se caracterizan por contenidos de bicarbonato mayores que los esperables de la simple disolución de calcita y solo justificables si se considera la presencia de carbonatos de Zn, Fe, Mn, Na y, fundamentalmente, Mg, ya sea en forma de fases puras o formando carbonatos dobles, o incluso triples, con Ca. Este hecho se ve confirmado por los gráficos ion-ion del sistema carbonatado global, en el que se observa un buen ajuste a la línea 1:1 (figura Be-7A) y por las determinaciones analíticas realizadas a partir de las partículas retenidas en los filtros durante la toma de muestras. El catión más importante tras el calcio es el magnesio, cuyos contenidos en el carbonato cálcico varían entre un 20 y un 40%. Tras éste se encuentran, en orden de importancia, el hierro (hasta 10%), el manganeso (2,5%) y el estroncio (0,2%).
- Las muestras situadas al sur del dique (grupo de la galería y sondeos de La Tarica S11 y S12) se caracterizan por una gran heterogeneidad en las concentraciones de bicarbonato y parecen representar una evolución desde una situación en la que el control lo ejercen fases minerales no carbonatadas (probablemente sulfato cálcico) hacia situaciones en las que su composición parece determinada por el sistema carbonatado.

En el caso del sistema sulfatado las aguas situadas al norte del dique mineralizado no muestran ningún tipo de correlación entre los contenidos de calcio y sulfato. Por el contrario, en las muestras próximas al dique se observa un ajuste prácticamente perfecto a la línea estequiométrica del $CaSO_4$. En las muestras situadas al sur del dique, dicho ajuste es progresivamente menor a medida que aumenta la influencia de las fases carbonatadas en el sistema.

Tabla Be-1. Códigos, bases de datos y objetivo con el que se han usado en las distintas modelizaciones de El Berrocal.

Código	Base de datos	Objetivo / Autores
SUDDEN (AEA Technology)		Modelo de interacción agua-roca (Ivanovich *et al.*, 1996)
WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991)	WATEQ4F	Cálculos de especiación-solubilidad (Gómez *et al.*, 1996)
		Índices de saturación (Gómez *et al.*,1996)
PHREEQE (Parkhurst *et al.* 1990)	HATCHES v.6	Cálculos de especiación (Gómez *et al.*, 1996)
NETPATH (Plummer *et al.*, 1991)		Balance de masas (Gómez *et al.*, 1996)
TRANSIN		Modelo acoplado de flujo y transporte (Galarza *et al.*, 1996)
STEADYQL		Modelización cinética (Bruno *et al.*, 1996)
HARPHRQ 1.41 (Brown *et al.*, 1990)	HATCHES 5.0 (Cross y Ewart, 1991)	
PHREEQE	HATCHES 5.0	
EQ3NR (Wolery y Daveler, 1992 a y b)	LLNL	BPM (Bruno *et al.*, 1996)
HARPHRQ 1.41	HATCHES 5.0 (Cross y Ewart, 1991)	

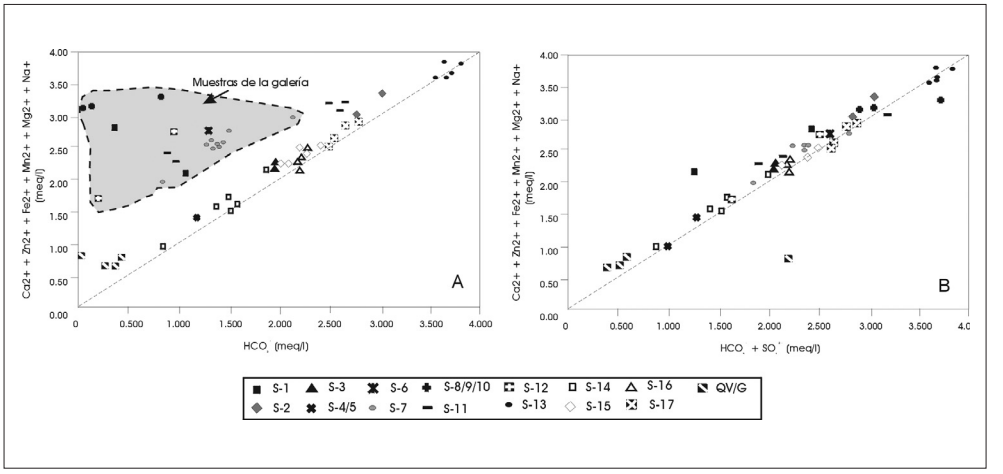


Figura Be-7. Gráficos ion-ion. A. Sistema carbonatado global, considerando la presencia de calcio y otros elementos (Fe, Zn, Mg, Na y Mn) como cationes dominantes. B. Contenido de los principales aniones frente a los cationes del sistema mostrando un claro ajuste a la línea 1:1 (modificado de Gómez et al.*, 1996).*

Esta complementariedad entre los sistemas carbonatado y sulfatado queda patente en la representación global de los contenidos de HCO_3^- y SO_4^{2-} frente al total de cationes considerados (Ca, Zn, Fe, Mn, Mg y Na), donde se observa que la mayor parte de las muestras presentan un buen ajuste a la línea 1:1 (figura Be-7B).

Las concentraciones de sílice halladas en las diferentes muestras estudiadas son bastante homogéneas, e independientes de la profundidad o el contenido en bicarbonato de las aguas. Para explicar esta situación existen dos hipótesis: (a) control de la solubilidad por el equilibrio con alguna fase silícea intermedia entre calcedonia y sílice amorfa (Gómez *et al.*, 1996) y (b) control de la solubilidad por un estado estacionario de disolución-precipitación (disolución de albita o feldespato potásico y precipitación de caolinita o montmorillonita).

Las concentraciones encontradas para el aluminio son muy bajas en todas las aguas estudiadas y los contenidos máximos se alcanzan en el intervalo de pH entre 5,6 y 7,2. Para este intervalo, las aguas se encuentran subsaturadas con respecto al $Al(OH)_{3(am)}$ pero sobresaturadas o, al menos, en equilibrio con gibbsita cristalina. Esta situación confirma la existencia de un proceso de disolución incongruente de ciertos aluminosilicatos y la precipitación simultánea de minerales arcillosos, lo que resulta consistente con las hipótesis planteadas para el sistema silicatado.

Los valores máximos de manganeso se encuentran en el rango de pH entre 5,5 y 7, que corresponde a las muestras situadas al sur del dique y adyacentes a éste.

No se observan tendencias de evolución claras para el hierro con las variaciones de pH, probablemente debido a que su solubilidad se encuentra parcialmente controlada por varios sistemas (carbonatos, sulfuros y oxihidróxidos). Los contenidos más elevados de hierro se han encontrado en las aguas con pH mayor de 7, que se encuentran emplazadas, en general, al norte de la vena mineralizada. La mayor parte de las muestras estudiadas se encuentran sobresaturadas con respecto a ferrihidrita.

La mayoría de las aguas estudiadas se encuentran subsaturadas con respecto a las fases minerales carbonatadas. Sin embargo, se aprecia una tendencia general a aproximarse a situaciones de equilibrio o incluso sobresaturación con respecto a calcita, rodocrosita y siderita a medida que aumenta el carácter bicarbonatado de las aguas. Por otra parte, la mayor parte de las aguas subterráneas se encuentran subsaturadas con respecto a las fases minerales sulfatadas, excepto en el caso de la jarosita ($K_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$) en la zona del dique y de la baritina, con respecto a la cual se alcanzan situaciones de equilibrio o sobresaturación en las aguas de menor tiempo de residencia o en las que presentan un alto grado de mezcla con las aguas meteóricas situadas al sur del dique mineralizado.

En la modelización geoquímica del comportamiento del uranio en las aguas de El Berrocal se han realizado dos tipos de cálculos:

- Cálculos de especiación realizados con el código WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) y su base de datos, destinados a conocer y caracterizar la distribución de las especies de uranio en los distintos tipos de aguas estudiados.
- Cálculos de índices de saturación mediante el código WATEQ4F, combi-

nados con los resultados de los cálculos con el código PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980, 1990; empleando la bases de datos termodinámicos HATCHES v. 6.0), para conocer las fases minerales que controlan la presencia del uranio en las aguas de la zona de estudio.

La especiación del uranio en las aguas subterráneas de El Berrocal está controlada (ver figura Be-8), en la mayoría de los casos, por la presencia de especies carbonatadas: $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ y $UO_2(CO_3)$.

En algunas zonas del sistema aparecen otras especies como dominantes. Así, en las aguas situadas al sur de la vena mineralizada, en las que las condiciones ácidas impiden la estabilidad de las especies carbonatadas, la especiación del uranio está dominada por la formación de uranilo y complejos sulfatados y, en condiciones fuertemente reductoras, por $U(OH)_4$. En ciertos casos se aprecia incluso la influencia en la especiación de la presencia de fluoruros y fosfatos.

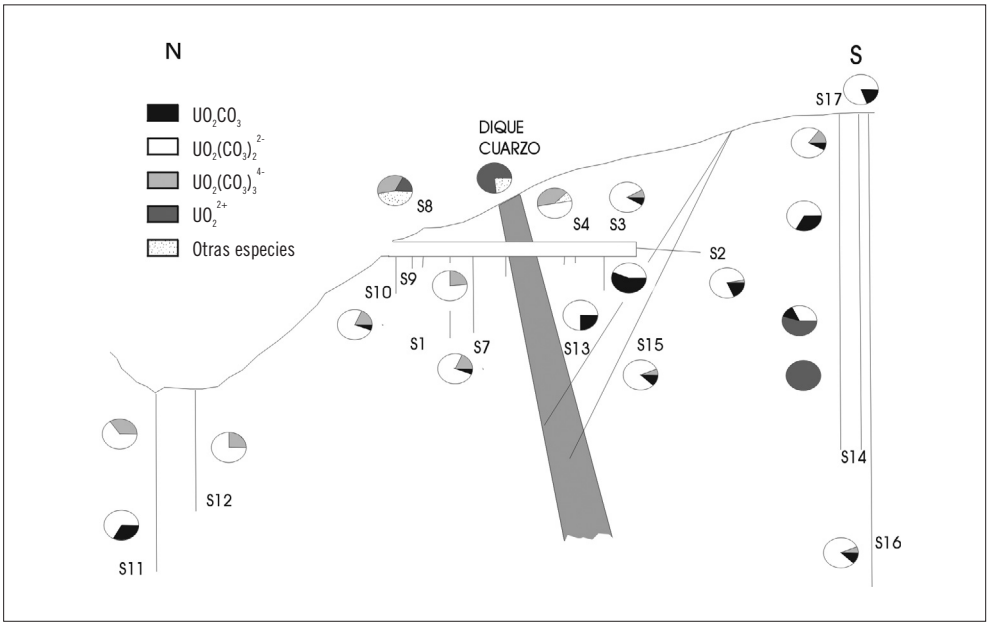


Figura Be-8. Resultados de los cálculos de especiación realizados para el uranio en las aguas subterráneas de El Berrocal con el código WATEQ4F (modificado de Gómez et al.*, 1996).*

Las concentraciones de uranio encontradas en las aguas subterráneas de El Berrocal hacen que éstas tiendan a encontrarse subsaturadas con respecto a la mayor parte de las fases minerales puras de este elemento (incluidas en las bases de datos termodinámicos usadas), por lo que, a priori, se podría decir que son otras fases más complejas las determinantes de la solubilidad, o bien que los procesos controladores de su comportamiento son los de sorción y los de coprecipitación.

Los cálculos realizados con el código WATEQ4F muestran que todas las aguas se encuentran subsaturadas con respecto a la schoepita ($[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$) y en equilibrio o, incluso,

sobresaturadas, con respecto a la uraninita (pechblenda) y la coffinita ($U[SiO_4(OH)_4]$), con respecto a las cuales se observa un aumento del estado de saturación de las aguas hacia el norte de la zona estudiada.

Por su parte, los resultados obtenidos con el código PHREEQE muestran la ausencia de fases sólidas que expliquen las concentraciones de uranio halladas en las aguas subterráneas de El Berrocal. Probablemente, tras un estadio inicial en el que se produce la disolución de minerales como uraninita, uranofana o coffinita, el control de la solubilidad de este elemento lo ejerzan fases de uranio más complejas (fosfosilicatos y silicofosfatos cuyos valores termodinámicos no se encuentran en las bases de datos) o fases amorfas (por ejemplo, oxihidróxidos amorfos de hierro como los detectados en los rellenos de fractura y durante el filtrado de las muestras) para, finalmente, ceder el control a alguna fase sólida, como la schoepita.

Modelización predictiva: BPM

El objetivo principal de este ejercicio fue comprobar la capacidad de las distintas herramientas geoquímicas (códigos y bases de datos) para predecir las concentraciones de metales traza en un sistema natural bien caracterizado. Otro de los objetivos que se plantearon fue comprobar la asociación de los metales traza con el ciclo de los elementos mayores. Para llevar a cabo esto fue preciso el planteamiento de aproximaciones algo distintas de las usadas hasta ese momento (coprecipitación y codisolución de fases mezcla), y considerar, además, tanto un control termodinámico como cinético en el sistema (figura Be-9).

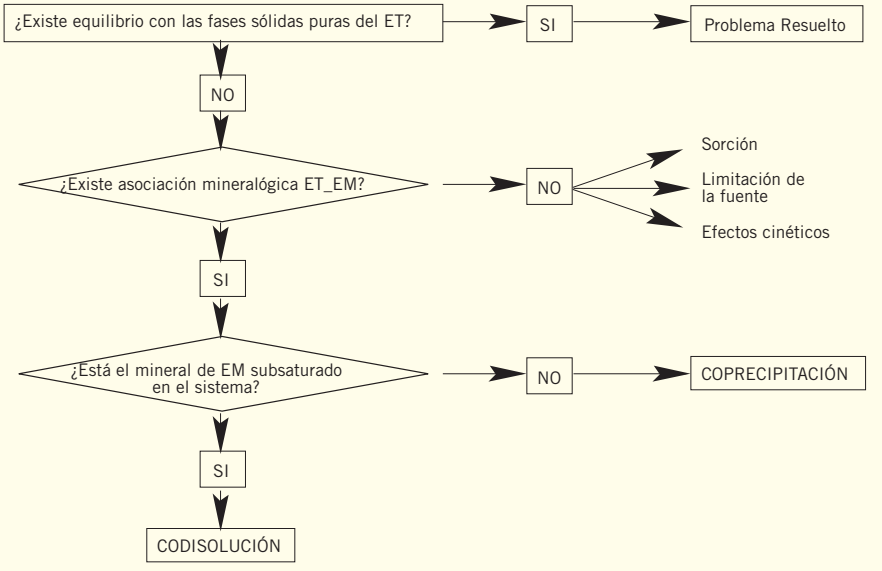


Figura Be-9. Diagrama esquemático que muestra el proceso de toma de decisiones cuando se considera la aplicación de las aproximaciones de codisolución y/o coprecipitación. ET: elementos traza; EM: elemento mayor. (Modificado de Bruno et al.*, 1998).*

El ejercicio se llevó a cabo sobre 8 muestras de agua seleccionadas, y se estudiaron los siguientes elementos: Ba, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, Th, U y Zn. El cálculo se dividió en dos etapas. En la primera los equipos participantes sólo tenían información sobre la concentración de los elementos mayoritarios en las aguas, mien-

tras que en la segunda, se facilitó también información acerca de la mineralogía en contacto. Los participantes y los códigos utilizados se muestran en la tabla Be-2.

Figura Be-2. Organizaciones que han formado parte del ejercicio de BPM junto con los códigos y bases de datos termodinámicos usados por cada una de ellas.

Organización	Código	Base datos
AEA	HARPHRQ 1.41 (Brown et al., 1990)	HATCHES 5.0 (Cross y Ewart, 1991)
CIEMAT	PHREEQE (Parkhurst et al., 1990)	HATCHES 5.0 (Cross y Ewart, 1991)
CSIC	EQ3NR (Wolery y Daveler, 1992 a y b)	LLNL
MBT/INTERA	HARPHRQ 1.41 (Brown et al., 1990)	HATCHES 5.0 (Cross y Ewart, 1991)

Resultados

- Bario

  No se encontraron diferencias significativas en las bases de datos para este elemento. El 100% estaba en forma de ion libre. Las fases puras limitantes serían baritina en la zona ácida y whiterita en la zona alcalina, sin embargo con estas fases la solubilidad de Ba es inferior a la medida en el sistema natural. El mejor resultado alcanzado es considerando la co-disolución de una fase mezcla de Ba-$CaCO_3$.

- Cobre

  Las dos bases de datos usadas (HATCHES y LLNL) contienen las mismas constantes de estabilidad para las especies acuosas de forma que todos los grupos obtuvieron los mismos resultados con respecto a que la especie dominante del Cu era Cu^{2+} en condiciones ácidas, Cu^{+} en las aguas reducidas, y $CuCO_{3(aq)}$ a medida que aumenta la alcalinidad. La fase pura considerada por todos los grupos como limitante de la solubilidad fue $CuFeO_2$ (fengita), pero la solubilidad predicha en equilibrio con esta fase quedaba muy por debajo del límite de detección. La predicción de la solubilidad del cobre mejoró considerablemente al considerar la posibilidad de co-precipitación de una fase mixta Cu-$Fe(OH)_3$, aunque la solubilidad seguía quedando por debajo de los valores del límite de detección.

- Manganeso

  No se detectaron diferencias importantes en las bases de datos para este elemento con respecto a los complejos acuosos y los resultados de todos los grupos coincidieron en considerar como especie dominante el Mn^{2+}. Sólo uno de los grupos (CSIC) consideró un porcentaje representativo (15%) del complejo sulfatado en una de las muestras. Tampoco hubo diferencias en cuanto a la fase pura de Mn considerada como limitante de la solubilidad, la rodocrosita; sin embargo, las solubilidades calculadas en equilibrio con este mineral sobrestimaban la concentración real medida en todas las muestras. Considerando la posible co-disolución de una fase mixta de Mn-$CaCO_3$ las predicciones resultaron extremadamente similares a las solubilidades observadas.

En el caso de este elemento, además se obtuvo información adicional de dos tipos. Por un lado se pudo eliminar la presencia de una fase sólida pura (un fosfato de este elemento) que había sido considerada como posible limitante de la solubilidad y que, según la información mineralógica, no se había identificado en el sistema. Por otro lado, se observó que en función de la metodología de cálculo usada por los distintos grupos los resultados eran bastante dispares. El aspecto crítico fue la consideración de la alcalinidad. Con respecto a este punto se constató la necesidad de obligar al código a mantener el pH constante durante el cálculo de la solubilidad. En este caso, se observó que el código PHREEQE no tenía capacidad para ello, mientras que sí podía hacerse con el HARPHRQ.

- Níquel

  Se obtuvieron diferencias importantes en la especiación calculada para este elemento en función de la base de datos usada (HATCHES o LLNL). LLNL no contiene la especie acuosa carbonatada (que aparece con un porcentaje representativo usando HATCHES) y, por tanto, aunque la especie dominante en todos los casos es Ni^{2+}, las proporciones obtenidas con una base de datos u otra son diferentes. Con respecto a la solubilidad, en el caso de este elemento la ausencia de información mineralógica supuso una complicación adicional a las ya de por sí inherentes por los datos termodinámicos existentes. Parece ser que el Ni no está controlado por ninguno de los minerales puros considerados; tampoco se mejoran las predicciones en este caso con las aproximaciones de co-precipitación o co-disolución. La conclusión a que se llegó fue que el Ni está controlado por procesos de sorción sobre la superficie de los oxihidróxidos de hierro; sin embargo, esto no ha podido modelizarse por las dificultades que supone la caracterización de las propiedades de superficie del mineral sorbente.

- Plomo

  Este elemento se encontraba por debajo del límite de detección en todas las muestras estudiadas, dificultando considerablemente cualquier discusión sobre la bondad de los resultados. También en este caso se observaron diferencias en las bases de datos usadas en cuanto a las especies en solución. La ausencia de los complejos $PbCO_{3(aq)}$ y $PbSO_{4(aq)}$ en LLNL supuso una importante limitación en los cálculos llevados a cabo por CSIC. Este hecho no sólo afecta a la especiación calculada sino también a las solubilidades obtenidas. En general, los resultados de los cálculos de solubilidad estaban muy por encima del límite de detección y esto podría ser explicado por dos razones, bien el Pb no está disponible para la interacción agua-roca, o bien las fases limitantes de su solubilidad no están incluidas en las bases de datos.

- Estroncio

  Se observaron algunas diferencias entre la especiación calculada según la base de datos usada, debido al diferente valor de la constante de estabilidad de la especie $SrSO_{4(aq)}$; sin embargo, dado que la especie mayoritaria en todos los casos es Sr^{2+}, y el complejo sulfatado sólo supone como mucho el 15% del total, las diferencias no son demasiado importantes (caso similar al comentado para la especiación del Ni). En cuanto a las fases sólidas, también se observaron diferencias en las dos bases de datos con respecto a la constante de la estroncianita. Los resultados obtenidos llevaron a reconsiderar y finalmente descartar el valor incluido en la base LLNL. La comparación de los resultados obtenidos equilibrando con fases puras de Sr, llevó a la eliminación de varias fases sólidas complejas que no parecían controlar su solubilidad. Como fase limitante pura se consideró la estroncianita y en todos los casos se subes-

timaba la concentración real. El uso de la aproximación de co-precipitación y co-disolución fue algo más complejo que en otros casos debido a la ausencia de datos mineralógicos sobre este elemento. Sin embargo, se consideró una fracción molar hipotética de $1{\cdot}10^{-3}$ de Sr en calcita y se consiguieron predicciones muy ajustadas a los valores medidos suponiendo una co-disolución congruente de este mineral.

- Torio

  Se identificaron valores incongruentes de constantes de solubilidad en la base de datos de HATCHES la cual, a partir de este ejercicio, fue mejorada y se preparó una nueva versión. La especiación acuosa de este elemento fue muy similar en las predicciones de todos los grupos, siendo la especie mayoritaria $Th(OH)_{4(aq)}$ en todas las muestras menos una en la que domina el complejo sulfatado $ThSO_4^{2+}$. En cuanto a las fases sólidas puras se observó que las fosfatadas eran de gran importancia; sin embargo, las posibles fases controladoras de la solubilidad fueron ThO_2 y $Th(OH)_4$. Las mejores predicciones se obtuvieron asumiendo el equilibrio con la fase amorfa de $Th(OH)_4$.

- Uranio

  Una de las principales conclusiones inferidas de este estudio es la necesidad urgente de unificar la base de datos termodinámica para las especies de uranio. Se ha comprobado que las diferencias en las constantes de estabilidad de las especies consideradas en las dos bases de datos (LLNL y HATCHES) afectan de forma fundamental a los resultados. Para unificar la base de datos del uranio se propuso usar los valores incluidos en la revisión de la NEA (Grenthe *et al.*, 1992a).

  Se demostró que la falta de datos sobre la estabilidad de los fosfatos de uranio en las dos bases de datos es una importante deficiencia. Estimando la estabilidad de la autunita en función de las relaciones de energía libre, se consiguieron valores de solubilidad para el uranio concordantes con las observaciones naturales en algunas de las muestras. En el resto no se consiguió un valor ajustado al medido usando fases puras de uranio y se utilizó la aproximación de co-precipitación. Esta aproximación obtuvo valores de U perfectamente ajustados a las medidas (en ± 1 unidad logarítmica) asumiendo una fase sólida mezcla de schoepita-$Fe(OH)_3$.

- Zinc

  La especiación acuosa calculada por todos los grupos indicó que la especie dominante era el ion libre Zn^{2+}. La fase sólida pura seleccionada como posible control de la solubilidad fue la smithsonita. Sin embargo, el equilibrio con esta fase sobrestima la concentración observada en casi todas las muestras. Las diferencias obtenidas en la solubilidad por los distintos grupos son debidas a la diferente metodología usada para la consideración de la alcalinidad. También se usó como fase control la esfalerita en el caso de una muestra muy reductora; sin embargo, los valores resultantes son mucho más bajos que los medidos. A pesar de la falta de información sobre la asociación del Zn con minerales mayoritarios, se hicieron varios cálculos usando las aproximaciones de co-precipitación y co-disolución. La fase seleccionada fue una calcita con Zn y la fracción molar de éste de $1{\cdot}10^{-3}$. Los valores más ajustados se obtienen considerando la co-disolución de esta fase, y aunque son más bajos que los medidos (un orden de magnitud) en algunas muestras, reproducen muy bien la tendencia general del sistema. El problema del desajuste en la solubilidad puede ser simplemente debido a una subestimación de la fracción molar de Zn en la calcita.

Los resultados obtenidos por los distintos grupos de trabajo resultaron coincidentes en las dos etapas. En la primera, tanto las fases puras elegidas como limitantes de la solubilidad, como la especiación resultante de los elementos traza fueron muy similares entre los distintos equipos. En la segunda, la concordancia fue todavía mayor. Además en esta fase con la información sobre las fases sólidas presentes en el área de estudio, fue posible eliminar minerales (considerados previamente en la Fase I) y plantear una aproximación más realista a la situación natural. Esta aproximación consistió en plantear modelos de co-precipitación y codisolución para algunos de los elementos traza.

Otro tipo de conclusiones alcanzadas fueron las relacionadas con las bases de datos usadas por los distintos equipos y las diferencias existentes entre ellas, así como con la aplicabilidad de los códigos geoquímicos elegidos por los participantes para predecir el comportamiento de metales traza en un ambiente geológico bien caracterizado.

Como aspectos más relevantes cabe destacar que las concentraciones de uranio predichas se ajustaron mejor a las medidas cuando se asume la formación de fases mixtas de U(VI) con minerales de Fe(III), que cuando se asume un control por fases minerales puras de uranio. También los resultados para Ba, Mn y Sr fueron muy ilustrativos puesto que se obtuvieron resultados más próximos a la realidad al plantear una disolución congruente de una fase mixta de estos elementos con la calcita.

Este planteamiento de coprecipitación-codisolución se incorporó por vez primera a este tipo de ejercicios (BPM) en este análogo. Los buenos resultados obtenidos siguiendo esta aproximación han llevado a considerar que efectivamente son este tipo de fases mayoritarias las que controlarán en definitiva la concentración de los elementos traza incorporados en ellas. La forma de calcular solubilidades a partir de estas fases mixtas se basa en el uso de las constantes condicionales, que no suponen un gran problema para su implementación en cualquiera de los códigos termodinámicos al uso.

Por tanto, a partir de una buena caracterización mineralógica del sistema y conociendo exactamente las fuentes y sumideros principales de los elementos de interés, puede plantearse un cálculo aproximado de su comportamiento sin necesidad de tener una importante mejora en las bases de datos termodinámicos.

Modelización cinética

También se planteó en este análogo la posibilidad de analizar el posible control cinético en lugar de termodinámico en el sistema, fundamentalmente en las zonas de elevada permeabilidad y flujo rápido de las aguas. Dado que los tiempos de residencia estimados en este sistema son bastante cortos, la asunción de un equilibrio real agua-roca es bastante dudosa. Por otra parte, los resultados del

ejercicio de BPM anterior indicaron que el ciclo geoquímico de muchos de los elementos traza de interés está íntimamente ligado a la química de los componentes mayores del sistema. Con estas dos premisas se llevó a cabo una modelización también predictiva del comportamiento de los elementos traza, asumiendo un control cinético sobre ellos.

En este nuevo planteamiento lo que se considera es que la adquisición de solutos está controlada cinéticamente en lugar de por procesos de equilibrio. El código usado para llevar a cabo esta simulación fue el STEADYQL (Furrer *et al.*, 1989). La aplicación de este código ha demostrado que se trata de una herramienta muy útil para explicar procesos geoquímicos controlados cinéticamente.

Asumiendo el control de los componentes principales del sistema (Ca, CO_3, y Fe) sobre el comportamiento de los elementos traza se han podido estimar cuantitativamente los procesos inicialmente propuestos como responsables de la evolución de las aguas subterráneas.

En áreas donde la disolución de uraninita es el proceso principal que afecta a la movilidad del uranio, los flujos estimados de uranio han sido de 0,04 mol/m^2 año. En las zonas donde la cantidad de UO_2 es baja y el control de la concentración de uranio lo tiene la coprecipitación de U con hidróxidos de Fe, el flujo calculado para el U es negativo –0,01 mol/m^2 años. En el caso de Ba y Mn los flujos obtenidos han sido, respectivamente, de 0,1 y 1 mol/m^2 año, y en ambos casos provocados por la disolución de la calcita.

Analogías

El yacimiento de El Berrocal no puede ser considerado como un análogo natural en el sentido estricto del término. No obstante, los procesos hidrotermales de baja temperatura que afectaron al granito, así como los procesos supergénicos actuales que afectan al sistema, sí pueden ser considerados análogos a los que podrían producirse en un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos (Pérez del Villar *et al.*, 1993).

Desde este punto de vista, y siguiendo el esquema planteado en la introducción de este capítulo, las principales analogías hacen referencia a los materiales y a los procesos de migración y retardo de los radionucleidos.

Analogías de los materiales

Disolución del combustible gastado

La desestabilización de las fases primarias de U, Th y REE y su movilización posterior en condiciones de baja temperatura (entre 35 y 100 °C) pueden considerarse análogas a los procesos de disolución del combustible gastado, a pesar de que, en El Berrocal, las temperaturas alcanzadas son mucho mayores que las esperables en un sistema de almacenamiento (Pérez del Villar *et al.*, 1993).

La observación más importante es la comprobación de la importancia de los complejos fluorurados y carbonatados en la alteración de fases minerales de U, Th y REE y en su posterior transporte. En este emplazamiento, los radionucleidos inicialmente contenidos en el granito se liberaron durante las etapas tardimagmáticas por oxidación ligada a la actividad del F, procedente en su mayor parte de la disolución de la fluorita (Finch 1993). Durante las etapas hidrotermales tardías, a temperaturas mucho menores, la migración de estos elementos se produjo principalmente en forma de complejos carbonatados favorecida por procesos de mezcla de aguas con componentes de origen edáfico.

Geosfera

Las rocas graníticas fracturadas que conforman el entorno geológico de El Berrocal pueden considerarse análogas a las rocas cristalinas fracturadas que constituyen el campo lejano de un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos en muchos de los conceptos de almacenamiento considerados actualmente, por lo que el estudio de sus características y de los procesos que condicionan su evolución permite obtener valiosas aportaciones a los ejercicios de evaluación de la seguridad.

Una de las principales contribuciones a la evaluación de la seguridad de los estudios realizados en este emplazamiento es la comprobación de la influencia de los materiales de relleno de fracturas en los procesos de migración de radionucleidos y en la evolución hidrogeoquímica del sistema. La mayor parte de los elementos traza aparecen enriquecidos en los rellenos de fractura, sobre todo Be, Sr, Ba, Cu, Zn, Y, Ce, La y, fundamentalmente, U, para el cual se han medido concentraciones de hasta 962 ppm. La excepción a esta tendencia la constituye el Th, cuyas concentraciones son muy variables en los rellenos estudiados, siendo casi siempre inferiores o iguales a las determinadas en el granito de referencia.

Analogías de los procesos de transporte y retardo de radionucleidos

Cálculos de especiación-solubilidad

Dentro de este apartado se incluyen dos aspectos fundamentales relacionados con la caracterización y predicción del comportamiento de los radionucleidos (en cuanto a su migración y/o retención) mediante metodologías de modelización geoquímica. Estos aspectos son, por un lado, los cálculos realizados para la interpretación de los procesos de interacción agua-roca que controlan el comportamiento del sistema ("caracterización hidrogeoquímica del sistema") y, por otro, las simulaciones llevadas a cabo con el objetivo de predecir el comportamiento de elementos traza y de comprobar la aplicabilidad de códigos y bases de datos termodinámicos en tareas predictivas como las requeridas por la evaluación de la seguridad ("ejercicio de BPM").

Caracterización hidrogeoquímica del sistema

La utilización de distintos códigos y aproximaciones para la modelización geoquímica de este sistema ha permitido elaborar un modelo geoquímico para los procesos de interacción agua-roca. Mediante este modelo se ha podido definir el comportamiento de los elementos traza de interés en una evaluación de la seguridad (fundamentalmente el U). Además se ha constatado la necesidad de mejorar las bases de datos termodinámicos para algunas fases complejas de U, así como para el tratamiento de las fases mezcla.

Ejercicio de BPM

En general, este ejercicio ilustra que se pueden obtener distintos resultados usando distintas metodologías y bases de datos. Por tanto, es muy importante especificar los parámetros y supuestos usados cuando se presentan unos resultados. Las principales conclusiones y aportaciones alcanzadas son de varios tipos: metodológicas, de comprobación de bases de datos y códigos, de comprobación de aproximaciones de cálculo y de aumento de la experiencia de los equipos de trabajo.

En general se han obtenido predicciones muy buenas del comportamiento de los elementos traza en este sistema, sobre todo cuando se ha considerado la inherente asociación de los elementos traza con los elementos mayoritarios y la utilidad de las aproximaciones de co-precipitación y co-disolución para predecir el comportamiento de elementos traza. Con estos resultados se confirma la necesidad de tener en cuenta, además de la existencia de minerales puros, las posibles fases mezcla como control de las concentraciones de los elementos menores en las aguas.

Finalmente, también se planteó en este análogo la posibilidad de considerar un control cinético en lugar de termodinámico en el sistema, fundamentalmente en las zonas de elevada permeabilidad y flujo rápido de las aguas. En este nuevo planteamiento, lo que se considera es que la adquisición de solutos está controlada cinéticamente en lugar de por procesos de equilibrio. El código usado para llevar a cabo esta simulación fue el STEADYQL (Furrer *et al.*, 1989). La aplicación de este código ha demostrado que se trata de una herramienta muy útil para explicar procesos geoquímicos controlados cinéticamente.

Transporte y retardo en rocas cristalinas fracturadas

En este sistema de El Berrocal se hizo un esfuerzo importante en la caracterización no sólo de la roca sino también de los rellenos de fractura, aspecto de gran interés en este tipo de sistemas geológicos en los que la circulación de aguas (y por tanto su interacción con los sólidos) tiene lugar precisamente a lo largo de las fracturas hidráulicamente activas.

Los procesos hidrotermales que condujeron a la alteración de uraninita, monacita, xenotima y circón a temperaturas de 35 a 100 $^{\circ}$C, así como los que produ-

jeron la aparición de los materiales de relleno de fractura, pueden ser estudiados como análogos de los procesos de liberación, migración y retardo de radionucleidos en el medio fracturado que constituye el campo lejano en muchos de los conceptos de almacenamiento considerados actualmente.

Las principales conclusiones que se pueden extraer a este respecto de los estudios realizados en el Berrocal son:

- La movilización de los elementos contenidos en las fases minerales primarias tuvo lugar en un medio inicialmente ácido y oxidante, como el esperable por percolación de aguas meteóricas en macizos graníticos cubiertos por suelos ricos en materia orgánica (Pérez del Villar et al., 1996b). Posteriormente, la evolución hacia condiciones más reductoras y alcalinas en profundidad provocó la precipitación de estos elementos en los materiales de relleno de fracturas.
- El uranio movilizado en la zona oxidada del plutón presenta factores de retardo de entre 10^2 y 10^3 a, aparentemente más relacionado con la presencia y actividad del apatito que con la de calcita.
- Los materiales de relleno de fracturas se encuentran notablemente enriquecidos en Be, Sr, Ba, Cu, Zn, Y, Ce, La y U con respecto al granito de referencia y parecen representar un papel fundamental en el retardo de radionucleidos (Pelayo *et al.*, 1996). La barrera química más relevante por su capacidad de retención de radionucleidos parecen ser las fases minerales fosfatadas presentes en el sistema, fundamentalmente el apatito.
- El uranio precipita en los materiales de relleno de fracturas en forma de silicatos de uranilo, fosfatos, silicofosfatos complejos (que a veces contienen torio y REE) y, ocasionalmente, pechblenda. Apenas aparece uranio adsorbido en oxihidróxidos de hierro (al contrario que en la mayor parte de los sistemas naturales) y, en general, los procesos de sorción parecen tener menor relevancia en el retardo de este elemento que los de precipitación (Ivanovich *et al.*, 1996), consistentemente con los resultados obtenidos en otros emplazamientos como, por ejemplo, Palmottu.
- En cuanto al torio, este elemento se encuentra claramente retardado en el sistema de El Berrocal y, al contrario que en el caso del uranio, los procesos de sorción parecen ser mucho más relevantes que los de precipitación en su retardo (Ivanovich *et al.*, 1996).

Difusión en la matriz

Los procesos de difusión de uranio desde las fracturas hacia en interior de la matriz rocosa parecen estar limitados a los 35 mm adyacentes a las superficies de fractura y en relación con zonas de la matriz alteradas microestructuralmente (Heath *et al.*, 1992). Estas observaciones son consistentes con las realizadas para otros elementos (Th, Fe, Mn, W, As, Zn) y en otros emplazamientos (Stripa, Whiteshell y Palmottu).

La movilización elemental desde las fracturas hacia la matriz rocosa no parece corresponder a un proceso simple de difusión, sino que también representa la interacción química entre los elementos movilizados y los materiales constituyentes de la matriz rocosa, lo que condiciona que el uranio movilizado reprecipite en forma de fa-

ses secundarias en microfisuras y límites de grano. Esta conclusión es importante porque implica que los perfiles de concentración medidos en una porción de roca adyacente a una fractura pueden no representar únicamente la difusión en la matriz, y, por tanto, su formulación en la evaluación de la seguridad debe ser redefinido.

Las observaciones realizadas en El Berrocal evidencian la elevada capacidad de la matriz rocosa para retardar la migración de los radionucleidos naturales independientemente del proceso involucrado en la movilización de éstos.

Influencia de los coloides

Las aguas de El Berrocal se caracterizan por bajas concentraciones de coloides, principalmente formas de sílice rodeadas de oxihidróxidos de hierro, aunque también aparecen geles de aluminio, feldespatos, minerales de la arcilla y, en algún caso, uranofana coloidal. La presencia de coloides parece influir notablemente en la migración del torio (entre un 20 y un 40% del total de este elemento aparece asociado a esta fracción) y de algunos de los elementos traza y REE estudiados en El Berrocal, pero no en la migración del uranio, que tiende a presentarse en solución (Turrero *et al.*, 1996). Estas observaciones son consistentes con las realizadas en otros emplazamientos, como Poços de Caldas (Miekeley *et al.*, 1992).

Influencia de las poblaciones microbianas

El resultado más remarcable (Gómez *et al.*, 1996) es la detección simultánea de diferentes grupos de bacterias, con diferentes requerimientos energéticos y nutricionales (grupos aeróbicos y anaeróbicos, autótrofos y heterótrofos, oxidantes y reductoras del azufre, hierro o, incluso, del nitrógeno).

La actividad bacteriana parece representar un importante papel en la oxidación y movilización del uranio contenido en el dique mineralizado, por catálisis tanto de las reacciones directas de oxidación de U(IV) a U(VI) como de reacciones indirectas que involucran distinto tipo de sales y que favorecen indirectamente la oxidación y liberación del uranio (Gómez *et al.*, 1996). Los procesos de oxidación de pirita en determinadas zonas, favorecerían la implantación de un ambiente adecuado para el desarrollo de comunidades sulforreductoras cuya actividad (liberación de H_2S) podría provocar la reprecipitación del uranio disuelto.

Aportaciones a la evaluación de la seguridad

Una de las principales aportaciones de El Berrocal ha sido la comprobación de la aplicabilidad de una metodología de modelización geoquímica y el desarrollo de metodologías de muestreo y análisis propias con la inclusión de un programa detallado de estudio y caracterización del sistema no sólo a escala local, sino también a escala regional e incluyendo estudios isotópicos. Este enfoque permite identificar las singularidades locales que han posibilitado la

estabilidad de los radionucleidos en el sistema, impidiendo su migración más allá de los límites del plutón.

Por otra parte, la gran variedad de tipos y grados de alteración existentes en las rocas de El Berrocal ha permitido describir y cuantificar por separado la influencia de los distintos procesos involucrados en la evolución de un sistema formado por rocas cristalinas similares a las consideradas en el diseño de un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos.

Desarrollo de escenarios y modelos conceptuales

El modelo conceptual hidrogeológico basado en que las principales fracturas se consideran embebidas en un medio poroso tridimensional es capaz de explicar, de manera congruente, todos los datos hidrogeológicos observados en el campo.

Este proyecto ha aportado valiosa información acerca de la importancia de los materiales de relleno de fracturas en la migración y retardo de radionucleidos. La composición mineralógica y geoquímica de estos materiales es bastante similar a la del granito de referencia de El Berrocal, aunque con enriquecimientos destacables en P_2O_5, SO_2, F, CO_2 orgánico y la mayor parte de los elementos traza (sobre todo Be, Sr, Ba, Cu, Zn, Y, Ce, La y U.

Las fases minerales fosfatadas presentes en el sistema, fundamentalmente el apatito, parecen ser la barrera química más relevante por su capacidad de retención de radionucleidos. En el caso del uranio, éste precipita en los materiales de relleno de fracturas en forma de silicatos de uranilo, fosfatos, silicofosfatos complejos (que a veces contienen torio y REE) y, ocasionalmente, pechblenda. Apenas aparece uranio adsorbido en oxihidróxidos de hierro (al contrario que en la mayor parte de los sistemas naturales) y, en general, los procesos de sorción parecen tener menor relevancia en el retardo de este elemento que los de precipitación (Ivanovich *et al.*, 1996), consistentemente con los resultados obtenidos en otros emplazamientos como, por ejemplo, Palmottu. En cuanto al torio, los procesos de sorción parecen ser mucho más relevantes que los de precipitación en su retardo (Ivanovich *et al.*, 1996).

Otra importante aportación de estos estudios a la evaluación de la seguridad ha sido la caracterización del proceso de difusión en la matriz. Como ya se ha indicado, los experimentos realizados demuestran la elevada capacidad de la matriz rocosa para retardar la migración de los radionucleidos naturales. Dicho retardo no parece estar relacionado con un proceso simple de difusión, sino que también representa la interacción química entre los elementos movilizados y los materiales constituyentes de la matriz rocosa, lo que condiciona que el uranio movilizado reprecipite en forma de fases secundarias en microfisuras y límites de grano. Esto implica que los perfiles de concentración medidos en una por-

ción de roca adyacente a una fractura pueden no representar únicamente la difusión en la matriz, y, por tanto, su formulación en la evaluación de la seguridad debe ser redefinido.

Aportación de datos cuantitativos

Los estudios de El Berrocal muestran que adoptando el enfoque mixto de fracturas embebidas en un medio poroso, es posible evaluar los valores de permeabilidad del macizo rocoso con ensayos de tramos obturados, y la transmisividad de los principales dominios conductores con ensayos de mayor escala. En general, se recogió información realista para un volumen rocoso del orden de 10^6 m^3. A pesar de que este volumen es menor que el involucrado en un sistema de almacenamiento a escala local, constituye uno de los mejores ejemplos disponibles en cuanto a caracterización hidrogeológica.

El desarrollo de este estudio ha aportado datos cuantitativos sobre la capacidad de retención de las rocas graníticas que conforman el entorno de el Berrocal y, más concretamente, sobre el factor de retardo del uranio y la profundidad de difusión en la matriz. El uranio movilizado en la zona oxidada del plutón presenta factores de retardo de entre 10^2 y 10^3 a, aparentemente más relacionado con la presencia y actividad del apatito que con las de la calcita.

En cuanto a los procesos de difusión del uranio desde las fracturas hacia el interior de la matriz rocosa, éstos parecen estar limitados a los 35 mm adyacentes a las superficies de fractura y en relación con zonas de la matriz alteradas microestructuralmente (Heath *et al.*, 1992). Estas observaciones son similares a las realizadas para otros elementos (Th, Fe, Mn, W, As, Zn) y en otros emplazamientos (Stripa, Whiteshell y Palmottu). Esta observación tiene un gran potencial de aplicación en la evaluación de la seguridad y ha sido uno de los pocos datos cuantitativos procedentes de un análogo que se utilizan en un ejercicio de evaluación de la seguridad (SITE-94; SKI, 1996).

Por otro lado, las concentraciones de elementos traza analizadas en las aguas de El Berrocal han sido utilizadas como referencia en el establecimiento de los límites de solubilidad de SR-97 (Bruno *et al.*, 1997).

Comprobación de códigos y bases de datos termodinámicos

Los códigos geoquímicos utilizados en El Berrocal, como en otros muchos análogos, se dedicaron a dos actividades básicas: la caracterización del modelo hidrogeoquímico y la realización de un ejercicio de BPM. Además, la selección de códigos para realizar estas actividades recayó en programas sobre los que se tenía una amplia experiencia tanto en el contexto científico como de la evaluación de la seguridad. No obstante, y respecto a la *metodología de modelización*, en este análogo se planteó la posibilidad de considerar un control cinético en lugar de

termodinámico en el sistema, fundamentalmente en las zonas de elevada permeabilidad y flujo rápido de las aguas. El código usado para llevar a cabo esta simulación fue el STEADYQL (Furrer *et al*., 1989). La aplicación de este código ha demostrado que se trata de una herramienta muy útil para explicar procesos geoquímicos controlados cinéticamente.

Los resultados del ejercicio de BPM indicaron que era necesaria la mejora de estos códigos y bases de datos para su aplicación a casos reales, principalmente mediante la incorporación de parámetros cinéticos, fases mezcla como coprecipitados o soluciones sólidas junto a constantes termodinámicas apropiadas. Por otra parte, los ejercicios de BPM han proporcionado buenos resultados en lo referente a la predicción del comportamiento de los elementos traza en este sistema, sobre todo cuando se ha considerado la inherente asociación de los elementos traza con los elementos mayores.

Con respecto a *la comprobación de códigos geoquímicos*, en El Berrocal se utilizaron un total de seis códigos (uno de especiación-solubilidad, el WATEQ4F, y el resto de pautas de reacción; tabla Be-3)[56]. Para la caracterización del modelo hidrogeoquímico se emplearon los códigos de especiación, pautas de reacción y balance de masas desarrollados por el *US Gelogical Survey*, WATEQ4F, (Ball y Nordstrom, 1991), PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980, 1990) y NETPATH (Plummer *et al.*, 1991), respectivamente, dentro de la metodología de problema inverso clásicamente definida en modelización geoquímica con esas herramientas. Son códigos de una amplia difusión en el ámbito científico y todos ellos, especialmente el código PHREEQE, han sido utilizados en ejercicios de evaluación de la seguridad, proyectos de intercomparación y en otros análogos naturales (tabla Be-3).

El código EQ3NR es el módulo de especiación-solubilidad de EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992). Se trata de otro de los programas más utilizados en el ámbito científico y de la evaluación de la seguridad (tabla Be-3). Además, este código ha obtenido recientemente el certificado de calidad (QA: *quality assurance*) para su uso en Yucca Mountain y se encuentra explícitamente contemplado como uno de los módulos del programa general de evaluación de la seguridad utilizado en TSPA-VA (U.S. DOE, 1998).

El código STEADYQL (Furrer *et al.*, 1989) todavía no ha sido utilizado en ejercicios de evaluación de la seguridad aunque se encuentra relativamente difundido en el ámbito científico. No obstante, su empleo en El Berrocal (y anteriormente en Cigar Lake) parece indicar que sus capacidades cinéticas pueden ser aprovechadas en los estudios de caracterización del emplazamiento de las evaluaciones de la seguridad.

[56] No se utilizaron códigos acoplados de transporte reactivo en este análogo.

El código HARPHRQ (Brown *et al,* 1991), derivado del PHREEQE, también ha tenido un amplio uso dentro del campo de los análogos (tabla Be-3) aunque en la evaluación de la seguridad sólo existen referencias a su utilización por parte de uno de los grupos integrantes del proyecto SPA (Baudoin *et al.*, 1999).

Tabla Be-3. Utilización en ejercicios de evaluación de la seguridad, ejercicios de intercomparación y en otros análogos naturales de los códigos manejados en El Berrocal.

Caracterización del modelo hidrogeoquímico del análogo y ejercicio de BPM	**Códigos usados en El Berrocal**	**Ejercicios de evaluación de la seguridad**	**Otros análogos naturales**	**Ejercicios de intercomparación**
	WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991)	SITE-94 (SKI, 1996) SR-97 (SKB 1999)	Oklo Poços de Caldas	
	PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980, 1990)	Project-90 (SKI, 1991) NRC IPA-2 (Wescott *et al.*, 1994) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Granitos (Enresa, 1997) AGP-Arcilla (Enresa, 1999) SPA (Baudoin *et al.*, 1999)	Cigar Lake Poços de Caldas Oklo Needle`s Eye Broubster South Terras Maqarin Koongarra Oman Tono Steemkampskraal	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	NETPATH (Plummer *et al.*, 1991)	SITE-94 (SKI, 1996) SR-97 (SKB, 1999a)	Cigar Lake Oklo Palmottu	
	EQ3NR-EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b)	Project-90 (SKI, 1991) KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Arcilla (Enresa, 1999) TSPA-VA (U.S. DOE, 1998) SR-97 (SKB, 1999a) TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999)	Poços de Caldas Koongarra Oklo Palmottu Maqarin Kinnekulle Santorini	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	HARPHRQ (Brown *et al.*, 1991)	SPA (Baudoin *et al.*, 1999)	Poços de Caldas Cigar Lake Maqarin	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	STEADYQL (Furrer *et al.*, 1989)		Cigar Lake	

Todas las *bases de datos termodinámicos* (tabla Be-1) manejadas en El Berrocal han tenido una aplicación más o menos importante en el contexto de la evaluación de la seguridad. Así, distintas versiones de la base de datos HATCHES han sido utilizadas en los ejercicios de BPM realizados en Poços de Caldas, Cigar

Lake y Maqarin. Por otro lado, esta base de datos fue la utilizada por uno de los participantes del proyecto SPA y ha sido empleada como referencia en la determinación de los límites de solubilidad de distintos ejercicios de evaluación de la seguridad (KRISTALLIN-1, SR-97 o TILA-99; Pearson *et al.*, 1992; Berner, 1995; Bruno *et al.*, 1997; Olilla y Ahonen, 1998).

La denominada base de datos LLNL (mantenida en el *Lawrence Livermore National Laboratory*) es, en realidad, la única "base de datos de bases de datos" (a veces también referida como GEMBOSCH) actualmente existente. Se inició dentro del proyecto de estudio de Yucca Mountain y es la suministradora de las bases de datos manejadas por el código EQ3/6 (incluyendo las denominadas DATA0.COM y SUPCRT.COM). Las versiones generadas con esta base de datos han sido utilizadas en otros análogos naturales (Oklo o Palmottu), en el establecimiento de los límites de solubilidad de distintos ejercicios de evaluación de la seguridad como SITE-94 (SKI, 1996), SR-97 (SKB, 1999a) o TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999) y ha sido la base de datos termodinámicos utilizada para realizar todos los cálculos geoquímicos planteados en el TSPA-VA (U.S. DOE, 1998).

Por último, la base de datos de WATEQ4F (Nordstrom *et al.*, 1990b) corresponde a una de las revisiones periódicas que se realizan con las bases de datos termodinámicos utilizadas por el *U.S. Geological Survey*, de muy amplia difusión en el ámbito académico. Debido al mantenimiento de que es objeto, esta base de datos es utilizada frecuentemente como fuente en la construcción y refinamiento de otras, incluidas algunas de las más frecuentemente utilizadas en la evaluación de la seguridad (por ejemplo, la de NAGRA).

Aportaciones a la comunicación a audiencias no técnicas

En general El Berrocal puede usarse para demostrar que el concepto subyacente de almacenamiento geológico profundo es correcto, ya que muestra fácilmente que la movilidad del uranio ha sido limitada en la historia geológica post-hidrotermal del plutón. De hecho esta movilidad está restringida a la proximidad de las fracturas, y no se ha observado uranio fuera del plutón granítico a pesar de ser un sistema poco favorable para ello, al tratarse de una zona de recarga sometida a muy diversas condiciones hidrogeoquímicas en función de la profundidad.

Esta simple comparación proporciona el punto de partida para explicar al público y a la audiencia legisladora la metodología del almacenamiento. Tales ilustraciones son esenciales para suministrar ejemplos globales y sencillos de seguridad en el almacenamiento, complementarios a los resultados de los análisis de comportamiento que no son fácilmente asimilados por muchos de los grupos implicados en la decisión final.

1.1.6. Análogo natural de Palmottu (Finlandia)

Introducción

La mineralización de uranio y torio de Palmottu está formada por fases mineralógicas de entre 1700 y 1800 millones de años de antigüedad en un área de rocas cristalinas fracturadas que ha estado sometida a glaciaciones (la última hace 10.000 a) y en contacto con tres tipos de aguas muy diferenciados. El estudio se ha centrado en una pequeña mineralización de uranio y torio próxima al lago Palmottu, en el SW de Finlandia.

El proyecto de estudio del análogo natural de Palmottu comenzó en 1988 como fruto de la cooperación entre la CEC, GTK (Geologian Tutkimuskeskus; Finland), STUK (Center for Radiation and Nuclear Safety, Finland), SKB, BRGM (Bureau de Recherches Geologiques et Minieres) y Enresa. La primera fase del estudio se completó en 1992.

La elección de esta zona como análogo natural se ha basado en varios criterios:

- El yacimiento está situado en un entorno de rocas cristalinas que, en ciertas características importantes, es similar a las zonas que se estudian como posibles emplazamientos futuros para el sistema de almacenamiento finés de residuos radiactivos.
- Las fases mineralógicas de uranio y torio presentes en la zona son precámbricas, por lo que el estudio de su evolución puede servir de trazador de la cantidad y la extensión de la migración de radionucleidos desde hace 1800 Ma.
- El área de Palmottu pertenece al Escudo Fenoscandinavo, que ha sufrido varias glaciaciones. Durante los períodos glaciales e interglaciales se produjeron importantes movimientos verticales de ajuste isostático que, junto con los cambios climáticos, han provocado cambios en el flujo y las características geoquímicas de las aguas subterráneas. Estos aspectos paleohidrogeológicos son de especial interés ya que, para el Escudo Fenoscandinavo, son previsibles futuras glaciaciones.
- En Palmottu existen capas postglaciales de sedimentos organogénicos (barros y turberas) en la zona superficial suprayacente a la mineralización, por lo que pueden haber registrado los procesos de migración y retardo de los radionucleidos durante los últimos 10000 años.

El principal objetivo de los estudios llevados a cabo en la zona es el estudio detallado de los procesos de transporte de radionucleidos en macizos cristalinos fracturados. Las principales líneas de investigación desarrolladas en Palmottu han sido:

- estudios mineralógicos,
- interpretaciones estructurales basadas parcialmente en medidas geofísicas,
- estudios de los procesos de migración y retardo de radionucleidos, incluyendo la difusión en la matriz.
- estudios hidrogeológicos, incluyendo las medidas hidráulicas en sondeos y la modelización del flujo,
- caracterización geoquímica de las aguas subterráneas, de la química del uranio y de la química coloidal y
- modelización geoquímica.

La descripción de este sistema comienza por una breve presentación de las características geológicas generales de la zona incluyendo las litologías principales y los procesos geológicos que dieron lugar al yacimiento. A continuación se describen más en detalle las características mineralógicas y geoquímicas de la mineralización de U-Th y de los rellenos de fracturas. Este estudio de la fase sólida se completa con la presentación de los principales procesos de retención de radionucleidos observados en el sistema: sorción y difusión en la matriz (de este último proceso se comenta también el ejercicio de modelización realizado). El apartado de hidrogeología describe los principales sistemas de flujo y el modelo conceptual definido con la integración de todos los datos. La hidrogeoquímica de las aguas subterráneas describe los aspectos químicos de las soluciones junto con sus características redox y los contenidos y características de los coloides y las poblaciones microbianas. En el apartado de modelización se presentan los ejercicios realizados para la caracterización de los procesos de interacción agua-roca (incluyendo los cálculos de especiación-solubilidad, estadísticos, de balance de masa y de mezclas), el ejercicio de modelización predictiva (BPM), la modelización del transporte de radionucleidos y los cálculos de inventario. Finalmente se exponen las principales analogías descritas en el sistema y las referencias encontradas a sus potenciales aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas.

Marco geológico

El área de estudio forma parte de un cinturón de rocas sedimentarias y volcánicas supracorticales metamorfizadas que se extienden desde el SW de Finlandia hasta el centro de Suecia, incluyendo el área intensamente estudiada de la mina de Stripa. Este cinturón esquistoso, que constituye en sí mismo una provincia metalogenética con numerosos yacimientos, forma el frente del dominio Fenoscandinavo afectado por la orogenia Suecofenniense, cuya principal fase de plutonismo y vulcanismo ocurrió hace entre 1900 y 1800 Ma.

El entorno geológico de Palmottu (figura Pa-1) se caracteriza por la presencia de granitos y rocas migmatíticas altamente metamorfizadas, esquistos y meta-

volcanitas (Räisänen, 1986; Kuivamäki *et al.*, 1993). El tipo de roca principal es un gneis heterogéneo cuyos minerales principales son micas, cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), hiperstena (SiO_3(Mg, Fe) con 13-22% de FeO) y granate. Los granitos del área, cuyos minerales dominantes son feldespato potásico, cuarzo y biotita ($Si_3AlO_{10}(OH,F)_2(Mg,Fe,Mn)_3K$), aparecen en forma de diques concordantes con la esquistosidad de los gneisses en los que se alojan.

La mineralización de uranio y torio de Palmottu fue originada por la actividad hidrotermal producida durante las últimas etapas de los eventos orogénicos de hace entre 1800 y 1700 Ma.

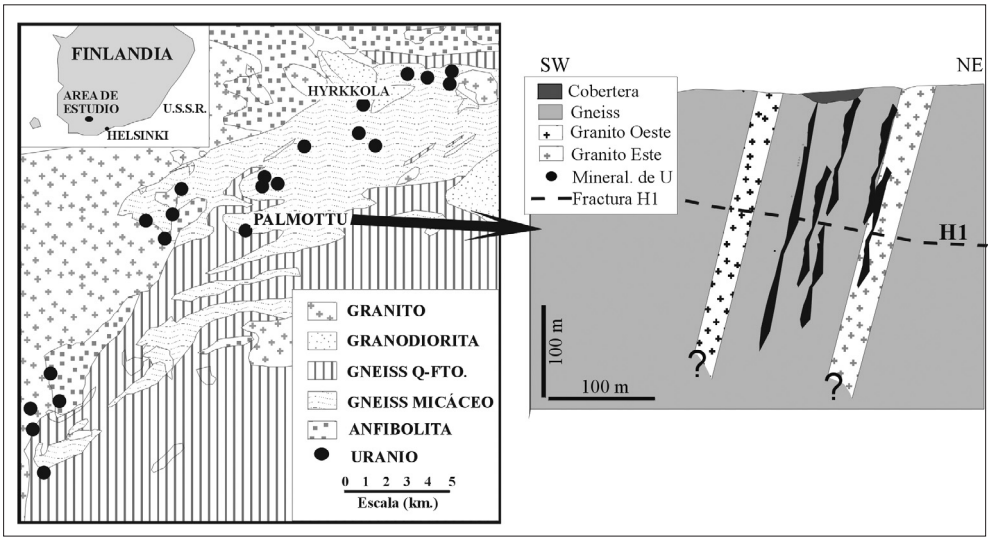


Figura Pa-1. Izquierda: geología y ubicación del área de estudio de Palmottu (modificado de Räisanen, 1986). Derecha: corte geológico del entorno de la mineralización.

Durante la reciente historia geológica, el área ha estado sometida a varias glaciaciones (Ehlers, 1983), la última de las cuales terminó hace unos 10.000 años. En los períodos interglaciales, la meteorización y erosión de los ríos era activa y durante las glaciaciones las gruesas capas de hielo continental dieron lugar a una superficie irregularmente erosionada. La erosión se concentró preferentemente en las zonas con materiales más antiguos, profundamente fracturadas y meteorizadas, separadas normalmente unas de otras por bloques rocosos más elevados, de tamaño variable.

Regionalmente, el Lago Palmottu se localiza en uno de estos bloques. El terreno presenta una pendiente muy leve hacia el S y el E, con una pendiente máxima del 5%. En la esquina NW del bloque de Palmottu aparece una gran formación deltaica fluvioglacial de arenas y gravas, que constituye un importante acuífero con contribución al Lago Palmottu (Niini *et al.*, 1993).

La mineralización de U y Th

Esta mineralización contiene un millón de toneladas de yacimiento, con un promedio de 0,1% de riqueza de U. Se asocia con las venas graníticas y forma una estructura vertical que se extiende hasta profundidades de, al menos, 400 m. Debido a su notable extensión, la mineralización está afectada tanto por condiciones oxidantes, próximas a la superficie, como reductoras, por debajo de los 100 m de profundidad.

No se han encontrado mineralizaciones masivas de uranio, sino que éste aparece en forma diseminada en la roca encajante. Los principales minerales de uranio que aparecen en la zona son:

- Uraninita euhedral, frecuentemente alterada a coffinita [$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_x$]. El UO_2 representa el 77-82% de la composición media y el resto corresponde a ThO^2 (entre un 5 y un 9%) y PbO (entre un 12 y un 18%).
- Monacita [$(La, Ce, Nd, Th)PO_4$] cuya composición media corresponde a ThO_2 (11-2,2%), Ce_2O_3 (25%), UO_2 (1,4%) y el resto son óxidos de REE.
- Uranofana [$Ca(UO_2)_2(SiO_3)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$], en asociación con las calcitas y arcillas presentes en la zona más superficial del granito así como en las fracturas semiabiertas. Las edades de formación de las uranofanas, determinadas isotópicamente en dos de las muestras, son de 90-120 Ka y 189-240 Ka (Suksi, 1998), y parecen corresponderse con períodos interglaciales.
- Otras fases minerales, mucho menos importantes volumétricamente, son pequeñas cantidades de torita [$(Th)SiO_4$] y torianita (ThO_2), en las zonas de alteración, y carbonatos de uranio (probablemente rutherfordina) en las microfracturas adyacentes a los granos alterados de uraninita.

Como complemento a la caracterización mineralógica, en este emplazamiento se llevó a cabo un estudio del estado de oxidación del uranio en las superficies minerales de siete muestras de uraninita natural, procedentes de diferentes profundidades de sondeo (Cera *et al.*, 1999). En general, se observó que el porcentaje relativo de U^{6+} en la superficie de las uraninitas decrecía con la profundidad, variando la superficie de oxidación de éstas entre $UO_{2,21}$ y $UO_{2,43}$. Además, los resultados indican que la concentración de uranio en aguas oxidantes está controlada por la schoepita ($[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$) o la soddyita [$(UO_2)_2SiO_4 \cdot 2H_2O$)], dependiendo de la concentración de SiO_2(aq), mientras que en condiciones reductoras, el control de la solubilidad lo ejerce el equilibrio entre $UO_2/U_3O_{7(s)}$ (Bruno *et al.*, 1999 a y b). La influencia de este par es muy importan-

te en las aguas subterráneas de Palmottu, ya que además controla el estado redox en las zonas próximas a la mineralización (Cera *et al.*, 1999)[57].

Materiales de relleno de fracturas

La investigación mineralógica realizada en Palmottu se completó con el estudio y caracterización de los materiales de relleno de fracturas. La mayor parte de las fracturas presentes en el área de Palmottu se formaron durante la orogenia Suecofenniense y el metamorfismo asociado a ésta (hace unos 1900-1800 Ma), aunque también existen fracturas relacionadas con las reactivaciones de bloques producidas durante las épocas postglaciales.

En cuanto a la mineralogía de estos materiales destaca la presencia de calcita, caolinita, esmectita y oxihidróxidos de hierro.

La calcita es la fase más común en los materiales de relleno de fracturas. Se caracteriza por poseer altos contenidos de óxidos de magnesio, manganeso y hierro en forma de impurezas (Ruskeeniemi, 1998) y contenidos de uranio generalmente elevados, pudiendo llegar a alcanzar concentraciones de hasta 2.000 ppm. Los análisis realizados indican que dicho uranio aparece principalmente en forma de partículas de silicofosfatos, similares a la coffinita pero con menores contenidos de torio que las originadas por alteración de los granos de uraninita. Otra característica importante de estas calcitas de relleno de fracturas es la presencia de elevados contenidos de plomo (entre 20 y 2000 ppm) fuertemente radiogénico o uranogénico, incorporado en la estructura de la calcita o en forma de impurezas de galena (PbS_2). Los contenidos de REE son muy variables (entre 46 y 2.000 ppm de REE totales) observándose un enriquecimiento relativo en LREE.

La hipótesis más probable sobre la génesis de estas calcitas considera un origen hidrotermal, seguido de una serie de procesos posteriores de alteración a baja temperatura durante los últimos 30-350 Ka (Suksi, 1998), como respuesta a cambios paleoclimáticos. Dichos procesos de alteración parecen ser los responsables de los fenómenos de movilización y enriquecimiento en U, Pb, REE y, en menor medida debido a su menor movilidad relativa, de Th.

Las calcitas de los rellenos de fractura fueron sometidas además a otros estudios más detallados que aportaron información adicional de interés:

- Estudio de las inclusiones fluidas, con el cual se confirmó el origen hidrotermal de la mayor parte de estas calcitas, a temperaturas de entre 139 y 238 $^{\circ}C$ y a partir de fluidos salinos de tipo Ca-Na-Cl (Blyth y Frappe, 1999).
- Estudios de isótopos estables de C y O, durante los cuales se encontraron valores promedio

[57] Los experimentos realizados en laboratorio con estas muestras permitieron constatar la capacidad de la uraninita para reducir H_2O_2, que es mayor cuanto menor es la proporción relativa de U^{6+} en superficie (Cera et al., 1999). Estos resultados confirman la capacidad de estas fases de uranio para ejercer el control redox en el subsistema cercano a la mineralización.

de $\delta^{18}O$ de entre -6 y -14‰ y de $\delta^{13}C$ de entre -8 y -12‰, que permiten descartar la existencia de un aporte significativo de CO_2 de origen biogénico.

- Estudio de las series de desintegración natural del uranio. En general, las muestras de calcita estudiadas se caracterizan por un desequilibrio isotópico que parece indicar que la acumulación de uranio en las fracturas corresponde a un proceso relativamente reciente.

La caolinita es la segunda fase mineral en abundancia en casi todos los subsistemas y profundidades. *La esmectita,* por su parte, presenta frecuentemente acumulaciones de pirita (Fe_2S) en la zona adyacente a las superficies de fracturas profundas, lo que indica la existencia de condiciones reductoras en profundidad. En el caso de las esmectitas presentes en la zona oxidante también se aprecian rasgos de alteración, pero en este caso en forma de oxihidróxidos de hierro, caolinita, illita/esmectita y, ocasionalmente, uranofana.

Los oxihidróxidos de hierro, suelen dominar en los 60-70 m superficiales y se encuentran enriquecidos en uranio. En general aparecen en forma de envueltas de goethita (α-FeOOH) en torno a otras fases minerales y su estudio evidencia la existencia de procesos de movilización y redepósito de uranio durante el último millón de años.

En algunos casos también aparecen pequeñas cantidades de otras fases minerales, como dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], siderita ($FeCO_3$), rodocrosita ($MnCO_3$) y corrensita (interestratificado de clorita/esmectita).

Procesos de retención

En este apartado se presentan los resultados obtenidos del estudio de los principales procesos de retención evidenciados en este sistema: sorción y difusión en la matriz.

Sorción

Para caracterizar la influencia de los procesos de sorción en la migración y retardo de radionucleidos se llevaron a cabo varios experimentos de laboratorio.

En el primero (Le Guern *et al.*, 1999b) se tomaron varias muestras de roca que contenían fracturas conductivas, procedentes tanto de sondeos realizados en condiciones oxidantes como en condiciones reductoras, y se pusieron en contacto con aguas similares a las naturales pero preparadas en laboratorio. Se observó que, aunque inicialmente las muestras de roca y las aguas correspondientes tendían a encontrarse en equilibrio con respecto al uranio, posteriormente se producía una etapa de rápida cesión al agua del uranio presente en las fracturas. También se observaron comportamientos similares para otros elementos, como K y Cl. La evaluación de los resultados obtenidos para el uranio permitió obtener los coeficientes de distribución areal (R_a), que se encontraban en torno a 0,1 m^2/m^3.

En el segundo experimento (Suksi *et al.*, 1999a, b), dos muestras de roca fracturada procedentes de sondeos fueron puestas en contacto con un trazador (^{236}U), permitiendo a éste alcanzar el equilibrio con el uranio natural contenido en la roca. Posteriormente, se indujo la desorción de ambos en contacto con las aguas naturales correspondientes a cada muestra de roca y se calcularon los coeficientes de distribución, hallándose para dicho coeficiente valores similares para el uranio natural ($Kd=2\cdot10^{-3}$ m^3/kg) y el trazador ($Kd=8\cdot10^{-4}$ m^3/kg).

El mismo experimento fue realizado considerando distintas submuestras paralelas a la superficie de fractura y a distancias progresivamente crecientes de ésta. Las velocidades obtenidas de desorción del uranio parecen ser más importantes en las submuestras más alejadas de las fracturas, lo que indica que la matriz rocosa posee condiciones reductoras. Las estimaciones sobre el porcentaje de uranio lábil (susceptible de ser movilizado, por encontrarse en posiciones intercambiables, adsorbido o disuelto en los fluidos intergranulares) indican que éste decrece hacia las fracturas, donde ya ha sido liberado y aumenta hasta valores de 60% a unos 50 mm de la superficie de fractura.

Los experimentos de laboratorio realizados por Cui y Eriksen (1999) indicaron que unas 20 ppm de uranio aparecen ligadas por sorción y unas 100 ppm por coprecipitación a las calcitas presentes como material de relleno de fractura en estas zonas. Estas concentraciones, mucho menores que las halladas en el sistema natural, sugieren que la presencia de fases minerales secundarias de uranio (fases silicofosfatadas similares a la cofinita) juega en la inmovilización de este elemento, un papel mucho más importante que los procesos de sorción o coprecipitación con la calcita de relleno de fracturas.

Difusión en la matriz

El estudio de este proceso se centró en los datos obtenidos para las series de desintegración natural del uranio en las rocas de Palmottu.

En la zona superficial fracturada, con presencia de fracturas hidráulicamente activas, se observan relaciones de actividad de $^{230}Th/^{234}U$ superiores a la unidad, lo que indica que ha existido movilización del uranio durante los últimos 350 ka (Suksi *et al.*, 1999b) e interacción continua agua-roca a lo largo del período postglacial.

También se aprecia una pérdida relativa de ^{234}U con respecto al ^{238}U, más marcada cuanto mayor es la distancia a las superficies de fractura. En estas superficies la movilización del uranio parece ser tan agresiva (debido al contacto con fluidos fuertemente oxidantes) que afecta prácticamente por igual a ambos isótopos. En regiones más profundas de la zona fracturada (a unos 91 m de profundidad) se observa equilibrio radiactivo $^{230}Th/^{234}U$, lo que indica que los episodios principales de movilización del uranio tuvieron lugar hace, al menos 350 ka. Además, en estas zo-

nas se observan relaciones de actividad de $^{234}U/^{238}U$ inferiores a la unidad, probablemente debido a una movilización preferente del ^{234}U durante millones de años.

En las zonas más profundas, donde las fracturas se encuentran semicerradas y aisladas de aguas subterráneas recientes, se observan relaciones de actividad $^{234}U/^{238}U$ cercanas a la unidad, datando el inicio de las acumulaciones de uranio como de hace, al menos, 1 Ma. La excepción a esta tendencia la constituyen las zonas adyacentes a las fracturas, en las que se observa una considerable pérdida relativa de ^{234}U, que indica movilización reciente del uranio desde estas zonas.

Suksi y Ruskeeniemi (1992) estudiaron dos testigos de sondeo procedentes de la zona cercana a una fractura del entorno de la mineralización, mediante métodos mineralógicos y autoradiografía alfa, con el objetivo de caracterizar los procesos de difusión en la matriz de los radionucleidos de la serie de desintegración natural del uranio. Los resultados obtenidos muestran una disminución prácticamente exponencial en la concentración de los radionucleidos tratados desde la superficie de fractura hasta unos 25 mm hacia el interior de la matriz rocosa, acompañado de un aumento en el mismo sentido de la relación de actividad $^{234}U/^{238}U$ (lo que indica que el ^{234}U se moviliza preferentemente). Los elementos difundidos tienden a asociarse en la matriz con plagioclasas alteradas, minerales de la arcilla, biotitas, zonas de microfracturas y, sobre todo, con oxihidróxidos de hierro.

Estos autores constataron, además, la importancia de los límites de grano, las microfracturas y la mineralogía de la matriz rocosa en los procesos de difusión. La alteración de plagioclasas a minerales de la arcilla y oxihidróxidos de hierro, más frecuente y desarrollada en los términos cálcicos de la serie, parece jugar un papel fundamental en la migración y retardo de radionucleidos en el sistema natural de Palmottu. Otra importante conclusión obtenida en estos estudios es la comprobación de la influencia del tipo y mineralogía de las fracturas en los procesos de difusión en la matriz, constatando, por ejemplo, la ausencia de difusión desde las fracturas de cizalla rellenas de materiales filosilicatados hacia la matriz. Este hecho se explica porque al cizallarse, estas fases minerales de geometría planar tienden a alinearse subparalelamente a las superficies de fractura, convirtiéndola prácticamente en un sistema sellado.

Kumpulainen *et al.* (1992) también llevaron a cabo el estudio de los procesos de difusión en la matriz a partir de dos testigos de roca cristalina procedentes de un sondeo profundo (unos 205 m de profundidad) realizado entre dos fracturas conductivas próximas a la zona de la mineralización. Para su examen, se realizaron submuestras sucesivamente más alejadas de las superficies de fractura con el fin de disponer de datos analíticos que permitieran realizar perfiles de variación de las concentraciones de elementos mayores, menores, traza y REE en función de la distancia a la fractura.

Aunque la profundidad de movilización muestra una gran variabilidad espacial,

se observó que la mayor parte de los elementos tratados, incluido el uranio, se habían difundido hacia el interior de la matriz rocosa hasta distancias de unos 25 mm desde la superficie de fractura, lo que coincide con la profundidad de alteración determinada por otros autores (Suksi y Ruskeeniemi, 1992) y similar a las halladas en otros emplazamientos, como El Berrocal o Stripa (Heath *et al.*, 1992; Heath, 1995).

Como complemento al estudio de los procesos de difusión, en Palmottu se comprobaron dos códigos: URSE (Rasilainen y Suksi, 1992b) y FTRANS (Intera, 1983). En el primer caso (Rasilainen y Suksi, 1992a) se realizó una simulación del proceso de difusión en la matriz a partir de datos procedentes de dos testigos de sondeo, con las siguientes premisas:

- el uranio se difunde hacia el interior de la matriz rocosa pero no el torio, ya que se considera que todo el torio y el radio observados proceden de la desintegración radiactiva *in situ* del uranio,
- la matriz rocosa no posee inicialmente radionucleidos, y
- el proceso de difusión se considera como una adición instantánea de radionucleidos a diferentes distancias de las fracturas en diferentes intervalos temporales. Tras esta adición, el punto correspondiente del sistema se comporta como un sistema cerrado.

Los resultados obtenidos son bastante consistentes con las observaciones realizadas en el sistema natural, aunque para mejorar la precisión de los resultados el proceso de difusión se debería simular de forma continua y no por adición sucesiva de radionucleidos.

Parte de los problemas y errores detectados en los cálculos realizados con el código URSE se solventaron con la aplicación del código FTRANS (Intera, 1983), con el que se llevó a cabo un ejercicio de comprobación de un modelo clásico de difusión (Nordman y Rasilainen, 1999). En este modelo, la roca en la que se produce la difusión se puede conceptualizar como una zona próxima a la superficie de fracturas por la que penetra el oxígeno disuelto en los fluidos, creando una zona oxidada que puede continuar su migración hacia el interior de la matriz rocosa, de características reductoras, de forma similar a un frente redox.

Para la realización de los cálculos se consideró que la concentración de uranio en la fase acuosa de la zona oxidada es de unas 600 ppb (resultado procedente de los experimentos de laboratorio) y que dicho uranio proviene de los procesos de difusión. La matriz rocosa se consideró homogénea y también se considera homogénea la distribución del oxígeno en la zona oxidada. Los resultados obtenidos con el código FTRANS predicen adecuadamente la distancia de la zona oxidada desde la superficie de fractura, pero no así las concentraciones de uranio en la matriz rocosa, principalmente como consecuencia de la ausencia de

muchos de los datos relevantes sobre las reacciones redox presentes en el sistema natural.

Hidrogeología

El estudio de la hidrogeología de Palmottu y el establecimiento de modelos de flujo responde a la necesidad de determinar el sistema de flujo como paso previo a la modelización de los procesos de transporte de radionucleidos. Los principales resultados de la caracterización hidrogeológica se recogen en el informe de Blomqvist *et al.* (1998).

Primeramente se realizó una caracterización a una escala mayor que la del yacimiento. Blomqvist et al. (1998) denominan caracterización regional a los estudios realizados en un área de 3·3 km^2, en la que distinguen cuatro tipos de zonas de fractura en función de su extensión superficial. La zona del emplazamiento se ubica en la parte central de la zona regional en un bloque de roca de aproximadamente 2·2 km^2.

Según Blomqvist *et al.* (1994) el esquema de flujo regional está controlado por el flujo a través de zonas de fractura. Estas zonas de fractura coinciden con anomalías detectadas por métodos geofísicos e hidrodinámicos. Existen siete zonas de fracturación principales, seis de ellas prácticamente paralelas y subverticales con una inclinación aproximada de 70º y una zona subhorizontal, H1, con una inclinación en torno a 20º.

Se realizaron diferentes tipos de ensayos de bombeo: a) midiendo la respuesta en el propio sondeo en el que se bombea (*single-hole tests*) y b) ensayos de interferencia (*cross-hole tests*) con observaciones en varios sondeos próximos. Los ensayos de interferencia indican que la respuesta a largo plazo está controlada por las unidades litoestructurales de mayor escala más que por las zonas de fractura verticales. Los descensos muestran una distribución tridimensional que no se ajusta a una superficie plana. La respuesta inicial muestra además una clara anisotropía.

La mayor parte del flujo tiene lugar en la parte superior del macizo rocoso (hasta una profundidad de 100 a 150 m) por encima de la zona de fractura H1. En esta zona superior se pueden distinguir cuatro unidades hidrogeológicas (zonas con similares propiedades hidrodinámicas) que se muestran en la figura Pa-2: micagneis del oeste (WMG), granito del oeste (WG), zona del valle Palmottu (PB), y granito del este (EG).

La zona de fractura subhorizontal H1 representa el límite inferior de la parte superior del macizo que presenta una intensa fracturación hasta profundidades de 100-150 m. Los datos de conductividad hidráulica obtenidos a partir de medidas de diferencias de flujo muestran que:

- La conductividad hidráulica medida en tramos de 2 m presenta una gran variabilidad (de más de 4 órdenes de magnitud) entre puntos próximos.
- La conductividad disminuye drásticamente a partir de 125 m de profundidad.
- A pesar de lo anterior, se detectan zonas permeables de pequeño espesor a profundidades de 200 y 400 m.

Por debajo de la zona H1, el macizo está casi intacto, siendo muy escasas la fracturas permeables.

La unidad *micagnesis del oeste* representa el tipo de roca más común alrededor de Palmottu y se compone de micagneises con venas graníticas de espesores variables. La conductividad hidráulica en su parte superior varía entre 10^{-6} y 10^{-8} m/s. Los registros obtenidos con cámaras de televisión muestran un gran número de fracturas abiertas, la mayoría de ellas son subhorizontales.

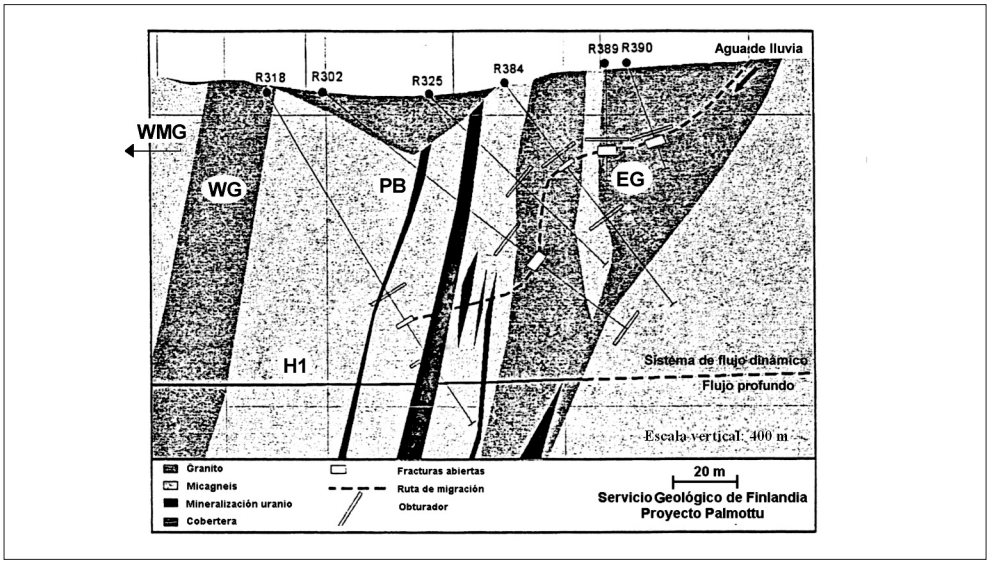


Figura Pa-2. Principales unidades hidrogeológicas del yacimiento de Palmottu (Blomqvist et al*., 2000) y modelo conceptual de flujo en la zona del granito del Este con indicación de la vía de flujo preferente utilizada para la modelización integrada del transporte de radionucleidos.*

La unidad *granito del oeste* está contenida entre las zonas de fractura V4 y V5. Sus propiedades hidrodinámicas son muy similares a las de la unidad anterior. En este granito se han observado conductividades anormalmente altas (hasta $2{\cdot}10^{-5}$ m/s).

Los ensayos de interferencia indican que existe conexión entre el granitos del este y el del oeste. Por ello, se postuló la existencia de la unidad del *valle de Palmottu*, situada entre ambas unidades. Esta unidad está asociada con una depresión topográfica. Aunque contiene fracturas abiertas, existen amplias zonas de roca intacta cerca de las principales menas de uranio. Las conductividades hidráulicas medidas en la parte superior de esta unidad oscilan entre 10^{-10} y 10^{-5} m/s. Por debajo de la zona de fractura H1, la conductividad oscila entre 10^{-10} y 10^{-8} m/s.

A partir de 1997 las actividades de caracterización geológica, hidrogeológica e hidrogeoquímica y la modelización de los procesos de migración (figura Pa-2) se concentraron en la unidad del granito del este que, de acuerdo con Blomqvist *et al.* (1998), constituye un sistema de flujo "bien definido" y relativamente independiente del resto del sistema, aunque no está del todo claro que esta unidad no tenga relación con la unidad del valle de Palmottu.

El análisis conjunto de los datos piezométricos e hidrogeoquímicos indica que existe una barrera hidráulica que provoca la existencia de una divisoria de aguas subterráneas en la unidad del valle de Palmottu. El modelo conceptual del flujo subterráneo obtenido a partir de los datos topógraficos, estructurales, geofísicos, hidrogeológicos e hidrogeoquímicos indica que se pueden diferenciar tres sistemas de flujo (figura Pa-3):

- Sistema de flujo superficial situado por encima de la fractura subhorizontal. Tiene lugar en la zona más permeable, caracterizada por aguas jóvenes (decenas de años) bicarbonatadas cálcicas. En este sistema se pueden diferenciar tres subacuíferos:
  - Subsistema Suroeste en el que el flujo va desde la zona de recarga situada al sur hacia el valle de Palmottu y hacia el sureste.
  - Subsistema Noroeste. Es la zona situada al norte de la divisoria en la que el flujo va hacia el lago Palmottu.
  - Subsistema Este. Está asociado a la unidad de Granitos del Este y está separado del resto del sistema de flujo superior. El área de los Granitos del Este es una zona de recarga en la que el flujo se dirige hacia el valle de Palmottu. En este subsistema se realizaron ensayos de bombeo y de trazadores. Su interpretación indica la existencia de una red interconectada de fracturas con diferentes orientaciones. La conductividades hidráulicas oscilan entre 10^{-7} y 10^{-6} m/s. El hecho de que la mayoría de los sondeos muestren una rápida respuesta a los episodios de lluvia y a los bombeos indica la existencia de una gran conexión a través de redes de fracturas de diferentes orientaciones. El flujo en esta zona es descendente en la zona de recarga y posteriormente hacia el valle del arroyo Palmottu.
- Sistema de flujo profundo. Está situado por debajo del anterior. Las aguas tienen un carácter bicarbonatado-sódico y tienen tiempos de tránsito que oscilan entre siglos y unos pocos miles de años.
- Sistema de flujo profundo cuasi estancado. Las aguas subterráneas de este sistema tienen velocidades de flujo muy bajas y su composición química es sulfatada-sódica o clorurada-sódica. Los valores de ^{18}O sugieren que estas aguas se pudieron recargar en épocas glaciares hace 10^5 años.

Koskinen y Kattilakoski (1997) presentan un modelo de flujo a escala regional utilizando el código FEFLOW en elementos finitos para medios tridimensio-

nales y basado en un enfoque mixto con zonas de fractura discretas embebidas en un medio poroso equivalente tridimensional.

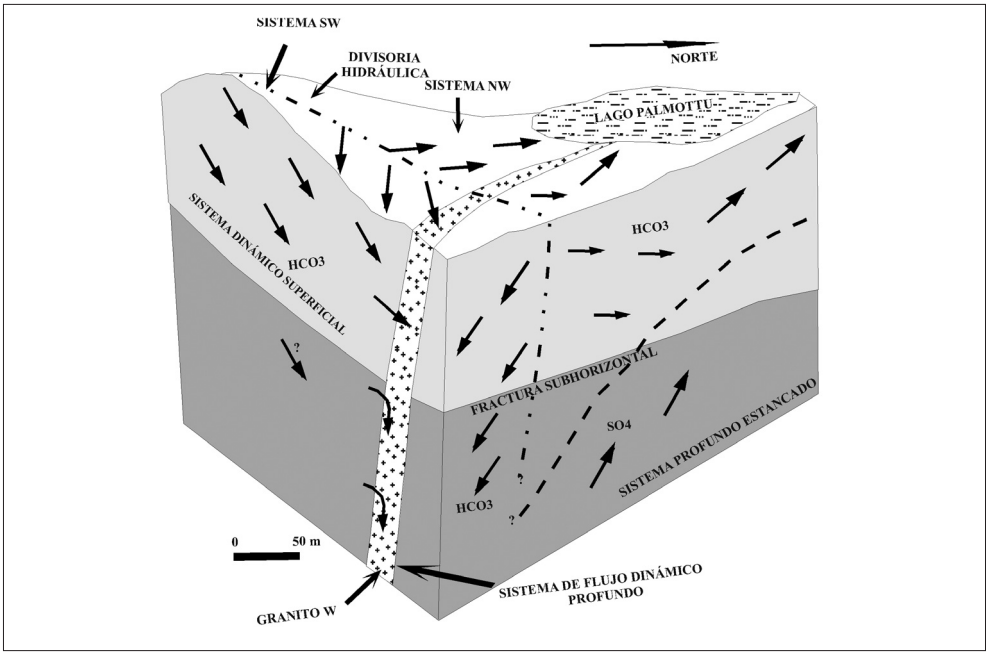


Figura Pa-3. Modelo de flujo para el entorno de la mineralización de Palmottu, en el que se indican los distintos sistemas de flujo (modificado de Blomqvist y Ruskeeniemi, 1997).

En el modelo se supone que el logaritmo de la transmisividad de las zonas de fractura disminuye con la profundidad de acuerdo con una función parabólica. En este modelo "regional" el flujo se dirige hacia la esquina SE del área modelizada, siendo predominantemente horizontal (excepto cerca de las zonas de descarga). Los resultados de este modelo se utilizaron para establecer las condiciones de contorno del modelo local a escala del emplazamiento ("site-scale model") cuyas dimensiones son de 0,2 km^2 en planta y 400 m de espesor. Este modelo incorpora las estructuras locales (zonas de fractura verticales y horizontales). A escala local el flujo es también predominantemente horizontal.

También se realizó una interpretación conjunta de los datos piezométricos e hidroquímicos utilizando el código TRINET (Karasaki, 1987) sobre la base de una correlación inversa entre los valores de los niveles piezométricos y las concentraciones y sus variaciones espacio-temporales. Los resultados de la interpretación de los datos hidrodinámicos e hidrogeoquímicos son los que se han resumido en la figura Pa-3.

Hidrogeoquímica

Desde el punto de vista hidrogeoquímico, en la zona de estudio se pueden diferenciar tres tipos de aguas subterráneas con diferentes orígenes (determinados a partir de estudios de isótopos ambientales; H^3, $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ y $\delta^{14}C$) y que se corre-

lacionan exactamente con los tres sistemas de flujo comentados en el apartado anterior. Estos tipos básicos son:

- *Aguas bicarbonatadas,* cuyas composiciones evolucionan desde términos Ca-HCO_3, en las zonas próximas a la superficie, a términos Na-HCO_3, en profundidad. Estas aguas son las que caracterizan, respectivamente, el flujo dinámico superficial y el flujo dinámico profundo.
- *Aguas intermedias Na-SO_4.* Este tipo de aguas es muy característico del área de Palmottu y no se ha hallado en ningún otro emplazamiento de Finlandia. Este conjunto de aguas parece estar circunscrito al entorno de la mineralización. El predominio de Na sobre el Ca parece indicar la importancia de los procesos de congelación del agua con subsecuente disolución de minerales de Na-SO_4 y Na-Cl por parte de las aguas de fusión (Negrel y Casanova, 1999).
- *Aguas profundas Na-Cl*, cuyo origen aún no está plenamente determinado, pero con una importante componente de origen glaciar. El sistema de flujo en el que se enmarcan estas aguas es el de flujo profundo estancado.

Los estudios isotópicos de tritio y ^{18}O indican un origen meteórico de las aguas (figura Pa-4), sin que existan paleoevidencias de procesos de mezcla con aguas marinas durante los períodos postglaciales (Pitkänen *et al*., 1999). En el caso de las aguas subsuperficiales (Ca-HCO_3), los valores isotópicos corresponden a aguas de recarga jóvenes, mientras que la edad de las aguas carbonatadas profundas se encuentra entre las primeras etapas postglaciales y 1950. La datación mediante ^{14}C indica para estas aguas Na-HCO_3 edades de entre 5370 y 11000 a, pero estos resultados deben ser examinados con cautela, ya que existe la posibilidad de que las aguas muestreadas correspondan a una mezcla entre aguas de diferentes edades.

Los estudios estadísticos realizados por Peña y Gimeno (1997) y Laaksoharju *et al.* (1999), que consisten en un análisis factorial y un análisis de componentes principales, respectivamente, permiten plantear la existencia de procesos de mezcla, aunque limitados, entre aguas de tipo Na-SO_4 y los tipos bicarbonatados, así como entre aguas de tipo Na-Cl y las aguas sulfatadas.

El cambio de condiciones resultante del aumento de profundidad produce cambios en la composición química de las aguas y en las características hidrogeoquímicas del sistema. Los valores de pH evolucionan desde valores de 7-8 hasta 7,5-9 en profundidad y los de Eh disminuyen desde los 450 mV característicos de algunas zonas superficiales hasta valores de incluso –350 mV. La salinidad de las aguas tiende a aumentar, así como el total de sólidos disueltos, que llega a alcanzar valores de hasta 1800 mg/l a unos 300-350 m de profundidad. Las aguas profundas de Palmottu se caracterizan además por elevados contenidos de Br- y SO_4^{2-}.

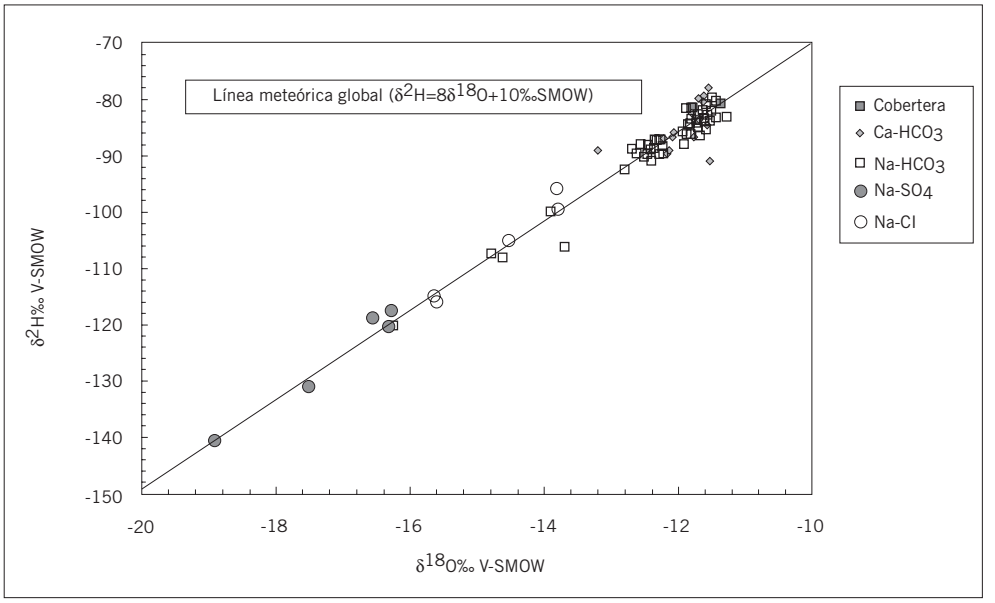


Figura Pa-4. Representación de los contenidos en isótopos estables (δ^2H y $\delta^{18}O$) en los principales tipos de aguas de Palmottu, mostrando un buen nivel de ajuste a la línea meteórica global (modificado de Pitkänen et al., 1999).

En el caso del Br, sus elevadas concentraciones en las aguas se atribuyen a los procesos de interacción agua-roca, pero esta explicación no es válida para justificar los contenidos en Cl^- y SO_4^{2-}, demasiado elevados para provenir de la alteración de las fases minerales presentes en las rocas de Palmottu. Según Smellie *et al.* (2001) el origen de estos aniones está relacionado con los procesos de mezcla entre las aguas de infiltración y aguas salinas profundas o formadas bajo paleocondiciones muy específicas.

En cuanto a la solubilidad del uranio, las concentraciones más altas de este elemento aparecen en las aguas subsuperficiales (hasta 100 m de profundidad) de tipo bicarbonatado situadas en las proximidades de la mineralización. En el caso de las aguas de tipo Ca-HCO_3 las concentraciones de uranio varían entre 2,2 y 765 µg/l y en las aguas de tipo Na-HCO_3, entre 0,6 y 363 µg/l. Las aguas profundas, ya sean de tipo Na-SO^4 o Na-Cl, presentan contenidos de uranio que raramente superan los 10 µg/l. Las concentraciones de uranio en solución parecen estar controladas por los valores de pH y por el equilibrio con las fases minerales ricas en este elemento de los rellenos de fracturas.

Procesos redox

Para el estudio del estado redox y de los principales procesos redox que caracterizan al sistema hidrogeoquímico de Palmottu se realizaron mediciones, tanto en aguas superficiales como en muestras procedentes de sondeos, con tres electrodos diferentes; de platino, de carbono vitrificado y de oro. En general, se observó una buena concordancia entre los resultados obtenidos con los tres sistemas. Además, las poblaciones obtenidas de datos de Eh y pH mostraban bajos valores de desviación estándar, lo que es indicativo tanto de la calidad de los resultados analíticos como de la notable estabilidad del sistema natural (Cera *et al.*, 1999).

El estudio detallado de los resultados permite diferenciar dos subsistemas redox separados por la fractura subhorizontal. Por encima de dicha fractura se encuentra una zona oxidante con valores de Eh de entre 300 y 450 mV (en las aguas someras de la zona este del sistema), o de entre 0 y 150 mV, para muestras tomadas a profundidades de unos 100 m y por debajo de esta discontinuidad, una zona reductora en la cual, a su vez, también es posible discernir entre dos grupos de aguas con valores de Eh diferentes. En las aguas más próximas a la superficie y a la mineralización las condiciones son ligeramente reductoras, pasando a fuertemente reductoras en el resto.

En general, se observa que tanto los valores de Eh como las concentraciones de uranio disminuyen en profundidad (el paso de condiciones oxidantes a reductoras favorece la estabilidad del U^{4+} que, como consecuencia, disminuye en solución) y el pH aumenta ligeramente (figura Pa-5).

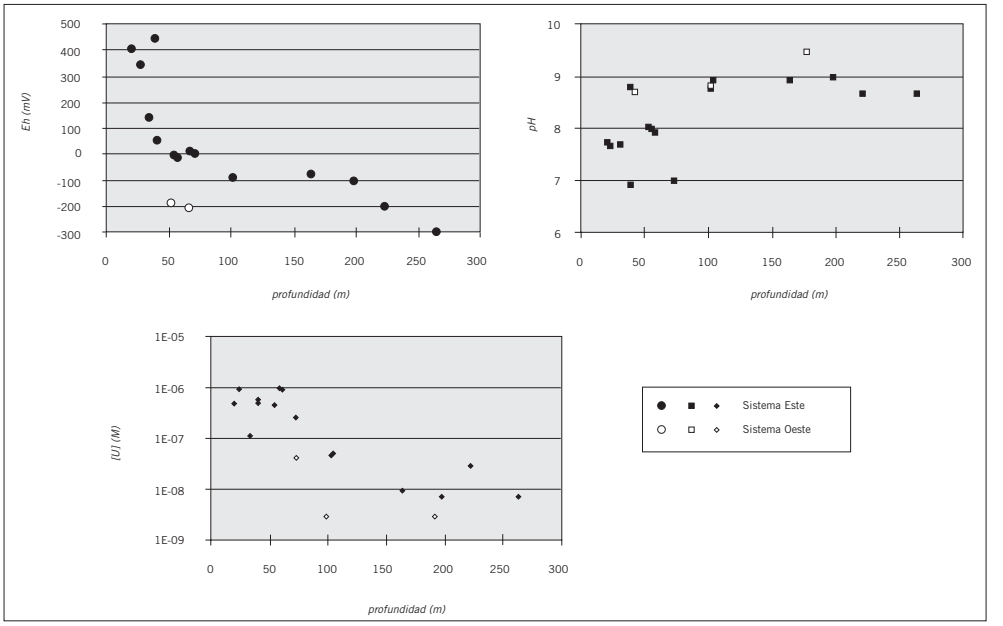


Figura Pa-5. Evolución con la profundidad del potencial redox (arriba, a la izquierda), los valores de pH (arriba, a la derecha) y las concentraciones de uranio (abajo) en las aguas subterráneas de los sistemas Este y Oeste de Palmottu (modificado de Cera et al.*, 1999).*

Caracterización de los coloides en las aguas subterráneas

Las partículas coloidales presentes en las zonas no perturbadas por los sondeos corresponden principalmente a sílice y oxihidróxidos de hierro. Los estudios llevados a cabo en Palmottu (Laaksoharju y Degueldre, 1999) muestran concentraciones de coloides demasiado bajas en las aguas subterráneas (entre 40 y 70 ppb) como para influir de forma relevante en la migración y retardo de radionucleidos, lo que resulta consistente con los resultados obtenidos en otros sistemas hidrogeoquímicos de Suecia y Finlandia.

Caracterización de las poblaciones microbianas

Para el estudio de la influencia de las poblaciones microbianas en la migración y retardo de radionucleidos se tomaron muestras de aguas subterráneas a distintas profundidades y se analizó la presencia y concentración de bacterias en las mismas.

Las muestras estudiadas se caracterizan por contener una gran variedad de organismos, desde autótrofos y heterótrofos de tipo acetógeno hasta sulfatorreductores o ferrorreductores (Pedersen y Haveman, 1999). En general se observó una disminución en las concentraciones de bacterias con el aumento de profundidad, excepto en el caso de los organismos anaerobios, que muestran la tendencia contraria.

Aunque los resultados obtenidos no son concluyentes, la principal influencia de las poblaciones microbianas en el sistema parece ser consecuencia de su capacidad reductora e incluso se observó la reducción del U^{6+} a U^{4+} por parte de poblaciones de organismos ferrorreductores.

Modelización geoquímica

En este apartado se comentarán los distintos tipos de modelización geoquímica llevados a cabo en este sistema[58]. En primer lugar se expondrán los diversos ejercicios de modelización que han llevado al establecimiento del modelo hidrogeoquímico conceptual (distinguiendo los cálculos de especiación-solubilidad, estadísticos, balance de masas, mezclas, modelización redox y cálculos paleohidrogeológicos) y, posteriormente, la modelización predictiva de la especiación y solubilidad de los elementos traza, dentro del ejercicio de BPM. Finalmente también se comentan los principales resultados obtenidos mediante la modelización de transporte reactivo. En la tabla Pa-1 se indican los códigos y bases de datos utilizados en Palmottu.

Modelo conceptual hidrogeoquímico: interacción agua-roca

Cálculos de especiación-solubilidad

Estos cálculos se realizaron con los códigos PHREEQC, con la base de datos WATEQ4F, y con EQ3/6, empleando la base de datos termodinámicos SKBU1 (Bruno y Puigdomenech, 1989). Los resultados obtenidos con ambos códigos son bastante concordantes entre sí y con las observaciones hidrogeoquímicas realizadas en Palmottu (Kaija, 1992; Gimeno *et al.,* 1999).

Los elementos mayores, en general, tienden a aparecer como iones libres (más del 95%, en el caso del Ca, Na o K) excepto en el caso de las aguas bicarbonatadas más evolucionadas, en las que el Ca tiende a asociarse con ligan-

[58] A excepción de los cálculos de difusión en la matriz que, debido a su carácter específico y a la diferente naturaleza de los datos considerados, han sido comentados con anterioridad en el apartado de mineralogía.

Código	Base de Datos	Objetivo / Autores
PHREEQC (Parkhurst, 1995)	WATEQ4F	Cálculos de especiación-solubilidad (Gimeno *et al.*, 1999)
		Cálculos de balance de masas (Gimeno *et al.*, 1999)
PHREEQC v. 1.6	WATEQ4F (modificada)	BPM (Ciemat; Bruno *et al.*, 1999c)
PHREEQC v. 2.0	WATEQ4F	BPM (GTK-VTT; Bruno *et al.*, 1999c)
	SKB 95-35	BPM (GTK-VTT; Bruno *et al.*, 1999c)
	NEA	BPM (GTK-VTT; Bruno *et al.*, 1999c)
EQ3/6 v. 7.2b	NAGRA (modificada)	BPM (Quantisci; Bruno *et al.*, 1999c)
EQ3/6	SKBU1 (Bruno y Puigdomenech, 1989)	Cálculos de especiación-solubilidad (Kaija, 1992)
M3 (Multivariate Mixing and Mass balance; Laaksoharju *et al.*, 1995)		Cálculos de balance de masas (Laaksoharju *et al.*, 1999)
NETPATH (Plummer *et al.*, 1994)		Cálculos isotópicos de balance de masas (Pitkänen *et al.,* 1999)
INPUT/SED/PREDOM (Puigdomenech, 1983)	HALTAFALL	Modelización termodinámica de procesos redox (Cera *et al.*, 1999)
	SKBU1 (Bruno y Puigdomenech, 1989)	
RETRASO (Saaltink *et al.,* 1988)	Read et al. (1999) EQ3NR (para constantes de equilibrio) Otros datos (velocidades de disolución)	Modelo acoplado de migración de radionucleidos (Salas y Ayora, 1999)
ALLAN-NEPTUNIX	Read *et al.* (1999)	Modelo acoplado de migración de radionucleidos (Le Guern *et al.*, 1999b)
URSE (Rasilainen y Suksi, 1992b)		Modelo de migración de radionucleidos (Suksi y Rasilainen, 1996)
		Modelización de los procesos de difusión en la matriz (Rasilainen y Suksi, 1992a)
FTRANS (Intera, 1983)	Read *et al.* (1999) Le Guern *et al.* (1999a) (para datos de sorción)	Modelización de los procesos de difusión en la matriz (Nordman y Rasilainen, 1999)

Tabla Pa-1. Principales códigos y bases de datos empleados en los ejercicios de modelización llevados a cabo en Palmottu.

dos carbonatados, y en aguas salinas, donde existen notables proporciones de estos cationes en asociación con sulfato (Gimeno *et al.*, 1999). El Si suele aparecer en forma de H_4SiO_4.

En cuanto a los aniones, el cloro aparece predominantemente en forma de Cl^-, el carbono como HCO_3^- (excepto en aguas de recarga ácidas, donde predomina el $CO_2(aq)$] y el S tiende a presentarse como SO_4^{2-} (excepto en condiciones reductoras, donde las especies principales son HS^- y S^0).

Los resultados obtenidos para los elementos traza indican que el bario y el estroncio aparecen preferentemente como iones libres, aunque en el caso de las aguas salinas aparecen importantes proporciones de especies sulfatadas. Magnesio y zinc también aparecen fundamentalmente como iones libres, excepto en ambientes reductores, en los que tienden a formar compuestos sulfurados. El aluminio se presenta normalmente como $Al(OH)_4^-$, pero en aguas ácidas tienden a aparecer otras especies como dominantes ($Al(OH)^{2+}$ y $Al(OH)_3^0$). La forma más común de hierro es el Fe^{2+}, ya sea en forma de ion libre o asociado con carbonatos o sulfuros ($Fe(HS)_2$), en aguas reductoras. Únicamente en ambientes oxidantes predomina el Fe^{3+}, en forma de $Fe(OH)_3$. Finalmente, el uranio se presenta normalmente en las aguas formando parte de especies carbonatadas de U(VI), aunque en aguas reductoras las especies dominantes de uranio son los hidróxidos de U(IV).

Los cálculos destinados a la identificación de las fases que controlan la solubilidad de los elementos tratados muestran que, en general, las aguas subterráneas de Palmottu tienden a alcanzar el equilibrio con calcita y otras fases carbonatadas en profundidad y a seguir la pauta contraria en el caso del $Fe(OH)_3(s)$, con respecto al cual tienden a estar sobresaturadas en superficie y a disminuir su estado de saturación con la profundización.

Estas observaciones parecen indicar una pauta de evolución desde aguas inicialmente sobresaturadas con respecto a $Fe(OH)_3(s)$ que, al profundizar, reaccionan con las fases minerales de relleno de fracturas, con lo que aumentan las concentraciones de Fe, Ca, HCO_3 y la alcalinidad. Estos procesos de interacción provocan la precipitación de oxihidróxidos de Fe y conducen a una situación de equilibrio con calcita en condiciones profundas.

Por otra parte, las concentraciones de SiO_2 se mantienen prácticamente constantes en todos los tipos de aguas estudiados, lo que se puede atribuir a un estado estacionario de equilibrio entre la disolución de silicatos (caolinita, illita, esmectitas) y la precipitación de otras fases secundarias de sílice.

En cuanto a las fases de uranio, las aguas superficiales se encuentran subsaturadas con respecto a uraninita, pero en la zona próxima a la mineralización se alcanza el equilibrio o incluso la sobresaturación. Por el contrario, todas las aguas se encuentran subsaturadas con respecto a la uranofana, por lo que esta fase puede ser considerada activa y parcialmente responsable, junto con la uraninita, de las concentraciones en solución del uranio en el sistema hidrogeoquímico de Palmottu (Ruskeeniemi *et al.*, 1999). La solubilidad del torio en el sistema parece estar controlada por la presencia de torianita.

Cálculos estadísticos

La aplicación de métodos estadísticos clásicos[59], consistentes en un análisis factorial de los datos analíticos obtenidos para las aguas superficiales y subterrá-

neas de la zona, permitió reducir a dos los principales factores de control de las características hidrogeoquímicas del sistema (Gimeno *et al.*, 1999):

- Factor 1 (o factor salino), que representa la influencia de los procesos de mezcla entre las aguas más salinas y antiguas (aguas de tipo Na-SO_4 y Na-Cl) y las más jóvenes y diluidas (aguas bicarbonatadas).
- Factor 2 (o factor bicarbonatado), como representante de la evolución de las aguas durante los procesos de interacción con la roca (meteorización de las rocas cristalinas).

La representación de diagramas en función de estos factores (figura Pa-9) permitió diferenciar por su grado de evolución los mismos cuatro tipos de aguas (separando los dos términos de las aguas bicarbonatadas) identificados durante los estudios hidrogeoquímicos previos: Ca-HCO_3, Na-HCO_3, Na-SO_4 y Na-Cl.

Cálculos de balance de masas

Los cálculos de balance de masas se realizaron con los códigos PHREEQC, NETPATH y M3.

En el caso de los **cálculos realizados con PHREEQC**, se consideraron por separado dos etapas de meteorización (Gimeno *et al.*, 1999; Gimeno *et al.*, 2002):

- Etapa 1: Evolución desde los términos iniciales, correspondientes a aguas de recarga, hasta aguas de tipo Ca-Na-HCO_3, con un grado de evolución intermedia. La reacción propuesta para esta primera etapa de evolución es:
  Water Lake Palmottu + 2.1e-5 plagioclase (An-38) + 6.4e-4 $CO_{2(g)}$ + 8.5e-4 calcite + 6.7e-4 Na_2_Ca-exchange + 1.2e-5 phlopopite+ 5.1e-6 pyrite -------> Water R386 (72-84m) + 2.1e-5 kaolinite + 8.6e-4 Na_2_Mg-exchange + 1.0e-5 $Fe(OH)_3$

- Etapa 2: Representa la evolución desde las aguas de evolución intermedia (consideradas como término final en la etapa anterior) hasta las aguas finales y más evolucionadas del proceso de alteración, de tipo Na-HCO_3. La reacción que sintetiza esta evolución es la siguiente:
  Water R386 (72-84m) + 1.9e-3 plagioclase (An-38) + 1.4e-3 $CO_{2(g)}$ + 1.4e-4 pyrite + 2.6e-5 phlogopite --> Water R346 (122-128m) + 5.0e-4 calcite + 1.4e-3 kaolinite + 2.4e-3 chalcedony + 8.1e-5 Mg-Na-exchange + 1.4e-4 siderite.

Los resultados de los cálculos de balance de masas, considerando estas reacciones y etapas de evolución, son bastante consistentes con las observaciones realizadas en el sistema natural.

[59] Este tratamiento estadístico fue completado con el uso del código M3 (apartado de cálculos de balance de masa).

Los *cálculos realizados con el código NETPATH* (Plummer *et al.*, 1994) se destinaron a la modelización de balance de masas isotópicas. En este ejercicio se emplearon los datos analíticos de Na, Ca, Mg, Al, Fe, Si, C, S, Cl, ^{13}C y datos sobre el estado redox de aguas similares a las empleadas en la modelización anterior, tomándose como término inicial las aguas de la cobertera y como término final las aguas evolucionadas bicarbonatadas.

Algunas de las premisas más importantes empleadas en la modelización son (Pitkänen *et al.*, 1999):

- Las únicas fases empleadas en los cálculos son calcita, sulfuros y oxihidróxidos de hierro, materia orgánica, plagioclasa, biotita, caolinita, sílice, $NaSO_4$, Cl, CO_2, CH_4 y O_2.
- Se tienen en cuenta los procesos de intercambio iónico.
- Se considera que el aumento en la concentración de HCO_3^- en los términos finales procede enteramente de la disolución de CO_2 y calcita.
- El contenido de ^{14}C en la calcita es de 0 pM (*percent modern*).
- El exceso de Ca se solventa mediante intercambio iónico de Ca por Na.
- Tanto el SO_4^{2-} como el Cl^- se consideran provenientes de sales sódicas y ambos aniones tienen un comportamiento conservativo en el sistema.
- La alteración de silicatos y la captura de CO_2 son mínimos.

Los resultados de los cálculos indican un bajo grado de evolución geoquímica de las aguas, que probablemente esté controlado por la evolución del sistema carbonatado (Pitkänen *et al.*, 1999). Estas observaciones son consistentes con la existencia de procesos de interacción agua-roca a bajas temperaturas, en los que existe escasa transferencia de masa.

Se deducen importantes velocidades de disolución de plagioclasa en profundidad, con notable influencia de los procesos de intercambio iónico de Ca por Na en la evolución geoquímica del sistema durante las primeras etapas de la época postglacial (con anterioridad a la penetración de aguas de recarga meteóricas).

Los resultados obtenidos para las aguas sulfatadas podrían ser explicados mediante la consideración de procesos bacterianos de sulfatoreducción, durante los cuáles la energía necesaria para el metabolismo de las bacterias provendría del metano presente en profundidad o del carbono orgánico disuelto (DOC).

Además de estos *cálculos*, se llevó a cabo otra aproximación al estudio del balance de masas *mediante el código M3* (Multivariate Mixing and Mass balance; Laaksoharju *et al.*, 1995). Se encaminó a la caracterización del origen y evolución de la hidrogeoquímica de Palmottu, examinando por separado y sucesivamente los procesos de mezcla de aguas y los procesos de reacción. Con este objetivo se representaron (ver figura Pa-6) los datos medidos o calculados

de Cl, Ca, Na, Mg, K, SO_4^{2-}, HCO_3^-, δ^2H, $\delta^{18}O$ y δ^3H, agrupados según un diagrama de componentes principales en el que, además se habían definido cuatro aguas de referencia (Laaksoharju *et al.*, 1999) basándose en los datos existentes sobre aguas de todo el escudo fenoscandinavo:

- Aguas de precipitación, de tipo Na-HCO_3
- Aguas frías de recarga, de tipo K-SO_4
- Aguas subterráneas ricas en sulfato, de tipo Na- SO_4.
- Aguas salinas de tipo Na-Cl.

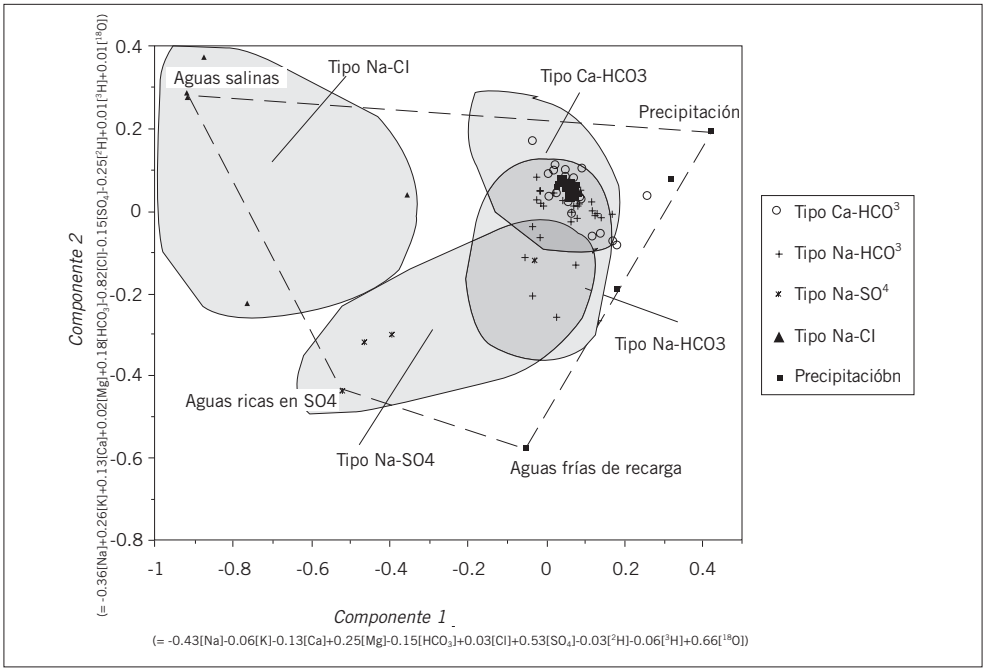


Figura Pa-6. Diagrama de componentes principales (PCA) en el que aparecen situadas las cuatro aguas de referencia consideradas en los cálculos con el código M3. También se muestran las relaciones de mezcla entre los principales tipos de aguas de Palmottu (modificado de Laaksoharju et al.*, 1999).*

Las composiciones de las aguas de referencia están extraídas de resultados analíticos obtenidos en Palmottu, a excepción de las aguas frías de recarga, cuyos datos proceden de un sistema similar de Noruega.

Los resultados obtenidos con este código son bastante consistentes con las observaciones y cálculos previos aunque, en este caso, el modelo sobrestima el grado de mezcla entre aguas salinas y superficiales, e infravalora la influencia de los procesos de mezcla entre las aguas frías de recarga y las superficiales. La mitad de las muestras poseen contenidos mayores del 60% de aguas de origen meteórico.

Otra importante consideración es la confirmación de la gran influencia ejercida por la fractura subhorizontal en la profundidad de penetración de las aguas de recarga frías o de precipitación. Las aguas superficiales son las

más activas y dinámicas del sistema y en las que se produce un mayor número de reacciones.

Cálculos de mezcla de aguas

Para la caracterización y cuantificación de los procesos de mezcla de aguas en el sistema hidrogeoquímico de Palmottu se llevaron a cabo dos ejercicios de modelización directa (Gimeno et al., 2001) con el código PHREEQC, además de los incluidos en la modelización anterior con el código M3.

En el primero de ellos se consideraron como términos finales y reacciones principales las propuestas en el apartado precedente, realizándose diez etapas de simulación (correspondientes a diferentes grados de evolución de las soluciones). Las composiciones de las aguas asignables a cada etapa fueron representadas en un diagrama bifactorial (como el considerado en la figura Pa-9) en el que se compararon con los resultados analíticos para las distintas muestras de agua correspondientes, obteniéndose resultados bastante consistentes entre ambos grupos de datos (Gimeno y Peña, 1999).

El segundo ejercicio de modelización directa se destinó a la simulación por etapas, en un sistema geoquímicamente cerrado, de tres procesos de mezcla simple:

- Mezcla 1: Aguas Na-HCO_3 y Na-SO_4
- Mezcla 2: Aguas Na-SO_4 y Na-Cl
- Mezcla 3: Aguas Ca-Na-HCO_3 y Na-SO_4

Los resultados obtenidos (Gimeno *et al.*, 2001) reproducen de forma satisfactoria la evolución de la mayor parte de los parámetros considerados y evidencian el carácter conservativo de la práctica totalidad de elementos mayores durante los procesos de mezcla. Estas observaciones son consistentes con la existencia de procesos de mezcla simple en un sistema prácticamente cerrado.

Modelización termodinámica de los procesos redox

Los cálculos redox de tipo termodinámico se realizaron mediante el paquete de códigos INPUT/SED/PREDOM (Puigdomenech, 1983) con las bases de datos HALTAFALL y SKBU1 (Bruno y Puigdomenech, 1989). Los principales resultados aparecen sintetizados en la figura Pa-7A y se exponen a continuación.

Para las aguas oxidantes situadas por encima de la fractura subhorizontal, la evolución del potencial redox parece estar condicionada por la reducción del oxígeno atmosférico en presencia de materia orgánica según la reacción (Cera *et al.*, 1999):

$$0{,}25\ O_{2(g)} + H^+ + e^- + \text{Mat. Org.} \text{ ----------> } 5H_2O + CO_2$$

En esta zona superficial la solubilidad del uranio estará controlada por las fases sólidas de U^{6+} (fundamentalmente uranofana).

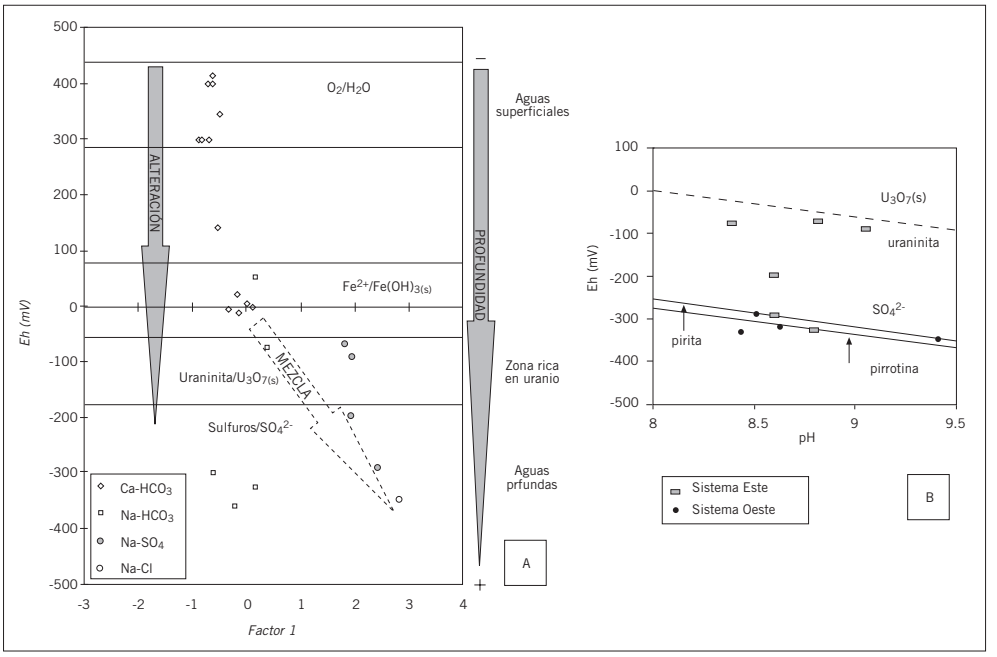


Figura Pa-7. A. Diagrama de Eh frente al factor 1 (factor salino) determinado por Gimeno et al. (1999), en el que se muestran los pares redox fundamentales en cada subsistema hidrogeoquímico de Palmottu y su relación con las variaciones de profundidad, Eh y con los principales procesos que determinan la evolución hidrogeoquímica del sistema (modificado de Gimeno et al., 2001). B. Diagrama de Eh/pH mostrando los potenciales redox medidos en la zona reductora de los sistemas hidrogeoquímicos Este y Oeste de Palmottu. Los límites de estabilidad entre los pares $UO_2/U_3O_{7(s)}$ y sulfuro/sulfato aparecen marcados con rectas discontinua y continua, respectivamente (modificado de Cera et al.*, 1999).*

En profundidad se produce una disminución del carácter oxidante de las aguas como consecuencia de la disminución de la cantidad de materia orgánica, con lo que el control redox pasa a depender de la oxidación del Fe^{2+} por parte de organismos quimiolitótrofos. Por estas razones, a profundidades de unos 80-100 m el control redox del sistema parece ser ejercido por el par $Fe^{2+}/Fe(OH)_3(s)$. En estas aguas la solubilidad del uranio parece estar controlada por las fases sólidas de U^{4+} o por los procesos de coprecipitación de uranio con oxihidróxidos de hierro.

En el caso de las aguas situadas por debajo de la fractura (profundidades superiores a 100 m), es posible distinguir dos zonas diferenciadas; las aguas cercanas a la mineralización (zona del Este) parecen estar muy condicionadas por ésta, y los potenciales redox medidos presentan un buen ajuste a un control por parte del par $UO_2/U_3O_{7(s)}$, mientras que en el resto de las aguas profundas (zona del Oeste) el potencial redox es bastante más reductor y parece estar controlado por el par sulfuro/sulfato (figura Pa-7B). Para este ultimo grupo se han obtenido buenos ajustes considerando como fase sulfurada tanto pirita como pirrotina. La oxidación de los sulfuros parece deberse a la reacción con el Fe^{3+} procedente de las zonas subsuperficiales más que a la reacción con oxígeno, poco abundante en estas aguas. Otra posible explicación (Pitkänen *et al.*, 1999) sería la sulfatorreducción bacteriana acoplada con la oxidación de metano.

La solubilidad del uranio en las aguas controladas por el par sulfuro/sulfato parece depender de las fases de U^{4+}, principalmente de la coffinita, que además ha sido identificada como producto de alteración en las zonas profundas del sistema.

Los resultados de los cálculos termodinámicos son consistentes (Cera *et al.*, 1999) con las observaciones geoquímicas y mineralógicas. Por otra parte, los tiempos de residencia determinados para todos los tipos de aguas estudiados son lo suficientemente amplios como para permitir que los sistemas redox descritos en este apartado hayan alcanzado el equilibrio.

Además de estos cálculos, Bruno y Cera (1996) realizaron un conjunto de simulaciones matemáticas destinadas a comprobar la capacidad de los pares $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$ y UO_2/U_3O_7 para actuar como sumideros de oxígeno y a cuantificar su importancia relativa en los procesos de oxidación (teniendo en cuenta además los procesos de oxidación de pirita).

Con estos propósitos, realizaron cálculos de velocidades de oxidación en diferentes condiciones del sistema, considerando un pulso inicial de oxígeno que proporcionaba concentraciones de éste en las aguas similares a las determinadas analíticamente en varias zonas profundas de Palmottu. Aunque esta aproximación supone una simplificación con respecto a la situación real, en la que probablemente se produce un aporte más o menos continuado de oxígeno al sistema, esta premisa puede ser empleada teniendo en cuenta que las velocidades de flujo subterráneo en Palmottu son muy bajas.

Los principales parámetros empleados en los cálculos fueron: (1) superficie específica de uraninita y pirita, (2) porcentaje en peso de pirita y uraninita en las rocas de varias zonas profundas de Palmottu, en contacto con aguas con diferentes valores de pH y concentraciones de O_2, (3) densidad y porosidad de las rocas, (4) superficie mineral expuesta al contacto con las aguas subterráneas, y (5) número de posiciones estructurales ocupadas por el uranio y el hierro en uraninita y pirita, respectivamente.

Estos autores observaron que el principal proceso que afecta a la captura del oxígeno disuelto es la velocidad de oxidación de la uraninita, con lo que esta fase demuestra su elevada capacidad para actuar como sumidero de oxígeno en el sistema hidrogeoquímico de Palmottu. En función de las variaciones en esta velocidad, el tiempo necesario para el consumo de los agentes oxidantes presentes en las aguas aumenta o disminuye, al igual que la contribución a los procesos de oxidación de las diversas fases minerales consideradas.

Los principales parámetros texturales y mineralógicos que parecen influir en los procesos de captura del oxígeno disuelto son:

- Porosidad y densidad del sistema geológico. Un aumento en la porosidad del sistema provoca una disminución de las velocidades de oxidación de uraninita y pirita, con lo que aumenta el tiempo necesario para el consumo del oxígeno disuelto.
- Porcentajes relativos de minerales en la roca. Cuanto más abundante sea un

mineral en una roca determinada, más importante será su capacidad y velocidad de oxidación en el control de la cantidad de oxígeno disuelto en las aguas.
- Porcentaje de superficie mineral expuesta al contacto con las aguas oxidantes, ya que una mayor exposición condicionará una mayor oxidación del mineral considerado.

Implicaciones paleohidrogeológicas

El estudio de las condiciones paleohidrogeológicas del sistema de aguas subterráneas de Palmottu, así como de su evolución y estabilidad, es de especial relevancia para la evaluación de la seguridad, ya que permitirá establecer deducciones sobre la estabilidad a largo plazo de un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos sometido a períodos glaciales e interglaciales.

Los principales procesos que determinaron la evolución paleohidrogeológica de este sistema fueron la cercanía de hielos perpetuos y el desarrollo de *permafrost*, que condicionaron la presencia de:

- Aguas de componente glacial, detectables por los bajos valores de $\delta^{18}O$ (de hasta -19‰) en todos los tipos de aguas profundas estudiados (Blomqvist *et al.*, 1995), según se observa en la figura Pa-8.
- Aguas de tipo Na-SO_4, únicamente en la zona próxima a la mineralización de uranio.

Con respecto a este grupo de aguas, sigue siendo confuso el origen de las elevadas concentraciones de sulfato. Se han propuesto varias explicaciones que suponen la combinación de tres procesos diferenciados:

- Disolución y oxidación de los sulfuros presentes en la zona mineralizada, debidas a los procesos relacionados con la actividad hidrotermal. Se han encontrado numerosas evidencias que parecen indicar el origen de estas aguas en relación con dichos procesos:
  - El potencial redox medido en la zona mineralizada (Cera *et al.*, 1999) se encuentra en el rango correspondiente a la reducción de uranio y oxidación simultánea de sulfato.
  - En la zona próxima a la mineralización se ha observado intensa alteración hidrotermal de las plagioclasas, con reemplazamiento por arcillas, micas y oxihidróxidos de hierro, así como corrosión de las fases sulfuradas (pirita y pirrotina) presentes en la matriz rocosa (Ruskeeniemi *et al.*, 1998).
  - Los fluidos generadores de las inclusiones fluidas analizados en las calcitas secundarias de la zona mineralizada parecen haber sido de tipo magmático/hidrotermal con temperaturas de entre 100 y 250 ºC (Blyth y Frappe, 1999).
  - Los valores isotópicos de Sr en estas aguas son similares a los hallados en las calcitas secundarias ricas en uranio y en las plagioclasas hidrotermales (Negrel y Casanova, 1999).

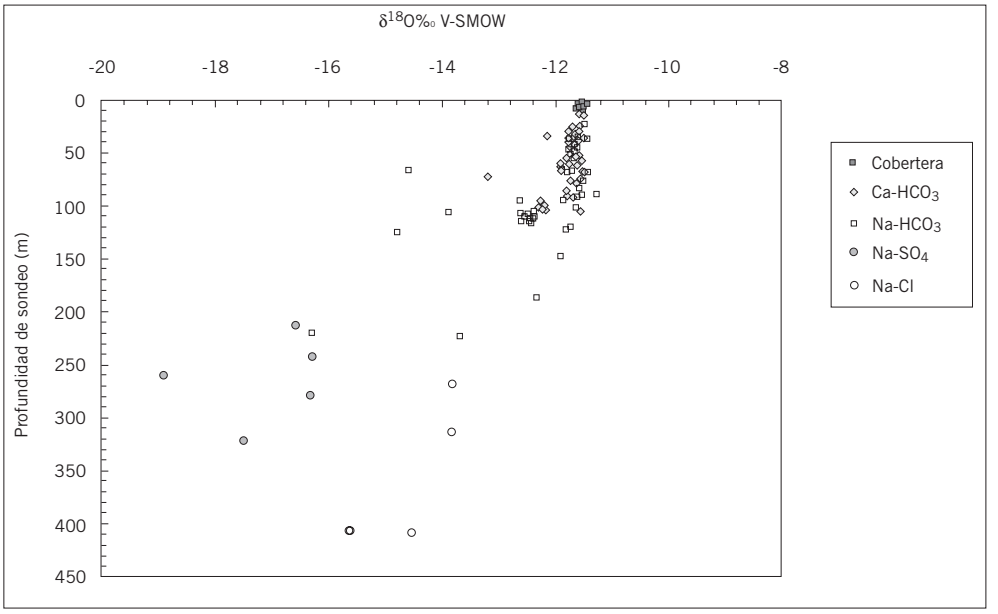


Figura Pa-8. Valores de $\delta^{18}O$ frente a la profundidad de las aguas subterráneas de Palmottu (modificado de Blomqvist et al., 2000).

- Oxidación de fases minerales sulfuradas a lo largo del tiempo geológico.
- Enriquecimiento de sulfato en las aguas en relación con el enfriamiento producido durante las etapas de *permafrost*. Debido a dicho enfriamiento, en las aguas iniciales, que presentan cierta concentración de sulfato de origen hidrotermal, se produce la precipitación de mirabilita en las fracturas. Durante los períodos interglaciales, dicha mirabilita se disuelve en el agua procedente de fusión glacial que, además, sufre una profundización debido al aumento de la presión hidráulica, con lo que alcanza profundidades de hasta 350 m (similares a las esperables en un sistema de almacenamiento). La sucesión cíclica de las etapas de enfriamiento y fusión durante el período postglacial conduce al enriquecimiento en sulfato observado actualmente en profundidad en asociación con las aguas de componente glacial.

Estas observaciones, en combinación con los datos mineralógicos de precipitación y alteración de calcita, oxihidróxidos de hierro y uranofana de los rellenos de fracturas parecen indicar que los eventos sistemáticos relacionados con los períodos interglaciales han influenciado la evolución a largo plazo de este emplazamiento. No obstante, su efecto sobre la estabilidad a largo plazo del sistema hidrogeoquímico, necesita ser más estudiado (Blomqvist *et al.*, 2000).

Consideraciones sobre la evolución hidrogeoquímica

El modelo hidrogeoquímico conceptual del análogo de Palmottu se puede sintetizar en dos etapas de evolución, diferenciadas por el tipo de procesos dominantes en cada una de ellas (figura Pa-9):

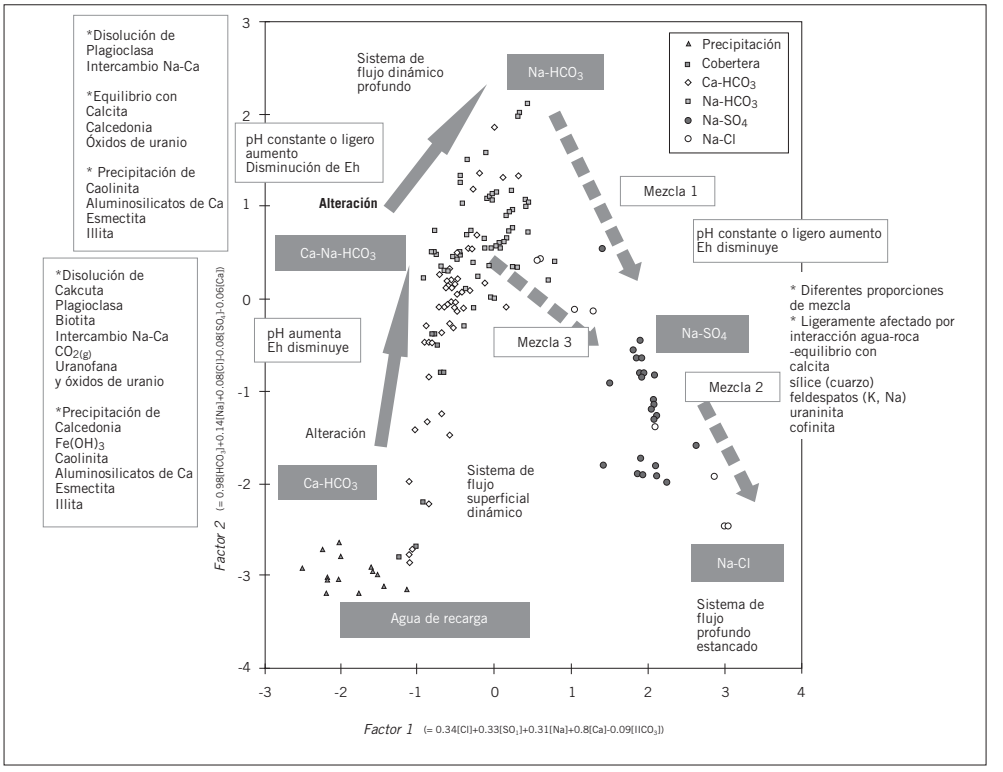


Figura Pa-9. Diagrama factorial en el que se muestran los principales tipos de aguas de Palmottu y los procesos y reacciones más relevantes para su evolución hidrogeoquímica (modificado de Peña y Gimeno, 1997).

1- Procesos de meteorización; evolución del sistema bicarbonatado

El agua de recarga inicial, al infiltrarse, toma CO_2 biogénico y seguidamente se produce la alteración de silicatos y sulfuros, además de la disolución de calcita, que es el proceso dominante en la zona subsuperficial (Pitkänen *et al.*, 1999). Estos procesos producen un aumento del pH y la alcalinidad, dando lugar a aguas de tipo Ca-HCO_3 que, posteriormente, evolucionan al profundizar hacia términos Na-HCO_3 como consecuencia de un proceso de intercambio iónico de Ca por Na. El aumento de profundidad condiciona también la evolución de los procesos redox. En las zonas próximas a la superficie, el control redox es ejercido por el par O_2/H_2O mientras que, al alcanzar los 80-100 m de profundidad, el par redox dominante pasa a ser el $Fe^{2+}/Fe(OH)_3(s)$.

2-Procesos de mezcla simple; evolución en profundidad

En las zonas profundas predominan los procesos de mezcla entre los términos bicarbonatados, más o menos evolucionados, y las aguas de tipo Na-Cl y Na-SO_4, mucho más concentradas, alcalinas y reductoras. Estos procesos de mezcla parecen haber activado los procesos de precipitación de la calcita y de hidrólisis de silicatos, llevando el pH en profundidad hasta valores de 8,5.

Las aguas profundas cloruradas y sulfatadas sódicas parecen proceder, al menos en parte, de la infiltración y penetración de aguas de fusión glacial. En concreto, los elevados contenidos de sulfato hallados en las aguas próximas a la mineralización

(sistema Este) pueden ser atribuidos a la combinación de dos tipos de procesos: (1) procesos hidrotermales y post-hidrotermales de disolución y oxidación de los sulfuros originales de la zona mineralizada y/o (2) procesos de alteración a bajas temperaturas, relacionados con los ciclos posteriores de enfriamiento y fusión glacial.

En cuanto al control redox del sistema en profundidad, éste parece depender del par sulfuro/sulfato, aparentemente en relación con los procesos microbianos de sulfatorreducción (Pedersen y Haveman, 1999). La excepción a esta tendencia la constituyen las aguas de la zona próxima a la mineralización, en las que se ha observado un mejor ajuste del control redox al par $UO_2/U_3O_7(s)$.

Modelización predictiva: BPM

Se estudió el comportamiento de 13 metales traza usando 9 muestras de aguas subterráneas seleccionadas, así como información mineralógica adicional (Bruno *et al.*, 1999c). Los equipos participantes, los códigos y bases de datos usados por cada uno de ellos se señalan en la tabla Pa-2.

Tabla Pa-2. Equipos participantes en el ejercicio de predicción ciega realizados en Palmottu y códigos geoquímicos y bases de datos termodinámicos empleadas por cada uno de ellos.

Organización	Código	Base de datos
Ciemat	PHREEQC, 1.6	WATEQ4F, modificada
GTK-VTT	PHREEQC, 2.0	WATEQ4F SKB 95-35 NEA Database
Quantisci	EQ3/6, 7.2b	NAGRA Database, modificada

En primer lugar se identificaron las fases sólidas puras de existencia más probable en contacto con las aguas y se calcularon las solubilidades para los distintos elementos traza. Sin embargo, en la mayoría de los casos, las solubilidades calculadas sobrestimaban las concentraciones medidas realmente en las aguas. En tales casos se comprobó la aproximación de codisolución y coprecipitación de fases sólidas mixtas para explicar el comportamiento de los elementos traza en este sistema natural.

El ejercicio se dividió en las mismas etapas que se habían planteado en otros ejercicios, es decir:

- Etapa 1: con la información de la química de los elementos mayores y sin información mineralógica se predijeron la especiación, las fases sólidas puras limitantes de la solubilidad de cada uno de los elementos traza y la concentración de dichos elementos en equilibrio con las fases seleccionadas.
- Etapa 2: con la información mineralógica se plantearon dos subetapas
  - 2a: se consideraron únicamente fases simples puras que estuviesen presentes en el sistema

- 2b: se consideró la posibilidad de un control de los elementos traza por fases mixtas de elementos mayores, mediante la aproximación de coprecipitación/codisolución.

El objetivo principal del ejercicio fue la comprobación de la capacidad de los códigos y bases de datos de apoyo a la evaluación de la seguridad para reproducir el comportamiento de los metales traza en las aguas subterráneas seleccionadas de Palmottu. Los metales incluidos en el ejercicio fueron: Ni, Mn, Sr, Th, U, Y y los siguientes lantánidos: La, Ce, Eu, Gd, Yb y Lu.

Resultados

- Estroncio
  Las bases de datos usadas por los tres grupos son homogéneas para este elemento y los resultados muy similares. En cuanto a la especie dominante todos los grupos predicen el ion libre Sr^{2+}, y con un cierto porcentaje la especie carbonatada $SrCO_3$. Las ligeras diferencias obtenidas en cuanto al porcentaje del complejo carbonatado son debidas a unas ligeras diferencias en el valor de la constante de estabilidad para esta especie, sin embargo no afecta de forma crítica a los resultados. Considerando las fases puras como limitantes de la solubilidad, las fases predichas fueron estroncianita y celestina, sin embargo, los valores de solubilidad calculados con ambas fases estaban muy por encima de los valores medidos. Usando la aproximación de fases mixtas, y considerando la codisolución de una calcita con Sr, el resultado de la solubilidad calculada se aproxima mucho al valor medido en el sistema natural. Entre los distintos grupos se obtuvieron resultados algo distintos debido a la consideración de un valor distinto para la fracción molar de Sr en las muestras.
- Manganeso
  Las especies dominantes predichas por todos los grupos son Mn^{2+} y $MnCO_{3(aq)}$ (en las aguas ricas en CO_2), con participación del complejo sulfatado $MnSO_4$ en las aguas más evolucionadas. Los tres grupos eligieron la rodocrosita como fase pura limitante de la solubilidad. El equilibrio con este mineral produce una sobreestimación de la concentración real medida de Mn, aunque la tendencia en las muestras es muy similar a la real. Uno de los grupos utilizó también la fase fosfatada $MnHPO_4$ y el cálculo de la solubilidad estaba bastante de acuerdo con los valores medidos en las aguas profundas más evolucionadas. Teniendo en cuenta la información mineralógica se propuso la aproximación de fases mixtas con carbonatos Mn-$CaCO_3$ e incluso con fases de hidróxidos de hierro Mn-$Fe(OH)_3$. La asunción de esta fase mixta no ha podido ser verificada porque no hay datos mineralógicos al respecto. Sin embargo, las aproximaciones de codisolución y coprecipitación de calcita con Mn dieron resultados muy satisfactorios en todas las muestras menos una.
- Níquel
  Las especies principales obtenidas fueron los complejos carbonatados ($NiHCO_3^+$ y $NiCO_3$) y la especie libre Ni^{2+}. En cuanto a las fases puras seleccionadas fueron distintas para los distintos grupos Ni_2SiO_4, $Ni(OH)_2$ y NiS debido a las diferencias en las bases de datos, (incluso algunas de estas fases eran comunes pero los valores de las constantes eran distintos). Los

resultados obtenidos equilibrando con el silicato y el hidróxido estaban muy alejados (por exceso) de los valores reales, y lo mismo le pasaba al sulfuro, aunque, en este caso, subestimando la concentración real. Se consideró la posibilidad de una fase mixta de Ni con hidróxido de hierro y, asumiendo una fracción molar de 10^{-5}, los resultados obtenidos mediante la aproximación de codisolución de dicha fase resultaron muy similares a los reales. El planteamiento de una coprecipitación de Ni con calcita (considerando una fracción molar de $5{\cdot}10^{-6}$) también dio resultados similares a los medidos; en ambos casos, dentro de un rango de 1 orden de magnitud. Sin embargo, estos datos hay que tomarlos sólo como indicativos porque no hay información mineralógica sobre las fracciones molares reales en las muestras de Palmottu.

- Torio

  Para este elemento los resultados de especiación son drásticamente distintos en función del grupo (y por tanto de la base de datos usada), de forma que aparecen como posibles especies mayoritarias $Th(OH)_{2(aq)}$ o $Th(OH)_3CO_3^-$. En cuanto a la fase pura seleccionada hubo un mayor acuerdo, todos los grupos eligieron $Th(OH)_{4(am)}$. Aunque los valores de la constante eran distintos en las bases de datos usadas, todos los resultados sobrestiman la concentración de Th en solución. Sólo un grupo planteó la posibilidad de fases mixtas con Th, en concreto el hidroxiapatito y la calcita. Los resultados de la coprecipitación del primero no parecían tener ninguna similitud con los valores medidos, sin embargo, la codisolución de la calcita se ajustaba bastante bien a los valores de algunas de las muestras (las más someras) indicando la posible asociación del Th en este mineral. Sin embargo, se supone que un mineral más probable sería la monacita, presente en el sistema, pero el problema de la ausencia de datos termodinámicos para este mineral ha impedido la verificación de su posible control sobre la solubilidad del Th.

- Uranio

  Como se esperaba, teniendo en cuenta las distintas condiciones redox de las muestras de agua, el resultado de la especiación es la presencia de distintas especies dominantes en función del tipo de agua: en las aguas reductoras el complejo dominante es $U(OH)_{4(aq)}$, en las aguas oxidantes la especie $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ y en las aguas intermedias $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. También hubo algunas diferencias en los porcentajes obtenidos para el complejo carbonatado en uno de los grupos, debido al distinto tratamiento realizado con la alcalinidad. En cuanto a las fases limitantes de la solubilidad, los tres grupos eligieron uraninita, coffinita, uranofana, $U_4O_{9(c)}$ y soddyita.

  Los resultados obtenidos por los tres grupos son divergentes en algunas muestras. Estas variaciones se deben fundamentalmente a las discrepancias en las bases de datos termodinámicos. En todos los casos se observó que las solubilidades predichas en el equilibrio con estas fases puras estaban en un razonable acuerdo con los valores medidos. En las muestras oxidantes las fases controladoras eran uranofana y soddyita (silicatos de uranilo) mientras que en las muestras reductoras el mineral controlador era la coffinita o el U_4O_9. A pesar de este razonable ajuste con fases puras se consideró también la posibilidad de un control por fases mixtas de calcita con U o de hidróxidos amorfos de hierro con U. El resultado de concentración asumiendo la coprecipitación con hidróxidos de hierro no dio resultados aceptables. Por el contrario, la codisolución de calcita produjo buenos resultados en las muestras más someras (oxidantes). Las diferencias entre los resultados de los distintos grupos fueron debidas fundamentalmente a las variaciones de la fracción molar de U considerada por cada uno de ellos.

- Lantánidos

  En este caso hay que hacer un comentario algo más extenso sobre las bases de datos usadas. Estos elementos fueron incorporados por primera vez en un ejercicio de BPM en Palmottu, y tampoco es muy habitual su inclusión en modelización geoquímica. Esto es debido a que no hay bases de datos ampliamente aceptadas para estos elementos, lo cual añade un valor adicional al ejercicio de BPM en cuanto a la posible información que podía añadir un ejercicio de intecomparación de resultados de este tipo. Las bases de datos usadas fueron, en dos grupos, la propuesta por Spahiu y Bruno (1995) para las especies en solución y los sólidos, y en otro de los grupos, una combinación de Wood (1990) para las especies de sulfatos, fluoruros y cloruros, Lee y Byrne (1992) para los hidróxidos, Lee y Byrne (1993) para los carbonatos y Liu y Byrne (1997) para los fosfatos, y la de Spahiu y Bruno (1995) para los sólidos.

  Aunque se observan algunas diferencias en función del lantánido analizado, señalaremos aquí los resultados más comunes para todo el conjunto. La especiación acuosa está dominada por los carbonatos de REE. En cuanto a las fases controladoras de la solubilidad, parece que también son los carbonatos los que reproducen bastante ajustadamente la tendencia observada en las mediciones, sobre todo en la parte somera (oxidante). Para las aguas más profundas y evolucionadas los mejores resultados se obtienen considerando la fase pura fosfatada $LnPO_4 \cdot 10H_2O$, aunque siempre sobrestimando la concentración (y más en los REE con mayor número atómico).

Como conclusión de los resultados obtenidos se puede señalar que las principales aportaciones de este ejercicio son en cuanto a: la identificación de las diferencias entre las bases de datos termodinámicos, la discusión sobre las razones de los desacuerdos y la selección de los datos más fiables, la comprobación de qué metodología usada por cada grupo era la más apropiada en cada caso y la identificación de diferencias en los procedimientos de cálculo de cada código geoquímico.

Algunos de los resultados señalaron el hecho de que las fases termodinámicamente más estables pueden producir límites de solubilidad irreales. Esto sirvió para desechar tales fases de los cálculos. De forma complementaria, se identificó que algunas fases sólidas que no se suelen incluir en las bases de datos termodinámicas eran precisamente las que controlaban la solubilidad de algunos metales y, por tanto, se introdujeron en la base de datos.

En general los modelos que incluyen la aproximación de fases mezcla de elementos traza y mayoritarios reprodujeron las concentraciones reales medidas con un resaltable grado de éxito. Este hecho anima al uso de estos modelos en la predicción del comportamiento de los elementos traza en las aguas subterráneas.

También hay que señalar que en algunos casos no fue posible reproducir las concentraciones de los elementos traza, probablemente debido al hecho de que estaban limitados por la fuente o estaban controlados cinéticamente más que termodinámicamente.

Modelización del transporte de radionucleidos

Los ejercicios de modelización de la migración de radionucleidos se aplicaron al sistema del Este, cuyas características están mejor definidas, y en concreto a un sector comunicado con una vía de flujo preferente (figura Pa-2). Para estos cálculos, se asumió un sistema postglacial cerrado en el cual el agua de lluvia al infiltrarse reacciona con la porción de roca atravesada por las líneas de flujo (Read *et al.*, 1999).

Los códigos empleados en los diferentes ejercicios realizados fueron:

- FTRANS (Intera, 1983), que contempla los procesos de advección, dispersión y difusión en la matriz. Los cálculos realizados con este código logran reproducir con notable precisión el modelo propuesto para la difusión en la matriz (Nordman y Rasilainen, 1999).
- RETRASO (Saaltink *et al.*, 1988), con capacidad para simular los procesos de advección, dispersión, disolución/precipitación y adsorción/desorción. Los resultados obtenidos por Salas y Ayora (1999) con este código son bastante consistentes con las observaciones realizadas en el sistema natural, indicando un control de la solubilidad del uranio por parte de la uranofana y alcanzando incluso una buena reproducción de los aumentos de la concentración de uranio en solución tras períodos de lluvia. La hipótesis empleada para simular este fenómeno es un ascenso del nivel freático, que aumenta las velocidades de reacción con las uranofanas inicialmente presentes en la zona no saturada e incrementando como consecuencia las concentraciones de uranio en las aguas. También se consiguieron reproducir las características redox en zonas superficiales (par $Fe^{2+}/Fe(OH)_{3(s)}$] y profundas (por parte del par UO_2/UO_2^{2+}).
- ALLAN-NEPTUNIX, con capacidad para realizar cálculos sobre los procesos de advección y los procesos geoquímicos (Le Guern *et al.*, 1999b), incluyendo la adsorción/desorción (evaluada a partir de los resultados obtenidos en los experimentos de laboratorio por Le Guern *et al.*,1999a, ya expuestos anteriormente). Los resultados a corto plazo para estos procesos de adsorción /desorción son muy similares a los obtenidos mediante la aplicación del código RETRASO.

A pesar de los buenos resultados parciales obtenidos con estos códigos, todos ellos proporcionan aproximaciones de baja calidad en la modelización global de la migración de los radionucleidos en el sistema hidrogeoquímico natural de Palmottu y en ninguno de los ejercicios de modelización realizados se logra proporcionar explicación a todos los procesos observados. Las principales causas de estos desajustes son probablemente la exclusión de los cálculos de los procesos previos al período postglacial y la existencia en las aguas estudiadas de procesos de mezcla no considerados.

Además de la modelización integrada realizada con estos códigos, en Palmottu se llevó a cabo la modelización de la migración de los radionucleidos de la serie de desintegración natural del uranio mediante el empleo del código URSE (Rasilainen y Suksi, 1992b). Para ello, se tomaron cinco muestras de roca encajante cristalina rica en uranio y se sometieron a extracciones se-

lectivas, para separar las fases enriquecidas en uranio del resto. Posteriormente, se realizó la simulación de dos tipos de fraccionamiento observados en las muestras:

- Existencia de una fase rica en uranio que actúa como fuente para originar flujos de ^{234}U y ^{230}Th por retroceso radiactivo hacia una fase pobre en uranio, con lo que ésta última sufre un enriquecimiento. Este proceso se observó en cuatro de las muestras estudiadas.
- Existencia de una fase rica en uranio que, por retroceso radiactivo, origina flujos de ^{234}U y ^{230}Th pero sin que se observe un enriquecimiento en estos elementos en la fase pobre en uranio debido a la existencia de una capa interpuesta entre ambas fases que se comporta como un aislante. Este es el proceso observado en la muestra restante.

Para la aplicación de los cálculos se supone que el depósito de la fase fuente fue instantáneo (con respecto a la vida media de los radionucleidos tratados) y que su grosor es inferior o igual al necesario para que exista retroceso radiactivo. Además se asume que todo el ^{234}U y ^{230}Th provienen de la desintegración de ^{238}U y ^{234}U, respectivamente y que no existe flujo de retorno de los radionucleidos desde la fase empobrecida en uranio hacia la fase enriquecida (Suksi y Rasilainen, 1996).

La aplicación de estas premisas a los cálculos con el código URSE en los dos casos expuestos permitió obtener resultados coherentes con los datos medidos. Las relaciones de actividad de $^{234}U/^{238}U$ son notablemente aproximadas a las observadas y la relación $^{230}Th/^{234}U$ es algo menor, sugiriendo sistemas más jóvenes que los reales. Estos errores pueden ser achacados al desconocimiento existente sobre las geometrías de las fases fuente, que condicionan en gran medida la existencia y alcance de los procesos de retroceso radiactivo, y sobre los flujos de radionucleidos en el sistema natural.

Analogías

Las características de este sistema natural han permitido utilizar la información obtenida a partir de su estudio para aumentar el conocimiento sobre el comportamiento de los materiales que componen un sistema de almacenamiento (combustible y geosfera, fundamentalmente) y los procesos de movilización y retardo de radionucleidos (sorción, difusión en la matriz, influencia de los coloides y la actividad microbiana, y procesos de disolución-precipitación). Siguiendo el esquema presentado en la introducción general de este informe las principales analogías de Palmottu son las siguientes.

Analogías de materiales

Combustible gastado

En Palmottu, los procesos de disolución de la uraninita, relativos tanto a alteración antigua como reciente, que podrían considerarse análogos de la disolución del combustible gastado en un sistema de almacenamiento, parecen seguir la siguiente pauta (Blomqvist *et al.*, 2000):

$$UO_{2(s)} \text{ -------> } U_3O_{7(s)} \text{ ---------> } UO_2^{2+}{}_{(aq)}$$

Los resultados de laboratorio indican que la concentración de uranio en aguas oxidantes está controlada por la schoepita $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}]\cdot 12(H_2O)]$, la soddyita $[(UO_2)_2(SiO_4)\cdot 2(H_2O)]$, o la uranofana, dependiendo de la concentración de $SiO_{2(aq)}$, mientras que en condiciones reductoras el control de la solubilidad lo ejerce el equilibrio entre $UO_2/U_3O_{7(s)}$ (Bruno *et al.*, 1999 a y b).

En este emplazamiento se observó además que el porcentaje relativo de U^{6+} en la superficie de las uraninitas decrecía con la profundidad, variando la composición de éstas entre $UO_{2.21}$ y $UO_{2.43}$.

Geosfera

Las rocas graníticas y gneísicas que constituyen el entorno geológico de la mineralización de uranio y torio de Palmottu pueden ser consideradas análogas a las rocas cristalinas fracturadas que componen la geosfera en muchos de los conceptos de almacenamiento de residuos radiactivos considerados actualmente, por lo que el estudio de su comportamiento permite elaborar un modelo conceptual sobre la geosfera y conocer su importancia como barrera para la migración de radionucleidos.

Algunos de los datos más importantes obtenidos en este emplazamiento son relativos a las características de los materiales de relleno de fracturas, formados principalmente por calcita, caolinita, esmectitas y oxihidróxidos de hierro. En Palmottu, estos materiales presentan un enriquecimiento relativo en U, Pb y REE, originado por la actividad hidrotermal y los procesos de alteración a baja temperatura producidos en la zona durante los últimos 30-350 Ka como respuesta a cambios paleoclimáticos (Suksi, 1998). También se ha constatado la gran influencia que ejercen sobre la evolución hidrogeoquímica del sistema los procesos de interacción entre las aguas subterráneas y los materiales de relleno de fracturas (Blomqvist *et al.*, 2000).

Analogías de los procesos de transporte y retardo de radionucleidos

Cálculos de especiación-solubilidad

Dentro de este apartado se incluyen dos aspectos fundamentales relacionados con la caracterización y predicción del comportamiento de los radionucleidos (en cuanto a su migración y/o retención) mediante metodologías de modelización

geoquímica. Estos aspectos son, por un lado, los cálculos realizados para la interpretación de los procesos de interacción agua-roca que controlan el comportamiento del sistema ("caracterización hidrogeoquímica del sistema") y, por otro, las simulaciones llevadas a cabo con el objetivo de predecir el comportamiento de elementos traza y de comprobar la aplicabilidad de códigos y bases de datos termodinámicos en tareas predictivas como las requeridas por la evaluación de la seguridad ("ejercicios de BPM").

Caracterización hidrogeoquímica del sistema

Uno de los principales objetivos del estudio de la zona fue el de caracterizar desde un punto de vista hidrogeoquímico el sistema natural de Palmottu, con el fin de conocer las fases que controlan la especiación y la solubilidad de los elementos presentes en éste. Durante esta fase de caracterización se hizo especial hincapié en el comportamiento de las especies y fases minerales de uranio y torio, por su relevancia en el entorno hidrogeoquímico de un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos.

La utilización de distintos códigos y aproximaciones para la modelización geoquímica de estos sistemas ha permitido elaborar un modelo geoquímico para los procesos de interacción agua-roca en el sistema que se resume en dos procesos principales: meteorización y mezcla. Es de destacar la buena concordancia de todas las aproximaciones.

Modelización predictiva (BPM)

Las principales aportaciones de este ejercicio son por un lado, en la comprobación de los códigos y bases de datos (la identificación de las diferencias entre las bases de datos termodinámicos, la discusión sobre las razones de los desacuerdos y la selección de los datos más fiables; y la identificación de diferencias en los procedimientos de cálculo de cada código geoquímico), y por otro lado, en la caracterización del comportamiento de los elementos traza analizados, destacando los buenos ajustes obtenidos con la aproximación de fases mezcla de elementos traza y mayoritarios que reproduce bastante bien las concentraciones reales medidas.

Transporte y retardo en rocas cristalinas fracturadas

El mecanismo principal de transporte de radionucleidos en rocas cristalinas fracturadas es la advección a lo largo de los canales activos hidráulicamente en la red de fracturas. Normalmente esas fracturas están tapizadas por mineralizaciones secundarias resultantes de la alteración meteórica e hidrotermal de la roca. Los minerales de relleno de fractura dependen de la mineralogía de la roca y de la química del agua subterránea y, por tanto, son específicos de cada sistema natural. Estos minerales son extremadamente importantes en la comprensión del transporte de los radionucleidos en la roca porque son los que dominan el retar-

do y sorción en las fisuras. En fracturas fuertemente alteradas, estos minerales pueden también comprender mucha de la porosidad mayor en la cual puede ocurrir la difusión en la matriz.

Desgraciadamente, muchos estudios de análogos no prestan suficiente atención a la mineralogía y química exactas de las superficies de fracturas y, por tanto, no hay suficientes datos para sacar información cuantitativa para la evaluación de la seguridad. Sin embargo, y afortunadamente, no es éste el caso de Palmottu. Los estudios desarrollados en Palmottu han permitido caracterizar los procesos de transporte y retardo de radionucleidos en un medio fracturado, en los cuales los materiales de relleno de fracturas parecen jugar un papel muy importante. Los enriquecimientos relativos en U, Pb y REE en estas zonas parecen estar relacionados con procesos de movilización recientes (como indica el desequilibrio isotópico en las series de desintegración natural de este elemento detectado en las fracturas), y probablemente relacionados con los cambios paleoclimáticos producidos por las últimas glaciaciones.

El plomo, fuertemente radiogénico o uranogénico, aparece en las calcitas de relleno de fracturas en forma de impurezas de galena o incluso incorporado a la estructura cristalina de éstas, pudiendo alcanzar concentraciones de hasta 2000 ppm en los materiales de relleno. Las calcitas de estos rellenos de fracturas presentan además contenidos de entre 46 y 2000 ppm de REE, siendo especialmente destacable su enriquecimiento en LREE.

En el caso del uranio, su inmovilización en las fracturas parece estar mucho más relacionada con la precipitación de fases minerales secundarias de este elemento (fundamentalmente partículas silicofosfatadas similares a la coffinita) que con procesos de sorción o coprecipitación con las calcitas y oxihidróxidos de hierro presentes en los materiales de relleno de fracturas.

Sorción

Los estudios de laboratorio sobre los procesos de sorción indican que el porcentaje de uranio lábil (susceptible de ser movilizado por encontrarse en posiciones intercambiables, adsorbido o disuelto en los fluidos intergranulares) en la matriz rocosa se halla en torno al 60%, decreciendo hacia las superficies de fractura, donde ya ha sido movilizado (Suksi *et al.*, 1999a). Los coeficientes de distribución estimados en laboratorio presentan valores de $K_d=2\cdot10^{-3}$ m^3/kg y $K_d=8\cdot10^{-4}$ m^3/kg (para el ^{236}U empleado como trazador).

Difusión en la matriz

Los estudios sobre los procesos de difusión en la matriz realizados por Suksi y Ruskeeniemi (1992) indican que existe una disminución prácticamente exponencial en la concentración de uranio desde las superficies de fractura hasta unos

25 mm en el interior de la matriz rocosa, acompañado en el mismo sentido de un aumento en la relación de actividad $^{234}U/^{238}U$. Estos autores constataron, además, la importancia de los límites de grano, las microfracturas y la mineralogía de la matriz rocosa en los procesos de difusión. Esto apoya firmemente las conclusiones obtenidas en otros trabajos que indican que la rotura física o la alteración química de la roca alrededor de la fractura pueden controlar el mecanismo de transporte en la matriz rocosa.

La alteración de las plagioclasas a minerales de la arcilla y oxihidróxidos de hierro, más frecuente y desarrollada en los términos cálcicos de la serie, parece jugar un papel fundamental en la migración y retardo de radionucleidos en el sistema natural de Palmottu.

Otra importante conclusión obtenida en estos estudios es la comprobación de la influencia del tipo y mineralogía de las fracturas en los procesos de difusión en la matriz, constatando, por ejemplo, la ausencia de difusión hacia la matriz desde las fracturas de cizalla rellenas de materiales filosilicatados.

Los perfiles de concentración elemental en función de la distancia a las superficies de fracturas (Kumpulainen *et al.*, 1992) indican que, aunque la profundidad de movilización muestra una gran variabilidad espacial, la mayor parte de los elementos, incluido el uranio, se han difundido hacia el interior de la matriz rocosa hasta distancias de unos 25 mm desde la superficie de fractura. Estas observaciones coinciden con la profundidad de alteración determinada por otros autores (Suksi y Ruskeeniemi, 1992) y son similares a las obtenidas en otros emplazamientos, como El Berrocal o Stripa (Heath *et al.*, 1992; Heath, 1995).

Influencia de coloides y poblaciones microbianas

Las concentraciones de coloides halladas en las aguas subterráneas de Palmottu son demasiado bajas como para ejercer una influencia relevante en el transporte de radionucleidos (Laaksoharju y Degueldre, 1999). En cuanto a las poblaciones microbianas, éstas parecen influir principalmente en las condiciones redox del sistema, aunque los resultados obtenidos no son concluyentes (Pedersen y Haveman, 1999).

Aportaciones a la evaluación de la seguridad

Descripción del sistema

La utilidad de Palmottu en este sentido ha sido, además de la comprobación de la aplicabilidad de una metodología de modelización geoquímica y de transporte acoplado, el desarrollo de metodologías de muestreo y análisis específicas para este tipo de sistemas.

La principal aportación metodológica de los estudios realizados en Palmottu

es la inclusión de los minerales de uranio en la caracterización de los procesos redox observados en el sistema natural, lo que ha permitido constatar que en la zona profunda cercana a la mineralización, el par que ejerce el control redox es el UO_2/U_3O_7(s). Además, los estudios sobre el comportamiento redox de las uraninitas naturales (Bruno y Cera, 1996; Cera *et al.*, 1999), han demostrado la elevada capacidad de esta fase mineral para actuar como *sumidero* de oxígeno en el sistema y mantener de forma eficiente las condiciones redox. Esta observación complementa los estudios de Grenthe *et al.* (1992b) y limita su aplicabilidad a determinadas condiciones.

Además de esta aportación, los desarrollos metodológicos aplicados en Palmottu incluyen: (a) un cuidadoso programa de muestreo, encaminado a minimizar las perturbaciones introducidas en el sistema, (b) el desarrollo y aplicación de procedimientos analíticos, especialmente en el caso de las determinaciones redox y de los estados de oxidación del uranio, y (c) el desarrollo de metodologías para el estudio de los procesos de sorción.

Desarrollo de escenarios

Este proyecto ha aportado información sobre la influencia de las variaciones climáticas ligadas a glaciaciones, principalmente a través de la evaluación de los efectos producidos en el sistema como consecuencia de la intrusión de aguas oxidantes de deshielo postglacial.

Existen evidencias de la penetración de aguas de este tipo en Palmottu hasta profundidades de unos 300 o 350 metros durante el último millón de años (Smellie *et al.*, 2001). Estas evidencias son la presencia de uranofana y otras acumulaciones de uranio recientes en asociación con la calcita de los materiales de relleno de fracturas o la existencia de elevadas concentraciones de uranio disuelto en las aguas subterráneas bicarbonatadas. Sin embargo, la mayor parte del uranio presente en las rocas profundas ha permanecido en forma de fases de U(IV), sobre todo uraninita y coffinita, y su dispersión ha sido muy limitada, lo que demuestra la elevada capacidad de la roca para mantener una fuerte capacidad reductora a pesar de la entrada de flujos oxidantes.

Las diferentes zonas redox encontradas en Palmottu parecen haber permanecido estables durante los aumentos en la velocidad de flujo producidos en los periodos postglaciales, lo cual es una nueva evidencia que indica una gran capacidad de la roca para mantener sus condiciones redox ante la presencia de cambios en las condiciones del sistema.

El sulfato presente en las aguas de tipo Na-SO_4 halladas en la zona de la mineralización parece haberse formado durante los eventos hidrotermales, posiblemente hace más de 100 Ma. Los sucesivos enfriamientos producidos por las

glaciaciones durante el último millón de años parecen haber enriquecido y concentrado localmente el sulfato en dichas aguas. Si esta interpretación es correcta implicaría una gran estabilidad hidrogeológica para el sistema, ya que los diferentes tipos de aguas subterráneas habrían permanecido en el mismo emplazamiento durante millones de años y sometidos a fuertes eventos climáticos.

Aún cuando no se hacen referencias a este análogo, razonamientos similares pueden verse en los escenarios glaciares analizados en SR-97 (SKB, 1999a) o en TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999).

Aportación de datos

Los estudios realizados en Palmottu han aportado datos sobre la profundidad de difusión en la matriz que, además, son coincidentes en diversos trabajos realizados en la zona (Kumpulainen *et al.*, 1992; Suksi y Ruskeeniemi, 1992) y con los resultados obtenidos en El Berrocal o Stripa (Heath *et al.*, 1992; Heath, 1995). Se ha estimado que dicha profundidad de penetración es de unos 25 mm hacia el interior de la matriz rocosa. Sobre este último aspecto, en el ejercicio SR-97 (SKB, 1999a) se hace referencia explícita (en el informe final del ejercicio, en la parte correspondiente al transporte en la geosfera) a la contribución de este análogo con datos cuantitativos sobre la profundidad de difusión en la matriz.

Comprobación de códigos

En general, los ejercicios de modelización llevados a cabo en este emplazamiento arrojan resultados bastante consistentes entre sí y con las observaciones realizadas en el sistema natural. Los modelos de migración empleados en Palmottu (Laaksoharju *et al.*, 1999; Le Guern *et al.,* 1999b; Rasilainen y Suksi, 1992b; Salas y Ayora, 1999) han demostrado su capacidad para reproducir las características hidrogeoquímicas principales de las aguas subterráneas y su evolución. La principal fuente de error parece ser el insuficiente conocimiento de algunos de los procesos que afectan al sistema. En cuanto a los ejercicios de predicción ciega (Bruno *et al.*, 1999c), las principales discrepancias entre los distintos equipos participantes parecen deberse a diferencias en el funcionamiento numérico de los códigos y en las bases de datos termodinámicos empleadas. Los principales códigos y bases de datos termodinámicos comprobados en Palmottu aparecen expuestos en la tabla Pa-3.

Respecto a la *comprobación de códigos,* en este análogo se emplearon NETPATH (Plummer et al., 1991), M3 (Laaksoharju y Skarman, 1995) y PHREEQC (Parkhurst, 1995) de forma coordinada, dentro de la aproximación de problema inverso clásicamente definida en Modelización Geoquímica con este tipo de herramientas. NETPATH y PHREEQC son desarrollos del *US Geological Survey*, de amplia utilización en el ámbito científico. Además, ambos han sido utilizados en ejercicios de evaluación de la seguridad y en el estu-

dio de otros análogos naturales (tabla Pa-3). El código M3 (Laaksoharju y Skarman, 1995) es un programa que realiza cálculos estadísticos y de balance de masas desarrollado por el SKB sueco dentro de los trabajos realizados en el laboratorio subterráneo de Äspö. Se encuentra especialmente diseñado para el análisis de procesos de mezcla de aguas y ha sido utilizado en SR-97 (SKB, 1999a) así como en otros análogos naturales (Cigar Lake y Oklo). Precisamente, en SR-97 (SKB, 1999b) se hace referencia explícita a la verificación realizada de este código en Palmottu.

Tabla Pa-3. Utilización en ejercicios de evaluación de la seguridad, ejercicios de intercomparación y en otros análogos naturales de los códigos manejados en Palmottu.

	Códigos usados en Palmottu	Ejercicios de evaluación de la seguridad	Otros análogos naturales	Ejercicios de intercomparación
Caracterización del modelo hidrogeoquímico del análogo	NETPATH (Plummer *et al.*, 1991, 1994)	SITE-94 (SKI, 1996) SR-97 (SKB, 1999a)	Cigar Lake El Berrocal Oklo	
	EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b)	Project-90 (SKI, 1991) KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Arcilla (Enresa, 1999) TSPA-VA (U.S. DOE, 1998) SR-97 (SKB, 1999a) TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999)	Poços de Caldas Koongarra Oklo Maqarin El Berrocal Kinnekulle Santorini	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994
	PHREEQC (Parkhurst, 1995)	SR-97 (SKB, 1999a)	Oklo Maqarin	
	M3 (Laaksoharju y Skarman, 1995)	SR-97 (SKB, 1999a)	Cigar Lake Oklo	
	INPUT/SED/PREDOM (Puigdomenech, 1989)			
	URSE (Rasilainen y Suksi, 1992b)			
Comprobación de modelos acoplados	RETRASO (Saaltink *et al.*, 1998)		Oklo	
	ALLAN-NEPTUNIX (Kervévan y Barenger, 1998)			
	FTRANS (Intera, 1983)	TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999)		

Junto a los anteriores, se empleó la versión 7.2b del código EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992), otro de los programas más utilizados en el ámbito científico y de la evaluación de la seguridad (tabla Pa-3). Este código ha obtenido recientemente el certificado de calidad (QA: *quality assurance*) para su uso en

Yucca Mountain y se encuentra explícitamente contemplado como uno de los módulos del programa general de evaluación de la seguridad utilizado en TSPA-VA (U.S. DOE, 1998).

Respecto a los códigos INPUT/SED/PREDOM (Puigdomenech, 1989) y URSE (Rasilainen y Suksi, 1992b) no se han encontrado referencias sobre su utilización en el contexto de la evaluación de la seguridad. El primero es una versión de la familia HALTAFALL-SOLGASWATER (Ingri *et al.,* 1967; Eriksson, 1979) desarrollada para la representación gráfica de equilibrios químicos; y el segundo resuelve las series de desequilibrio del uranio (series de desintegración radiactiva).

En Palmottu se emplearon asimismo varios códigos de transporte reactivo. Uno de ellos fue el RETRASO (Saaltink *et al.*, 1998), código financiado por Enresa y sobre el que existen previsiones de futuros desarrollos. Pese a lo reciente de su aparición, este código también ha sido utilizado en el análogo de Oklo (tabla Pa-3).

ALLAN-NEPTUNIX (Fabriol y Czernichowski-Lauriol, 1992; Kervévan y Barenger, 1998) no es un código en sí, sino un entorno de generación de códigos. Responde a la filosofía del BRGM francés de desarrollar simuladores químicos específicos (SCS, *Specific Chemical Simulators*) de transporte reactivo para cada estudio. En los casos analizados en Palmottu, los resultados obtenidos con este simulador son parecidos a los proporcionados por un código acoplado como RETRASO.

El código FTRANS (Intera, 1983) es un modelo de doble porosidad para el cálculo acoplado de flujo y transporte con el que también pueden simularse procesos de difusión en la matriz. Este código fue verificado en el proyecto INTRACOIN (INTRACOIN, 1984) y también ha sido utilizado en TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999) para los cálculos de transporte en el campo lejano.

Respecto a las *bases de datos termodinámicos* manejadas en este análogo (tabla Pa-1), la SKBU1 fue utilizada también en los ejercicios de BPM de Cigar Lake, Poços de Caldas y Maqarin. Pero, además, esta base de datos constituyó una fuente fundamental para la construcción de la base de datos de la NEA (Grenthe *et al.*, 1992a) y también ha sido consultada para la determinación de los límites de solubilidad de distintos ejercicios de evaluación de la seguridad como, por ejemplo, KRISTALLIN-1 (Pearson *et al.*, 1992; Berner, 1995), SR-97 (Bruno *et al.*, 1997) o TILA-99 (Olilla y Ahonen, 1998).

La base de datos de NAGRA ha sido ampliamente utilizada en el ámbito de la evaluación de la seguridad. Esta base de datos fue la utilizada en el ejercicio de KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) para el cálculo de los límites de solubilidad y, posteriormente, constituyó la parte central de la desarrollada para SR-97 (Bruno *et al.*, 1997). Su uso y depuración continúa en la actualidad dentro de NAGRA y puede ser obtenida en un formato adecuado para el código PHREEQC.

El uso de alguna de las versiones de la base de datos de la NEA ha sido generalizado en el estudio de análogos naturales (por ejemplo, Oman, Maqarin, Broubster y Oklo), constituye una de las referencias normalmente examinadas en los ejercicios de evaluación de la seguridad al determinar los límites de solubilidad de los radionucleidos (por ejemplo, SR-97 o TILA-99; SKB, 1999a; Vieno y Nordman, 1999) y es una de las normalmente distribuidas en códigos como EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b) o CHESS (Van der Lee y De Windt, 1999).

Por último, la base de datos de WATEQ4F (Nordstrom *et al.*, 1990b) corresponde a una de las revisiones periódicas que se realizan con las bases de datos termodinámicos utilizadas por el *U.S. Geological Survey*, de muy amplia difusión en el ámbito científico. Debido al mantenimiento de que es objeto, esta base de datos es utilizada frecuentemente como fuente en la construcción y refinamiento de otras, incluidas algunas de las más utilizadas en la evaluación de la seguridad (por ejemplo, la de NAGRA).

1.2. Análogos de la barrera arcillosa

Introducción

Las arcillas pueden usarse como material de relleno y sellado de las galerías de almacenamiento, como contemplan la mayor parte de los conceptos de AGP en rocas graníticas o arcillosas (Bélgica, Canadá, Finlandia, Suecia, Francia, Suiza o España) o incluso pueden constituir la propia roca encajante, como contemplan, por ejemplo, los conceptos de almacenamiento de Bélgica en la Formación Boom Clay, o de Francia en las arcillas de Meuse/Haute Marne. En este contexto, el estudio de sistemas arcillosos naturales puede ser de gran ayuda en la comprensión del comportamiento de estos materiales a largo plazo y en la reducción de las incertidumbres asociadas a los múltiples procesos que, de forma acoplada, controlan sus propiedades hidráulicas y mecánicas, su interacción con los componentes disueltos y el propio movimiento de las soluciones.

La información relevante que puede obtenerse en el estudio de estas formaciones arcillosas como análogos naturales se dirige hacia:

- la caracterización de su estabilidad a largo plazo, incluyendo el análisis de los cambios en sus propiedades inducidos por procesos térmicos naturales (intrusiones ígneas,por ejemplo),
- la identificación de la importancia relativa de difusión y advección y de las heterogeneidades físicas a pequeña escala en los mecanismos de transporte de solutos,
- la estimación de los coeficientes de difusión elemental,

- el estudio del movimiento de frentes redox, incluyendo los efectos producidos por la presencia de fracturas,
- el estudio de los procesos de especiación de radionucleidos y otros elementos traza en las aguas intersticiales de estos materiales, incluyendo la formación de complejos orgánicos gracias a la frecuente presencia de materia orgánica en los materiales arcillosos, y
- por último, hacia las recientes propuestas de investigación sobre el estudio de procesos acoplados termohidromecánicos o termohidroquímicos y sus efectos a largo plazo en la barrera bentonítica (Gera *et al.*, 1996; Pellegrini *et al.*, 1999).

Como puede apreciarse, casi todos los aspectos enumerados se encuentran relacionados con procesos o fenómenos de interés en el transporte de radionucleidos y, por tanto, también sistematizables como analogías de transporte y retardo, tal como plantean Miller *et al.* (2000). Siguiendo el esquema de estos autores, al hablar de análogos arcillosos nos referiremos en este apartado a aquéllos que proporcionan información sobre el comportamiento de esta barrera de ingeniería en el sistema de almacenamiento dentro del grupo de análogos de materiales.

Aún reduciendo de esta forma el concepto de análogo arcilloso, el número de análogos de este tipo que aparece referenciado en la bibliografía es muy considerable, seguramente favorecido por dos circunstancias: se trata de sistemas normalmente de menor escala (capas o formaciones arcillosas) que los grandes análogos de yacimientos de uranio que se han comentado en el apartado anterior y los objetivos de su estudio se centran en el análisis de un número también menor de procesos; circunstancias que, evidentemente, redundan en unos menores costes económicos para su estudio.

Por otro lado, se trata de análogos cuyo estudio mantiene una apreciable continuidad en el tiempo debido a las características que acabamos de comentar. Pero, además, ciertos procesos de interés para la evaluación de la seguridad (como la transformación de esmectita a illita) estudiados en los mismos también lo han sido (y lo son) dentro del ambiente puramente académico o científico. Ello ha provocado que en algunos análogos arcillosos exista una continua realimentación entre datos obtenidos de su estudio como tales y datos procedentes de investigaciones científicas e, incluso, que se use información de sistemas naturales estudiados desde esta perspectiva académica como si se tratase directamente de información procedente de análogos naturales.

Por todo ello, la selección de los análogos arcillosos que se incluyen en este trabajo ha pasado por la realización de: a) un análisis de la información más relevante que proporcionan a la evaluación de la seguridad, incluyendo una revisión

del uso de esta información en los ejercicios de evaluación de seguridad más importantes realizados hasta la fecha; y b) una revisión de los todavía escasos resultados obtenidos hasta el momento sobre su uso en el estudio de procesos acoplados. Ambos aspectos se comentan a continuación.

Información relevante de los análogos arcillosos estudiados hasta la fecha

Miller *et al.* (2000) consideran que los análogos naturales pueden suministrar información de relevancia sobre cinco temas de interés en el comportamiento de la barrera bentonítica:

- longevidad y velocidad de alteración de las bentonitas,
- funciones como barrera hidráulica y filtro de coloides,
- cambios físicoquímicos en las bentonitas relacionados con el calentamiento (inducido por el contenedor) ,
- hundimiento del contendor, e
- interacción con otros materiales de la barrera de ingeniería.

Pero lo cierto es que, tras la revisión realizada por esos autores, los datos proporcionados por análogos naturales a muchos de esos temas son muy escasos o todavía inexistentes, tal como ocurre, por ejemplo, en el tema del hundimiento del contenedor o en el de la interacción con otros materiales de la barrera.

En el caso de los cambios fisicoquímicos debidos al calentamiento, los estudios en análogos se han centrado en el análisis de los procesos de cementación y, en general, en el de los cambios mineralógicos inducidos por los efectos térmicos de intrusiones magmáticas y sus repercusiones sobre las propiedades (degradación) de la barrera. Sin embargo, los resultados obtenidos en la mayoría de estos análogos (como, por ejemplo, en el análogo de Orciático en Italia; Benvegnú et al., 1988) hay que valorarlos teniendo en cuenta que el análisis se ha centrado en materiales próximos a la intrusión, sometidos a temperaturas muy superiores a las esperadas en un AGP de RAA.

En cuanto a las funciones de barrera hidráulica, Miller *et al.* (2000) destacan únicamente dos análogos, el de Dunarobba y el de la Tumba China. Ambos proporcionan información sólo de tipo muy cualitativo sobre ese aspecto, aunque el carácter casi único de estos análogos, como respaldo a una de las funciones fundamentales de la barrera arcillosa, parece recomendar su consideración en este trabajo.

De todos los temas de interés para la evaluación de la seguridad considerados por Miller et al. (2000) sólo el de la longevidad y velocidad de degradación de la bentonita (transformación de esmectita a illita) ha sido profusamente analizado tanto en análogos como a partir de datos procedentes de estudios científicos so-

	Referencia (Análogo)	Ejercicio evaluación de la seguridad	Utilización	Situación
ANÁLOGOS	KINNEKULLE	AECL-94	Apoyo a la previsible escasa incidencia del K^+ en la illitización de la bentonita en las condiciones del sistema de almacenamiento	Informe de apoyo sobre las barreras de ingeniería (Johnson *et al*., 1994)
	KINNEKULLE	SR-97	Velocidad de degradación de la barrera	SR-97 (SKB 1999 b; Volumen de Procesos)
	DUNAROBBA	SR-97	Apoyo a la actuación inhibidora de la barrera bentonítica sobre la actividad microbiana	SR-97 (SKB, 1999 b, Volumen de Procesos))
	HAMRA-BUSACHI	KRISTALLIN-1	Apoyo a la previsible escasa incidencia del K^+ en la illitización de la bentonita en las condiciones del AGP	Discusión de FEP's (procesos) esperables en el ejercicio de evaluación de la seguridad (Capítulo 2)
	TUMBA CHINA	AECL-94	Apoyo a la capacidad aislante de las bentonitas a largo plazo	Informe de apoyo sobre las barreras de ingeniería (Johnson *et al*., 1994)
	"Siete análogos" arcillosos (Pusch *et al*., 1987)	AECL-94	Apoyo a la previsible escasa incidencia del K^+ en la illitización de la bentonita en las condiciones del AGP	Informe de apoyo sobre las barreras de ingeniería (Johnson *et al*., 1994)
Referencias en revistas científicas y genéricas		KRISTALLIN-1	Apoyo de la estabilidad a largo plazo de la bentonita en las condiciones del AGP	Descripción del sistema de almacenamiento y procesos (FEP's) que lo pueden afectar (Cap. 3)
		SR-97	Apoyo a la estabilidad a largo plazo de la bentonita	SR-97 (SKB 1999 b; Volumen de Procesos)
		SR-97	Apoyo a la estabilidad a largo plazo de la bentonita (completado con referencias a resultados experimentales)	SR-97 (SKB 1999 b; Volumen de Procesos)
		AECL-94	Apoyo a la previsible escasa incidencia del K^+ en la illitización de la bentonita en las condiciones del AGP	Informe de apoyo sobre las barreras de ingeniería (Johnson *et al*., 1994)
		KRISTALLIN-1	Resultado general: a T< 60 ºC la degradación de la bentonita tarda más de 10^6 años	Identificación de Escenarios (Capítulo 4)
		SITE-94	Apoyo a la estabilidad a largo plazo de las bentonitas	Evolución en el Campo Próximo (Capítulo 11).

Tabla AN-3. Referencias a los análogos arcillosos realizadas en los ejercicios de evaluación de la seguridad. Se distinguen las referencias realizadas a análogos concretos, por un lado, de las referencias genéricas (sin especificar el análogo) y de estudios científicos en sistemas naturales no estudiados como análogos, por otro. Se indica, asimismo, la utilización realizada a partir de las referencias y su situación (capítulo, informe de apoyo) en el ejercicio de evaluación correspondiente.

bre sistemas naturales. Ello introduce una especial problemática en la revisión de este tema, diversificando el tipo de estudio y aumentando apreciablemente el número de "análogos" que se deberían analizar.

Las arcillas esmectíticas constituyen el principal componente mineralógico de las bentonitas que se usarán como barrera alrededor de los contenedo-

res en todos los conceptos de almacenamiento geológico profundo manejados actualmente. Sus propiedades de hinchamiento, intercambio catiónico o aislamiento hidráulico, microbiológico y coloidal (Miller *et al.*, 1994, 2000) las convierten en uno de los elementos más importantes en los sistemas de almacenamiento multibarrera. Sin embargo, en función de la temperatura y de la disponibilidad de K^+ en el sistema, las esmectitas se transforman en illitas, produciéndose una degradación en las propiedades reológicas y de aislamiento de la barrera arcillosa.

La cinética de esta transformación, el estudio de los factores condicionantes y, en definitiva, el tiempo que la barrera bentonítica puede mantener sus propiedades de aislamiento (longevidad) constituyen, por tanto, un aspecto de interés fundamental para la evaluación de la seguridad. Ello ha provocado que existan un buen número de análogos naturales (capas o formaciones arcillosas en distintas condiciones) estudiados con este propósito. Pero además, como indican Miller *et al.* (1994, 2000), existe un importante número de trabajos de índole científica y sin ninguna relación con proyectos de análogos que suministran información sobre este proceso destacando, por ejemplo, los estudios sobre diagénesis de materiales arcillosos en el Golfo de Méjico (Eberl y Hower, 1976; Roberson y Lahann, 1981).

Lo cierto es que, analizando el uso de este tipo de análogos arcillosos en los ejercicios de evaluación de la seguridad más recientes (tabla AN-3) puede constatarse que la información de interés para esos ejercicios suministrada por los análogos o por las referencias académicas es en muchos casos de la misma naturaleza. Desde un punto de vista operativo, esta equivalencia evita entrar en la discusión sobre qué debe considerarse un análogo natural y permite centrar la selección de los análogos en aquellos trabajos realizados específicamente desde esta perspectiva, sin el riesgo de perder información de interés.

Centrándonos ya en el análisis de los numerosos trabajos realizados específicamente sobre análogos naturales de este tipo (los considerados han sido Kinnekulle, Hamra, Busachi, Forsmark, Ignaberga, Murakami, Orciático, Skie Isle y Col de Perthus; Pusch *et al.*, 1987; Pusch y Karland, 1988; Yusa *et al.,* 1991; Pusch y Madsen, 1995, Pusch *et al.*, 1998; Bouchet *et al.*, 2001; Pellegrini *et al.*, 2001), puede constatarse que existe una notable coincidencia en el tipo de información y conclusiones que suministran sobre la longevidad y degradación de las bentonitas. Esta coincidencia es muy importante respecto al aumento de la confianza en la comprensión del proceso y sus efectos. No obstante, el tratamiento independiente y detallado de estos análogos podría resultar muy repetitivo puesto que las metodologías de estudio son comunes, la información que proporcionan, en definitiva, es la misma o sólo muestra algu-

nos matices de interés específico y las mayores diferencias entre ellos se circunscribirían a su contexto geológico en la mayoría de los casos.

Para evitar este problema se decidió escoger los análogos que se adecuasen de forma más precisa a las condiciones esperables en un sistema de almacenamiento y cuyo estudio abarcase la mayor parte posible de aspectos cubiertos en los demás análogos de la longevidad y degradación de la bentonita. De esta forma, en la descripción de los análogos escogidos, se podrá hacer referencias comparativas a los resultados proporcionados por los análogos soslayados cuando sea pertinente, o incluso a los proporcionados por estudios científicos ajenos al estudio de analogías, sin necesidad de alargar la descriptiva de todo el conjunto de análogos de este tipo.

El análogo seleccionado a partir de esta revisión previa fue el de Kinnekulle, uno de los estudiados de forma más completa y prolongada en la bibliografía existente. Elección que, además, se vio respaldada por la incorporación de este análogo a las nuevas tendencias de investigación que se comentan en el siguiente apartado.

Nuevas tendencias en el estudio de análogos arcillosos como análogos de materiales

La menor escala de este tipo de análogos y la frecuente interconexión con trabajos puramente científicos ha favorecido una notable continuidad en su estudio. A esta continuidad ha contribuido otra circunstancia adicional y, *a priori*, de considerable interés como es la propuesta de reevaluación del estudio de estos análogos planteada desde las propias necesidades actuales de la evaluación de la seguridad. Esta propuesta, recogida por Gera *et al* (1996) y justificada a partir de la identificación de los puntos más críticos en el análisis del comportamiento de la barrera bentonítica, incluye dos aspectos: por un lado, el uso de este tipo de análogos para el estudio de los complejos procesos acoplados de tipo termohidromecánico que condicionan la estabilidad a largo plazo de esta barrera; y, por otro, su utilización para la comprobación de códigos capaces de modelizar este tipo de procesos acoplados.

Al hacer su propuesta, Gera *et al.*, (1996) ya sugerían la reevaluación del análogo de Orciático (Italia) desde esta perspectiva. Reevaluación que ha sido recientemente realizada por Bouchet *et al* (2000) y, sobre todo, por Pellegrini *et al*. (2000), analizando el comportamiento termomecánico de ese análogo junto con los de Skye (Gran Bretaña) y Col de Perthus (Francia). Desgraciadamente, se trata de trabajos todavía en prensa y de los que sólo se tienen referencias indirectas (Miller *et al*., 2000; Smellie *et al*., 2000). Aunque según Miller *et al.* (2000) los resultados obtenidos en Orciático no son todavía muy aplicables a la evaluación de la seguridad (por problemas en el conocimiento de las condiciones de contorno

del sistema natural), lo cierto es que algunos de los resultados destacados por esos autores son, cuando menos, sugerentes.

Por otro lado, la utilización de los análogos arcillosos para el estudio de los procesos termohidromecánicos parece haber sido ampliada por Pellegrini *et al*. (1999) al análisis de los procesos termohidroquímicos aunque lo reciente de su publicación ha impedido examinar este trabajo.

No obstante, la búsqueda bibliográfica realizada permitió identificar que la utilización de este tipo de análogos para el análisis de procesos acoplados termohidroquímicos ya había sido abordada por Pusch *et al*. (1998) en el caso de Kinnekulle. Utilización que, además, incluyó el empleo de un código acoplado para la simulación de los procesos de cementación en un campo variable de temperatura (Takahase y Benbow, 1998). Este hecho, evidentemente, respalda todavía más la elección de Kinnekulle y su incorporación como análogo de categoría principal en este informe.

Análogos seleccionados

De los temas relevantes de interés para la evaluación de la seguridad señalados por Miller *et al.* (2000) en relación con los análogos arcillosos, sólo los correspondientes a la función de aislamiento hidraúlico y a la longevidad de las bentonitas han sido analizados, aunque de forma desigual, en análogos naturales. Respecto a la función de barrera hidraúlica, estos autores sólo destacan dos análogos, el de Dunarobba y el de la Tumba de Changsha, con una contribución del mismo tipo y muy cualitativa.

Sin embargo, estos dos análogos muestran un apreciable potencial de uso en la comunicación a audiencias no técnicas y, además, el hecho de que sean de los pocos análogos naturales que proporcionan una cierta información sobre una función tan importante como es el aislamiento hidraúlico ha favorecido que aparezcan explícitamente citados en los ejercicios de evaluación de la seguridad examinados por este equipo: el análogo de Dunarobba aparece mencionado en SR-97 (SKB, 1999b) y el de la Tumba de Chansha en AECL-94 (Goodwin *et al.*, 1994). Todo ello aconseja el tratamiento de estos dos análogos en el presente informe, Dunarobba como análogo principal por su casuística tan particular dentro del contexto del estudio de los análogos naturales y la Tumba China como análogo secundario.

Respecto a la longevidad y velocidad de degradación de la barrera bentonítica uno de los análogos más completos es el de las bentonitas de Kinnekulle en Suecia ya que en él confluyen una serie de circunstancias de notable interés:

- los valores máximos de temperatura y el tiempo que se han mantenido en los materiales arcillosos se aproximan a los esperables en un almace-

namiento de residuos radiactivos (evitando así una de las críticas más generalizadas en otros análogos de este tipo, en los que los procesos eran estudiados a temperaturas mucho más elevadas),

- se han analizado casi todos los aspectos de interés relacionados con la degradación de la bentonita provocada por la transformación de esmectita a illita (aspectos que también han sido analizados en otros análogos pero de forma más parcial o en condiciones no tan apropiadas),
- se ha verificado una de las ecuaciones cinéticas de la transformación esmectita-illita (la de Pytte y Reynolds, 1989) más utilizada en el ámbito de la evaluación de la seguridad para hacer estimaciones sobre la velocidad de degradación de la barrera bentonítica,
- presenta procesos de cementación silícea y se puede obtener una cierta información sobre sus consecuencias en las propiedades reológicas de las bentonitas (relevante en el tema de cambios fisicoquímicos asociados al calentamiento), y
- por último, se trata de uno de los pocos análogos en los que ya existen algunos resultados sobre la modelización, mediante codigos de transporte reactivo, de los procesos de transformación de esmectita a illita y de cementación.

Todas estas características hacen que, realmente, el análogo de Kinnekulle sobrepase su ámbito inicial de estudio, como análogo arcilloso restringido a la valoración de la longevidad y degradación de la barrera, introduciéndose en otros aspectos de interés en este tema (como los efectos del calentamiento y la cementación) e, incluso, en aspectos hasta ahora aparentemente vedados a este tipo de análogos como el de la modelización geoquímica de los procesos estudiados. Por todo ello, el análogo de Kinnekulle será otro de los tratados en detalle en este apartado y sobre él, se hará referencia comparativa a los resultados obtenidos en otros análogos de este tipo.

En principio, esta selección ha pretendido cubrir la mayor parte de elementos de interés asociados a este grupo de análogos arcillosos. No obstante, quedan por analizar los trabajos realizados recientemente en algunos de los análogos no incluidos en esta revisión. Algunos de ellos han sido publicados recientemente (Pellegrini *et al.*, 1999) mientras que otros están todavía en prensa (Pellegrini *et al.*, 2000; Bouchet *et al.*, 2000). Las referencias indirectas a la mayoría de estos trabajos versan sobre el análisis de procesos acoplados termohidro-mecánicos o termohidroquímicos en análogos arcillosos. Este aspecto constituye una nueva vía en el estudio de este tipo de análogos planteada desde las necesidades de la evaluación de la seguridad.

1.2.1. Las bentonitas de Kinnekulle (Suecia)

Introducción

Las bentonitas de Kinnekulle (situadas en el SW de Suecia) representan, en la actualidad, uno de los análogos más completos de los distintos procesos que pueden afectar a la longevidad de la barrera bentonítica en un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos. Varias han sido las circunstancias que han concurrido para conformar esta situación.

Estas capas de bentonita, de edad ordovícica (500-440 Ma), se incluyen en una serie paleozoica detrítico-carbonatada que fue afectada por los efectos térmicos generados por una intrusión magmática. No obstante, la distancia a la que se produjo esta intrusión, respecto a la capa bentonítica más estudiada, es lo suficientemente importante como para que el calentamiento que sufrieron los materiales arcillosos no fuese excesivo. Ello proporciona a este análogo una primera característica de notable interés como es el hecho de que las condiciones de temperatura inducidas en esa capa bentonítica, y el tiempo que se mantuvieron, no sean muy diferentes de las esperables en la barrera bentonítica de un sistema de almacenamiento[60] (Pusch *et al.*, 1998).

El volumen de información sobre este análogo es considerable. Desde la década de los 80 existe un importante número de trabajos sobre estas bentonitas, tanto desde un punto de vista científico (Velde y Brusewitz, 1982; Brusewitz, 1986; Inoue *et al.*, 1990) como de su utilización como análogo de la longevidad de los materiales arcillosos en la barrera de ingeniería (Pusch, 1983; Müller-Vonmoos *et al.*, 1990; 1994; Pusch y Madsen, 1995). Lo cierto es que esta división según el tipo de estudio es más formal que real, ya que existe una estrecha interrelación entre los estudios de uno y otro tipo: los resultados de trabajos científicos son utilizados en valoraciones de tipo "análogo" y, frecuentemente, los resultados obtenidos en su estudio como análogo son luego publicados en su versión científica. Esta circunstancia ha favorecido una continua utilización y reevaluación de los resultados obtenidos en Kinnekulle y, de hecho, el periodo de estudio de estos materiales como análogo no se puede circunscribir a una determinada etapa.

Esta importante proporción y recurrencia en los estudios también ha favorecido el hecho de que Kinnekulle sea uno de los primeros puntos en los que se han comenzado a explorar las nuevas tendencias de investigación propues-

[60] En el grupo de análogos constituidos por materiales arcillosos afectados por una intrusión magmática, uno de los aspectos más criticados en la valoración de su analogía es la excesiva temperatura (hasta 800 ºC) a la que se han visto sometidos muchos de ellos, respecto a la esperable en un almacenamiento de residuos radiactivos (Miller et al., 1994, 2000).

tas para los análogos del comportamiento de barreras bentoníticas (Miller *et al.*, 1994, 2000; Gera *et al.*, 1996). De esta forma, se han realizado ya algunos estudios sobre la influencia de los procesos de cementación en las propiedades reológicas de las arcillas y sobre la modelización de procesos acoplados mediante códigos de transporte reactivo.

La descripción de este análogo no sigue exactamente el mismo esquema usado en los anteriores. Comienza, como en aquéllos, con la presentación del ambiente geológico en el que se sitúa el yacimiento de bentonitas y con su génesis y continúa con la descripción detallada de las características físicas, químicas y mineralógicas de los materiales y de los procesos que han sufrido (transformación esmectita-illita). Sin embargo, en este caso no hay información sobre la fase acuosa en el sistema, de forma que no aparecen ni el apartado de hidrogeología ni el de hidrogeoquímica y directamente se pasa a la presentación de los ejercicios de modelización llevados a cabo sobre el proceso de interés primordial en el análogo, la transformación esmectita-illita. Finalmente se describen las principales analogías y las aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas.

Marco geológico

En el estudio de los análogos del tipo bentonítico en relación con la estabilidad a largo plazo de las arcillas (transformación esmectita-illita), una de las cuestiones fundamentales se centra en valorar las condiciones térmicas a las que se han visto sometidos esos materiales. Este aspecto adquiere especial importancia en el caso de las bentonitas de Kinnekulle, afectadas por una intrusión magmática que alteró la evolución del campo de temperatura hace millones de años.

La valoración de estos efectos térmicos se encuentra estrechamente ligada al conocimiento de la geología general de la zona y/o a la aplicación de técnicas o indicadores geotermométricos estrictamente geológicos. Por ello, en este apartado se describirán sucintamente los caracteres geológicos generales y, más en detalle, aquellos relacionados con la deducción de los efectos térmicos.

Génesis del yacimiento

Hace 450 millones de años, en el Ordovícico, se produjo el depósito de cenizas volcánicas sobre una serie de sedimentos arcillosos y calcáreos de 120 m de potencia en la zona de Kinnekulle. Los niveles de cenizas fueron cubiertos por materiales similares a los infrayacentes, quedando intercalados en una serie de sedimentos marinos de una potencia total de varios cientos de metros.

Las cenizas procedentes de lavas dacítico-riolíticas se transformaron en capas betoníticas-esmectíticas y se consolidaron sometidas a una presión de enterramiento de 5-10 MPa, alcanzando una densidad de 2,0-2,2 g/cm^3, una porosidad del 30-40% y un contenido de agua del 15-25%.

Hace 300 millones de años (150 millones de años después del depósito de las cenizas), durante el Pérmico, la serie se vio penetrada lateralmente por una intrusión magmática que generó un dique diabásico de varias decenas de metros de espesor a unos 250 m por encima del basamento precámbrico. El pulso térmico asociado a esta intrusión afectó a los sedimentos circundantes y colaboró en su transformación a rocas sedimentarias consolidadas.

Los procesos de erosión que se produjeron a partir de ese momento desmontaron los materiales sedimentarios que cubrían la intrusión diabásica así como parte de la propia intrusión, dejando el espesor del cuerpo diabásico reducido a 30 m, la mitad de la potencia original.

Este conjunto de procesos ha delimitado la actual columna estratigráfica de la zona (figura Ki-1), con la intrusión diabásica de edad pérmica a techo de un conjunto de 200 m de materiales lutíticos, carbonatados y areníticos dispuestos sobre el basamento precámbrico. A 95 m por debajo del dique diabásico aparecen varias capas bentoníticas una de las cuales, la denominada *capa bentonítica principal* con dos metros de espesor, es la normalmente seleccionada para la realización de los estudios correspondientes.

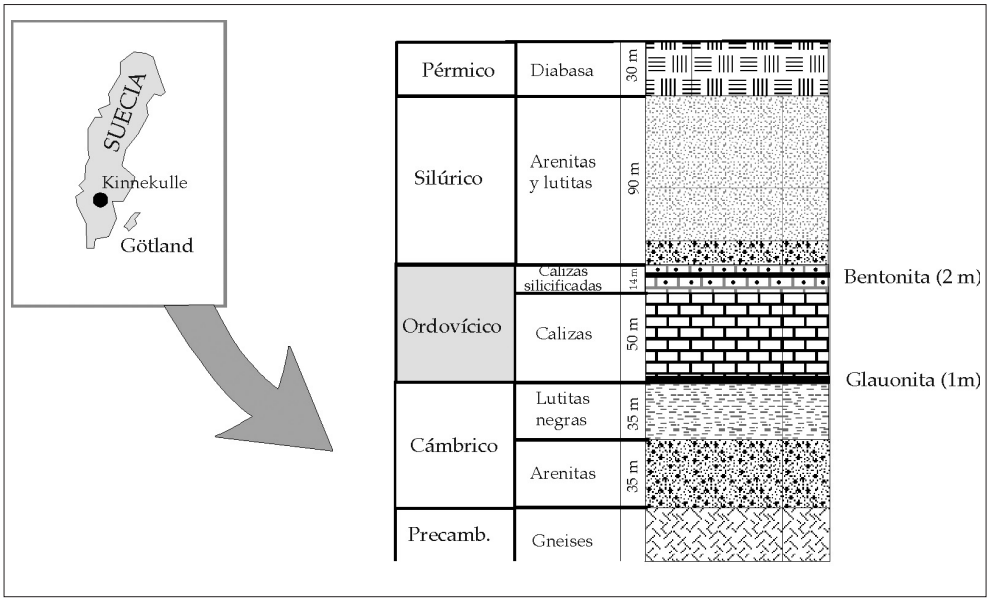


Figura Ki-1. Columna geológica de Kinnekulle (Suecia). Junto a las litologías se indica la potencia aproximada de las mismas. A techo de las calizas del Ordovícico aparece la capa bentonítica principal de Kinnekulle, capa de referencia en casi todos los estudios realizados. Por encima y por debajo de esta capa bentonítica aparecen otras de menos espesor (normalmente centimétrico) que no han podido ser representadas a la escala de la columna (modificado de Pusch y Madsen, 1995).

Deducción de las condiciones térmicas impuestas por la intrusión

Evidentemente, los efectos térmicos inducidos por un proceso magmático que tuvo lugar hace millones de años han de analizarse mediante métodos indi-

rectos y deductivos. No obstante, la concordancia en los resultados obtenidos mediante la aplicación de varios de estos métodos suministra un modelo de evolución térmica altamente probable para las bentonitas de Kinnekulle.

El material sedimentario que cubrió las capas bentoníticas en Kinnekulle no sobrepasó en ningún momento los 500-1000 m de potencia, rango que constituye, por tanto, la profundidad máxima que alcanzaron esas capas a lo largo de su historia geológica. Esta situación implica que, asumiendo un gradiente geotérmico normal en la zona, la temperatura máxima a la que fueron sometidas las capas bentoníticas por simple enterramiento durante la diagénesis no debió ser mayor de 20-30 °C. Este dato tiene gran importancia en cuanto a los procesos de transformación de esmectita a illita que se desean investigar, ya que implica que las transformaciones dependientes de la temperatura estarán directamente relacionadas con los efectos térmicos inducidos por la intrusión; y que será poco probable la presencia de efectos termodiagenéticos superpuestos, previos o posteriores a la intrusión, que difuminen los directamente relacionados con la misma.

Para estimar la temperatura que sufrieron las capas bentoníticas como consecuencia de la intrusión se utilizaron dos métodos independientes: por un lado, se modelizó la anomalía térmica inducida por la intrusión mediante un código de diferencias finitas y, por otro, se utilizó un indicador termodiagenético clásico, como es el color de los conodontos[61], para deducir la temperatura máxima que habían alcanzado los materiales encajantes de las capas bentoníticas.

La simulación de la anomalía térmica fue realizada imponiendo unas condiciones de contorno simétricas, es decir, considerando un dique diabásico de 60 m de espesor intruido en una masa de materiales sedimentarios de varios cientos de metros por encima y por debajo. La temperatura inicial de la intrusión magmática se estimó en 1100 °C y se escogieron propiedades térmicas (conductividad térmica y capacidad calorífica) adecuadas para los materiales considerados (diabasas, bentonitas, lutitas y un promedio para rocas sedimentarias). La evolución calculada para la temperatura de la capa betonítica principal (a 95 m del dique diabásico) en función del tiempo (figura Ki-2A) indica que esa capa sufrió un incremento máximo de temperatura de 140 °C sobre la que tenía antes de la intrusión. Si se asume que la temperatura inicial era de 20 °C, la temperatura máxima que alcanzó esa capa bentonítica fue de 160 °C.

El método del color de los conodontos fue utilizado en los materiales calcáreos situados 10 m por encima de la capa bentonítica principal. Los resultados obtenidos indicaban un rango de temperatura entre los 110 y 200 °C, lo que concuerda razonablemente bien con los resultados obtenidos en la simulación.

[61] El uso de los conodontos (microfósiles fosfáticos) como indicador termodiagenético se basa en los cambios de color que sufren como resultado del aumento de temperatura al que se ven sometidos los materiales que los contienen. Se trata de un indicador bien calibrado en el rango de 80 a 350 ºC.

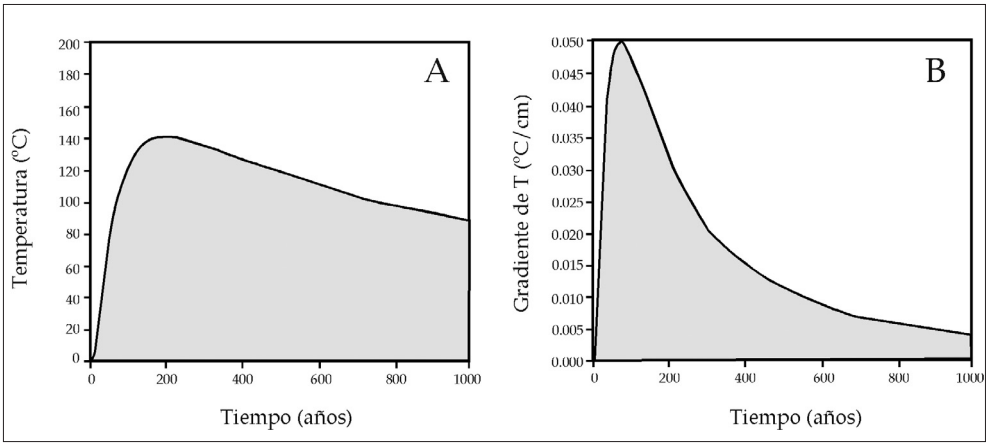


Figura Ki-2. Condiciones de temperatura inducidas por la intrusión magmática en la capa bentonítica principal de Kinnekulle. A.- Evolución calculada de la temperatura para los primeros mil años tras la intrusión. B.- Evolución del gradiente de temperatura en la capa principal en el mismo periodo de tiempo (modificado de Pusch y Madsen, 1995).

Puede admitirse, por tanto, que la capa bentonítica sufrió un calentamiento inicial de 150 °C durante 300 años, para disminuir a valores entre 100 y 130 °C durante los siguientes 700 años (figura Ki-2A). Subsiguientemente, sufrió un lento enfriamiento durante 2000 años hasta alcanzar de nuevo su temperatura original de 20 °C (Pusch y Madsen, 1995). El gradiente térmico en la capa bentonítica principal no pudo exceder los 0,05 °C/cm (figura Ki-2B).

Mineralogía y propiedades físicas de las bentonitas

Las capas bentoníticas de Kinnekulle muestran una compleja mineralogía como reflejo de la existencia de notables variaciones en la composición química de los materiales originales a partir de los que se formaron (cenizas volcánicas)[62].

La fracción menor de 2 micras (minerales arcillosos) constituye el 35-40% de la mineralogía en la capa principal. Como componentes mayores de 2 micras (fenocristales), aparecen biotita (2-3% del total), mineral responsable de los tonos marronáceos de la bentonita de Kinnekulle, clorita (2-3%), plagioclasas caolinitizadas (5-10%), feldespato potásico (sanidina, 2-5%) y formas de la sílice como cuarzo (el fenocristal más abundante, con un 30-40% del total de minerales) cristobalita y sílice amorfa (constituyendo un 0,5% del total; Velde y Brusewitz, 1982; Müller-Vonmoos *et al.*, 1990; Pusch *et al.*, 1995).

Los minerales arcillosos integrantes de la fracción menor de 2 micras constituyen los componentes más estudiados ya que son los involucrados en los procesos de transformación de mayor interés (transformación de esmectita a illita). No

[62] La parte superior de la capa principal tiene menores contenidos de pirita, cuarzo y otros fenocristales, así como mayores contenidos en titanio que la parte central. Ello sugiere la existencia de diferencias en la composición de los magmas que generaron las cenizas volcánicas; de hecho, parece existir una diferencia de 35 millones de años entre la formación de la parte superior e inferior de la capa (Velde y Brusewitz, 1982).

obstante, recientemente se está prestando especial atención a las fases silíceas que aparecen también en esta fracción como cemento. Ambos procesos, transformación y cementación, repercuten en las propiedades reológicas del material y tienen, por tanto, interés para la evaluación de la seguridad. Estos tres aspectos, transformación, cementación y propiedades físicas de las bentonitas de Kinnekulle serán analizados en este apartado.

Los minerales arcillosos

Los filosilicatos que aparecen en la fracción menor de 2 micras de la capa principal están constituidos predominantemente por illita y esmectita, como minerales independientes o formando parte de interestratificados. En el caso de las capas bentoníticas más delgadas, situadas por encima y por debajo de la capa principal, el mineral arcilloso dominante es la illita (Pusch *et al.*, 1995).

Uno de los aspectos más interesantes en cuanto a este conjunto de minerales, es la existencia de una serie de pautas en los porcentajes de esmectita (o illita) en los interestratificados esmectita-illita (que a partir de este momento denominaremos como I/S) tanto a lo largo de la secuencia sedimentaria como, más en detalle, en la capa bentonítica principal (ambos aspectos se sintetizan en la figura Ki-3).

En promedio, los contenidos de illita en los I/S de la capa principal son del 60% (41-65) en su borde superior y del 40-50% (36-51) en la mitad inferior, existiendo, por tanto, una marcada asimetría (Brusewitz, 1986). En las capas bentoníticas más delgadas situadas por debajo de la principal, estos contenidos vuelven a aumentar hasta valores del 65% (en una capa situada 10 m por debajo de la principal; Pusch *et al.*, 1995) y en las capas situadas por encima, en los materiales silúricos, el porcentaje pasa a ser prácticamente del 100% (figura Ki-3).

El que las capas bentoníticas más delgadas, próximas a la capa principal, hayan sufrido procesos de illitización más intensos y la existencia de un mínimo de conversión en el centro de esa capa principal indican, claramente, que el proceso de transformación no fue únicamente controlado por la temperatura, sino también por el otro factor condicionante de este tipo de transformación, el aporte de K^+ desde el entorno hacia las capas arcillosas.

En este sentido, los cálculos de balance de masa realizados por Pusch y Madsen (1995) sobre la cantidad de potasio disponible y el grado de transformación observado aportan otro dato fundamental. En sus cálculos estos autores asumen que el contenido inicial de esmectita en las capas bentoníticas era del 100%, que las aguas intersticiales tenían una concentración de K^+ similar al agua marina actual y que el proceso de difusión de K^+ en las capas bentoníticas, con la subsiguiente transformación de esmectita a illita, se produjo en el momento de mayor calentamiento (1000-1500 años tras la intrusión diabásica).

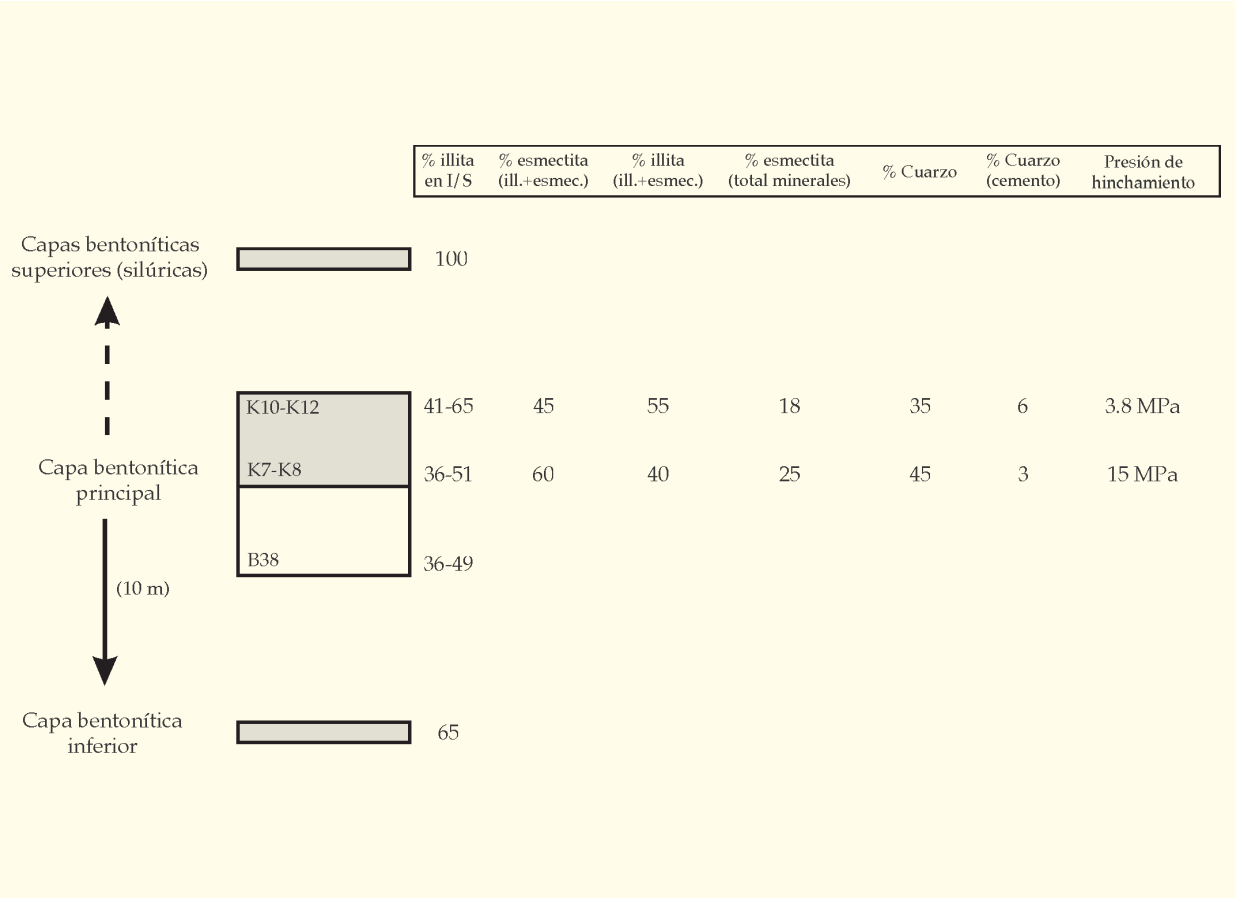


Figura Ki-3. Síntesis de los caracteres mineralógicos de las bentonitas de Kinnekulle. *La mayoría corresponden a la capa bentonítica principal (donde se señala la posición de las muestras analizadas, manteniendo las siglas utilizadas por los autores consultados) y, específicamente, a su mitad superior. Se indican los porcentajes de illita en los interestratificados (I/S), los porcentajes relativos de esmectita e illita (respecto al total de ambos, ill. + esmec.), los de esmectita respecto al total de minerales, los contenidos totales de cuarzo (incluidos los fenocristales) y de cemento silíceo respecto al contenido total de minerales y, por último, los valores de presión de hinchamiento obtenidos en algunas muestras. Asimismo se indican los porcentajes de illita en los interestratificados de una capa bentonítica situada 10 m por debajo de la principal y los de las capas silúricas situadas por encima. Basado en Pusch y Madsen (1995) y Pusch* et al. *(1998).*

Los resultados obtenidos señalan que la cantidad de potasio inicialmente disponible en toda la columna sedimentaria en la que se encuentran las bentonitas sólo podría causar una conversión de esmectita a illita del 10-15%, cuando la realmente observada, en el menor de los casos, alcanza el 40%. Dicho en otras palabras, el grado de conversión observado en las bentonitas de Kinnekulle exigiría una migración de K^+ hacia las zonas de reacción de mayor magnitud y más rápida de lo que un mecanismo de transporte difusivo puede suministrar.

La propia intrusión magmática podría haber favorecido la aparición de células convectivas en los materiales, facilitando los procesos de alteración de minerales potásicos y un aporte mayor de este elemento por advección. Esta interpretación justificaría varias de las observaciones realizadas: (a) el proceso de illitización más intenso en las capas bentoníticas silúricas (más delgadas y próximas al foco térmico o a sus efectos inducidos), (b) la asimetría en la distribución de K en la capa principal, con su mitad inferior mucho menos afectada por los procesos de illitización (debido al menor impacto en esa zona del mecanismo propuesto), (c) el grado de illitización de las capas situadas por debajo de la principal que es menor que el de las capas silúricas superiores (debido a su mayor

lejanía al foco térmico) y mayor que el de la parte inferior de la capa principal (debido al menor espesor de las primeras; Pusch y Madsen, 1995).

Modelo de transformación esmectita-illita y procesos de cementación en la capa principal

La transformación de esmectita a illita en las bentonitas de Kinnekulle se ha visto afectada y ha participado en la controversia científica existente sobre el modelo genético correspondiente a este proceso. Por ejemplo, el trabajo de Inoue *et al.* (1990) proponía un mecanismo de transformación en estado sólido (sustitución catiónica) como responsable fundamental de la conversión de esmectita en illita. Sin embargo, más recientemente, estudios realizados mediante Microscopía Electrónica parecen evidenciar la presencia en las illitas de hábitos y grados de cristalinidad más próximos a los de precipitación química. Por ello, el modelo de transformación esmectita-illita más aceptado para este análogo es el de disolución de esmectita y precipitación de illita (Pusch y Madsen, 1995).

Aunque en este mecanismo de disolución-precipitación la neoformación de illita puede tener un carácter cementante (Pusch *et al.*, 1998) su repercusión como tal en el comportamiento reológico de los materiales es cuestionable. Mayor interés tiene, desde esta perspectiva, considerar los posibles procesos de cementación de fases silíceas (cuarzo) como resultado de la sílice liberada a la solución en la transformación de esmectita a illita.

Los estudios de microscopía electrónica realizados en las bentonitas de Kinnekulle han evidenciado la presencia de partículas de cristobalita, sílice amorfa y, sobre todo, cuarzo con tamaños frecuentemente menores de 2 micras (aunque pueden alcanzar hasta 5). Estas partículas silíceas aparecen sobre los filosilicatos o entre los apilamientos de esmectita y su génesis parece estar asociada a procesos de cementación (silicificación) relacionados con la liberación de sílice que se produce en la transformación esmectita-illita[63]. La presencia de este proceso de cementación en las bentonitas de Kinnekulle ha permitido evaluar los efectos de un proceso de este tipo sobre sus propiedades reológicas (aspecto actualmente en vías de investigación dentro de la evaluación de la seguridad; Miller et al., 2000) y, además, el proceso ha intentado ser modelizado de forma acoplada mediante el empleo de un código de transporte reactivo[64]. Ambos aspectos serán tratados en los siguientes apartados.

---

[63] No conviene confundir estos efectos de cementación silícea a pequeña escala en el material bentonítico con los procesos de silicificación que han afectado a los materiales carbonatados en contacto con la capa bentonítica principal (ver figura Ki-1). Estos últimos estarían relacionados con la propia génesis de la bentonita a partir de las cenizas volcánicas precursoras (Müller-Vonmoos et al., 1990).

[64] La modelización de los procesos acoplados que pueden tener lugar en la barrera bentonítica es otra de las áreas actuales de investigación en la evaluación de la seguridad (Gera et al., 1996; Pellegrini et al., 1999).

Propiedades físicas de la capa bentonítica principal

La presión de hinchamiento determinada en muestras situadas en la parte central (muestra K8) y superior (muestra K12) de la capa bentonítica principal (figura Ki-3) es significativamente distinta. Para la misma densidad (2100 kg/m^3, en condiciones de saturación de agua), la presión de hinchamiento de la muestra K8 es de 15 MPa mientras que la de la muestra K12 es de sólo 3,8 MPa.

Esos resultados indican que la muestra situada en la parte superior de la capa (K12) sufre un hinchamiento considerablemente menor que la de la parte central (muestra K8) pese a la relativamente pequeña diferencia en los términos expandibles de ambas muestras. Estas diferencias podrían estar perfectamente relacionadas con la mayor presencia de fases cementantes silíceas en la muestra K12 (con un porcentaje de cuarzo del 6%) respecto a la K8 (3% de cuarzo; figura Ki-3).

Las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas experimentalmente son bastante discontinuas e irregulares y pueden explicarse considerando la existencia de rupturas microestructurales sucesivas de las uniones cementantes. El hecho de que las bentonitas puedan soportar cargas importantes antes de fracturarse indica que sólo parte de los enlaces cementados son rotos inicialmente, para luego producirse la génesis de nuevos enlaces a causa de la rotura de los agregados esmectíticos, en un proceso que puede denominarse de "autosellado".

Este resultado sugiere que la existencia de un proceso de cementación no muy intenso en la barrera arcillosa no constituye un problema crítico debido a que la reactivación de la matriz arcillosa inducida por el esfuerzo puede autoregenerar su capacidad aislante.

Por otro lado, y más importante, las propiedades de ductilidad, plasticidad y capacidad de hinchamiento determinadas en esta capa bentonítica, pese al proceso de illitización que ha sufrido, son todavía muy adecuadas dentro de los conceptos manejados en almacenamientos de residuos radiactivos (Pusch *et al.*, 1998).

Modelización geoquímica de la transformación esmectita-illita

La modelización de los cambios químicos inducidos por el calentamiento de la bentonita de Kinnekulle ha sido abordada, por primera vez, desde dos aproximaciones distintas:

- Una aproximación, que podemos considerar como clásica, en la que sólo se analiza el proceso de conversión de la esmectita original en illita. Esta aproximación ha sido la utilizada por Pusch y Madsen (1995) y es la empleada normalmente en otros análogos de este tipo.
- Una aproximación más compleja en la que se analizan, adicionalmente, los procesos de silicificación (cementación) asociados a la conversión de esmec-

tita en illita. Esta aproximación es la planteada por Takahase y Benbow (1998) mediante la utilización de un código acoplado de transporte reactivo.

Modelización clásica

Pusch y Madsen (1995) emplean el modelo propuesto por Pytte y Reynolds (1989) para el análisis del proceso de conversión de esmectita a illita en las bentonitas de Kinnekulle. Este modelo asume que el proceso de conversión puede describirse mediante una ecuación de Arrhenius, función en la que la velocidad del proceso depende de la temperatura, además de la concentración de K^+. La ecuación utilizada es:

$$\frac{-dS}{dt} = Ae^{-Ea/RT} f\left(\frac{K^+}{Na^+}\right) g(S) \qquad \text{(Ki-1)}$$

donde A es una constante (factor de frecuencia, 80800 s^{-1}), Ea es la Energía de Activación, K^+ y Na^+ son las concentraciones de K^+ y Na^+, S es la fracción molar de esmectita en el interestratificado I/S, R es la constante universal de los gases y T la temperatura.

Los cálculos realizados asumen que la conversión de esmectita a illita se produjo durante el estadio de calentamiento inducido por la intrusión, que las concentraciones de K^+ y Na^+ se mantienen constantes durante esa etapa de transformación (considerando una concentración de K^+ de 0,01 moles/l, similar a la del agua de mar), que la concentración de Ca^{2+} no es significativa en el proceso y considerando las funciones propuestas por Huang *et al.* (1993) para f y g en la ecuación anterior.

Los resultados obtenidos considerando energías de activación de 25 y 27 Kcal/mol se muestran en las figuras Ki-4 A y B. Con el primero de los valores de energía de activación, los cálculos demuestran que durante el periodo de 300 años a la máxima temperatura inducida por la intrusión (150 °C), el proceso de transformación habría reducido la proporción de esmectita desde el 100% inicial a valores del 50-60%. El periodo subsiguiente de enfriamiento a 130 °C durante 300 años habría reducido todavía más esa proporción a valores en torno al 35%. La última etapa, con una temperatura de 110 °C y un tiempo de duración de 500 años, reduciría la proporción de esmectita al 30%. Estos resultados concuerdan con la proporción de esmectita actualmente presente en las bentonitas de Kinnekulle (30-50%).

No obstante, el modelo utilizado resulta muy sensible a los parámetros iniciales introducidos. Considerando un valor de energía de activación de 27 kcal/mol (y manteniendo el resto de valores en la ecuación anterior, figura Ki-4B), el contenido de esmectita al final del periodo de 1100 años (con temperaturas superiores a los

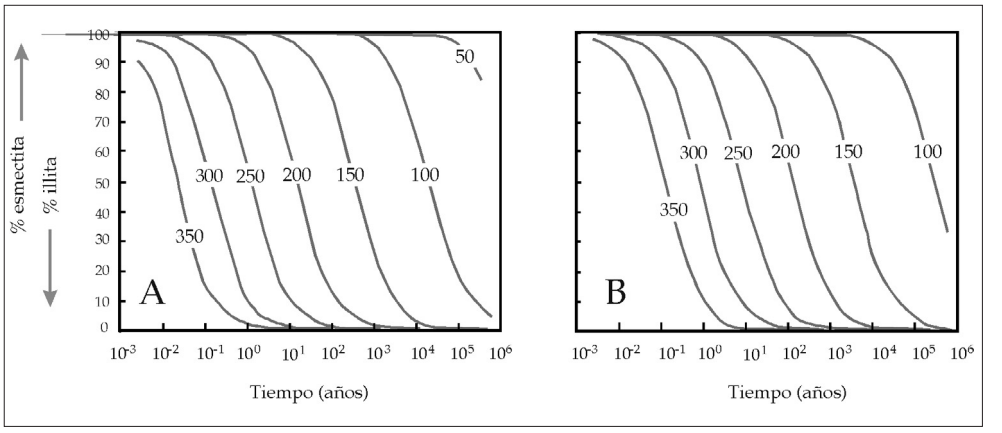


Figura Ki-4. Velocidad de conversión de esmectita a illita, a distintas temperaturas, según el modelo de Pytte y Reynolds (1989) para las bentonitas de Kinnekulle. La concentración de potasio utilizada en los cálculos es de 0,01 mol/l. A.- Considerando un valor de energía de activación (Ea) de 25 Kcal/mol. B.- Considerando un valor de energía de activación (Ea) de 27 Kcal/mol (modificado de Pusch y Madsen, 1995).

110 °C) sería superior al 85 %, valor muy alejado del existente en realidad. Pero si con esa misma energía de activación se considera que la temperatura máxima inducida por la intrusión fue de 185 °C, en vez de los 150 °C considerados inicialmente (variación que entra dentro del rango de incertidumbre asociado a las técnicas empleadas para la valoración de este parámetro), la proporción de esmectita obtenida volvería a corresponderse con los valores presentes en la actualidad.

Este análisis indica que el modelo de Pytte y Reynolds (1989) es muy sensible a los valores de energía de activación y a la historia térmica considerada, por lo que se hace necesario un conocimiento preciso de ambos para obtener resultados satisfactorios en su aplicación a análogos naturales.

Modelización de transporte reactivo en campo variable de temperatura

Este tipo de modelización planteado por Takahase y Benbow (1998) mediante el empleo de un código de transporte reactivo, el código RAIDEN (Steven Benbow, com. pers., 2000), intenta una aproximación más completa al proceso de transformación de esmectita a illita, alejándose de la sencillez puramente fenomenológica del modelo de Pytte y Reynolds (1989). Ello permite, además, un acercamiento al análisis de los procesos de cementación silícea asociados a esa transformación y a la propia naturaleza de la formación de illita (Pusch *et al.*, 1998).

En su modelo, Takahase y Benbow (1998) consideran la presencia de una fase acuosa, con elementos disueltos que son movilizados por difusión, que es afectada por procesos heterogéneos (disolución de esmectita, precipitación de illita y de distintas fases silíceas) en un campo variable de temperatura.

El dominio en el que se simulan estos procesos se extiende 10 m por encima y por debajo de la capa bentonítica principal (de 2 m de espesor). Se considera un sistema de reacción simplificado que incluye esmectita, illita, $SiO_{2(aq)}$, K^{+}, y $Al(OH)_4^{-}$ así como concentraciones de H^{+}, Na^{+} y Mg^{2+} constantes y con valores si-

milares a los del agua de mar. La mineralogía de partida en la capa bentonítica principal estaba constituida por un 75% en peso de esmectita (montmorillonita), un 25% de cuarzo y 0% de illita. Partiendo de estas condiciones, Takahase y Benbow (1998) consideran las dos posibilidades de que se produzca el proceso de conversión de esmectita a illita:

- mediante una transformación en estado sólido, por incorporación de K^{+} y Al^{3+} a la esmectita y liberación de sílice como $SiO_{2(aq)}$. Este proceso se formula matemáticamente en forma de función de Arrhenius (muy similar a la ecuación Ki-1) considerando valores de energía de activación de 24 y 28 kcal/mol, y
- mediante un mecanismo de disolución/precipitación. Los procesos de disolución de esmectita y precipitación de illita, así como los de precipitación de cuarzo y sílice amorfa, son formulados cinéticamente.

Los resultados de las simulaciones se compararon con las proporciones de esmectita y cemento de cuarzo actualmente existentes en las bentonitas de Kinnekulle. En el caso del modelo de conversión en estado sólido, las simulaciones proporcionaron una cantidad de illita después de 3000 años muy pequeña, del 0,012% o del 0,6%, según se considerase una energía de activación de 28 o 24 Kcal/mol, respectivamente. La proporción de sílice liberada, capaz de migrar y precipitar posteriormente, fue también muy pequeña. Aunque los resultados reproducían la presencia de una mayor intensidad de illitización en las partes periféricas de la capa, los valores obtenidos indican que este tipo de modelo no es el adecuado en las bentonitas de Kinnekulle.

Los resultados del modelo de disolución-precipitación indicaban que un 20% en peso de la esmectita se había disuelto en los 0,5 m superiores de la capa, mientras que en la parte central sólo desaparecía el 7%. A 0,1 m de los bordes inferior y superior de la capa, las simulaciones predecían que se había disuelto del 36 al 44% de la esmectita presente. La proporción de cuarzo en el borde superior de la capa alcanzó el 30 % en peso. Equiparando la proporción de esmectita disuelta con la proporción de illita neoformada, los resultados de este modelo se aproximan notablemente a las proporciones de esmectita, illita y cemento silíceo (cuarzo) presentes actualmente en las bentonitas de Kinnekulle (Pusch *et al.*, 1998).

No obstante, esta equiparación surge de un problema fundamental detectado en las simulaciones con RAIDEN: pese a los valores de esmectita disueltos obtenidos, el modelo no predecía una precipitación concomitante y apreciable de illita durante los 3000 años que se valoraban en las simulaciones. Ello era debido a que la constante de velocidad de la ecuación cinética que gobernaba la

precipitación de esta fase (cuando el sistema se enfriaba y la solución se sobresaturaba respecto a la misma) es demasiado pequeña para producir cantidades apreciables de illita. Reduciendo la energía de activación de esa ecuación cinética (situación equivalente a forzar irreversiblemente la precipitación de illita; Takahase y Benbow, 1998), se obtenían resultados que indicaban la aparición de una proporción máxima de illita del 5% en peso, reduciéndose en ese mismo porcentaje la proporción de esmectita presente (respecto a la simulación original descrita en el párrafo anterior), y manteniéndose el porcentaje de formación de cemento silíceo (cuarzo).

La formación de illita tenía lugar de forma preponderante en los bordes de la capa bentonítica, lo que sugería un control por parte del mecanismo de difusión del K^+ sobre la formación de esta fase. Ello, evidentemente, sugiere la necesidad de evaluar la incidencia de aportes adicionales (por mecanismos advectivos) de ese elemento sobre la tasa de illitización, sugerencia que queda abierta en el trabajo de Takahase y Benbow (1998).

Consideraciones

El modelo clásico de Pytte y Reynolds (1989), y todo el resto de variantes que utilizan una expresión de tipo Arrhenius similar a la ecuación (Ki-1), no ofrece la posibilidad de predecir el conjunto de cambios químicos asociados a la transformación esmectita-illita. Su formulación sólo contempla la conversión de esmectita a illita y la liberación de sílice asociada. Introduciendo datos de entrada razonables puede proporcionar resultados también razonables sobre la proporción relativa de esmectita e illita. Pero no es capaz de situar en el espacio esas proporciones (al no considerar mecanismo de transporte alguno) ni de tratar independientemente el proceso de precipitación de illita o de fases silíceas.

El modelo acoplado de Takahase y Benbow ofrece, *a priori*, la posibilidad de describir y predecir la amplitud del proceso de illitización y de precipitación de cuarzo en el sistema. Las predicciones realizadas con el código acoplado RAIDEN no son todo lo exactas que sería de desear debido, posiblemente, a algunas de las simplificaciones introducidas y, sobre todo, a la carencia casi total de datos sobre la cinética de precipitación de la illita (punto débil evidenciado en los propios análisis de sensibilidad realizados por Takahase y Benbow, 1998).

No obstante, la aproximación empleada por esos autores con el código RAIDEN representa una integración, en el estudio de los procesos de transformación en los análogos arcillosos, de la metodología de modelización geoquímica, frecuentemente usada en otro tipo de análogos. De hecho, el planteamiento de los cálculos realizados por esos autores incluyó: una revisión y utilización de los datos más recientes sobre cinética de las fases minerales in-

volucradas e, incluso, la utilización del código EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b) como fuente de datos termodinámicos y para la realización de cálculos previos a las simulaciones acopladas.

Analogías

Según la clasificación de Miller *et al.* (2000), Kinnekulle se incluiría dentro del grupo de análogos de materiales arcillosos de la barrera de ingeniería. En este grupo, las bentonitas de Kinnekulle proporcionan información sobre dos de los cinco aspectos de interés para la evaluación de la seguridad que consideran esos autores: la longevidad (y velocidad de alteración) de la bentonita y los cambios fisicoquímicos debidos al calentamiento. Al valorar esta contribución hay que recordar que en dos de esos cinco aspectos (interacción de las bentonitas con otros materiales de la barrera de ingeniería y hundimiento del contenedor en la bentonita) no hay resultados en análogos o no hay análogos todavía (Miller *et al.*, 2000); y en lo que respecta a los cambios fisicoquímicos debidos al calentamiento, posiblemente sea Kinnekulle el primer análogo que proporciona cierta información cuantitativa sobre la incidencia de los procesos de cementación en materiales bentoníticos dentro de condiciones próximas a las de un sistema de almacenamiento.

Analogías de los materiales arcillosos

Dentro de esta categoría, Kinnekulle pertenecería al grupo de análogos de materiales arcillosos afectados por una intrusión magmática. No obstante, como se ha indicado ya en la introducción, este análogo presenta una característica de notable interés respecto a gran parte de los incluidos en este grupo y que se verán en el apartado correspondiente a los análogos secundarios: la temperatura y duración del efecto térmico inducido se aproximan a lo esperable en un sistema de almacenamiento de residuos nucleares (Pusch *et al.*, 1998).

Esta circunstancia, evidentemente, aumenta el valor de la analogía frente a la de otros análogos en los que la intrusión se encuentra muy próxima a las arcillas estudiadas (con efectos de metamorfismo de contacto; Benvegnú *et al.*, 1988, Yusa *et al.*, 1991) y en los que, por tanto, las condiciones de temperatura inducidas por la intrusión son demasiado elevadas respecto a las esperables en un almacenamiento de residuos.

Longevidad y velocidad de alteración de la bentonita

Las bentonitas de Kinnekulle, y en concreto la capa principal estudiada, sufrieron hace cientos de millones de años un proceso de transformación de esmectita a illita apreciable (50% en promedio), inducido por unas condiciones máximas de temperatura en torno a los 150 ºC y mantenidas durante cientos de años. No obstante, su capacidad de hinchamiento y el resto de propiedades reo-

lógicas se mantienen dentro de niveles aceptables para la seguridad de una barrera bentonítica (Pusch *et al.*, 1998). Este resultado concuerda con los obtenidos en el estudio de otros análogos arcillosos, como los siete casos analizados por Pusch *et al.* (1987), en los que las propiedades reológicas de las arcillas se mantenían en valores adecuados aún en capas con contenidos de sólo un 25% de esmectitas.

Por otro lado, el grado de alteración y la velocidad de transformación de las arcillas de Kinnekulle se encuentra determinado, no sólo por la temperatura, sino también por el aporte de K^+ de los fluidos del sistema. Los estudios realizados indican (Pusch y Madsen, 1995; Pusch *et al.*, 1998) que para lograr el grado de transformación observado no bastaría con la concentración de potasio de las aguas marinas, presentes como soluciones intersticiales, en la columna geológica. Sería necesaria la presencia de un sistema convectivo o advectivo capaz de suministrar potasio adicional.

Teniendo en cuenta que, en la mayoría de las ubicaciones de sistemas de almacenamiento consideradas en los ejercicios de evaluación de seguridad (sobre todo en los realizados sobre rocas graníticas), las concentraciones de potasio son considerablemente menores que las del agua marina, resulta esperable que el proceso de transformación de esmectita a illita sea todavía menos importante que el existente en Kinnekulle, garantizando una mayor longevidad de la barrera bentonítica y el mantenimiento de todavía mejores propiedades reológicas.

De nuevo este resultado sobre la incidencia del K^+ en la velocidad de transformación resulta coincidente con los encontrados en otros análogos (por ejemplo, en el de Hamra; Pusch y Karland, 1988) o estudios científicos (por ejemplo, Roberson y Lahann, 1981) y es uno de los más referenciados en los ejercicios de evaluación de seguridad al valorar los procesos que pueden afectar a la longevidad de las barreras bentoníticas.

Cambios fisicoquímicos debidos al calentamiento

Bajo este epígrafe, Miller *et al.* (2000) hacen referencia casi exclusivamente a los procesos de cementación (y sus efectos sobre las propiedades reológicas) que pueden producirse en las barreras bentoníticas. Pese a que los posibles efectos adversos de los procesos de cementación silícea ya fueron identificados por Pusch y Karland (1988) en otros análogos naturales, todavía se trata de un tema muy poco estudiado (Miller *et al.*, 2000) y de apreciable interés en la evaluación de la seguridad.

Prueba de este interés es que, de forma muy reciente, se han abordado estudios sobre este tema en distintos análogos naturales (Bouchet *et al.*, 2001; Pellegrini *et al.* 1999, 2001), aunque la mayoría de sus resultados todavía no han sido publicados. Posiblemente, en este contexto, la tarea ya realizada en Kinnekulle sea, cuando menos, equiparable a la realizada en estos trabajos.

Los resultados obtenidos en Kinnekulle indican que la presión de hinchamiento es menor allí donde el proceso de cementación es más intenso. No obstante, este fenómeno no sería crítico para la hipotética barrera bentonítica mientras el grado de cementación se mantuviese en los términos observados en Kinnekulle (3 al 6% en peso, de cemento). En conjunto, las propiedades reológicas de las bentonitas de Kinnekulle y su capacidad de hinchamiento siguen siendo adecuadas desde la perspectiva de la evaluación de la seguridad de un sistema de AGP. Además, una reactivación inducida por esfuerzos sería suficiente para regenerar la capacidad de sellado (*self healing*) de las arcillas a los niveles previos al proceso de cementación (Müller-Vonmoos *et al.*, 1990; Pusch *et al.*, 1998).

Aportaciones a la evaluación de la seguridad

Como gran parte del resto de análogos arcillosos, Kinnekulle ha proporcionado información utilizable en el desarrollo de modelos conceptuales, especialmente en lo referido a la estabilidad a largo plazo de la barrera y a los condicionantes de la transformación esmectita-illita. Pero también presenta una contribución poco común en este tipo de análogos, como es la comprobación de códigos geoquímicos y, en concreto, de códigos acoplados termohidrogeoquímicos.

Esta última contribución relaciona al análogo de Kinnekulle con las tendencias más modernas sobre modelización de procesos acoplados en las barreras bentoníticas y con la búsqueda y utilización de análogos adecuados para el estudio de procesos termohidro-geoquímicos y termohidromecánicos (Gera *et al.*, 1996; Pellegrini *et al.*, 1999).

Desarrollo y apoyo de modelos conceptuales

La contribución de Kinnekulle a los modelos conceptuales manejados en la evaluación de la seguridad se dirige hacia dos aspectos contemplados, en mayor o menor detalle, en muchos de los ejercicios de este tipo realizados hasta la fecha: la velocidad de degradación de la barrera bentonítica (transformación esmectita-illita) y los efectos del gradiente térmico impuesto en esa barrera como consecuencia del calentamiento inducido por el contenedor (desarrollo de modelos conceptuales de procesos acoplados).

La identificación en Kinnekulle (y otros sistemas naturales) de la importancia que tiene el aporte de K^+ en la velocidad de transformación esmectita-illita constituye un elemento fundamental en los modelos conceptuales y cálculos numéricos realizados en distintos ejercicios de evaluación de la seguridad. La estabilidad a largo plazo de la bentonita se evalúa teniendo en cuenta, en función del sistema hidrogeoquímico específico, los aportes de K^+ esperables en las zonas de almacenamiento escogidas en esos ejercicios (SKB-91, SKB 1992; KRISTALLIN-1, NAGRA, 1994a; AECL-94, Johnson *et al.*, 1994; SR-97, SKB 1999 a y b). Los resultados obtenidos se apoyan y

justifican con los estudios realizados en análogos y sistemas naturales y, en concreto, Kinnekulle aparece referenciado explícitamente en AECL-94 (Johnson *et al.*, 1994).

Los procesos de cementación analizados en Kinnekulle constituyen una aportación de interés al desarrollo y apoyo de los modelos conceptuales sobre los efectos fisicoquímicos acoplados al calentamiento del contenedor en la barrera bentonítica. En un sistema de almacenamiento, ese calentamiento genera un gradiente de temperatura en la barrera que puede provocar, a su vez, la aparición de un gradiente de concentración a través de la misma. En la parte más próxima al contenedor, la mayor temperatura provocaría la disolución de esmectitas y minerales accesorios, aumentando la concentración de las aguas intersticiales. La migración de estos componentes hacia la parte más fría (más alejada del contenedor) de la barrera favorecería la presencia de fenómenos de precipitación (cementación) en esa zona, debido a los cambios en la solubilidad mineral provocados por la variación de temperatura.

El fenómeno de cementación silícea detectado en las bentonitas de Kinnekulle puede considerarse como un análogo de la situación que acaba de describirse; situación que puede inducir una degradación de las propiedades de las arcillas y que, como tal, también ha sido considerada en distintos ejercicios de evaluación de la seguridad, como SITE-94 (SKI, 1996) o SR-97 (SKB, 1999a). Normalmente se considera que la magnitud del gradiente de temperatura inducido y el tiempo que se mantiene no son lo suficientemente importantes como para producir fenómenos de cementación importantes. No obstante, sólo en SR-97 se verificó este hecho mediante la realización de cálculos predictivos sobre este proceso (Arcos *et al.*, 1999). Los resultados obtenidos en Kinnekulle (Pusch *et al.*, 1998) apoyarían estos resultados teóricos y el modelo conceptual manejado.

Comprobación de códigos

En el estudio de las bentonitas de Kinnekulle se comprobaron dos modelos geoquímicos: uno de los modelos cinéticos de transformación illita-esmectita más frecuentemente manejados (el de Pytte y Reynolds, 1989) y un código termohidrogeoquímico de reciente aparición, el RAIDEN (Takahase y Benbow, 1998).

La ecuación cinética de transformación esmectita-illita propuesta por Pytte y Reynolds (1989) ha sido empleada para hacer estimaciones predictivas sobre las velocidades de transformación esperables en conceptos de almacenamiento como el KBS-3 (Pusch, 1992; Pusch y Karland, 1996). Estimaciones que luego han sido recogidas en distintos ejercicios de evaluación de la seguridad como AECL-94 (Johnson *et al.*, 1994) o SR-97 (SKB, 1999 a y b). La utilización de esta ecuación en Kinnekulle y otros análogos del mismo tipo (como el de Hamra; Pusch y Karland, 1988), y los resultados coherentes que proporciona constituyen una buena comprobación del modelo cinético. Por otro lado, la utilización de la ecua-

ción de Pytte y Reynolds (1989) en Kinnekulle incluyó un análisis de sensibilidad respecto a los valores iniciales de energía de activación y de temperatura, demostrándose la notable incidencia de esos parámetros sobre los resultados obtenidos y, por tanto, la necesidad de conocerlos con la mayor precisión posible.

La utilización del código RAIDEN (Takahase y Benbow, 1998) para la modelización de los procesos de transformación esmectita-illita y de precipitación concomitante de cuarzo constituye un ejercicio de comprobación de notable interés. Por un lado, supone una aportación al siempre complejo campo de la comprobación de códigos acoplados de transporte reactivo y, por otro, representa un acercamiento de la metodología de modelización geoquímica, incluyendo la valoración de datos termodinámicos y cinéticos empleados en los modelos, a análogos como los arcillosos en los que su empleo era muy poco frecuente.

El planteamiento de los cálculos con RAIDEN incluyó una valoración de los datos termodinámicos y cinéticos actualmente disponibles para las reacciones involucradas. Así, se utilizó la ecuación cinética para la disolución de esmectita, propuesta recientemente por Cama y Ayora (1998) y Cama *et al.* (2000) a partir de experimentos de laboratorio realizados con bentonitas del Cabo de Gata[65], e incluyó la revisión de los datos termodinámicos y cinéticos correspondientes a la illita (o fases análogas como la moscovita) y fases de la sílice (cuarzo y sílice amorfa). Como fuente de datos termodinámicos se utilizó en código EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b), código que también se empleó para la realización de algunos cálculos previos a las simulaciones de transporte reactivo. Los resultados obtenidos con RAIDEN parecen constatar la adecuación de los datos cinéticos correspondientes a la esmectita, si bien demuestran la necesidad de obtener datos fiables sobre la cinética de precipitación de la illita (Takahase y Benbow, 1998).

Por otro lado, el código RAIDEN está siendo utilizado actualmente por organismos reguladores o asociados (JNC, Tepco) para la simulación teórica de procesos de degradación en barreras bentoníticas, incluyendo el estudio de fenómenos en la etapa de resaturación (Steven Benbow, com. pers., 2000). Ello realza la importancia y necesidad de su comprobación en sistemas naturales[66] y análogos como el de Kinnekulle.

1.2.2. El bosque fósil de Dunarobba (Italia)

Introducción

El Bosque Fósil de Dunarobba, situado en las proximidades de Todi (Italia Central) constituye un ejemplo excepcional de conservación de la madera ente-

[65] Depósitos analizados como análogo dentro del proyecto español BARRA; Hernán y Astudillo (1996).

[66] El código RAIDEN también ha sido utilizado por NAGRA en la formación Opalinus Clay.

rrada en un sistema natural. Allí aparecen más de 50 troncos de árboles fósiles todavía en su posición de vida original, sobre los materiales del Plioceno Superior que constituyeron su nivel edáfico de desarrollo. Hace unos 2 Ma.

La característica más sobresaliente de estos árboles fósiles, y que los diferencia notablemente del resto de los existentes en el registro geológico, es que se encuentran todavía constituidos por madera[67].

El excepcional grado de preservación de estos troncos se encuentra determinado por su enterramiento en materiales arcillosos, materiales que actuaron de barrera geológica frente a los procesos determinantes de la degradación orgánica. La existencia de esta barrera natural, capaz de mantener sus propiedades aislantes a una escala temporal de millones de años, llevó a considerar el Bosque Fósil de Dunarobba como análogo demostrativo de la capacidad de aislamiento a largo plazo de los materiales arcillosos (Benvegnú *et al.*, 1988).

En 1992, dentro del Proyecto MIRAGE, comenzó el estudio general de este análogo (Ambrosetti *et al.* 1995) y sus resultados fueron publicados en 1997 (Valentini *et al.*, 1997). Los principales objetivos de este trabajo se centraron en: la reconstrucción del ambiente sedimentario y estructural de la cuenca de Dunarobba; la caracterización del sistema hidrogeológico y de las fases fluidas relacionadas (aguas y gases); y el análisis de las barreras naturales en la zona del Bosque de Dunarobba.

Hasta la fecha, los resultados de ese proyecto (Valentini *et al.*, 1997) constituyen, prácticamente, la única fuente de información disponible sobre el análogo de Dunarobba. Y como reconocen los propios autores, muchos de los aspectos considerados, en especial aquellos de interés directo como analogía de los procesos efectivos en un sistema de almacenamiento, están tratados a un nivel preliminar.

El esquema de la descripción que sigue a continuación también es algo diferente a las propuestas para los análogos anteriores. Como en todos los casos se comienza por la presentación de los aspectos geológicos generales de la zona, incluyendo la génesis del yacimiento de troncos fósiles. En el apartado de las fases sólidas se dedica una especial atención a la materia orgánica, sus características y su comportamiento, para luego pasar a detallar las propias de los materiales lutíticos encajantes, haciendo mención específica al comportamiento de los gases, su transporte y el de los radionucleidos, a través de dichos materiales. En este caso, a diferencia de Kinnekulle, sí existe un apartado sobre la fase acuosa en el que se describen los sistemas de flujo del área y las principales características de las

[67] Lo normal es que, tras la muerte de los árboles, su madera se transforme en lignito y, posteriormente durante la etapa de enterramiento (si el resto vegetal no se ha descompuesto totalmente), se produzca un proceso de litificación que reemplace los compuestos orgánicos por componentes inorgánicos y preserve algunos de los caracteres morfoestructurales de los troncos.

aguas subterráneas. Sin embargo, no hay información en la bibliografía consultada, sobre ejercicios de modelización, por lo que se pasa directamente al apartado de las analogías y de su aportacón a los aspectos de la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas.

Marco geológico

La zona de Dunarobba se encuentra en una pequeña cuenca marginal situada en el extremo suroccidental de una de mayores dimensiones, la cuenca del Tiber, rellena por sedimentos lacustres pliopleistocenos. Los límites de esta cuenca quedan definidos por dos macizos montañosos, los Montes Martani en el extremo oriental y los Montes Amelia en el occidental. Se trata de cadenas formadas por materiales calizos (Montes Martani) y margocalizos (Montes Amelia) de edad Meso y Cenozoica. Estas litologías constituyen, asimismo, el sustrato preplioceno sobre el que descansan discordantemente los materiales detríticos que rellenan la cuenca (figura Du-1B).

Génesis del yacimiento

La génesis de la Cuenca del Tíber está relacionada con la presencia de un campo de esfuerzos distensivos de escala regional que provocó, durante el Mioceno Superior, la aparición de una estructura horst-graben de dirección NW-SE en la zona. La cuenca se desarrolló gradualmente a favor de esa estructura durante el Plioceno Inferior-Pleistoceno Inferior, debido a la reactivación de una importante falla situada lo largo de los Montes Martani.

El extremo SW de la cuenca sufrió un proceso distensivo local que provocó el hundimiento relativo de la parte central de este segmento. De esta forma apareció una estructura de tipo horst (marcada por el substrato preplioceno e identificada mediante métodos geofísicos; Ambrosetti *et al.*, 1997) que individualizó del resto de la cuenca una pequeña cubeta marginal (figura Du-1 B y C) en la que aparece el Bosque de Dunarobba.

Durante el Plioceno Inferior-Medio se instaló en la cuenca del Tíber un sistema lacustre (con profundidades máximas de algunas decenas de metros) que fue rellenando la cuenca con materiales fundamentalmente lutíticos. El carácter marginal de la cubeta de Dunarobba provocó que estas secuencias sedimentarias alcanzaran sólo una potencia de 120 m, bastante más reducida que la existente en la parte central de la Cuenca del Tíber donde alcanza más de 1000 m de espesor.

En este sistema lacustre es en el que se desarrolló y posteriormente se preservó el Bosque de Dunarobba. Los árboles son de la especie *Taxodioxylon gypsaceum* (Goppert) Hrausel, extinguida durante el Plioceno, de caracteres anatómicos similares a la actual *Sequoia sempervirens* (Lamb) Endl.

Dentro de este contexto geológico general existen dos aspectos fundamentales que conviene detallar, precisamente por su importancia a la hora de explicar

esta preservación: las características litoestratigráficas de los materiales que enterraron el bosque y los caracteres estructurales (tectónicos) en los que se ha enmarcado esta preservación.

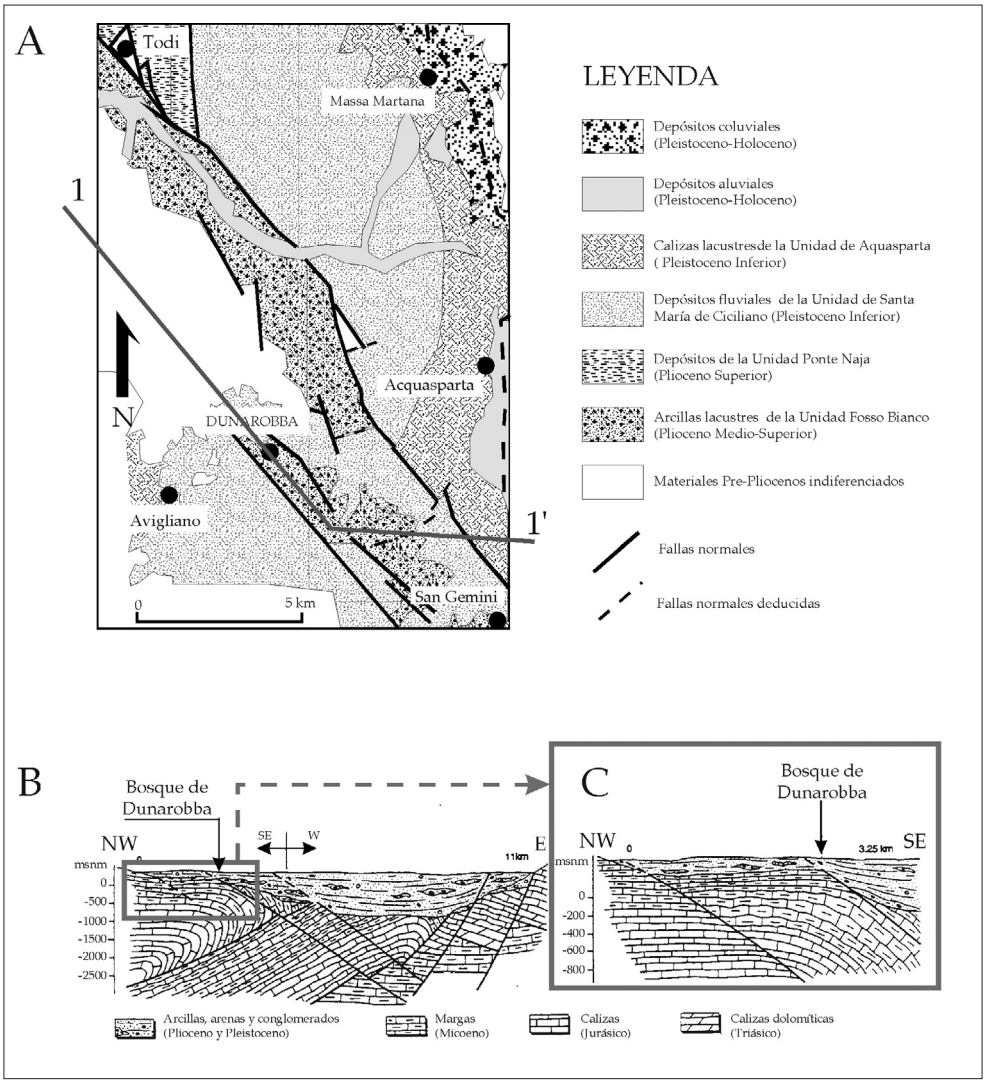


Figura Du-1. Contexto geológico de la zona de Dunarobba. A.- Mapa geológico con indicación de las unidades aflorantes y de las principales estructuras (modificado de Ambrossetti et al.*, 1997). B.- Corte geológico 1-1' de la cuenca del Tíber. C.- Detalle del corte geológico correspondiente al extremo NW de dicha cuenca (modificado de Ambrosetti* et al.*, 1995).*

Litoestratigrafía de la zona de Dunarobba: la unidad Fosso Bianco

La Cuenca de Dunarobba ha sufrido distintos episodios de subsidencia y emersión por lo que se alternan distintas fases de sedimentación y erosión. Los análisis sedimentológicos y paleontológicos de las secuencias areníticas y lutíticas han evidenciado la presencia de cuatro unidades litoestratigráficas en esta cuenca lacustre (ver figura Du-1A): Fosso Bianco (Plioceno Medio-Superior), Ponte Naja

(Plioceno Superior), Santa María di Ciciliano (Pleistoceno Inferior) y Acquasparta (Pleistoceno Inferior).

El bosque aparece en la primera de ellas, la Unidad Fosso Bianco (figura Du-1A), constituida por capas de arcillas y arcillas limosas con frecuentes intercalaciones de capas arenosas (normalmente de 1 m de espesor). Las potencias de las capas arcillosas así como la frecuencia y espesor de las intercalaciones arenosas son variables en función del ambiente de depósito al que se asocian (lacustre profundo, costero).

En detalle (Ambrosetti *et al.*, 1995, 1997), la secuencia litoestratigráfica correspondiente a la zona del Bosque de Dunarobba comienza (desde el nivel de referencia representado por el punto de afloramiento de los troncos) con una serie de 45 m constituida por materiales arcillo-limosos laminados con frecuentes intercalaciones de niveles arenosos (figura Du-4) y, de forma más esporádica, de horizontes de gravas (constituyen tan sólo el 20% de la secuencia). En algunos niveles el contenido de materia orgánica es muy elevado, con abundantes restos vegetales y lignitos. Esta serie de materiales correspondería a un ambiente palustre pantanoso, instalado en la zona marginal de un lago con zonas emergidas sometidas a procesos pedogenéticos activos (caracterizados por paleosuelos hidromórficos). Es en este ambiente donde se desarrolló el bosque y donde, debido a una elevada velocidad de sedimentación (3 m cada 1000 años), quedó enterrado y rápidamente aislado del ambiente oxidante externo.

Sobre estos 45 m de materiales, y hasta los 116.5 m sobre el nivel de referencia, la serie se hace más homogénea y pasa a estar constituida por arcillas limosas laminadas con escasas intercalaciones de limos arcillosos. Estos materiales representarían los depósitos de un ambiente lacustre profundo de aguas estancadas o débilmente agitadas. La distribución espacial de esta facies lacustre más homogénea parece ejercer una influencia decisiva como barrera geológica dada su menor permeabilidad respecto a la primera serie (facies palustre) que contiene los troncos fósiles.

Caracteres estructurales

El esquema tectónico de la zona ha sido estudiado mediante análisis estructurales, gravimétricos y geoeléctricos así como mediante distintas campañas de prospección de gases en los suelos. Este último método se utilizó para determinar la presencia de discontinuidades tectónicas no visibles superficialmente y cuya existencia queda obliterada debido al comportamiento plástico de los materiales lutíticos. No obstante, esta metodología puede servir también para evaluar la capacidad de los materiales lutíticos de Dunarobba como ba-

rrera frente a la circulación de fluidos y, como tal, será de nuevo comentada en un apartado posterior.

Los análisis estructurales clásicos evidenciaron la existencia de una estrecha red de discontinuidades relacionadas con dos sistemas de fallas normales de dirección N310-320 y N65-95 (figura Du-1A). Este sistema de fallas muestra una cinemática extensional, producida por un campo de esfuerzos distensivos de dirección NE-SW, que parece mantenerse en la actualidad ya que existen evidencias claras de actividad tectónica muy reciente en la zona (Ambrosetti *et al.*, 1997).

La campaña de prospección de gases en suelos (CO_2, He y Rn) realizada a escala regional identificó la presencia de anomalías (vías preferenciales de ascenso de gases) tanto en los bordes como en el interior de la cuenca. Las anomalías existentes en los bordes de la cuenca se relacionan claramente con los sistemas de fracturas ligados a los límites de la misma con los macizos carbonatados circundantes (como ocurre en el límite con los montes Martani, en el borde este de la cuenca, a lo largo de la falla de Acquasparta; figura Du-1A), o con los contactos entre las litologías arcillosas y carbonatadas (en los extremos sur y noroccidental de la cuenca).

Mayor interés presentan las anomalías identificadas en el interior de la cuenca. Estas anomalías (marcadas por los tres gases utilizados en la prospección, CO_2, He y Rn) se disponen linealmente, atravesando totalmente la cuenca, en dirección NE-SW. Esta característica, concordante con los resultados proporcionados por los estudios geoeléctricos y gravimétricos realizados, indica la existencia de un importante elemento tectónico (sin reflejo evidente en superficie) que atraviesa transversalmente la cuenca pasando por Avigliano, Dunarobba y Castel dell' Aquila (figura Du-1A).

El área de Dunarobba se encuentra afectada, por tanto, por procesos neotectónicos activos y, además, los mapas de distribución de gases en suelos indican que esta zona se sitúa en una de las vías preferenciales de migración de fluidos en la cuenca. Ambos aspectos son de especial importancia puesto que se trata de procesos que no favorecerían, en principio, la preservación del bosque fósil.

Características geoquímicas de los materiales de interés

El estudio de las causas que condicionaron la preservación del Bosque de Dunarobba requiere, evidentemente, una reducción de la escala de estudio respecto a la manejada en el apartado anterior. Esta reducción en la escala pasa por el análisis detallado de la madera de los troncos y el de los materiales encajantes directamente en contacto con los mismos. El primero de estos análisis se centró en el estudio del grado de conservación de la madera de los troncos fósiles, mientras que en el segundo se trató de identificar los caracteres mine-

ralógicos y geotécnicos más destacados de las lutitas encajantes en lo que respecta a su comportamiento como barrera geológica.

Características geoquímicas de la materia orgánica

El análisis realizado sobre la madera de los árboles de Dunarobba se enfocó hacia la determinación del grado de degradación de la misma durante su enterramiento. Para ello, se tomaron y analizaron 50 muestras del exterior e interior de un tronco de *Taxodioxylon gypsaceum* a diferentes profundidades desde el nivel del suelo. Los resultados de estos análisis fueron comparados con los realizados sobre 36 muestras de madera actual sin degradar (26 muestras) y degradada (10 muestras) de *Sequoia Sempervirens* tomadas en el NE de California, como especie actual más próxima al *Taxodioxylon gypsaceum*.

Los análisis realizados incluyeron la determinación de las relaciones H:C y O:C de las muestras así como la de su contenido en celulosa. Las muestras de madera moderna sin degradar presentan una proporción muy elevada de polisacáridos (como la celulosa), los componentes bioquímicos más abundantes pero también los más lábiles en la madera. Las maderas degradadas muestran un enriquecimiento relativo en los componentes bioquímicos más estables como la lignina. La evolución de las relaciones H:C y O:C refleja este proceso de empobrecimiento en polisacáridos y enriquecimiento en lignina conforme progresa el proceso de degradación y es fácilmente comparable de forma gráfica (figura Du-2) en el denominado diagrama de Van Krevelen (1961). Como puede apreciarse en ese diagrama, las muestras de Dunarobba presentan relaciones H:C y O:C inferiores a las de las maderas modernas sin degradar pero mayores que las correspondientes a muchas de las muestras de madera moderna degradada. Este resultado resulta consistente con los porcentajes de celulosa determinados en las muestras de Dunarobba ya que se sitúa entre los de las maderas modernas sin degradar y los de las maderas modernas degradadas[68]. Las muestras tomadas radialmente en el tronco analizado no muestran variaciones apreciables en cuanto al grado de degradación y tampoco las muestras tomada a distintas profundidades desde el nivel edáfico actual.

En definitiva, pese a la existencia de una cierta alteración de la madera en los árboles de Dunarobba, lo cierto es que los valores de oxígeno, hidrógeno y carbono son similares a los presentes en árboles actuales y el grado de degradación detectado es menor, en muchos casos, al de maderas actuales (Barbieri *et al.* 1997; Ambrosetti *et al.*, 1997). Todo ello sugiere que, tras el enterramiento de los troncos, el escaso flujo hidrológico a través de los sedimentos arcillosos limitó de forma importante el

[68] El porcentaje de celulosa oscila entre el 30 y 45% en las muestras de Dunarobba, entre el 45 y 60 % en las de madera moderna sin degradar y entre el 0 y 25 % en las de madera moderna degradada (Barbieri et al., 1997).

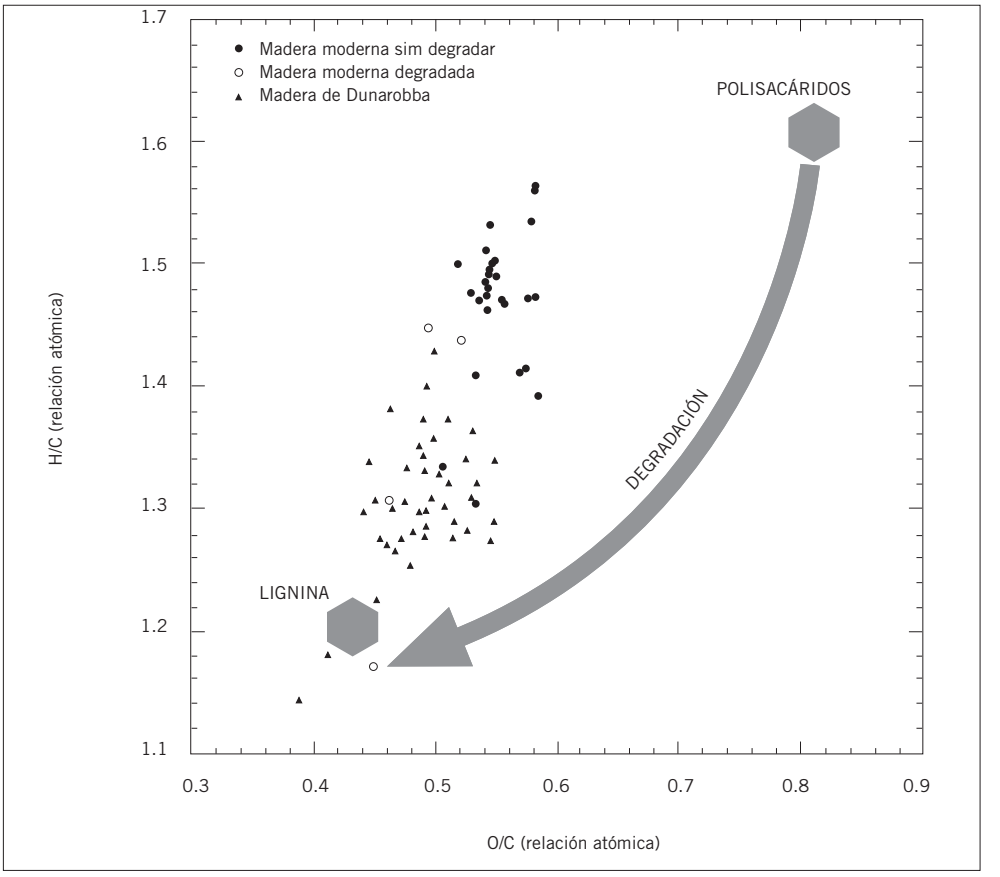


Figura Du-2. Diagrama de Van Krevelen en el que se representan de forma comparada los resultados de los análisis realizados en las maderas de los troncos fósiles de Dunarobba con los obtenidos en maderas modernas (degradadas y sin degradar; ver texto). (Modificado de Barbieri et al.*, 1997).*

aporte de nutrientes, evitando así la instalación de comunidades microbianas capaces de degradar la celulosa (Ambrosetti *et al.*, 1997).

Sólo de forma muy puntual se obtuvieron, además, algunos resultados preliminares acerca de la incidencia de la degradación de la materia orgánica (madera) sobre los contenidos y migración de algunos elementos de interés (U, Th; Barbieri *et al.*, 1997). Los análisis realizados en las muestras de madera del tronco fósil no detectaron niveles de radiación superiores a los del fondo regional. Por tanto, resulta razonable pensar que no contiene cantidades anormales de radioisótopos que hubiesen podido migrar desde las arcillas encajantes durante la etapa de enterramiento. Tampoco los contenidos de U y Th determinados en las arcillas situadas en contacto directo con el tronco fósil analizado muestran valores anómalos: las concentraciones de U oscilan entre 1 y 3 ppm y las de Th entre 5 y 10 ppm, valores similares a los normalmente encontrados en este tipo de depósitos lutíticos en Italia. Las relaciones $^{234}U/^{238}U$ determinadas en estas muestras se encuentran próximas al equilibrio, quizás con una muy escasa lixiviación de U asociada al ambiente reductor.

Durante el desarrollo del estudio del análogo de Dunarobba se realizó, además, un experimento para determinar la posible influencia de los componentes

orgánicos en la solubilidad del Pu (los productos de alteración de la celulosa incluyen compuestos orgánicos que pueden actuar como agentes complejantes de elementos de baja solubilidad, como el Pu). Para ello se analizó comparativamente la concentración de Pu que podía existir en un extracto obtenido de una muestra de madera del bosque (es decir, degradándola mucho más de lo que está i*n situ*) y la que existe en una solución de NaOH.

Los resultados obtenidos indican que, en el primer caso, la concentración de Pu era de 10^{-8} M mientras que sólo era de 10^{-11} M en el segundo; ello supone un aumento de tres órdenes de magnitud en las concentraciones de este elemento debido a la presencia de los productos de degradación de la celulosa (Miller *et al.,* 1994, 2000). Sin embargo, si los procesos de degradación de la celulosa se mantuvieran en los límites identificados en Dunarobba, dentro de un hipotético sistema de almacenamiento, este problema desaparecería puesto que el incremento de solubilidad no alcanzaría los valores forzados en laboratorio.

Características de los materiales lutíticos encajantes

Los materiales lutíticos que enterraron el Bosque de Dunarobba pueden ser descritos como arcillas con proporciones variables de componentes de tamaño limo y arena. Mineralógicamente están constituidos por esmectita, illita (en parte puede ser moscovita detrítica), caolinita, clorita, carbonatos (calcita y soluciones sólidas de calcita y anquerita) y cuarzo de origen detrítico. Caolinita e illita muestran una composición prácticamente constante mientras que las cloritas presentan un amplio rango de composición, con relaciones Al/Si y Mg/Fe muy variables. Las esmectitas están constituidas fundamentalmente por interestratificados de montmorillonita dioctaédrica (de composición muy variable) e illita. Junto con estos interestratificados se ha identificado, de forma más puntual, la presencia de clorita-montmorillonita y de saponita.

Los análisis geotécnicos preliminares (Barbieri *et al.*, 1997) indican que las arcillas de esta secuencia presentan un estado de sobreconsolidación, con valores muy elevados de límite plástico (1,5 a 9 MPa). Este estado de sobreconsolidación (mayor resistencia a la rotura de la microestructura de la roca) podía estar relacionado con la presencia de cementos carbonatados ($CaCO_3$) en los materiales. Asimismo, estos análisis han puesto de manifiesto la existencia de notables diferencias entre los caracteres de las facies lacustres y palustres. De esta forma, los materiales de la facies palustre (en los que se encuentran los troncos fósiles) muestran una mayor variabilidad en la distribución de tamaños de grano y una menor plasticidad que los de la facies lacustre.

Estas diferencias se trasladan directamente a los valores de permeabilidad determinados paralela (k_h) y perpendicularmente a los estratos (k_v) lutíticos de

ambas facies. Los correspondientes a los materiales de la facies lacustre son bastante bajos y homogéneos, con valores de k_v entre $8 \cdot 10^{-11}$ y $4 \cdot 10^{-11}$ m/s, siendo ligeramente mayores en el caso de k_h (relaciones k_h/k_v mayores de uno). Los de la facies palustre (encajantes del Bosque de Dunarobba) presentan valores de k_v ligeramente mayores y más variables (entre $2 \cdot 10^{-10}$ y $3 \cdot 10^{-11}$ m/s), así como relaciones k_h/k_v menores de uno debido a la presencia de niveles limosos intercalados entre las arcillas.

Los valores de permeabilidad determinados en los niveles arenosos situados por encima de la secuencia lutítica, o intercalados en la misma, son notablemente más elevados, en torno los 10^{-4} m/s. Ello favorece que la circulación de las aguas subterráneas de la zona se produzca a través de estos materiales, especialmente a techo de la secuencia lutítica donde son más abundantes.

En este contexto, los bajos valores de permeabilidad existentes en el conjunto de la secuencia lutítica determinan su actuación como barrera hidráulica frente a los fluidos que circulan, o han circulado, a través de los materiales arenosos. La permeabilidad todavía menor de los materiales lutíticos de la facies lacustre, respecto a la de la facies palustre situada por debajo en la secuencia (y en la que se encajan los troncos fósiles), ha podido restringir adicionalmente esta circulación, aislando todavía más los materiales infrayacentes (facies palustre) de los posibles flujos de infiltración.

Transporte de gases a través de los materiales lutíticos

Los estudios de prospección de gases en suelos pueden ser utilizados, además de como metodología de caracterización estructural, para determinar la efectividad de los materiales arcillosos como barrera frente a la migración de gases (Duddridge *et al.*, 1991; Lombardi y Valentini, 1996). Los propios caracteres de la cuenca del Tíber, una cuenca con relleno fundamentalmente lutítico y con sistemas geotermales caracterizados por una importante fase gaseosa en su base, resultan *a priori* muy adecuados para este tipo de estudio.

Los resultados presentados por Ambrosetti *et al.* (1997) en este sentido tienen todavía un carácter preliminar pero pueden reseñarse algunos aspectos de interés, tanto sobre el transporte de gases en medios arcillosos como en sus repercusiones en la conservación del bosque fósil.

El análisis de la distribución de gases (fundamentalmente de Rn) a lo largo de un perfil E-W de la cuenca ha evidenciado tres sectores bien definidos: el sector oeste, caracterizado por elevadas concentraciones de gases, el sector central con concentraciones mucho menores y el sector este, en el que de nuevo aumentan las concentraciones. Las investigaciones gravimétricas indican que el espesor de los materiales lutíticos aumenta de oeste a este, por lo que la potencia de estos materiales no es el único factor que determina la mayor o menor fa-

cilidad de migración de los gases. De esta forma, en el sector oeste aparecen importantes anomalías de gases dado que se conjuga el poco espesor de la cobertera lutítica con la presencia de fracturas importantes que actúan como vías preferenciales de transporte; en el sector este, con una cobertera lutítica muy importante, la presencia de una falla de escala regional[69] condiciona la aparición también de notables anomalías. Sólo en el sector central, sin sistemas de fracturación importantes, el espesor de la secuencia lutítica parece haber ejercido una función de barrera a la migración de gases.

Los resultados de las campañas regionales de prospección indicaban que la zona de Dunarobba se encontraba en una de estas vías de circulación preferente de fluidos dentro de la cuenca del Tíber. Por este motivo, y para determinar como incidía esta circunstancia en la conservación del bosque fósil, se realizó una campaña de prospección más detallada en este punto concreto de la cuenca. Los resultados de esta campaña ponían de manifiesto la existencia de anomalías de los tres gases analizados (CO_2, He y Rn) aunque ninguna de ellas afectaba, en concreto, la zona del bosque fósil, disponiéndose a su alrededor (figura Du-3). La distribución areal de las anomalías sugería la existencia de una compartimentación del material lutítico en bloques limitados por fracturas, pero en sí mismos no fracturados, disponiéndose el bosque de Dunarobba en uno de estos bloques individualizados.

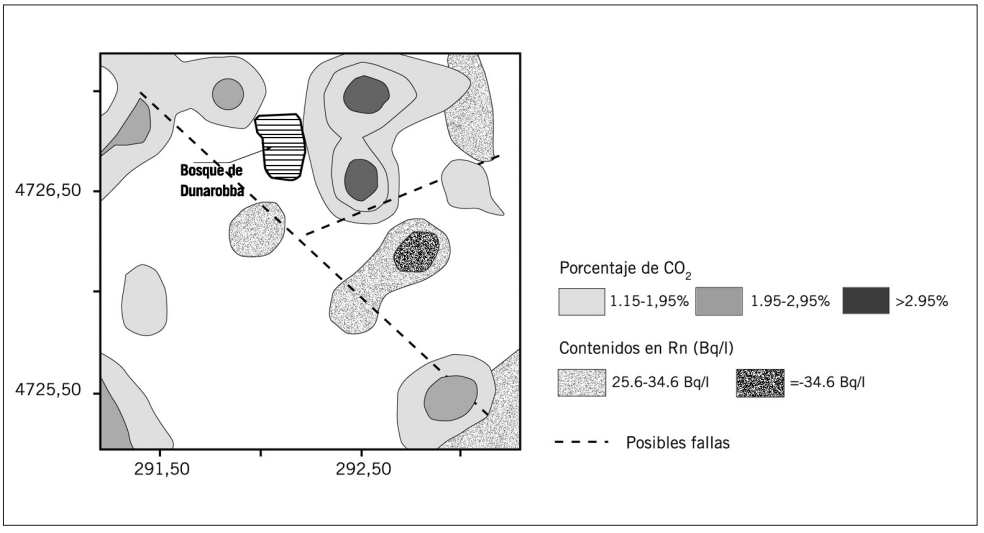


Figura Du-3. Esquema de la distribución de las anomalías de gases en los suelos de la zona de Dunarobba. Se ha sintetizado la distribución de las anomalías de CO_2 y Rn obviado las de He, ya que sus resultados son coincidentes con los anteriores (basado en Ambrosetti et al*., 1997). Las coordenadas están expresadas en kilómetros.*

En definitiva, los sistemas de fracturación que afectan a los materiales lutíticos delimitan las vías preferenciales de migración de fluidos en la cuenca del

[69] Relacionada, asimismo, con el ascenso de soluciones termales, tal como atestiguan los depósitos travertínicos de la zona.

Tíber. En zonas sin una intensa fracturación, el espesor de la secuencia lutítica resulta suficiente para impedir la migración de gases; sin embargo, en aquellas zonas afectadas por sistemas de fracturas, la cobertera lutítica pierde su capacidad de limitar esta migración.

Ello supone que, a escala de cuenca, el relleno lutítico no se comporta como una barrera efectiva frente a la migración de fluidos debido al cortocircuito provocado por los sistemas de fracturación. Sin embargo, a menor escala, estos sistemas de fracturación delimitan bloques que mantienen un comportamiento coherente como barrera; estos bloques de material arcilloso, con una muy baja conductividad hidráulica, impiden la circulación de fluidos que se orienta preferentemente a través de las fracturas limitantes. Esta circunstancia explicaría la preservación del bosque de Dunarobba en una zona en la que existe un importante sistema de discontinuidades en los materiales.

Geoquímica isotópica y movilidad de radionucleidos en el material lutítico

La caracterización isotópica se centró en los materiales lutíticos que se situaban en torno a los troncos fósiles, analizando la distribución de los isótopos de Sr, Ra, Th y U tanto en la vertical como en la horizontal respecto a los mismos.

Los valores de la relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ se determinaron en las fracciones silicatadas y carbonatadas de las muestras lutíticas. Los obtenidos en la fracción carbonatada oscilan entre 0,70833 y 0,7087, valores que podrían estar asociados a la precipitación de material cementante a partir de aguas meteóricas que hubiesen estado en contacto con los materiales carbonatados meso y cenozoicos que afloran en el área de Dunarobba. Los valores de esa relación varían apreciablemente entre las muestras analizadas, lo que sugiere que cada horizonte sedimentario se comporta como un sistema geoquímico cerrado. Los valores determinados en la fracción silicatada de las muestras son mayores que los de la fracción carbonatada y también se comportan como un sistema cerrado respecto a esta última fracción.

Las concentraciones de U en los materiales arcillosos no muestran una relación directa con el contenido de materia orgánica pese a que la materia orgánica constituye un efectivo sumidero para el U presente en las aguas intersticiales. Según Barbieri *et al.* (1997), esta falta de correspondencia indicaría que la permeabilidad en los distintos niveles sedimentarios (e incluso la de un mismo nivel) es lo suficientemente baja como para evitar que la materia orgánica produzca una extracción sistemática del U, aunque esta interpretación necesitaría de un análisis más detallado.

Existe un evidente desequilibrio en la relación $^{226}Ra/^{238}U$ en al menos seis de las muestras analizadas, desequilibrio provocado por la migración de ^{226}Ra o ^{230}Th (padre del ^{226}Ra) y no por la de ^{238}U en los medios más reducidos (existe un exceso de este isótopo tanto en muestras enriquecidas como empobrecidas en materia

orgánica). Además, la relación $^{226}Ra/^{228}Th$ marca idénticos estados de equilibrio o desequilibrio que la $^{226}Ra/^{238}U$, por lo que se puede concluir que el Th es el elemento responsable de las variaciones observadas.

Los cálculos preliminares realizados sobre la distancia de migración característica por difusión para ^{230}Th, ^{228}Th y ^{234}U proporcionan valores de 20, 14 y 10 cm respectivamente. Este grado de movilización de radionucleidos a escala micro o mesoscópica en materiales arcillosos, y durante periodos de tiempo prolongados, no supone la existencia de una migración macroscópica importante y se encuentra asociada a sistemas cerrados de circulación de fluidos.

En definitiva, las determinaciones isotópicas de Sr, U y Th en las fases carbonatadas y filosilicatadas de los materiales pelíticos parecen indicar que cada capa lutítica se comporta como un sistema geoquímico cerrado e individualizado. La movilidad de esos radionucleidos en las arcillas de Dunarobba es muy reducida, alcanzando escasas distancias de difusión. Todo ello sugiere la ausencia de un flujo advectivo importante (actual o pretérito) en los materiales lutíticos de Dunarobba.

Hidrogeología e hidrogeoquímica

La zona de Dunarobba se inscribe en un sistema hidrogeológico notablemente complejo tanto a escala local, por la heterogeneidad de los materiales detríticos pliocenos, como regional, con la presencia de manifestaciones geotermales en la zona. Hasta el momento sólo se han esbozado los principales rasgos de este sistema recurriendo, fundamentalmente, a la interpretación de los datos hidrogeoquímicos dentro del contexto estructural de la zona (Tazioli y Zuppi, 1997).

En la zona de Dunarobba confluyen tres sistemas de flujo subterráneo (Ambrosetti *et al.*, 1995; Tazioli y Zuppi, 1997):

- un sistema de flujo asociado al acuífero más superficial, representado por las aguas de tipo bicarbonatado-cálcico que circulan por los materiales detríticos del Plioceno. La composición isotópica de las soluciones refleja su carácter superficial (los valores de $\delta^{18}O$ = -6‰ respecto a SMOW y de $\delta^{13}C$ = -12‰ respecto a PDB están controlados por las precipitaciones y por el CO_2 edáfico de la zona, respectivamente) y es apreciable la influencia antrópica en su quimismo,
- un sistema de flujo asociado al acuífero más profundo, representado también por aguas de tipo bicarbonatado-cálcico pero con rasgos isotópicos ($\delta^{18}O$ = -5.5‰ respecto a SMOW y $\delta^{13}C$ = 7.5‰ respecto a PDB) indicativos de una marcada interacción con los materiales carbonatados mesozoicos infrayacentes y sin huellas de actividad antrópica en su quimismo, y
- un sistema de flujo intermedio entre los dos anteriores, constituido por aguas

de tipo bicarbonatado-clorurado sódico, poco influenciadas por la actividad antrópica, que circulan a través de los sedimentos Pliocenos más profundos o a lo largo de la interfase con los materiales carbonatado-detríticos prepliocenos. Posiblemente, las aguas de este acuífero estén constituidas por soluciones intersticiales aisladas (con sus caracteres originales clorurado sódicos) en los niveles más profundos de los materiales pliocenos de la cuenca.

El acuífero detrítico superior, al que se asocia el bosque de Dunarobba, es un acuífero heterogéneo de tipo multicapa, en el que los sistemas de flujo activo se asocian a los niveles arenosos de mayor permeabilidad intercalados en la serie y limitados por los materiales lutíticos de baja permeabilidad. Debido a estas diferencias, cada capa presenta sus propias características hidrológicas e hidroquímicas.

La recarga de este acuífero presenta una componente de infiltración superficial (figura Du-4) en la que, además, se evidencia la existencia de máximos estacionales en las concentraciones en nitratos (y fosfatos) debidos a la movilización de los fertilizantes utilizados en las labores agrícolas de la zona. Se trata de aguas con valores de pH entre 7 y 8 y caracteres oxidantes, cuyo flujo queda restringido a los niveles de mayor permeabilidad de la serie, sin afectar a los materiales lutíticos entre los que aparecen los troncos fósiles.

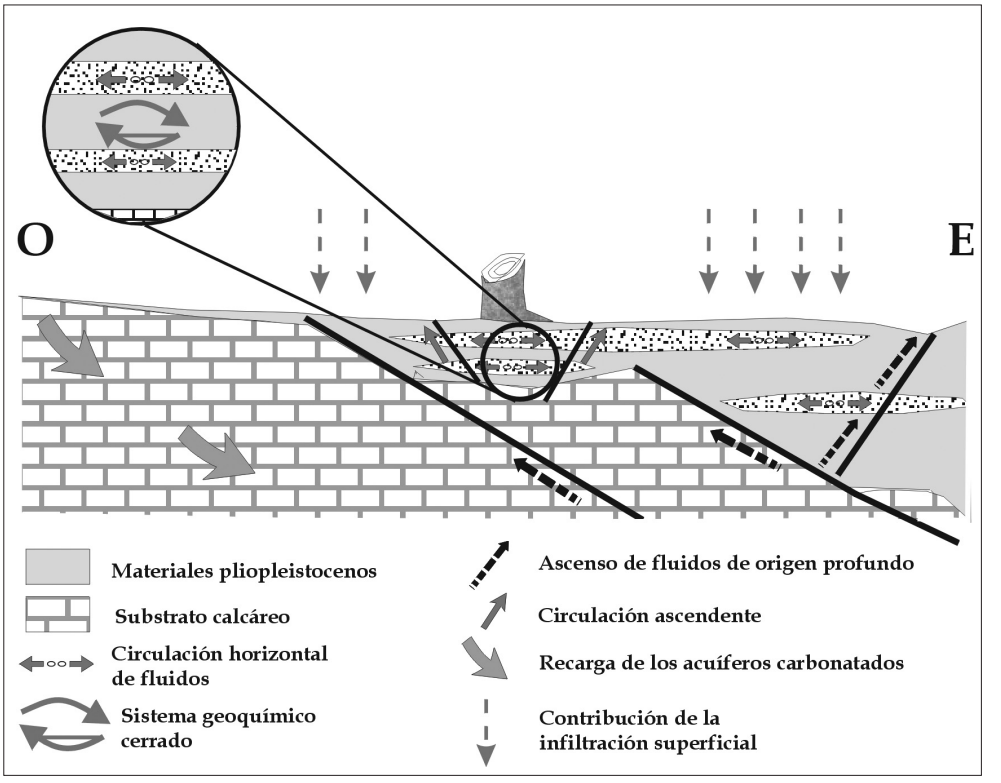


Figura Du-4. Modelo conceptual de funcionamiento hidrogeológico en la cuenca de Dunarobba (modificado de Valentini et al., 1997).

No existen muchos datos sobre las características de las soluciones que saturan los niveles más impermeables de este acuífero. Barbieri *et al.* (1997) señalan que las aguas extraídas de las arcillas próximas a uno de los troncos fósiles presentan valores de Eh de –30 a –94 mV y de pH de 7,39 a 8,66. Pese a la necesaria prudencia en la interpretación de este tipo de análisis en extractos, estas características indicarían la existencia de un ambiente reductor y básico (favorable a la preservación de la materia orgánica en estos niveles), poco o nada afectado por el carácter oxidante de las soluciones circulantes a través de los materiales areníticos. Esta independencia se encuentra confirmada por los datos isotópicos determinados en los materiales lutíticos de este acuífero multicapa, datos que sugieren que cada capa se comporta como un sistema geoquímicamente cerrado e individualizado del resto de materiales.

Además de la componente de infiltración, el acuífero superior presenta claras contribuciones de los acuíferos inferiores a través del sistema de fracturas que afecta a los materiales detríticos pliocenos (figura Du-4). El sistema de flujo más profundo tiene su recarga a través de los macizos carbonatados que rodean la cuenca de Dunarobba y su parte inferior se encuentra en conexión con el acuífero Jurásico-Triásico regional (a través de fracturas), así como afectada por fluidos derivados de la actividad volcánica existente en la Italia Central. La interacción con los materiales evaporíticos triásicos que constituyen la base de este acuífero confiere a las aguas elevadas concentraciones de Ca, Mg y SO_4^{2-}, y la influencia volcánica provoca la presencia de una fase gaseosa constituida fundamentalmente por CO_2.

Se trata, por tanto, de un sistema geotermal de baja-media entalpía, similar a los existentes en el Centro de Italia, cuya descarga se produce a través de los manantiales termales de la zona (como el de San Gemini, a 20 km de Dunarobba; figura Du-1A). Evidentemente, la presencia de estas manifestaciones termales surgentes a través de los materiales detríticos pliocenos es indicativa, tanto de la existencia de conexiones directas entre el acuífero carbonatado y la superficie, como de la posible participación de estas aguas profundas en la recarga del acuífero superior.

Los análisis químicos de las muestras procedentes de los sondeos realizados en la zona de Dunarobba han evidenciado la presencia de este tipo de aguas bicarbonatadas cálcicas más profundas, así como de aguas de tipo clorurado sódico del acuífero intermedio. Estas últimas serían removilizadas por las aguas bicarbonatadas cálcicas que, con una elevada presión de gases, las arrastrarían en su ascenso hacia la superficie a través del sistema de fracturas. Ambos tipos de soluciones, las cloruradas sódicas y las bicarbonatadas cálcicas, se mantienen relativamente constantes en el tiempo, definiendo fuertes anomalías de cloruro en los mapas de distribución superficial realizados. Esta distribución es similar a la marcada por las anomalías de He, Rn y CO_2 encontradas en la campaña de prospección regional de gases en sue-

los, indicando la presencia de una importante discontinuidad en la cuenca orientada de NE a SW y evidenciando que la zona en la que aparecen los troncos fósiles se encuentra en una vía preferencial de flujo de los fluidos profundos. Este fenómeno de ascenso de fluidos se encuentra todavía activo y es consecuencia de la apreciable actividad tectónica iniciada en el Plioceno.

Pese a este complejo sistema de flujo (aguas y gases) aparentemente no se producen mezclas entre los fluidos superficiales y los profundos excepto a favor de los sistemas de fracturación, por lo que los movimientos verticalizados de fluidos se restringen exclusivamente a estos accidentes tectónicos. Los materiales lutíticos de baja permeabilidad afectados por estos sistemas de fracturación mantienen su capacidad de aislamiento respecto a estos fluidos profundos sólo en los bloques compartimentados por las fallas. El Bosque de Dunarobba se encuentra en uno de esos bloques, circunstancia que explicaría su conservación en una zona que, a gran escala, se sitúa en una vía de ascenso preferente de fluidos.

Analogías

En la valoración sobre la importancia en la evaluación de la seguridad y en la comunicación al público de los análogos incluidos dentro del proyecto MIRAGE (Bruno *et al.*, 1995a), el análogo de Dunarobba era considerado como de alta y muy alta relevancia, respectivamente.

La capacidad aislante a largo plazo de las barreras bentoníticas es un aspecto de interés genérico en la evaluación de la seguridad. Y, *per se*, la existencia del Bosque Fósil de Dunarobba es una demostración de esta capacidad, fácil de comunicar a audiencias no técnicas. Sin embargo, los objetivos planteados en el trabajo de Valentini *et al.* (1997) sobre este análogo se centraron en la determinación de los procesos geológicos, hidrogeológicos y geoquímicos responsables de la preservación del bosque fósil, es decir, las causas por las que la barrera arcillosa actuó como aislante de los troncos fósiles en este contexto geológico particular.

En este sentido, el estudio del Bosque de Dunarobba se aleja de los planteamientos más frecuentes en el ámbito de los análogos naturales. No incluye (o lo hace de forma muy general) el análisis de procesos específicos de interés directo en relación con el comportamiento de las barreras arcillosas en la evaluación de la seguridad, ni explota otras posibilidades de estudio como las relacionadas con la degradación de la materia orgánica (por ejemplo, la especiación de elementos traza en presencia de los componentes orgánicos derivados de la degradación de la madera), la migración de radionucleidos o el papel de la actividad microbiana, aspectos todos ellos indicados en la revisión de Miller *et al.* (1994) como estudios de potencial interés en este análogo.

Quizás por ello, en la última revisión realizada sobre los análogos naturales por Miller *et al*, (2000) sigue haciéndose referencia a este caso como un análogo mal caracterizado o de utilidad muy general y cualitativa. En este apartado se recogen los resultados más significativos suministrados por este análogo, incluyendo tanto los resaltados en el propio estudio como aquéllos otros destacados en la bibliografía sobre el tema (fundamentalmente, Miller *et al.*, 1994, 2000). Las principales analogías se refieren a los materiales (bentonita y materia orgánica) y a los procesos de transporte y retardo en ambientes arcillosos (incluyendo el transporte de gases).

Analogías de materiales

Bentonita: función de barrera hidráulica

Una de las funciones clave de la barrera de bentonita es restringir el movimiento del agua y, en su caso, de radionucleidos en el sistema de almacenamiento. Tras el sellado del sistema de almacenamiento, las aguas subterráneas que alcancen el campo próximo serán adsorbidas por la bentonita, provocando su expansión. Los límites físicos impuestos por la roca encajante restringirán esta expansión provocando: (a) un incremento en la presión de hinchamiento de la bentonita confinada (que alcanzará valores de hasta varias decenas de MPa) y una considerable reducción de su conductividad hidráulica; y (b) el desplazamiento localizado de la bentonita a través de las pequeñas fisuras y grietas de la roca encajante, taponando estas posibles vías de flujo y de transporte de solutos potencialmente agresivos del contenedor y del combustible gastado. Además, durante el hinchamiento, los espacios porosos de la bentonita quedan muy comprimidos hasta el punto de que ni los microbios ni los coloides son capaces de moverse a través de ellos. Combinados, todos estos procesos conducen a un aumento de la capacidad de aislamiento del contenedor de su entorno.

Los árboles preservados de Dunarobba (Ambrosetti *et al.*, 1992; Benvegnú *et al.*, 1988), todavía en su posición vertical original y compuestos de madera, constituyen un ejemplo excepcional de la capacidad de aislamiento de las arcillas. Estos árboles están envueltos en arcillas lacustres por encima de las cuales hay depósitos arenosos a través de los que circula el agua oxidante libremente. No obstante, la baja conductividad hidráulica de la envuelta arcillosa (10^{-13} m/s) respecto a la de los materiales arenosos (10^{-4} m/s) ha impedido la llegada de esas aguas a los troncos, evitando su descomposición. Desgraciadamente no existe información detallada sobre la distribución de las poblaciones microbianas ni sobre los contenidos de coloides en las aguas que permita matizar esta conclusión cualitativa.

Pese a ello, la única referencia hecha a este análogo en un ejercicio de evaluación de la seguridad resalta, precisamente, el aspecto inhibidor de la actividad

microbiana que parece mostrar la envuelta arcillosa de los troncos (SR-97; SKB, 1999b, Volumen de Procesos).

Celulosa

La degradación de la celulosa

En los ambientes naturales este material es bastante común y resulta conocido que se descompone rápidamente cuando se encuentra expuesto al agua y a la atmósfera. Aunque en un sistema de almacenamiento no se van a producir condiciones de exposición subaérea, la celulosa puede descomponerse para formar grandes volúmenes de gas, principalmente metano y CO_2, por medio de las siguientes reacciones en cadena: (i) la hidrólisis de la celulosa para formar polisacáridos solubles; (ii) hidrólisis (favorecida física y microbianamente) de los polisacáridos para formar glucosa; y (iii) descomposición de la glucosa inducida por la actividad microbiana (tanto anaeróbica como aeróbica) para formar compuestos orgánicos, CO_2, H_2 y CH_4. La primera reacción tiene lugar más rápidamente en condiciones de elevado pH (un proceso usado industrialmente en la producción de papel) como las esperables en un sistema de almacenamiento y, además, debido al bajo peso molecular de los productos de la hidrólisis éstos serán fácilmente usados como substratos microbianos. Las reacciones segunda y tercera dependen de las poblaciones de bacterias presentes en el campo próximo y de las condiciones redox imperantes.

En el sistema de almacenamiento, las reacciones de degradación de la celulosa pueden estar acopladas a las reacciones de corrosión de los metales puesto que algunas de las reacciones aeróbicas competirán por los limitados oxidantes disponibles, mientras que la producción de hidrógeno a partir de la corrosión del metal puede inhibir algunas de las reacciones de degradación de la celulosa. El balance real entre la corrosión metálica y la degradación de la celulosa dependerá de los volúmenes relativos de estos materiales y de las condiciones fisicoquímicas particulares y será, por tanto, específico del lugar estudiado. Sin embargo, este acoplamiento puede no ser importante puesto que la fase aeróbica es previsible que sea de muy corta duración en el sistema de almacenamiento.

En cualquier caso, en Dunarobba no puede analizarse este acoplamiento ya que no existe analogía para los elementos metálicos involucrados. Sin embargo, la existencia de árboles todavía compuestos por madera tras 2 Ma de enterramiento evidencia que la velocidad de degradación de la celulosa ha sido drásticamente reducida por el efecto protector de la envuelta arcillosa. Se trata de una conclusión complementaria a la de la capacidad de aislamiento hidráulico comentada en el apartado anterior y también básicamente cualitativa debido a la inexistencia de estudios específicos.

Productos de la degradación de celulosa

Los productos solubles de la destrucción de la celulosa incluyen moléculas orgánicas que pueden actuar como agentes complejantes de algunos radionucleidos insolubles, incrementando la solubilidad de los elementos tóxicos en el sistema de almacenamiento. Los efectos de este proceso se han estudiado en el laboratorio y en algunos pocos análogos.

Como parte del estudio de Dunarobba, se analizó experimentalmente el efecto de los productos de degradación de la celulosa sobre la solubilidad del Pu. Se encontró que la solubilidad de este elemento aumentaba en tres órdenes de magnitud (de 10^{-11} a 10^{-8}M) en un lixiviado de madera de Dunarobba respecto a la que presentaba en una solución de NaOH. Si el proceso de degradación de celulosa en un sistema de almacenamiento se redujese al rango del observado en Dunarobba, ni la producción de gas ni el aumento de la solubilidad de los radionucleidos serían problemas significativos. Este resultado podría ser de interés en el caso de los almacenamientos de residuos de media-baja actividad (en los que se incluyen materiales compuestos de celulosa). No obstante, Miller *et al.*, (1994, 2000) indican que el valor como analogía para este tipo de residuos se encuentra muy limitado por la ausencia de condiciones alcalinas en Dunarobba, condiciones que son esperables en este tipo de sistemas de almacenamiento.

Analogías del transporte y retardo de radionucleidos

Transporte y retardo en materiales arcillosos

Este aspecto no constituyó una parte prioritaria del estudio del análogo aunque se obtuvieron algunos datos puntuales sobre la movilidad de algunos radionucleidos (Sr, U, Th).

Los resultados obtenidos indicaban que la movilidad de estos elementos en las arcillas de Dunarobba es muy reducida, alcanzando escasas distancias de migración. Por otro lado, cada capa de material lutítico parecía comportarse como un sistema geoquímico cerrado e individualizado. Todo ello sugiere la ausencia de un flujo advectivo importante (actual o pretérito) en los materiales lutíticos de Dunarobba.

El bosque fósil de Dunarobba podría proporcionar datos semicuantitativos adicionales sobre algunos de los procesos de interés relacionados con el transporte y retardo en materiales arcillosos. Así, la preservación de la celulosa en los árboles, junto con sus productos de degradación, permitiría el estudio de la formación de complejos de elementos traza a partir de arcillas con materia orgánica de la madera, y su migración en un ambiente no perturbado y un periodo de tiempo bien cuantificado de 1 Ma (Miller *et al.*, 1994, 2000). No obstante, este tipo de estudios no han sido realizados hasta la fecha.

Transporte de gases a través de materiales arcillosos

Los resultados presentados por Ambrosetti *et al.* (1997) tienen todavía un carácter preliminar pero pueden reseñarse algunos aspectos de interés, tanto sobre el transporte de gases en medios arcillosos como sobre sus repercusiones en la conservación del bosque fósil.

Los resultados de las campañas regionales de prospección indicaron que la zona de Dunarobba se encontraba en una de las vías de circulación preferente de fluidos dentro de la cuenca del Tíber. Sin embargo, ninguna de las anomalías gaseosas detectadas afecta a la zona del bosque fósil sino que se disponen a su alrededor. La distribución areal de las anomalías sugiere la existencia de una compartimentación del material lutítico en bloques limitados por fracturas, pero en sí mismos no fracturados, disponiéndose el bosque de Dunarobba en uno de estos bloques individualizados.

La conclusión de estas observaciones se resume en que a escala de cuenca, el material lutítico no se comporta como una barrera efectiva frente a la migración de fluidos debido al cortocircuito provocado por los sistemas de fracturación. Sin embargo, a menor escala, estos sistemas de fracturación delimitan bloques que mantienen un comportamiento coherente como barrera; estos bloques de material arcilloso, con una conductividad hidráulica muy baja, impiden la circulación de fluidos que se orienta preferentemente a través de las fracturas limitantes. Esta circunstancia explicaría la preservación del bosque de Dunarobba en una zona en la que existe un importante sistema de discontinuidades en los materiales.

Aportaciones a la evaluación de la seguridad

La contribución más relevante de Dunarobba a la evaluación de la seguridad es en el aumento de la confianza del concepto de almacenamiento planteado, en este caso en relación con la capacidad aislante de las arcillas a largo plazo.

El estudio realizado por Valentini *et al.* (1997) confirma que la conservación del bosque de Dunarobba está directamente relacionada con la capacidad aislante de los materiales arcillosos que lo enterraron. Este hecho, en sí, sólo apoyaría la efectividad como barrera de esos materiales, premisa sobre la que surgió el interés de este fenómeno como análogo natural. Sin embargo, quizás el aspecto más destacado de este trabajo se encuentre en la delimitación precisa del contexto en el que funcionó esa barrera, aspecto normalmente olvidado cuando se habla de este análogo.

La formación arcillosa de Dunarobba representa una barrera hidráulica sólo a escala local, en las zonas no relacionadas con el sistema de fracturación. A escala de cuenca, la formación se comporta de forma frágil y representa un medio con-

ductor de fluidos. No obstante, y aunque de forma local, estos resultados manifiestan la notable actuación de las arcillas como barrera geológica frente al flujo y migración de radionucleidos, incluso en un sistema tan complejo y con características tan inapropiadas para un AGP de RAA como el que se ha descrito (una zona con tectónica activa, procesos de levantamiento e intensa erosión y/o flujos subterráneos hidrotermales).

Lo realmente excepcional no es que la barrera de arcillas haya preservado el Bosque de Dunarobba durante dos millones de años, sino que lo haya hecho en las condiciones a las que está sometido el sistema.

Aportaciones a la comunicación a audiencias no técnicas

Si bien los resultados obtenidos no parecen haber sido muy útiles para las necesidades de la evaluación de la seguridad, el análogo de Dunarobba muestra su mayor potencial en la comunicación a audiencias no técnicas de la capacidad aislante de las arcillas a largo plazo. De hecho, esta utilización del análogo es la más referenciada en las revisiones sobre el tema (Miller *et al.*, 1994, 2000).

El extraordinario grado de conservación del Bosque Fósil de Dunarobba ha tenido un considerable reflejo en la difusión de su propia existencia en ámbitos muy distintos, tanto actuales (periodísticos) como históricos (hay referencias al mismo desde el siglo XVII; Benbegnú *et al.*, 1988). Circunstancia que, evidentemente, puede facilitar todavía más el empleo de este análogo de cara al público.

Como ejemplo de la utilización de este análogo puede indicarse que constituye uno de los ejemplos incluidos (junto con Oklo, Cigar Lake y el cañón del Kronan) dentro de la exhibición flotante que realiza el SKB sueco todos los veranos a bordo del barco Sigyn. La experiencia obtenida en estas exhibiciones ha sido realmente positiva, suministrando al público una adecuada perspectiva de las escalas de tiempo geológicas manejadas en la evaluación de la seguridad (Lindqvist, 1996).

1.3. Ambientes hiperalcalinos

El cemento es un componente importante en la mayor parte de los conceptos de almacenamiento de residuos radiactivos que, independientemente del tipo de residuos (de alta, media o baja actividad) se usará en distinta medida en la construcción del sistema de almacenamiento. En los almacenamientos de RAA su uso principal estará limitado a la estabilización de los túneles de acceso durante la fase de construcción, al sellado de fracturas y a su uso como tapones permanentes durante el sellado final de túneles y galerías. En los almacenamientos de baja y media los volúmenes de cemento y hormigón serán mucho mayores (los componentes del residuo, la matriz de inmovilización, el material de relleno y las estructuras de ingeniería); en tales casos el ambiente

químico del campo próximo estará condicionado en gran medida por este material. El conocimiento del ambiente químico del campo próximo es importante en la evaluación de la seguridad puesto que afecta a la solubilidad y especiación de los radionucleidos en el residuo y, por tanto, a su velocidad de liberación y a la magnitud del retardo durante el transporte.

La aplicabilidad de los análogos hiperalcalinos a los RAA, resulta evidente desde el punto de vista del comportamiento de materiales y de los procesos implicados en el transporte de radionucleidos a través del sistema multibarrera bajo tales condiciones. La analogía con los casos contemplados en este informe es quizás mas patente para los almacenamientos someros de residuos de baja y media actividad dada la importancia del cemento en tales conceptos, la mayor posibilidad, *a priori,* de entrada de aguas oxicas en el sistema y formación de frentes de reacción.

Por otra parte, desde un punto de vista mas amplio y conceptual del comportamiento de los sistemas de almacenamiento, es importante destacar el potencial uso de este tipo de análogos, al diseño y orientación de las instalaciones de almacenamiento respecto del flujo general subterráneo y, por tanto, a las posibles configuraciones resultantes de las plumas hiperalcalinas en la evolución del sistema (figura Hi-1). Este aspecto, parece no haberse tenido muy en cuenta, al menos de forma explícita, en la mayor parte de los estudios de seguridad realizados hasta la fecha.

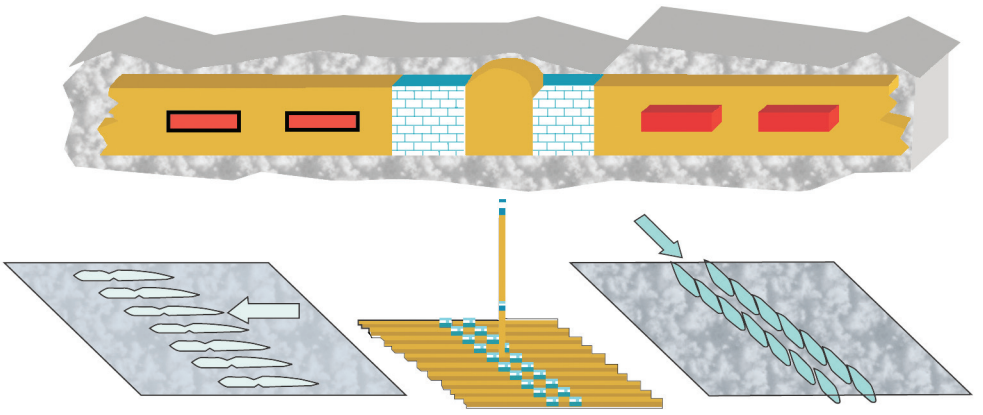


Figura Hi-1. Configuración del sistema de almacenamiento de residuos versus el flujo subterráneo general y consiguientes configuraciones de las plumas alcalinas resultantes, considerando únicamente los tapones finales de las galerías de almacenamiento de hormigón.

En las escalas de tiempo requeridas para la seguridad de un AGP de RAA, el cemento sufrirá varias etapas de degradación (Lagerblad y Trägardh, 1995) en función de las características del medio, fundamentalmente de la composición del agua subterránea y del material encajante.

Las propiedades favorables del cemento para su uso en un almacenamiento de residuos radiactivos son su resistencia mecánica, su baja permeabilidad y el mantenimiento de un ambiente alcalino a largo plazo. Esta última propiedad es de particular relevancia en el confinamiento de los residuos radiactivos puesto que la solubilidad de la mayoría de los radionucleidos y, por tanto, su potencial transporte, son sustancialmente menores en ambientes fuertemente alcalinos (Berner, 1990; Langmuir, 1997; Vuorinen *et al.*, 1998); . Un aspecto beneficioso adicional de estos ambientes es la inhibición casi completa de la actividad bacteriana debido a las condiciones extremas de pH.

El Cemento Portland (DSPC, *Degerham Standard Portland Cement*) es uno de los tipos de cemento considerados en la construcción del sistema de almacenamiento. Este tipo de cemento se fabrica calentando una mezcla de arcilla y caliza en proporción 1:4 hasta una temperatura de 1.450 ºC. Cuando se enfría, las fases de cemento son cristalinas, fundamentalmente alita y belita. Este material se cuartea y mezcla con distintos aditivos (por ejemplo yeso) para dar al producto las propiedades deseadas[70].

El hormigón es una mezcla de cemento, arena, grava o fragmentos de roca y agua. El cemento y el agua forman la pasta de cemento, que se endurece debido a las reacciones de hidratación de los granos del cemento. Los principales productos de hidratación son silicatos de calcio hidratados pobremente cristalinos. Estos silicatos forman un gel que se conoce como CSH[71]. En el hormigón endurecido, las fases CSH son las fases aglomerantes principales que mantienen unidos los granos de cemento, arena y grava. El CSH es semicristalino con una relación Ca/Si que puede variar de 0,8 a 3 y con cantidades variables de agua. El hormigón de referencia fabricado con cemento Portland tiene una relación Ca/Si en el CSH de 1,7. Los minerales de CSH más próximos en composición son la tobermorita ($C_5S_6H_9$ en terminología de la industria del cemento; $[Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 2\text{-}8H_2O]$, como fórmula completa) y la jennita ($C_9S_6H_{11}$; $[Ca_9H_2Si_6O_{18}(OH)_8 \cdot 6H_2O]$) junto con algunas fases intermedias entre ellos que se denominan genéricamente CSH (I) y CSH (II) (Karlsson y Lagerblad, 1998)[72].

Teniendo en cuenta las fases sólidas que forman el cemento es fácil suponer que las aguas intersticiales tendrán una composición química muy específica ca-

[70] La asociación de minerales metamórficos encontrada en Maqarin incluye algunos de estos minerales (belita/larnita, algunos otros silicatos de calcio e incluso sulfatos) generados por la combustión espontánea de las margas bituminosas a una temperatura en torno a los 1000 ºC).

[71] CSH (Calcium Silicate Hidrates), silicatos hidratados de calcio. Siguiendo el estándar de la industria del cemento: C=CaO; A=Al_2O_3; S=SiO_2; H=H_2O.

[72] La hidratación, carbonatación y sulfatización de los minerales metamórficos de Maqarin da lugar a una nueva asociación mineral (metamorfismo retrógrado) formada precisamente por este tipo de fases minerales.

racterizada por un pH muy elevado (pH = 13) que ha llevado a denominarlas aguas hiperalcalinas.

Algunos de los minerales del cemento que acabamos de describir, y la misma composición (hiperalcalina) del agua intersticial de estos materiales, no suelen ser habituales en la naturaleza. Las aguas hiperalcalinas tienen su origen en sistemas naturales poco comunes generados por complejas interacciones agua/roca en la alteración de rocas ultramáficas (Análogo de Omán) o en la alteración de calizas y margas metamorfizadas térmicamente (Análogo de Maqarin). En cuanto a los minerales, uno de los mejores ejemplos naturales es el que se puede observar en Maqarin.

Los minerales del cemento en un sistema de AGP sufrirán inicialmente una hidratación seguida de un lixiviado. En Maqarin, las reacciones de baja temperatura con las fases del cemento (hidratación, carbonatación y sulfatización) han creado un conjunto mineral de alteración retrógrada constituido por: calcita, apatito, ettringita [$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 25H_2O$], thaumasita [$Ca_6Si_2(SO_4)_2(CO_3)_2(OH)_{12}\cdot 24H_2O$] y portlandita [$Ca(OH)_2$]. Localmente, y en algunas venas y cavidades de disolución, se encontraron como minerales mayoritarios yeso, afwillita [$Ca_3Si_2O_4(OH)_6$], apofilita [$KCa_4Si_8O_{20}(OH,F)\cdot 8H_2O$), vaterita [$CaCO_3$], birunita [$Ca_{15}(CO_3)_{5.5}(SiO_3)_{8.5}SO_4\cdot 15H_2O$] y varias tobermoritas. Los últimos productos de alteración parecen ser silicatos hidratados de calcio con relaciones Ca/Si 0.8 y 0.85, similares a las de tobermorita ($C_5S_6H_9$). La ettringita también es muy abundante y puede dominar las litologías alteradas, asociándose en la mayoría de las fracturas a thaumasita. Como puede verse, muchos de los minerales de este conjunto de alteración son comunes a los existentes en la pasta del cemento (portlandita, ettringita y CSH).

Finalmente hay que resaltar la utilidad que pueden tener los estudios de sistemas naturales en ambientes alcalinos para la comprobación de los códigos y metodologías de modelización que forman parte de cualquier evaluación del comportamiento. En estas evaluaciones se utilizan modelos geoquímicos que permiten calcular la solubilidad y la especiación de los elementos químicos en solución acuosa. Su aplicación en el campo de los residuos radiactivos está, sin embargo, limitada por la disponibilidad de datos relevantes en condiciones similares a las de almacenamiento a largo plazo y, por tanto, se suelen aplicar muchas suposiciones simplistas en su uso en este campo. En particular hay muy pocos datos para condiciones químicas tan extremas como las encontradas en las aguas intersticiales del cemento o el hormigón. De ahí la importancia de estudiar este tipo de condiciones en ambientes naturales y de comprobar la aplicabilidad de estos códigos y las metodologías de uso a dichas condiciones.

Teniendo en cuenta las similitudes existentes entre estos sistemas naturales y las condiciones que se darán en los conceptos de almacenamiento que planifican

el uso de cemento, podemos señalar que los aspectos de mayor interés que pueden estudiarse en los análogos comentados (Omán y Maqarin) serán:

- la especiación y solubilidad de los radionucleidos y otros elementos en condiciones de pH elevado donde los cálculos de solubilidad sugieren velocidades de movilización en solución muy lentas;
- la interacción de fluidos de elevado pH con las rocas circundantes como analogía de las aguas intersticiales que migran del sistema de almacenamiento hacia la roca encajante, en un campo próximo con cemento;
- la naturaleza y viabilidad de los procesos geoquímicos inducidos microbiológicamente, y su influencia en el proceso de degradación del residuo y la consiguiente movilización de los radionucleidos en el campo próximo y
- la naturaleza y estabilidad de las especies coloidales formadas en aguas de elevado pH, y en la interfase entre este agua y las aguas neutras.

A diferencia de Omán, el área de Maqarin presenta rocas enriquecidas en una serie de elementos análogos a los relevantes en un inventario de radionucleidos (U, Sr, Ba, Se, Mo, REE, Co, Ni, Cu, Zn y Pb). Además, en esta zona el proceso de alteración sigue activo actualmente y las fuentes hiperalcalinas y otras descargas de aguas subterráneas asociadas con esta alteración ofrecen una oportunidad única para estudiar: (i) la movilidad de los elementos traza análogos en sistemas de aguas alcalinas; (ii) evaluar los efectos a largo plazo de la hidratación del cemento y la estabilidad de las fases del cemento; (iii) investigar la interacción de una pluma hiperalcalina con la roca encajante y los efectos que en ella provoca (iv) analizar el comportamiento de algunos elementos traza de interés en unas condiciones tan extremas y tan poco conocidas como estas; y (v) analizar la geomicrobiología del sistema de aguas hiperalcalinas.

1.3.1. Análogo natural de Maqarin (Jordania)

Introducción

El emplazamiento de Maqarin (NW de Jordania) es un lugar único puesto que sus aguas subterráneas hiperalcalinas son producto del lixiviado de minerales naturales de cemento (producidos como resultado de los procesos de hidrólisis, carbonatación y sulfatización de un conjunto mineral generado previamente por metamorfismo de alta temperatura y baja presión de margas y calizas[73]). La evo-

[73] Procesos similares a los que conlleva la fabricación del cemento Pórtland (ver introducción de este apartado): el calentamiento de una mezcla de arcilla y caliza (en este caso margas) hasta una temperatura de 1450 ºC (en torno a 1000ºC en Maqarin) y la mezcla de este material con agua para dar lugar a la "pasta de cemento".

lución de estas aguas a través del encajante rocoso desarrolla un frente de reacción que puede considerarse el análogo natural más apropiado del comportamiento a largo plazo de una pluma hiperalcalina esperable en un sistema de almacenamiento con cemento (Khoury *et al.*, 1992; Alexander *et al.*, 1992). Ha proporcionado además datos muy útiles sobre el comportamiento de algunos elementos traza de interés en unas condiciones poco conocidas, y de la influencia de los coloides y de la actividad microbiana en los procesos de transporte y retardo de radionucleidos, todo ello de relevancia directa para el comportamiento global de un sistema de almacenamiento.

La fase I (1989-1991) del proyecto de estudio del análogo de Maqarin fue financiada por el Swiss National Cooperative for Radioactive Waste Management (NAGRA), Ontario Hydro y UK-Nirex Ltd.; la Fase II (1991-1993) por Nagra, UK-Nirex y Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (SKB); y la Fase III (1993-1995) por Nagra, UK-Nirex, SKB y UK-HMIP (Her Majesty's Inspectorate of Pollution). Actualmente se está llevando a cabo la fase IV.

La fase I se enfocó hacia el estudio de las interacciones agua-roca entre las aguas subterráneas dominadas por Ca-OH (pH 12,4-12,7) y los productos de la alteración de los mármoles metamorfizados (fuente de los fluidos con elevado pH), como un análogo de la zona con cemento en el campo próximo (Alexander *et al.*, 1992). Además de describir el término fuente (los minerales del cemento), se llevó a cabo un ejercicio de comprobación predictiva de varias bases de datos termodinámicos y de su aplicabilidad a las condiciones hiperalcalinas esperables en un sistema de almacenamiento con cemento.

La fase II centró el estudio en la roca encajante margosa como un análogo de la interacción de una pluma alcalina con la zona no perturbada del sistema de almacenamiento. También se llevó a cabo una segunda fase de comprobación de bases de datos termodinámicos (Linklater *et al.*, 1996) y la comprobación de dos códigos acoplados de transporte reactivo que podrían usarse para predecir la extensión de la interacción agua-roca en la pluma hiperalcalina. Finalmente, también se hizo un importante esfuerzo en el estudio microbiológico (Coombs *et al.*, 1998 a y b).

La fase III se centró en los detalles del sistema de aguas subterráneas de mayor pH (hasta un máximo de 12,9). La presencia de una mayor proporción de rocas silíceas (basaltos y sílex) en esta zona ha permitido el examen de las interacciones agua/roca de más relevancia para sistemas de almacenamiento planeados en rocas cristalinas. Otros objetivos de la fase 3 incluyeron una revisión bibliográfica sobre los minerales ceolíticos de importancia relacionados con la pluma hiperalcalina, un examen de la población coloidal y microbiana en las aguas subterráneas hiperalcalinas y el estudio de la materia orgánica en la roca y las aguas subterráneas (Smellie, 1997b).

La descripción de este sistema comienza con el contexto geológico en el que se enmarca el área de Maqarin, haciendo una descripción detallada de las características geológicas de los materiales presentes. En el apartado de mineralogía y geoquímica se describen los materiales de mayor interés que contienen los minerales de cemento (las rocas originales y los productos de alteración) y los procesos de retención de radionucleidos que tienen lugar en dichos materiales. A continuación se presentan las principales unidades hidrogeológicas de la zona y el modelo conceptual de flujo que define las vias principales para el movimiento de los radionucleidos. En el apartado de hidrogeoquímica se describen las características más relevantes de las aguas subterráneas de la zona, incluyendo los resultados generales de los cálculos de especiación-solubilidad y el planteamiento de un modelo conceptual de la hidrogeoquímica global del sistema. La modelización geoquímica recoge las simulaciones realizadas con el objetivo específico de reproducir el resultado observado de los procesos de interacción de las aguas hiperalcalinas con los materiales de la zona de cemento, para finalmente plantear un modelo conceptual de evolución general de la pluma hiperalcalina generada. Además se presentan los resultados del ejercicio de modelización predictiva (BPM) y los resultados en cuanto a capacidad de los códigos y comparación de bases de datos en su uso en este tipo de sistemas. Finalmente se describen las principales analogías y las aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas.

Marco geológico

El área de Maqarin (figura Ma-1) está constituida por una serie carbonatada cretácico-terciaria cubierta por basaltos cuaternarios, suelos y aluviones. A través de estos materiales aparecen una serie de surgencias caracterizadas por unos valores de pH extremadamente elevados. En estas fuentes se produce la precipitación localizada de depósitos travertínicos, estalactitas y estalagmitas formadas como resultado de la rápida reacción de las aguas alcalinas con el CO_2 atmosférico. Las surgencias se concentran fundamentalmente en dos sistemas que se conocen como el sistema de las Fuentes del Este y el sistema de las Fuentes del Oeste.

Lo más característico de este área es el desarrollo de una capa de cemento generada por la alteración posterior de los minerales metamórficos generados durante la combustión espontánea de unas margas muy ricas en materia orgánica (pertenecientes a la Formación Margas Bituminosas). La interacción de estos materiales con las aguas de infiltración es la causante del desarrollo de aguas subterráneas con pH elevado y del cortejo de minerales secundarios característicos en la evolución de una pluma hiperalcalina (figura Ma-2).

Uno de los condicionantes geomorfológicos más importantes en este área es la presencia del río Yarmouk (frontera natural entre Siria y Jordania). El valle del

Yarmouk (figura Ma-3A), es un rasgo geomorfológico relativamente reciente y originado por erosión a partir del valle del Rift. Este valle se ha formado por la erosión de unos 400 m de potencia de materiales de la meseta de Irbid dejando expuesta la Formación Margas Bituminosas que se encuentra por debajo de la Formación Calizas Margosas, a su vez cubierta por los flujos de lava basáltica (figura Ma-3B). No hay evidencia de que el valle del Yarmouk esté controlado estructuralmente por los eventos tectónicos asociados con el sistema de valles de rift del Jordán. Sin embargo, esta zona tiene una cierta actividad sísmica.

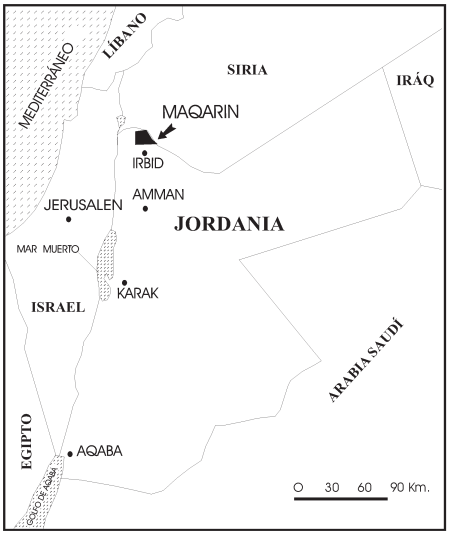


Figura Ma-1. Localización del área de Maqarin (modificado de Khoury et al.*, 1992).*

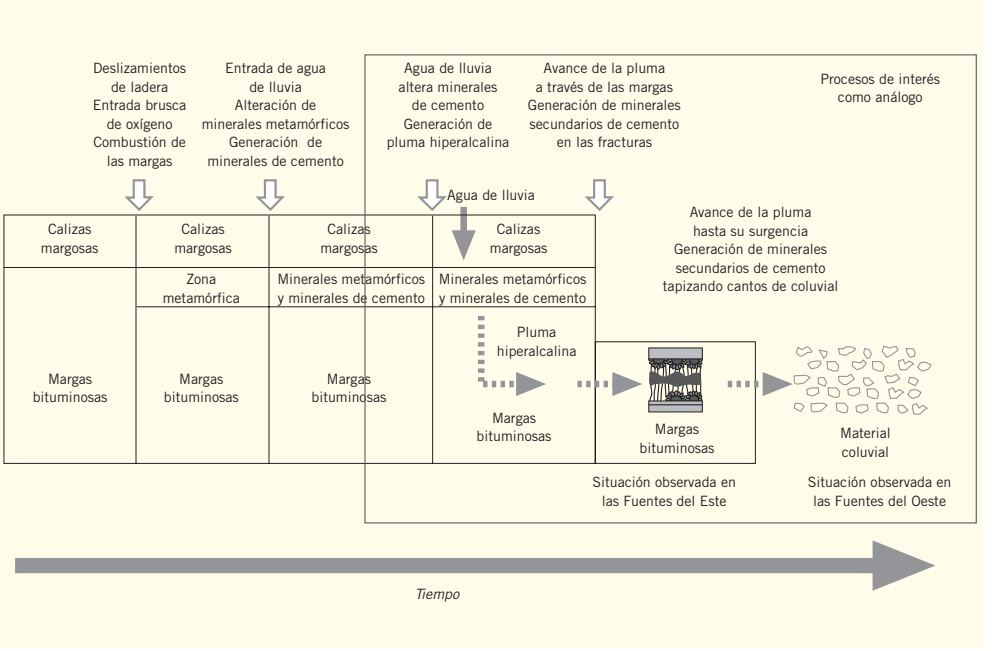


Figura Ma-2: Esquema temporal de los procesos que han dado lugar al desarrollo de una zona de cemento, a la pluma hiperalcalina y a los minerales secundarios producidos por la interacción de esta pluma con el encajante margoso.

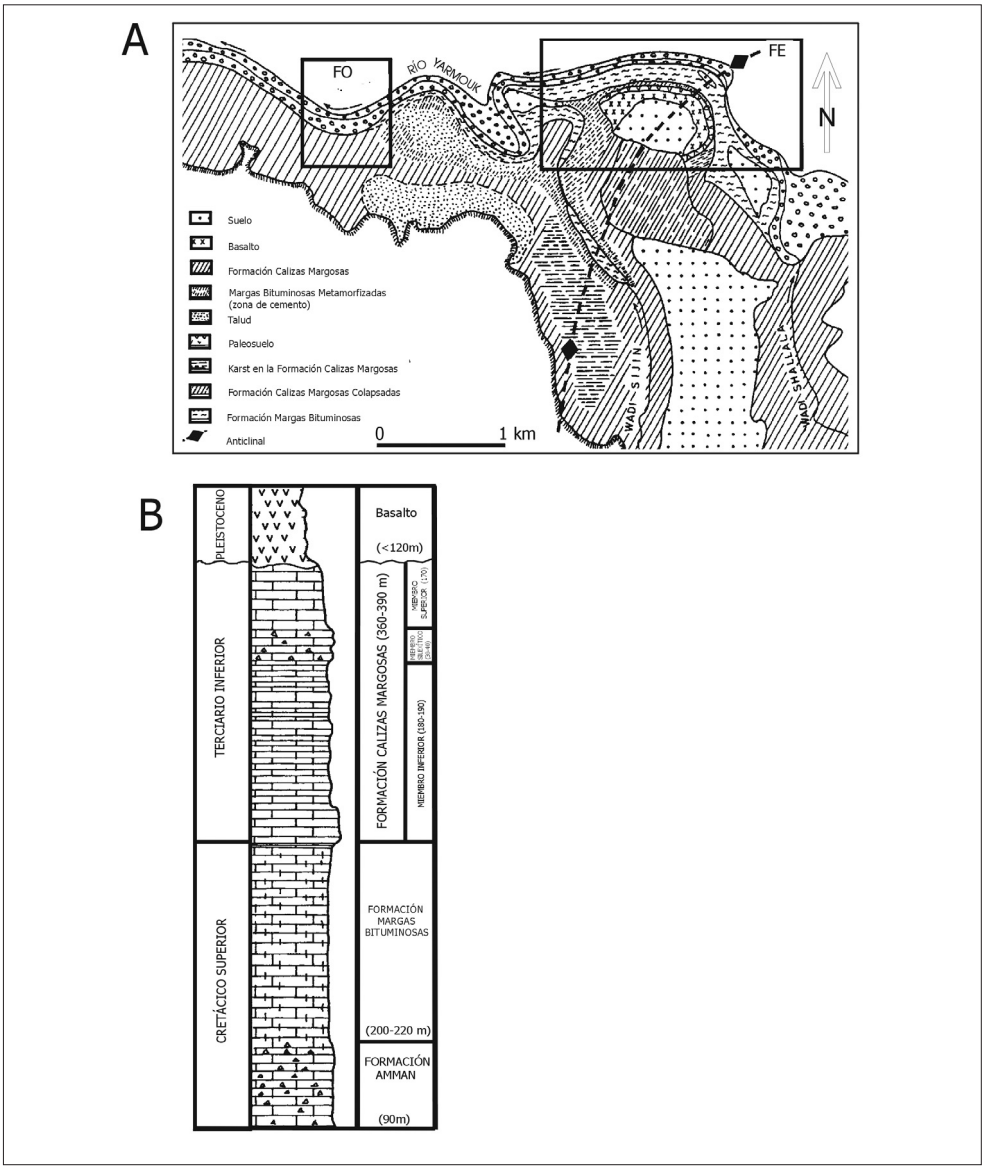


Figura Ma-3. A. Esquema geológico del área de Maqarin en el que se muestran los dos sistemas de surgencias estudiados FE (Fuentes del Este) y FO (Fuentes del Oeste) (modificado de Khoury et al.*, 1992). B. Columna estratigráfica sintética del área de Maqarin (modificado de Smellie, 1998).*

Regionalmente, los materiales muestran muy poca deformación y su estratificación es casi horizontal. Sin embargo a escala local aparece una cierta heterogeneidad relacionada con la tectónica gravitacional (deslizamientos) que se produce a favor de las bruscas pendientes de las laderas (de 45°). Los terremotos pueden ser un factor significativo en el inicio de los deslizamientos de tierra y en causar rupturas abruptas de los estratos superficiales seguidas de la erosión por deslizamiento de ladera. Se ha planteado la hipótesis de que estos mecanismos (o incluso otros mecanismos gravitacionales asociados con periodos de fuertes lluvias) han activado la combustión espontánea de la Formación Margas Bituminosas para producir las zonas de cemento y, posteriormente, la formación de las aguas subterráneas hiperalcalinas.

Los estudios más recientes sugieren la posibilidad de que los movimientos de tierra y la combustión en el área de las Fuentes del Este ocurrieran hace unos 6000 años, y consideran la posibilidad de una fase posterior (hipotética) de deslizamientos en el área de las Fuentes del Oeste. La posible existencia de estas dos fases sirve de apoyo a otras indicaciones (hidroquímicas, por ejemplo) de que el sistema de las Fuentes del Este es más antiguo y evolucionado que el de las Fuentes del Oeste.

Una hipótesis adicional relaciona la combustión espontánea con la existencia de sumideros kársticos (hasta 20-30 m de profundidad) en la formación calcárea suprayacente, que habrían facilitado la entrada de oxígeno y la subsiguiente combustión. Sin embargo, la formación de estos sumideros es el resultado de procesos geomorfológicos muy largos (decenas, cientos e incluso miles de años) y, por tanto, no parece posible que hayan ayudado a la iniciación de la combustión ya que, como se ha comentado previamente, ésta parece más ligada a la exposición súbita de las margas al oxígeno y al agua.

La estratigrafía regional del área está esquematizada en la figura Ma-3B y está constituida por las formaciones que se detallan a continuación.

Formación Ammán

Es la unidad más antigua (Cretácico Superior) de interés en esta zona y está formada por calizas finamente estratificadas, calizas silíceas y silexitas con un espesor total de 90 m. Esta unidad no aflora en el área de estudio pero se ha identificado en sondeos.

Formación Margas Bituminosas

El mayor afloramiento de esta formación se sitúa en la zona de las Fuentes del Este; hacia el Oeste estos afloramientos se acuñan y son mucho más reducidos en la zona de las Fuentes del Oeste (figura Ma-3A). Las margas están formadas por biomicritas arcillosas con elevados contenidos de hidrocarburos. Están compuestas esencialmente por calcita con cantidades accesorias de cuarzo, dolomita, apatito, pirita y minerales de la arcilla (illita, caolinita e interestratificados illita-esmectita). La materia orgánica supone entre el 15 y el 20% de la roca y el contenido de sulfuro puede alcanzar más del 12%. Estas calizas están muy enriquecidas en elementos traza, particularmente Sr, Ba, Ni, Cu, Zn, Co, Cr, V, U, Th, Se, Mo, Pb y REE.

La Formación Margas Bituminosas se sitúa concordante sobre la Formación Ammán y en su parte superior se encuentran grandes concreciones esféricas de caliza (de hasta 180 cm de diámetro) con finas bandas de sílex. El espesor de esta formación en el área de estudio es de 220 m. La naturaleza arcillosa de esta formación da lugar a que se comporte como un eficaz acuicludo,

además de proporcionar una "superficie lubricante" que permite el movimiento de los sedimentos suprayacentes. En algunas zonas, la parte superior de esta formación y la parte inferior de la formación siguiente (Formación Calizas Margosas) están altamente metamorfizadas y brechificadas. Esta zona es la que se conoce como "zona de cemento" (figura Ma-4).

Zona de cemento (unidad metamórfica)

El conjunto metamórfico pertenece a las facies de sanidinita y de corneanas piroxénicas (Winkler, 1976; Treiman y Essene, 1983) y es similar al encontrado en el metamorfismo de contacto de intrusiones ígneas sobre calizas y margas. En esta zona, sin embargo, no hay ninguna relación espacial entre los basaltos y las rocas metamórficas (como ya hemos comentado, situadas entre las formaciones Margas Bituminosas y Calizas Margosas), por lo que se considera que estas rocas han sufrido un metamorfismo térmico como resultado de la combustión espontánea de las rocas bituminosas (Khuory y Nassir, 1982b), proceso para el que se han calculado temperaturas de más de 1000 ºC (Khoury y Milodowski, 1992). El resultado de este proceso de combustión es una distribución irregular de rocas metamórficas calcinadas (zona de cemento; Khoury y Nassir, 1982; y Harza, 1982) generalmente discontinuas y lenticulares (figuras Ma-3 y Ma-4).

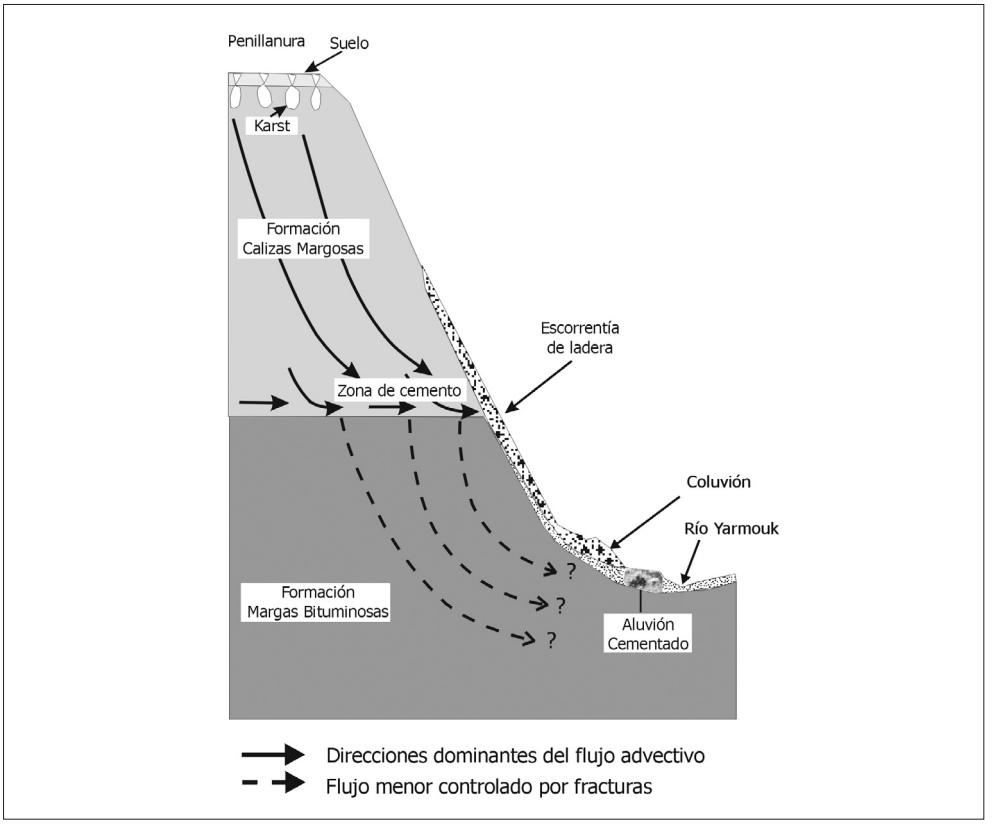


Figura Ma-4. Corte esquemático de la situación hidrogeológica del área de las Fuentes del Oeste. La descarga en la base del Valle del Yarmouk se produce, fundamentalmente, en la interfase entre el coluvión y el aluvión cementado (modificado de Smellie, 1998).

Además de los minerales metamórficos, en esta zona aparecen una serie de minerales producidos por la alteración de los primeros y que consisten fundamentalmente en silicatos hidratados de calcio, sulfatos, carbonatos y óxidos/hidróxidos (Khoury *et al.,* 1992; Clark *et al.*, 1992).

Formación Calizas margosas (biomicritas arcillosas)

Es la principal unidad litológica del área de Maqarin, con espesores de entre 300 y 390 m (figura Ma-3). Aflora a ambos lados del Valle del Yarmouk (Jordania y Siria) y se sitúa en conformidad sobre la unidad anterior. Está formada por calizas, capas de silexitas y margas.

Esta formación está muy karstificada con sumideros de hasta 40 m de diámetro y 20 de profundidad. Además, en las áreas afectadas por el metamorfismo, la formación está muy fracturada y diaclasada y muestra una gran reducción de volumen tanto vertical como lateral. Esto aumenta considerablemente la permeabilidad de las calizas en estas zonas.

Basaltos

Los afloramientos de basaltos pleistocenos, de unos 8000 años de antigüedad, tienen espesores máximos de 100 m. Se trata de basaltos olivínicos alcalinos. Se sitúan directamente por encima de la Formación Calizas Margosas o por encima de un horizonte de paleosuelos que puede tener espesores de hasta 3 m. El suelo está litificado e incluye clastos de las rocas del entorno, calizas silíceas y margas. La mineralogía de los paleosuelos está constituida por cuarzo, illita y caolinita, junto con calcita como material de relleno secundario.

Coluvión

En la zona de las Fuentes del Oeste, los sedimentos cuaternarios son bastante heterogéneos y se disponen fundamentalmente como derrubios de ladera a través de los cuales se producen las surgencias de aguas hiperalcalinas. Estos depósitos coluviales (figura Ma-4) comprenden una unidad inferior de gravas y cantos fluviales, una unidad suprayacente coluvial, y una fina capa de suelo con una zona transicional pobremente definida de coluvión débilmente cementado y finamente meteorizado. La unidad más importante es la constituida por el coluvión. Esta unidad está formada por fragmentos angulosos de caliza margosa y biomicrita, fragmentos de rocas basálticas y fragmentos de sílex todos ellos empastados en una matriz margosa de grano fino.

Mineralogía y geoquímica

En este apartado se hará mención especial de las características mineralógicas y geoquímicas de los materiales afectados por todo el proceso de generación y desarrollo de una pluma hiperalcalina: el **material original** son las **margas bituminosas** que sufren un proceso de combustión que genera un **conjunto mineral me-**

tamórfico el cual, a su vez, es alterado *(in situ)* por las aguas subterráneas transformándose en **minerales de cemento** e imprimiendo a las aguas su carácter de hiperalcalinidad; el avance del flujo de estas aguas a través de los materiales encajantes inalterados provoca el desarrollo de una serie de **productos de alteración**, de las margas aguas abajo (Fuentes del Este) y de los materiales coluviales en los puntos de surgencia (Fuentes del Oeste; figuras Ma-2 y Ma-4) que permiten estudiar los efectos de un frente de reacción hiperalcalino.

Margas Bituminosas

Estas margas contienen un 60% de calcita, un 6% de cuarzo, un 5% de minerales de la arcilla (caolinita e illita) y un 20% de materia orgánica a la que se asocia una concentración importante de Cr, Cu, Mo, Ni, V y Zn. En cuanto a los minerales autigénicos, destacan la pirita (1-5% de la roca total), el apatito, la glauconita y la colofana; en cantidades traza aparecen algunos sulfuros de Zn, Cd, Pb y Cu, minerales de Se-Ni-Fe y seleniatos y sulfatos de Ca y Sr, además de calcita y cuarzo autigénicos.

La distribución de U en la matriz es generalmente uniforme. El contenido es relativamente elevado (10-20 ppm) y mayor en las margas más ricas en materia orgánica. El uranio también aparece enriquecido en el apatito (hasta 50 ppm) y en los productos de oxidación de la pirita (50-100 ppm). Sin embargo, en los rellenos de fisuras compuestos por ettringita o calcita no hay U detectable. El Th está presente en muy bajas concentraciones (< 1 ppm) y no se han identificado minerales de Th.

El mayor porcentaje de Se aparece sustituyendo al S en la pirita (hasta el 5-10% de Se), aunque también aparece formando minerales propios (selenio nativo y seleniuros de Ni-Fe) y en los productos de meteorización de sulfuros y seleniuros (seleniatos y soluciones sólidas de yeso y basanita). Estas últimas fases son muy importantes en el sistema por su elevada solubilidad.

Zn, Ni, Cu y Pb están presentes en cantidades traza en la esfalerita y como seleniuros de Ni-Fe. Sin embargo, cuantitativamente estas fases son menores y es la pirita la que da cuenta de las sustituciones y soluciones sólidas con Pb y Cu, además de contener cantidades significativas de As y Se. El Zn también está en cantidades traza (0,2-0,5%) en la calcita autigénica sustituyendo al Ca.

La glauconita autigénica contiene cantidades significativas de V y Cr y es probablemente la fuente principal de este elemento en las margas. Los productos de alteración secundaria de goethita, pirita o glauconita también están enriquecidos en estos elementos y pueden representar una fuente secundaria en los sistemas aerobios someros de aguas subterráneas.

Sr y Ba están presentes en la fracción carbonatada y en menor proporción en el apatito y la colofana. Aunque no hay minerales puros de Sr, está presente en sulfatos secundarios de Ca-Sr y en seleniatos formados por la reacción de los productos de la oxidación ácida de la pirita con la calcita. Estos minerales secundarios son muy solubles y pueden contribuir significativamente a la cantidad de Sr que pasa a las aguas intersticiales.

Zona de cemento

El conjunto mineral de alta temperatura (en la zona metamorfizada, tabla Ma-1) incluye grafito, larnita, diópsido, bassanita, granate, wollastonita, spurrita, ellestadita, brownmillerita y anortita; todos ellos generados durante el proceso de combustión espontánea de las margas bituminosas.

Tabla Ma-1. Minerales principales y secundarios más representativos de la zona metamórfica (modificada de Khuory y Nassir, 1991).

Minerales de alta temperatura en la zona metamórfica	Fórmula ideal
Grafito	C
Larnita	Ca_2SiO_2
Diópsido	$Ca(Al,Fe)Si_2O_6$
Bassanita	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$
Granate	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
Wollastonita	$CaSiO_3$
Spurrita	$Ca_5(SiO_4)_2(CO_3)$
Ellestadita	$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3O_{24}(Cl,OH,F)_2$
Brownmillerita	$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$
Anortita	$CaAl_2Si_2O_8$
Ferrita-Ca	$CaFe_2O_3$
Ferrita	mineral no identificado con Ba, Cr, Al, Ti, Mg, Zn y Mn
Oldhamita	solución sólida $CaS\text{-}CaS_{0.9}Se_{0.1}$
Fluorapatito	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$

Minerales secundarios en la zona metamórfica y las fuentes	Fórmula ideal
Calcita	$CaCO_3$
Vaterita	
Aragonito	
Kutnahorita	$Ca_{0.75}(Mn,Mg)_{0.26}CO_3$
Estroncianita	$SrCO_3$
Hematites	Fe_2O_3
Gibbsita	$Al(OH)_3$
Portlandita	$Ca(OH)_2$
Cuarzo	SiO_2
Ópalo-CT	
Ópalo-A	$SiO_2 \cdot nH_2O$
Baritina	$BaSO_4$
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Basanita	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$
Hashemita	solución sólida completa entre $BaCrO_4/BaSO_4$
Ettringita	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 25H_2O$
Thaumasita	$Ca_6Si_2(SO_4)_2(CO_3)_2(OH)_{12} \cdot 24H_2O$
Hidroxiapatito	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Fluorapatito	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
Afwillita	$Ca_3Si_2O_4(OH)_6$
Tobermorita	$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 2\text{-}8H_2O$
Jennita	$Ca_9H_2Si_6O_{18}(OH)_8 \cdot 6H_2O$
CSH (gel)	amorfo; indefinido
Silicato-Ca y U	indefinido

Los procesos de hidrólisis, carbonatación y sulfatización de este conjunto mineral han producido minerales secundarios como (tabla Ma-1) *silicatos hidratados de calcio* (CSH; tobermorita, jennita, afwillita), *sulfatos* (ettringita,

thaumasita, hashemita, baritina, yeso), *carbonatos* (calcita, vaterita, aragonito, kutnahorita) y *óxidos/hidróxidos* (portlandita, hematites, gibbsita; Khoury *et al.*, 1992; Clark *et al.*, 1992). Este conjunto mineral es el que constituye la zona de cemento propiamente dicha.

Las transformaciones minerales producidas en el paso de las margas metamorfizadas a la zona de cemento provocan un proceso paralelo de movilización y posterior retención de los elementos químicos. Algunos de los procesos más relevantes se describen a continuación.

El uranio se moviliza y redistribuye durante la hidratación y alteración de las rocas metamórficas y por la acción de los fluidos hiperalcalinos sobre las calizas bituminosas. Las fases primarias (oxicarbonatos de Ca-U y apatito) se alteran rápidamente al contacto con las aguas. El U se redistribuye parcialmente en la matriz (en los minerales secundarios de grano fino como portlandita, calcita, ettringita, thaumasita y óxidos y oxihidróxidos de hierro). Sin embargo, las concentraciones determinadas en los productos secundarios no justifican el total de U liberado por la alteración de las fases primarias, lo cual indica que hay una pérdida global de U del sistema (esta conclusión también se deduce de los datos de las series de desintegración). Lo mismo sucede con el Th, aunque, a diferencia del uranio, la localización concreta del Th en algún mineral específico del conjunto de alteración no ha sido identificada.

No se han encontrado minerales secundarios de Se en las rocas metamórficas alteradas e hidratadas. Sin embargo, los minerales primarios ricos en Se como la oldhamita y los seleniuros de Cu-K, son rápidamente disueltos durante la alteración. Los resultados indican que pequeñas cantidades de Se se incorporan en sulfatos secundarios como la ettringita. La comparación de los datos geoquímicos de roca total de las litologías alteradas e inalteradas indica que el Se se libera durante la alteración. Por último, la alteración de sulfuros autigénicos (principalmente pirita) en las margas bituminosas da como resultado la precipitación de yeso secundario rico en Se y de seleniatos de Ca y de Ca-Sr. Sin embargo, estas fases son probablemente resultado de la oxidación meteórica más que de la precipitación a partir de aguas hiperalcalinas.

Se han identificado cantidades traza de sulfatos de Cu, Zn, Pb y carbonatos e hidróxidos de Cu y Zn como fases secundarias en las rocas metamórficas alteradas, procedentes de minerales primarios como seleniuros, sulfuros y óxidos complejos (tipo ferritas y aluminatos) o asociados en cantidades traza a otros minerales. Son de grano muy fino y su mineralogía precisa está todavía sin determinar. La mayoría de estos elementos son también incorporados en los principales productos de alteración (thaumasita, ettringita, vaterita y calcita).

El cromo (procedente de óxidos metálicos o de inclusiones en apatito) está presente en cantidades significativas como elemento traza incorporado en la ettringita (hasta 4000 ppm) y el yeso (>1400 ppm), como CrO_4 sustituyendo al SO_4.

El principal mineral secundario de Ba es la baritina y generalmente está enriquecida en Cr. Se ha identificado una solución sólida completa de baritina y cromato de bario (hashemita) en las rocas alteradas. El Sr está presente en la celestina y en soluciones sólidas entre celestina, baritina y

hashemita. Sin embargo, también está presente como elemento traza en ettringita, thaumasita, calcita, yeso y vaterita. Tanto Sr como Ba tienen un comportamiento geoquímico similar al del Ra y son buenos análogos geoquímicos de este elemento. Sr y Ba parecen ser relativamente móviles durante la alteración de los minerales metamórficos y han sufrido una clara redistribución. Se supone que el Ra se comportará igual y los estudios de series de desintegración sugieren que, de hecho, el Ra se concentra en carbonatos secundarios y en los productos de alteración ricos en sulfato.

Productos de alteración

Para poder entender los efectos provocados por el avance de las aguas hiperalcalinas a través del encajante inalterado, se ha hecho un estudio detallado para caracterizar las fases que constituyen los productos secundarios de la alteración provocada por estas aguas. Para ello se realizaron dos estudios sobre la interacción de las aguas de elevado pH con las rocas de caja no metamorfizadas en cada una de las zonas de estudio: la formación margosa en las Fuentes del Este, y los clastos de basaltos, rocas silexíticas y margas que forman los depósitos de coluvión en las Fuentes del Oeste. Mediante este estudio se ha intentado caracterizar la forma, desarrollo y productos finales de la alteración de los materiales encajantes por la acción de las soluciones hiperalcalinas.

Fuentes del Oeste: interacción de las aguas hiperalcalinas con el material coluvial

Los clastos basálticos son, de todos los tipos de clastos analizados, los que muestran mayor grado de reacción, caracterizada por productos de alteración secundarios de CSH (*Calcium Silicate Hidrates*) y CASH (*Calcium Aluminium Silicate Hidrates*) dispuestos en capas (anillos) alrededor de esos clastos. Las fases más reactivas de esta litología son la matriz vítrea, las plagioclasas y el feldespato potásico.

Los clastos de sílex están compuestos por cuarzo de grano muy fino o criptocristalino, incluyendo posiblemente sílice amorfa pobremente cristalina. El grado de reacción con las aguas hiperalcalinas es variable, pudiendo observarse tanto un reemplazamiento de calcita o aragonito de grano fino alrededor de los márgenes de los clastos, como una disolución total de estos minerales y su reemplazamiento por fases sólidas amorfas del tipo de los geles de CSH (con Al y Mg).

Los clastos de caliza biomicrítica arcillosa (o caliza margosa) muestran únicamente un ligero lixiviado en contacto con las aguas hiperalcalinas. Sin embargo, estos clastos dolomicríticos muestran una disolución de la matriz dolomítica y un relleno posterior por material microporoso y sin estructura, rico en Ca-Si-S-Al. Desgraciadamente el tamaño de grano es demasiado fino para una identificación positiva, aunque posiblemente se trata de ettringita-thaumasita.

Se observa una reactividad similar en la matriz arenoso-limosa que caracteriza al coluvión. Las plagioclasas están muy corroídas y aparecen sólo como relictos dentro de una pasta de gel fino de CASH. Los granos de cuarzo detrítico y sílex pueden estar también corroídos y reemplazados por minerales CASH.

En general, muchos de estos productos de alteración son demasiado finos para ser claramente identificados con técnicas de microscopía óptica o electrónica y se recurrió a la observación de las fases minerales secundarias que rellenan la porosidad intergranular entre clastos, o las cavidades en los clastos basálticos. Mediante estas observaciones y lo obtenido a partir de los anillos de reacción alrededor de los clastos se pudo reconstruir la secuencia de precipitación de estas fases secundarias: formación inicial de ceolitas ricas en Ca o geles ceolíticos, estos geles se hacen inestables y son parcialmente reemplazados y/o englobados por un anillo de reacción de minerales CSH o CASH, posteriormente se forman sulfatos de tipo ettringita y thaumasita, y finalmente se produce la precipitación de carbonatos secundarios, en la mayoría de los casos reemplazando a los minerales CSH y CASH.

Todos estos datos sugieren que existe un rango mucho más amplio de fases y composiciones de lo que se esperaba inicialmente y que, a pesar de las marcadas diferencias en los conjuntos mineralógicos primarios constituyentes de los clastos, los productos de alteración de todos ellos son similares.

Fuentes del Este: interacción de las aguas hiperalcalinas con las margas bituminosas

A diferencia de la zona anterior en la que la interacción de las aguas hiperalcalinas se produce con los clastos del material coluvial (en las zonas de surgencia), en esta zona la interacción con la roca se produce en las inmediaciones de la zona de cemento y los productos de alteración aparecen como rellenos de las fracturas existentes en las margas bituminosas.

El proceso de mineralización secundaria de las fracturas indica que las primeras fases en formarse, después de carbonatos y sulfatos son las de CSH (Milodowski *et al.*, 1998). La descarga de aguas subterráneas desde la zona de cemento hacia las fracturas en la marga adyacente, probablemente habrá alcanzado un pH muy elevado (a diferencia del caso anterior en el que el primer impacto de la pluma no tiene un pH tan alto por encontrarse más lejos del foco alcalino y haber reaccionado ya con las litologías encajantes). Por tanto, las fases CSH son más estables que las ceolitas y por ello precipitan antes. Las ceolitas sólo se formarán al final del proceso cuando el flujo del agua haya disminuido por cementación de la matriz margosa. En esta etapa el pH habrá descendido y la concentración de Si y Al habrá aumentado en las aguas (con movimiento lento) de las fracturas, debido al aumento del tiempo de residencia (interacción agua-roca más larga). En esas condiciones la precipitación de ceolitas se hace estable. De esta forma, la secuencia de minerales encontrada a lo largo de las vías preferentes de flujo de las aguas subterráneas a través de las margas, es la siguiente: aragonito o calcita, yeso, ettringita-thaumasita, CSH y ceolitas.

Comparando las secuencias minerales obtenidas como productos de alteración en los dos sistemas de Maqarin (Fuentes del Oeste y Fuentes del Este), se puede comprobar que aunque el tipo de minerales es el mismo, el orden de aparición de las fases sólidas es justo el inverso. En apartados posteriores se analizará el significado de este hecho.

Procesos de retención

Distribución de los elementos traza en los productos de alteración

Una vez caracterizadas las fases que constituyen los productos de alteración de estos sistemas, se hizo un estudio sobre la distribución de los elementos traza en dichas fases. El estudio se llevó a cabo en las calizas margosas de las Fuentes del Este donde estas fases tienen un mayor desarrollo en las fracturas. En las Fuentes del Oeste, los anillos de alteración alrededor de los clastos son demasiado finos como para permitir determinaciones tan precisas. Sin embargo, previsiblemente el comportamiento de los elementos traza ha de ser similar.

Incluso en la zona de las Fuentes del Este, la mineralización de las fracturas y la alteración de la pared rocosa asociada con la alteración hiperalcalina de las biomicritas arcillosas bituminosas es muy compleja. La mayoría de las venas tienen una mineralización policíclica y poliminerálica que dificulta considerablemente su estudio. En muchos casos, las venas están ahora completamente selladas y las aguas subterráneas asociadas con su formación ya no están presentes.

Esto es un problema para la identificación cuantitativa de coeficientes de reparto es decir, para la identificación de los principales sumideros de los elementos traza (y los valores de su incorporación) entre los minerales de la paragénesis de alteración. Sin embargo, se pueden apuntar una serie de conclusiones cualitativas con respecto a los elementos más relevantes para la evaluación de la seguridad (U, Ba, Sr, Pb).

Las ceolitas parecen ser el mayor sumidero de elementos (tabla Ma-2). Desde el punto de vista de los análogos es el mineral más importante con respecto a la concentración de U, incorporando mucha más cantidad que cualquier otro producto de alteración. Jennita, brucita, portlandita y CSH también son sumideros importantes del U. Estos minerales explican la concentración de U y de otros elementos traza encontrados en las paredes alteradas adyacentes a las fracturas. Jennita y CSH son volumétricamente más importantes que las ceolitas u otros minerales mucho más enriquecidos en U que ellos; por tanto, estas fases, aunque menos ricas en U, serán los minerales más importantes involucrados en su fijación. La brucita también incorpora cantidades significativas de U, pero aparece dentro de las zonas de fractura de las rocas metamórficas más que en la roca encajante no metamorfizada. Sin embargo, también puede haber brucita secundaria de grano

muy fino formada por concentración residual dentro de la pared rocosa lixiviada, y puede actuar como sumidero importante del uranio en la matriz rocosa.

Mineral	Ba	Sr	Fe	Cr	Cu	Zn	Mn	Co	Pb	Th	U
Jennita											
Ceolita (wairakita)	✪	✪	✪	✪	✪		✪	✪	(✪)		✪
Ettringita				✪		✪					
Thaumasita											
Calcita		(✪)					✪				
Aragonito		✪									
CSH	✪	(✪)				✪	✪		✪		(✪)
Brucita									(✪)		✪
Portlandita	✪	✪			(✪)	✪	✪	✪	(✪)		(✪)

Tabla Ma-2. Minerales de relleno de fracturas que actúan como sumideros de distintos elementos traza (tomado de Linklater et al., 1998). Los símbolos entre paréntesis indican un papel subordinado del mineral como sumidero de ese elemento traza

Las ceolitas, la jennita y los minerales CSH son los principales sumideros de Ba, Sr y Pb dentro del sistema de fracturas de las margas, aunque las ceolitas son abundantes sólo en las proximidades de la zona metamórfica. La portlandita es un sumidero potencial muy importante de estos elementos, pero, de nuevo, sólo es abundante en la zona metamórfica y es volumétricamente insignificante en el sistema de fracturas de las margas. Calcita y aragonito también concentran Sr y Ba pero estos minerales son generalmente minoritarios excepto en las zonas donde las aguas subterráneas interaccionan con el CO_2 atmosférico. El Ba es un análogo particularmente bueno del Ra y su estudio podría sugerir, por analogía, que CSH y jennita pueden ser las fases más importantes en la fijación de Ra en Maqarin.

Por el contrario, ettringita y thaumasita, parecen incorporar menores cantidades de elementos traza, excepto Cr y Zn. En particular, tienen bajas concentraciones de U y Pb, y también bastante menos Sr y Ba que las ceolitas, el CSH y la jennita. Sin embargo, estos dos minerales son en volumen los productos de alteración principales en el sistema de fracturas de las margas y, de hecho, a distancias mayores de 80-90 m aguas abajo de la zona metamórfica ettringita y thaumasita son los principales productos de alteración.

Los estudios de laboratorio han demostrado que Sr y Ba en las ceolitas, y Sr, Ba y Pb en CSH y jennita están incorporados por co-precipitación con soluciones sólidas de Ca, más que por intercambio iónico o sorción. El caso del uranio es algo más complicado y se desconoce su mecanismo de incorporación.

Por lo que se ha deducido del tipo de secuencias mineralógicas en el proceso de alteración, este estudio de Maqarin demuestra que ettringita-thaumasita y CSH-tobermorita-jennita-ceolita se alternan en la precipitación, probablemente debido a fluctuaciones en la concentración de sulfato y sílice en el agua subterránea (por razones todavía indeterminadas). Estos minerales aparecen a menudo reemplazándose unos a otros. Como se ha comentado, el segundo grupo de minerales retiran importantes cantidades de U, Pb, Sr y Ba de la solución y, por tanto, cuando son reemplazados por los minerales del primer grupo gran parte de estos elementos se libera de nuevo al agua subterránea.

Difusión en la matriz

El estudio de las rocas margosas ha puesto de manifiesto que la difusión en la matriz rocosa adyacente a las zonas conductivas está influenciada por la presencia de redes de microfracturas que se extienden varias decenas de milímetros en el interior de la roca encajante. Según esto, la concentración de Cr, Ni, Se, S, Mo, Cs y Ba está modificada (concentraciones más elevadas) hasta 30-40 mm de distancia desde la superficie de las fracturas, siendo particularmente alta en el borde de la pared rocosa inmediata. Estos mismos elementos se concentran en las mineralizaciones dominantes de los rellenos de fracturas (ettringita, thaumasita, jennita y baritina). A mayores distancias de las fracturas principales (> 40 mm) la composición geoquímica de la roca encajante tiende a la composición de fondo, indicando ausencia de efectos de la alteración.

En cuanto a los estudios de las series de desintegración del uranio en varios perfiles rocosos en las zonas de fractura, los resultados han mostrado muy poca desviación de la unidad en las relaciones $^{234}U/^{238}U$ y $^{230}Th/^{234}U$, indicando que no ha habido variaciones significativas de estos isótopos en los últimos 1 a 0,3 Ma. Por el contrario, la relación $^{228}Ra/^{232}Th$ muestra desviaciones variables posiblemente resultantes del lixiviado de ^{228}Ra. Esto podría implicar una actividad muy reciente (o continuada) del proceso de difusión en la matriz (en los últimos 8000 años), alcanzando hasta 3-7 cm de profundidad. Estas profundidades deben ser tratadas con precaución debido a la potencial influencia de la red de microfracturas y a las variaciones litológicas preexistentes (estratificación) que se extienden varios centímetros en el interior de la roca.

Hidrogeología

El río Yarmouk es el tributario principal del rio Jordán y drena aproximadamente 6800 km^2, de los cuales 1800 km^2 pertenecen a Jordania y 5000 km^2 a Siria. La precipitación media anual en Maqarin es del orden de 600 mm aunque existe un gradiente muy acusado en las isoyetas dentro de la cuenca hidrográfica del río Yarmouk.

Unidades hidrogeológicas

En general el nivel freático se sitúa justo por debajo del contacto entre la zona de cemento y las margas inalteradas. A escala local, se pueden reconocer tres unidades hidrogeológicas:

• Formación Amman.

Constituye el acuífero profundo de la zona de Maqarín. La conductividad hidráulica de esta unidad varía entre los 10^{-5} y 10^{-7} m/s. Esta unidad hidrogeológica presenta un comportamiento hidráulico de acuífero confinado, aunque posiblemente semiconfinado de manera puntual, por la formación suprayacente de las Margas Bituminosas. El espesor medio de esta formación es de 90 m, por lo que cabe esperar transmisividades máximas del orden de 10^{-3} m^2/s.

El nivel piezométrico se sitúa a 100 m por encima del techo de esta formación. Esto genera un gradiente ascendente a lo largo del valle del Yarmouk que produce descargas artesianas. Aunque la unidad superior (margas bituminosas) constituye un acuitardo, la porosidad secundaria a lo largo de fracturas y diaclasas permite al agua subterránea de la formación Amman ascender hasta la superficie.

• Formacion margas bituminosas

Constituye un potente acuitardo (200 m de espesor) con conductividades hidráulicas comprendidas entre 10^{-7} y 10^{-9} m/s, aunque la existencia de porosidad secundaria por fracturación puede hacer que localmente dichos valores aumenten de forma notable.

Como resultado de esta porosidad secundaria, las muestras de agua subterránea recogidas de los pozos en la Fm. Margosa pueden tener distintos orígenes:

- agua percolante desde las unidades superiores (incluyendo las de la zona de cemento, que dan lugar a las aguas hiperalcalinas). Estas aguas a menudo se canalizan a lo largo de la parte superior de la formación infrayacente (margas bituminosas) justo en la interfase entre el cemento y la marga inalterada, para después descargar a través de una potente secuencia de coluvión a lo largo del Valle del Yarmouk a una elevación de 1-4 m por encima del lecho del río.
- agua ascendente de la Fm. Ammán
- mezcla de ambos tipos de agua

Según esto, es esperable una cierta heterogeneidad en la composición de estas aguas subterráneas.

• Formación Calizas Margosas

Como se mencionó previamente, las características kársticas y la fracturación incrementada de estas zonas afectadas por el metamorfismo, pueden contribuir al aumento de la permeabilidad de la roca y a la descarga de aguas subterráneas.

Constituye el acuífero principal de la zona con conductividades hidráulicas que varían entre 10^{-5} y 10^{-8} m/s. Esta unidad presenta evidencias claras de una permeabilidad asociada a la existencia de un sistema kárstico y de fracturación. En general, el comportamiento hidráulico de esta unidad parece ser de acuífero libre, cuya recarga podría estar fuertemente condicionada por el exokarst (chimeneas y dolinas). No se han encontrado referencias en cuanto a la profundidad del nivel freático, sin embargo, la existencia de pozos productivos de poca profundidad en las zonas bajas del valle permite presumir espesores saturados mayores de 300 m. En las zonas

más altas (zonas de recarga) cabe esperar que el nivel freático se encuentre a mayores profundidades que en el valle, dependiendo de su valor de la recarga y de la conductividad hidráulica. Se han encontrado referencias de caudales de explotación en los pozos someros de la zona del valle de hasta 20 l/s, coherentes con transmisividades elevadas.

Modelo conceptual de flujo

El modelo de flujo de Maqarin está dividido en dos subáreas: la de las Fuentes del Este y la de las Fuentes del Oeste.

Subárea de las Fuentes del Este

En esta subárea existen numerosos pozos y galerías para la explotación del agua subterránea, construidas a finales de los años 70, que han servido para la obtención de la mayor parte de la información hidrogeológica de Maqarin. El esquema conceptual hidrológico de esta subárea es el siguiente:

La Formación Aman constituye un acuífero confinado profundo cuyas aguas subterráneas afloran artesianamente a través de discontinuidades existentes en las Margas Bituminosas (formación confinante). La zona de recarga de este acuífero no está clara. Muy posiblemente (dada la profundidad del acuífero, su disposición horizontal y la altura de sus niveles piezométricos) se encontrará lejos de los limites de la zona de estudio. Cabe aventurar que la posición más probable para la recarga es el anticlinal de los altos del Aljhum (al sur), donde podría aflorar la formación a una altura adecuada como para justificar el nivel piezométrico observado en Maqarin.

La Formación Calizas Margosas constituye un acuífero libre limitado en la base por la Formación Margas Bituminosas. La principal zona de recarga de este acuífero parece estar localizada en la penillanura situada al este de Maqarin. La descarga se produce fundamentalmente en las Fuentes del Este, a lo largo de las laderas del río Yarmouk. Estas aguas de recarga son las que interaccionan con la zona de cemento dando lugar a las aguas hiperalcalinas.

Subárea de las Fuentes del Oeste

Son descargas de menor magnitud que las del Este. Las surgencias se producen en la vertiente jordana del río Yarmouk, aproximadamente entre 1 y 4 m sobre el nivel del río, a través de los coluviones cementados que recubren la margas bituminosas en laderas del valle. Estos coluviones están cubiertos, a su vez, por derrubios de ladera y sedimentos fluviales. Para explicar el origen de estas descargas se contemplan 3 hipótesis:

- las aguas provienen de la recarga sobre la Unidad de las Calizas Margosas (acuífero libre) y posteriormente descargan a favor del contacto entre dichas calizas y el acuitardo formado por las Margas Bituminosas.

- las aguas provienen de la Formación Amman (acuífero confinado profundo) y descargan en el valle a favor de la discontinuidades existentes en las Margas Bituminosas.
- las descargas se explican como una combinación de las hipótesis anteriores, y por lo tanto son el resultado de una mezcla entre las aguas de ambos acuíferos.

A nuestro entender, la tercera hipótesis parece ser la más probable debido a que existen evidencias sobre la existencia de las discontinuidades en el acuitardo.

La disposición piezométrica es favorable para el flujo ascendente desde el acuífero confinado profundo hacia el acuífero libre superficial. Este hecho, además, está confirmado por la existencia de surgencias artesianas.

La composición química de las descargas es muy variable de unos puntos a otros, pero permanece estable a lo largo del tiempo en cada punto. Esto podría explicarse por el diferente grado de la mezcla entre las aguas de ambos acuíferos, que a su vez estaría condicionado por la mayor o menor presencia de discontinuidades en el acuitardo que los separa.

Puesto que las descargas presentan pH elevados, y puesto que la zona de cemento se localiza en la base del acuífero libre superior, es altamente improbable que dichas descargas provengan exclusivamente del acuífero confinado profundo.

Hidrogeoquímica

Como ya se ha comentado, las aguas del área de Maqarin se caracterizan por ser hiperalcalinas (alcanzan valores de pH superiores a 12,5) y oxidantes. Estas características se deben a la interacción del agua de recarga normal con los carbonatos bituminosos cretácicos, fundamentalmente con la zona de cemento. El elevado pH de las aguas hace a este sistema natural un análogo idóneo del campo próximo de un sistema de almacenamiento con cemento. Sin embargo, el hecho de que el ambiente redox sea oxidante condiciona de forma importante el grado de extrapolación que puede hacerse de los resultados obtenidos, dado que el Eh esperable en casi todos los conceptos de sistema de almacenamiento será típicamente reductor.

El estudio hidrogeoquímico realizado en Maqarin incluye la caracterización del contexto regional y el estudio específico de dos zonas de surgencia: la zona de las Fuentes del Este y la zona de las Fuentes del Oeste.

Para situar Maqarin en perspectiva se llevó a cabo una recopilación de datos hidroquímicos de las aguas del norte de Jordania. Además se intentó obtener una información geoquímica específica sobre las condiciones de recarga en el área y definir así la composición del agua de pH más o menos neutro que entra en el sistema infiltrándose hasta la zona del cemento y evolucionando posteriormente a aguas alcalinas. Para la mayoría de las aguas subterráneas regionales, sólo hay disponibles análisis de los elementos mayores y muchos de ellos tienen medidas de pH únicamente semicuantitativas, dificultándose, por tanto, la interpretación de su evolución geoquímica. La ma-

yoría de estas aguas, además, fueron muestreadas en sondeos abiertos y por tanto muchas de ellas han sufrido procesos de desgasificación durante el muestreo o pueden representar mezcla de aguas de diferentes sistemas en profundidad. Antes de la evaluación hidroquímica sistemática, se evaluó la base de datos química regional por medio de un Análisis de Componentes Principales para determinar cualquier agrupamiento regional de los datos que pudiera facilitar su posterior interpretación. Este ejercicio reveló la existencia de tres tipos de agua (Laaksoharju y Skarman, 1995): (a) bicarbonatadas, (b) cloruradas, y (c) sulfatadas.

Con respecto a las aguas de la zona de Maqarin, en primer lugar se llevó a cabo la caracterización de los tres acuíferos diferenciados en el apartado de Hidrogeología y que se corresponden directamente con las aguas representativas de las tres formaciones rocosas presentes en la zona de Maqarin (Amman, Margas Bituminosas y Calizas Margosas[74]). En este apartado de caracterización se incluyen también los resultados de los cálculos de especiación-solubilidad llevados a cabo con el código PHREEQC (Parkhurst, 1995) usando la base de datos termodinámicos de Nagra (Pearson y Berner, 1991; Pearson *et al.*, 1992; Alexander *et al.*, 1998) y, en algunos casos (especiación acuosa de las aguas de elevado pH), con el código EQ3 (Wolery, 1992b; versión 7.2A, base de datos R161).

Formación Amman

Las aguas de esta formación fueron muestreadas en Maqarin bajo condiciones artesianas y muestran una variación considerable en su composición química, con contenidos de TDS entre 340 y 658 mg/l. En este agua es característica la presencia de H_2S, que indica condiciones reductoras en el acuífero. Existe una débil tendencia evolutiva desde aguas poco mineralizadas de tipo Ca-Mg-Na-HCO_3-Cl en las Fuentes del Este, a aguas más mineralizadas y de tipo Ca-Mg-Na-HCO_3-Cl-SO_4 en las Fuentes del Oeste. Con los datos de aguas subterráneas existentes, sin embargo, no se puede discernir si esto es debido a una evolución geoquímica diferente de los dos grupos de aguas o si es debido a la dilución por aguas someras durante el muestreo en el sondeo abierto.

Estas aguas están en equilibrio con calcita y subsaturadas respecto a dolomita y yeso a pH entre 6,9 y 7,9. En algunas muestras se ha observado, además, una subsaturación con respecto a fluorita, celestina y estroncianita, y una sobresaturación con respecto a calcedonia y baritina a un pH de 7,6.

La evolución propuesta para estas soluciones indica que los procesos dominantes que ocurren después de la infiltración son la disolución de carbonatos y sulfuros. Una vez se alcanza el equilibrio con calcita, los cambios composiciona-

[74] No hay datos publicados de las aguas subterráneas de esta formación en las proximidades de la zona de cemento, pero en general se considera que representan un agua joven típicamente bicarbonatada cálcica, ligeramente subsaturada con respecto a calcita y subsaturada con respecto a todos los demás minerales, excepto calcedonia.

les serán muy limitados en el agua subterránea excepto los debidos a la posible disolución de dolomita y pirita. Los cambios composicionales principales habrán sido iniciados por procesos nuevos como, por ejemplo, el intercambio catiónico y la mezcla de aguas subterráneas. Ambos procesos pueden producir reacciones de disolución mineral y, por tanto, un aumento de la mineralización de las aguas.

Formación Margas Bituminosas

En esta formación hay que distinguir dos tipos de aguas, las que circulan por las margas no metamorfizadas y presentan un pH neutro, y las que atraviesan la zona de cemento y son aguas hiperalcalinas.

Aguas de las margas no metamorfizadas (pH neutro)

Estas aguas cubren un amplio rango de composiciones y varían de muy diluidas con TDS de 348 a 545 mg/l y de tipo Ca-Mg-(Na)-HCO_3-(Cl) a aguas muy mineralizadas con TDS entre 1077 y 2161 mg/l y de tipo Na-Ca-SO_4-Cl.

Las aguas poco mineralizadas tienen relaciones Na/Cl mayores que el agua de lluvia evaporada, indicando una fuente distinta para el Na. Esta fuente podría ser el intercambio catiónico Ca-Na en los minerales de la arcilla en las margas. Esto también podría explicar los valores ligeramente altos de K^+ y los contenidos de Mg^{2+}. Ese proceso sería consistente con las bajas concentraciones de NO_3^- (que indica que no hay contaminación antrópica por entrada de fertilizantes), las diferentes relaciones ion/ion que excluyen la mezcla de las aguas de la formación anterior o de aguas más profundas, y la elevada pCO_2 que podría ser el resultado de una disolución adicional de calcita provocada por el intercambio catiónico. Además, la oxidación de materia orgánica también contribuirá a la elevada presión de CO_2. La disolución de carbonato y pirita es responsable de las concentraciones de Ca, HCO_3, SO_4 y en parte también del Mg. Estas aguas están en equilibrio con calcita y subsaturadas con respecto a dolomita y yeso.

Un proceso similar se supone el causante de las aguas muy mineralizadas. De nuevo, se puede excluir la posibilidad de una simple mezcla con aguas profundas basándose en las relaciones ion/ion observadas, y también se puede excluir la mezcla con aguas conocidas de elevado pH. Estas aguas mineralizadas deben, por tanto, representar mezclas de aguas carbonatadas jóvenes con aguas de imbibición muy antiguas. Los valores medidos de pH y alcalinidad indican que estas aguas muy mineralizadas están en equilibrio con calcita pero subsaturadas con respecto a dolomita y yeso.

Aguas de la zona de cemento (pH alcalino)

En general, las aguas hiperalcalinas son del tipo Ca-K-OH-SO_4, con cantidades menores de metales alcalinos (cuyos contenidos son relativamente bajos en re-

lación con los de Ca). Estos metales alcalinos parecen derivar de la interacción de las aguas con los productos de combustión de las margas y carbonatos bituminosos. Las aguas de las Fuentes del Oeste muestran valores de pH ligeramente más alcalinos, mayores valores de TDS (en torno a 4000 mg/l) y contenidos en elementos traza más elevados que en las aguas de las Fuentes del Este (hasta un 70% menos mineralizadas que las del oeste; Savage y Duerden, 1997).

Los cálculos de la especiación-solubilidad indican que la actividad de la sílice disuelta y la fugacidad del dióxido de carbono en las aguas hiperalcalinas son excepcionalmente bajas (unos ocho órdenes de magnitud menores que los valores correspondientes al equilibrio con cuarzo o con la atmósfera, respectivamente). Esto se traduce en que estas aguas están fuertemente subsaturadas con respecto a los minerales silicatados, lo que les confiere una tendencia a disolver minerales silicatados y aluminosilicatos cuando estén en contacto con ellos y a absorber el CO_2 de la atmósfera cuando se expongan al aire (esta tendencia está demostrada por la abundancia de precipitados de calcita/aragonito/vaterita en las surgencias de Maqarin; Milodowski *et al.*, 1998b,c).

Las aguas hiperalcalinas de Maqarin están en equilibrio con baritina, yeso y portlandita, sobresaturadas con respecto a los carbonatos (aragonito, calcita, estroncianita y whiterita), y subsaturadas con respecto a celestina, fluorita y CSH, así como con respecto a todos los silicatos que contiene la base de datos del EQ3/6[75]. La fase que controla la sílice en las aguas hiperalcalinas es, probablemente, la thaumasita. En Maqarin se han observado especies minerales de la serie de solución sólida thaumasita-ettringita (Alexander, 1992) y son los candidatos más probables para controlar la abundancia de la sílice y el sulfato disueltos en las aguas alcalinas (aunque el código EQ3 tiene datos de la ettringita, no hay datos de la thaumasita, con lo que esta hipótesis no ha podido ser confirmadaI.

Finalmente, hay que tener en cuenta que, aunque las aguas hiperalcalinas muestran algunas similitudes con los fluidos intersticiales del cemento Portland, también presentan marcadas diferencias[76]: tienen contenidos considerablemente menores de metales alcalinos, pH menores y contenidos de sulfato mucho mayores. Estas diferencias no deberían ignorarse cuando se intente aplicar la información obtenida en Maqarin a temas relacionados con los residuos radiactivos.

Estudios de isótopos estables en las aguas hiperalcalinas

Las aguas de las Fuentes del Este y del Oeste están enriquecidas en ^{18}O y ^{2}H

[75] En dicha base de datos sólo están incluidas fases cristalinas, que son menos solubles que las variedades amorfas o los geles. Aunque existen algunas diferencias en los datos usados por EQ3/6 y PHREEQC, las conclusiones de la modelización con ambos códigos son bastante similares.

[76] Los contenidos característicos en sólidos disueltos en las aguas intersticiales del cemento Pórtland se aproximan a los 8000 mg/l (Lunden y Anderson, 1989).

con respecto a las aguas subterráneas regionales (de la Fm. Amman). Estos datos sugieren que las aguas de pH más alcalino tienen su recarga en zonas poco elevadas y no parecen recibir aportes de aguas subterráneas artesianas infrayacentes. Además, parecen haber sufrido modificaciones de los valores de $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$, como puede verse en la figura Ma-5, en la que se representan estas aguas junto con las aguas neutras de Maqarin.

Las principales conclusiones obtenidas a partir de este estudio isotópico indican que las aguas hiperalcalinas provienen de la recarga local de aguas bicarbonatadas y que han sido modificadas por reacción entre las aguas meteóricas y los minerales del cemento; estas reacciones parecen ser las causantes del enriquecimiento observado de ^{18}O en las aguas hiperalcalinas y, aunque no ha sido completamente demostrado, también del enriquecimiento en deuterio; las heterogeneidades observadas en los valores de isótopos estables en las aguas hiperalcalinas, incluso aunque el efecto sea pequeño, parecen ser debidas a las propias heterogeneidades en la composición isotópica de las aguas bicarbonatadas locales, a diferencias en las relaciones agua/roca, y a mezcla secundaria entre las aguas de elevado pH y las aguas bicarbonatadas en las zonas de descarga.

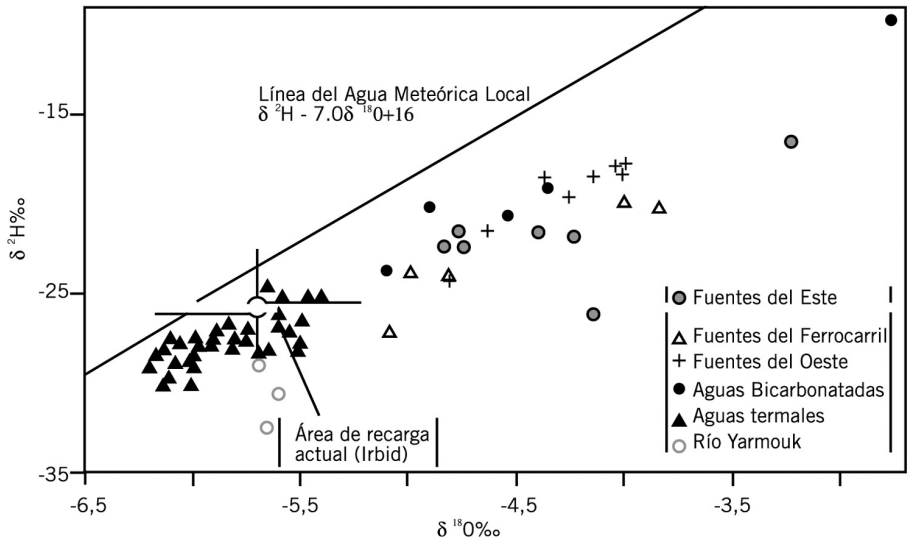


Figura Ma-5. Isótopos estables en las aguas subterráneas hiperalcalinas (Fuentes del Este, Fuentes del Oeste y Fuentes del Ferrocarril) y las aguas bicarbonatadas (neutras) en el área de Maqarin (Modificado de Smellie, 1998).

Coloides, materia orgánica y actividad bacteriana en las aguas hiperalcalinas

En el caso de un sistema de almacenamiento con cemento, la degradación de éste puede dar lugar a una fuente significativa de coloides tanto en la interfase del campo próximo con la geosfera como en los márgenes de la pluma hiperalcalina. Los estudios en Maqarin sugieren que el número de coloides generados en la zona de cemento es muy bajo (poblaciones de $2{\cdot}10^{7}$ coloides /ml), comparable con el existente en aguas de pH menor (Degueldre, 1994). También se ha demostrado que no hay ni uranio ni otros elementos traza asociados al material coloidal en-

contrado. Sin embargo, como nota de precaución, hay que señalar que el muestreo de coloides se llevó a cabo en condiciones oxidantes y que éstas pueden no ser representativas de las condiciones reductoras esperadas alrededor de un sistema de almacenamiento. La poca cantidad de material recogido en Maqarin ha hecho muy difícil la definición de la composición de los coloides, aunque la conclusión tentativa es que los coloides se pueden originar a partir de las fases de cemento observadas dentro de la zona de cemento natural.

Los elevados contenidos de carbono orgánico disuelto (COD) en las aguas de las Fuentes del Oeste no pueden ser completamente explicados por la disolución de la materia orgánica de las margas bituminosas provocada por la percolación de aguas de elevado pH. Los experimentos realizados muestran que únicamente una pequeña parte de la materia orgánica puede disolverse en el agua; además, también se encuentran compuestos orgánicos aromáticos en el COD, mientras que la materia orgánica en las margas es fundamentalmente alifática, lo que implica que tiene que haber otra fuente para este material. Una posibilidad es la combustión parcial del bitumen durante el metamorfismo, explicando los elevados contenidos en aromáticos, y puede ser una causa adicional de que no se hayan encontrado compuestos húmicos (típicos de suelos) en las aguas subterráneas.

En todas las aguas de Maqarin se han encontrado microorganismos (en concentraciones de 10^5 microbios/ml; sobre todo heterótrofos y bacterias reductoras; Coombs *et al.*, 1998 a y b), pero no se puede concluir si han crecido en condiciones de pH elevado o han sido transportados hasta los puntos de muestreo por aguas subterráneas neutras. La diversidad de microorganismos es similar a la encontrada en aguas subterráneas profundas de otros lugares, y ninguna de las secuencias halladas era típica de los organismos alcalófilos conocidos. Una hipótesis compatible con los datos es que las aguas investigadas en Maqarin pueden ser demasiado extremas para la vida activa, incluso para los microbios más adaptables, extremo aún no demostrado. Los estudios microbiológicos indican que la disponibilidad de nutrientes controla la abundancia y actividad microbiana en mucha mayor medida que la alcalinidad de las aguas.

Consideraciones sobre el modelo hidrogeoquímico global

A partir de los estudios hidrogeoquímicos e isotópicos que se acaban de exponer, se puede plantear el siguiente modelo general de evolución del sistema agua-roca en Maqarin.

Las aguas de recarga son de origen meteórico y local, con pH neutro, poco bicarbonato y contenidos medibles de tritio (aguas típicas de la Formación Calizas Margosas). Estas aguas penetran en el sistema a favor de fracturas que atraviesan las calizas margosas hasta alcanzar la Fm Margas Bituminosas y son,

por tanto, las precursoras de las aguas hiperalcalinas. No se ha observado una mezcla significativa de estas aguas con las del acuífero inferior confinado de la Formación Amman.

La interacción de las aguas de pH neutro con la zona de cemento ha producido dos aguas de elevado pH pero químicamente distintas: las aguas de las Fuentes del Este (Ca-(Na,K)-OH), y las aguas de las Fuentes del Oeste (Ca-K-(Na)-OH-SO_4). Los dos tipos tienen edades de al menos 40 años aunque en algunas muestras se han encontrado cantidades de ^{3}H (de 4 U.T.) que pueden indicar una mezcla con aguas de recarga recientes. La ausencia de ^{36}Cl es también consistente con una edad >40 años. No hay evidencias convincentes de que las mayores concentraciones de K, Na y SO_4 en las Fuentes del Oeste sean debidas a diferencias en la composición del material de las zonas de cemento de ambas áreas, o estén provocadas por variaciones en la infiltración o la contaminación antrópica.

Los cálculos de especiación-solubilidad indican que las aguas alcalinas están fuertemente subsaturadas con respecto a los silicatos y tenderán a disolver todos los silicatos y aluminosilicatos con los que entren en contacto. Los valores bajos de fugacidad de CO_2 hacen que estas aguas tengan una fuerte tendencia a absorber CO_2 atmosférico en el momento en que entran en contacto con el aire, dando como resultado los precipitados de calcita, aragonito y vaterita asociados a las surgencias alcalinas. Las especies minerales de la solución sólida ettringita-thaumasita son los candidatos más probables como controladores de las abundancias de sílice y sulfato disueltos en las aguas alcalinas. Los cálculos realizados con el código EQ3/6 para estas aguas muestran un equilibrio con baritina, yeso y portlandita, sobresaturación en carbonatos (aragonito, calcita, estroncianita y witherita) y subsaturación en anhidrita, celestina, fluorita, silicatos cálcicos hidratados y fases sulfatadas (Savage y Duerden, 1997).

Teniendo en cuenta las características descritas hasta el momento, el escenario más probable es que la circulación de aguas haya ocurrido en el área de las Fuentes del Este durante un periodo de tiempo mucho más largo y que las fases minerales más fácilmente solubles (oldhamita, por ejemplo como fuente del Na y K) hayan sido ya completamente disueltas. Por el contrario en la zona de las Fuentes del Oeste el desarrollo de las vías de flujo es más reciente y el sistema acuoso menos evolucionado químicamente[77]. La modelización hidrogeoquímica que se presenta a continuación ha servido para apoyar esta hipótesis.

[77] Recuérdese que geomorfológicamente se reconocen dos posibles fases de deslizamientos de ladera en el área de Maqarin: una inicial muy desarrollada (Fuentes del Este) y una posterior menos evolucionada (Fuentes del Oeste).

Modelización geoquímica

Dentro de la modelización geoquímica podemos señalar distintos ejercicios de modelización realizados con el fin último de comprobar los modelos conceptuales de evolución de un sistema de almacenamiento con cemento y la aplicabilidad de los códigos geoquímicos y de transporte reactivo empleados en el análisis de la evolución del sistema de almacenamiento a largo plazo, e identificando las áreas que necesitan mayor desarrollo.

Tabla Ma-3. Códigos y bases de datos utilizados en la modelización de Maqarin.

Código	Base de Datos	Objetivo / Autores
HARPHRQ 1.41	HATCHES 7.1	Modelización de la interacción entre el agua hiperalcalina y la roca margosa encajante (evolución de secuencias minerales) (Chambers *et al.*, 1998; Tweed y Milodowski, 1994). También modelización en equilibrio de la interacción entre el agua hiperalcalina y el coluvión encajante.
CHEQMATE	HATCHES 7.1	
MARQUISS	HATCHES 8.0	Modelización cinética de la interacción entre el agua hiperalcalina y el coluvión encajante (evolución de secuencias minerales) (Chambers *et al.*, 1998)
PHREEQC	NAGRA (Pearson y Berner, 1991; Person *et al.*, 1992; Alexander *et al.*, 1988)	Cálculos de especiación-solubilidad para la caracterización hidrogeoquímica del sistema (Milodowski *et al.*, 1998a; Short, 1998; Savage y Duerden, 1997)
EQ3/6 7.2ª	R161	
MINEQL/PSI + PHREEQE	NAI 0289 MINEQL (Schweingruber, 1983) HATCHES 2.1 (Cross y Ewart, 1991)	Cálculos de predicción ciega (BPM) realizados por PSI (Alexander *et al.*, 1992; Tweed y Milodowski, 1992)
HARPHRQ	HATCHES 2.1 HATCHES 3.0	Cálculos de predicción ciega (BPM) realizados por AEA (Alexander *et al.*, 1992; Tweed y Milodowski, 1992)
PHREEQE	MINTEQAI (Peterson *et al.*, 1987) CHEMVAL/MIRAGE HATCHES 2.1	Cálculos de predicción ciega (BPM) realizados por ONHI (Alexander *et al.*, 1992; Tweed y Milodowski, 1992)
RIPP2 (PHREEQE modif.)	NEWTHERM (Yusaf y Hamilton, 1992)	Cálculos de predicción ciega (BPM) realizados por NAGRA (Alexander *et al.*, 1992; Tweed y Milodowski, 1992)
GIMRT		Evolución de la porosidad y permeabilidad del medio como consecuencia de los procesos de transporte reactivo (Steefel y Litchner, 1998)

Los distintos tipos de modelización realizados han sido: (i) los de especiación-solubilidad llevado a cabo para la caracterización hidrogeoquímica del sistema de Maqarin (expuestos los resultados ya en el apartado anterior); (ii) los de simulación de la interac-

ción agua hiperalcalina/roca, en dos zonas diferentes que representan situaciones de interacción diferentes (Fuentes del Este y Fuentes del Oeste); y, (iii) los de modelización predictiva a ciegas de las concentraciones de elementos traza en las aguas hiperalcalinas de este sistema. A continuación veremos los dos últimos ejercicios de modelización y sus principales resultados. En la tabla Ma-3 se indican los códigos y bases de datos termodinámicos utilizados en todos los ejercicios de modelización de Maqarin.

Interacción agua hiperalcalina/roca

De la misma forma que se presentaron los datos sobre los productos de alteración en los dos subsistemas estudiados, las aguas de las Fuentes del Oeste y las aguas de las Fuentes del Este, también aquí se presentan las simulaciones realizadas de la interacción de las aguas hiperalcalinas con cada uno de estos sistemas (los materiales del coluvión y las margas bituminosas, respectivamente).

Alteración de los materiales del coluvión por las aguas hiperalcalinas de las Fuentes del Oeste

El objetivo fue predecir la naturaleza de los anillos de reacción alrededor de los diferentes fragmentos/clastos de roca, como resultado de la interacción con las aguas hiperalcalinas, para posteriormente comparar estas predicciones con la caracterización de los clastos alterados.

Se usaron tanto aproximaciones en equilibrio (HARPHRQ, y CHEQMATE) como cinéticas (MARQUISS) para modelizar la interacción agua-roca. El código termodinámico HARPHRQ 1.41 (Brown *et al.*, 1990) se utilizó para llevar a cabo los cálculos previos necesarios de especiación química de las aguas, la solubilidad mineral y la sorción de especies acuosas sobre superficies minerales. Este código también se utilizó en una simulación de mezcla de aguas para determinar si podría ocurrir una precipitación significativa de fases secundarias como consecuencia de la mezcla de aguas alcalinas con aguas ya residentes.

Los cálculos de transporte reactivo se llevaron a cabo con CHEQMATE (Haworth *et al.*, 1988) que usa una aproximación en equilibrio y asume que las reacciones minerales progresan hasta su final de forma instantánea y con MARQUISS (Chambers, 1994) que incluye el tratamiento del efecto de la cinética química en las reacciones minerales usando leyes de velocidad seudocinéticas (Steefel y Van Cappellen, 1990).

Los cálculos se han hecho usando un mallado unidimensional. Las aguas alcalinas entran por un extremo de la malla (con una composición constante) y se les permite que se difundan o avancen por advección a lo largo de la malla. La velocidad a la cual viaja el agua a través de la malla es dependiente de las propiedades de transporte de la roca. A medida que se mueve el agua, tienen lugar reacciones químicas en las zonas en las que existe un desequilibrio entre la solución y los minerales en contacto. Estas reacciones involucran la disolución de

minerales primarios y la precipitación de secundarios. Las reacciones químicas se han tratado mediante dos aproximaciones distintas. Una diferencia clave entre ellas está relacionada con el control del movimiento del frente de aguas alcalinas a través del sistema.

Usando una aproximación en equilibrio como la representada en el CHEQMATE, se asume que las reacciones minerales progresan instantáneamente hacia su terminación. Por tanto, siguiendo el equilibrado con los minerales presentes en la celda n del mallado del CHEQMATE, el agua que se mueve hacia la celda n+1 estará ya próxima al equilibrio con los minerales presentes en la celda n+1 (asumiendo que los minerales en esa celda son similares a los presentes en la celda n). La reacción posterior es mínima y el agua continua moviéndose en la malla a una velocidad controlada principalmente por las propiedades de transporte del sistema.

Usando una aproximación cinética como la representada en MARQUISS, la reacción dentro de la celda n es incompleta. El agua que abandona la celda n y entra en la n+1 está por tanto, bastante lejos del equilibrio con los minerales presentes en n+1. Lo que sucede es una reacción incompleta. A medida que el agua se mueve a través de la malla, la química del agua continúa cambiando escalonadamente. El movimiento del frente de elevado pH en el sistema MARQUISS es, por tanto, el resultado de una compleja interacción entre la velocidad de transporte y la velocidad a la cual los componentes acuosos se eliminan o añaden a la solución como consecuencia de la reacción mineral. Esta diferencia en el control del movimiento del agua hiperalcalina a través del sistema puede afectar al desarrollo del frente de reacción alterando la secuencia de precipitación de los minerales secundarios, así como la escala espacial de la reacción.

Los datos de entrada para la modelización fueron la composición del agua que atraviesa el aluvión, la composición mineralógica de los diferentes clastos, las propiedades físicas de las rocas (determinadas experimentalmente) y los datos disponibles sobre velocidades de reacción de los minerales involucrados en el proceso.

Los resultados obtenidos a partir de estas simulaciones se pueden resumir en lo siguiente. En primer lugar, a partir de los cálculos de especiación-solubilidad y de las simulaciones de mezcla se deduce que hay dos procesos que influyen sobre el conjunto de minerales secundarios desarrollados en los anillos de reacción alrededor de los clastos: la precipitación directa desde las soluciones (sin ningún contacto con las fases sólidas), y la disolución de minerales primarios como consecuencia de la interacción agua-roca.

Los cálculos relacionados con la aproximación de equilibrio predijeron que, en general, la secuencia de reacciones minerales era la misma en todos los casos independientemente del tipo de litología. A medida que el frente de pH alcalino pasa a través de la roca, los silicatos primarios se disuelven y son reemplazados por minerales secundarios. En las proximidades del punto de entrada del agua alcalina hay una zona inicial de precipitación de CSH, ettringita, carbonato e hidróxidos de Ca y Mg. Los minerales CSH que se forman son de dos tipos diferentes: unos con elevada relación Ca:Si (foshagita) que precipita próximo a la entrada, y otros con una relación Ca:Si de baja a moderada (tobermorita) que precipita a continuación. Las fases que precipitan en la zona inicial son las de mayores volúmenes

molares y como resultado se predice una reducción de la porosidad de la matriz en esta zona. Más allá de la zona inicial, el pH del agua disminuye y el ambiente se hace propicio para la precipitación de ceolitas coincidiendo con el frente de disolución de minerales primarios. Esta paragénesis mineral podría explicarse por la migración hacia el exterior de la pluma hiperalcalina; inicialmente se formarían unos productos (coincidentes con el borde distal de la pluma) que serían después reemplazados por productos posteriores a medida que la pluma evoluciona y los atraviesa a distancias mayores de la fuente.

Estos resultados coinciden perfectamente con lo observado en el sistema natural. Sin embargo, se observaron diferencias en cuanto a la cantidad/volumen de mineral que precipita y en cuanto a la escala de longitud de la interacción. Los cálculos sobrevaloran la anchura de los anillos de reacción alrededor de los clastos. Los anillos observados, aunque irregulares, tenían espesores de menos de 1 mm. Después de sólo 100 años de tiempo de reacción, los anillos calculados eran ya mayores (varios mm). Además de la posible incertidumbre con respecto a la escala temporal durante la cual el sistema está activo, esta diferencia entre las predicciones y el sistema natural podría atribuirse a la incertidumbre con respecto a las propiedades físicas del sistema (coeficientes de difusión inicial, porosidad de la roca o cambios en la porosidad a medida que progresa la interacción).

En el caso de los clastos más silíceos (basaltos y sílex) se llevaron a cabo cálculos adicionales usando la aproximación cinética; dado que los silicatos se disuelven lentamente, se consideró interesante observar los efectos de la cinética sobre la interacción agua alcalina/roca en este caso particular. Los cálculos mostraron que había bastantes similitudes en cuanto a las zonas de reacción y a la escala de longitud de la interacción con respecto a las predichas en la aproximación de equilibrio. Las diferencias fundamentales se encontraron en la menor cantidad predicha de formación de minerales secundarios y de disolución de minerales primarios. Esto parece ser resultado, al menos en parte, de los supuestos iniciales del modelo, que necesitan reducir el valor del área superficial reactiva para conseguir la convergencia de los cálculos.

Alteración de las Margas bituminosas por las aguas hiperalcalinas de las Fuentes del Este

El estudio de la alteración de las rocas encajantes (margas y calizas bituminosas no metamorfizadas) por la interacción con las aguas subterráneas hiperalcalinas emanantes de las zonas de combustión metamórfica (Milodowski, 1992) se realizó, fundamentalmente, durante la fase II del proyecto. Esta investigación evidenció la potencialidad del uso de los estudios realizados en este análogo como comprobación de los códigos acoplados de transporte reactivo CHEQMATE

(Haworth *et al.*, 1988) y MPATH (Lichtner, 1992[78]). En la fase III el estudio se completó con el uso de otro código acoplado (MARQUISS) por AEA Technology (Harwell), obteniendo resultados similares.

El resultado principal de las investigaciones que se han realizado (Tweed y Milodowski, 1994) es que, aunque la paragénesis global resultante de la interacción de las margas con las aguas hiperalcalinas en Maqarin es compleja, la secuencia de reacción puede resumirse en las siguientes etapas (figura Ma-6):

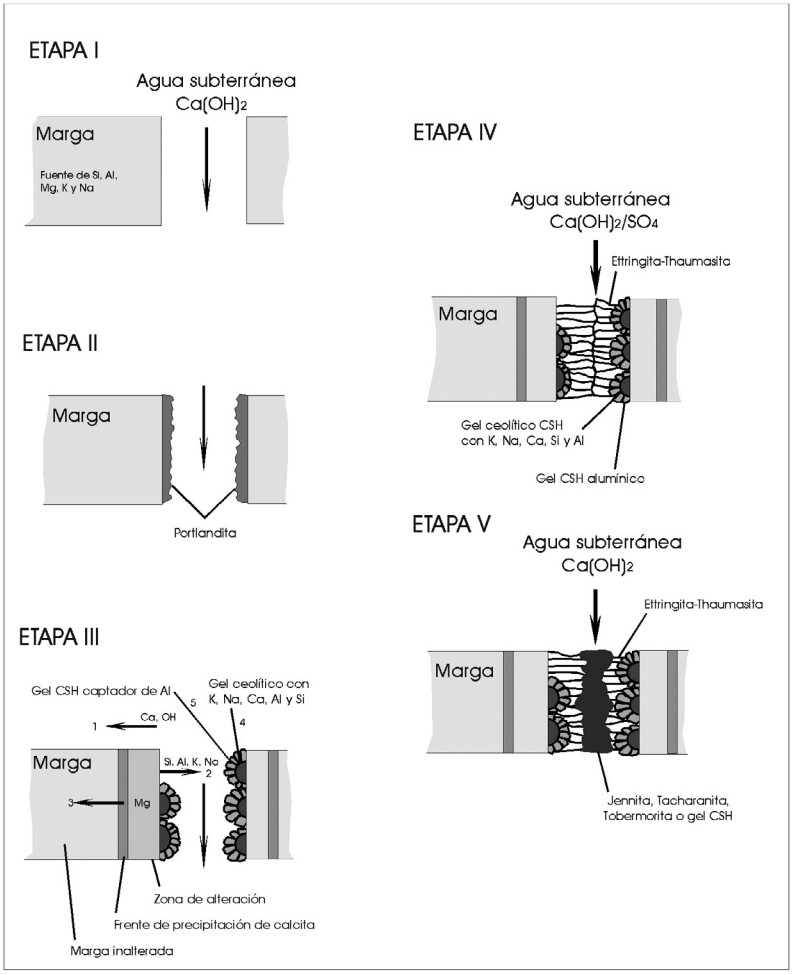


Figura Ma-6. Representación esquemática de los cambios mineralógicos que ocurren cuando el agua hiperalcalina interacciona con las margas (Modificado de Tweed y Milodowski, 1994).

[78] Años después, Steefel y Lichtner (1998) aplican un código acoplado de transporte reactivo multicomponente para modelizar el comportamiento de la interacción del agua hiperalcalina con las margas del sistema natural de Maqarin y evalúan las posibles evoluciones de la porosidad de la matriz rocosa y la permeabilidad del medio fracturado en función de distintos parámetros dinámicos del sistema. Los resultados alcanzados se ajustan considerablemente bien a las observaciones del sistema natural y abren nuevas vías de investigación en la aplicación de este tipo de modelos para la evaluación del comportamiento de un AGP de RRAA.

- Las aguas hiperalcalinas saturadas en hidróxido cálcico se formaron por hidratación de las zonas de cemento y percolaron a través de fracturas hacia el interior de la roca encajante no metamorfizada (calizas y margas bituminosas, Etapa I).
- La alteración inicial de las margas por las aguas hiperalcalinas produjo la precipitación de portlandita coloidal en las paredes de las fracturas a la vez que se producía la disolución de la calcita precipitada previamente en ellas (Etapa II).
- Ca y OH en el agua hiperalcalina migran hacia el interior de la roca (Etapa III; punto 1). A la vez se produce la liberación hacia el agua de Si, Al, K y Na (de los minerales de la arcilla y los silicatos de la roca encajante) (punto 2 en la Etapa III) y la reacción con la portlandita previa, dando lugar a la precipitación de fases tipo gel de CSH y de CASH en la zona de alteración de la pared rocosa y como tapices de las fracturas a medida que Si, Al, K y Na lavados de los minerales de la arcilla y los silicatos reaccionan con la portlandita o con agua rica en hidróxido cálcico. Las fases CASH iniciales tienen composiciones ceolíticas pero se transforman progresivamente en fases CSH con Al. La calcita continúa disolviéndose, y por tanto la porosidad en la pared rocosa aumenta, hasta que este mineral vuelve a precipitar en la interfase entre la zona de reacción y la marga inalterada (punto 3 en la Etapa III). El Mg es inmóvil y precipita como óxidos de tipo brucita (en la zona alterada de la pared rocosa).
- El agua subterránea evoluciona a medida que estos procesos continúan y se enriquece en sílice y/o sulfato, de forma que pueden precipitar ettringita o thaumasita (o una solución sólida de ambos) reemplazando al CSH previo y sellando así las fracturas (Etapa IV).
- Finalmente, si se produce la reactivación de las fracturas previamente selladas, volverá a fluir agua hiperalcalina similar a la inicial a través de ellas. Ettringita y thaumasita reaccionan de nuevo para formar una última generación de fases CSH similares en composición a jennita o tobermorita.

La secuencia de reacción descrita ha mostrado que la interacción entre las aguas hiperalcalinas y las rocas de caja de Maqarin tienden al sellado de las fracturas mediante fases secundarias (ettringita, thaumasita, jennita, tobermorita y otras similares). Por el contrario, la disolución de la calcita y los silicatos primarios en el encajante tiende a aumentar la microporosidad. Sin embargo, la precipitación de fases secundarias a lo largo del límite con la roca inalterada puede inhibir el movimiento de las aguas subterráneas desde la zona de fractura hacia el interior de la roca encajante, disminuyendo así la capacidad de difusión en la matriz.

En definitiva, las simulaciones son una buena aproximación al sistema natural aunque se precisa de importantes mejoras tanto en los algoritmos de cálculo de los códigos de transporte reactivo como en las bases de datos termodinámicos y cinéticos que incorporan.

Con los resultados obtenidos a partir de estas simulaciones fue posible plantear un modelo evolutivo de la formación, el desarrollo y la interacción de una pluma hiperalcalina en un ambiente con cemento, que se expone a continuación.

Evolución de la pluma hiperalcalina

Las aguas subterráneas hiperalcalinas se producen por interacción de las aguas de infiltración con cementos naturales dando como resultado aguas con elevadas concentraciones de Na, K y Ca y elevado pH. Muy próximo a la zona de cemento (la parte proximal de la pluma) estas aguas hiperalcalinas no han reaccionado con la roca encajante (y el agua intersticial asociada con pH casi neutro, bajas concentraciones de Na, K y Ca y mayores concentraciones de Al y Si que las aguas hiperalcalinas[79]) y, por tanto, todavía reflejan el quimismo de las aguas del cemento. A medida que la pluma reacciona con la roca encajante (rica en aluminosilicatos) el pH disminuye a la vez que las concentraciones de Na, K y Ca, mientras que las de Al y Si aumentan considerablemente (figura Ma-7). Esta evolución tiene consecuencias en la mineralogía secundaria: se encontrarán fases CSH en las fracturas (a través de las cuales ha migrado la pluma) en la parte proximal de la pluma, reflejando el hecho de que las aguas subterráneas todavía no han reaccionado con el encajante y están equilibradas con las fases de CSH del cemento. A medida que las aguas subterráneas alcalinas avanzan en el sentido del flujo e interaccionan con los aluminosilicatos del encajante, las concentraciones de Al aumentan y precipitan fases CASH. En la parte distal de la pluma las aguas subterráneas alcalinas han reaccionado ya con volúmenes importantes de roca y pueden precipitar ceolitas a medida que las concentraciones de Al y Si aumentan y el pH disminuye (figura Ma-7; Savage, 1998)[80].

De las dos zonas estudiadas (Fuentes del Este y Fuentes del Oeste) en la zona de las Fuentes del Este la secuencia mineral encontrada en los rellenos de fracturas es exactamente como se acaba de comentar en el modelo conceptual. Esta situación es representativa de la roca encajante de un sistema de almacenamiento en la zona del campo próximo (debido a la cercanía del punto de generación de las aguas hiperalcalinas). Las diferencias con respecto a esta secuencia teórica son debidas simplemente al hecho de que las fracturas,

[79] Constituyentes principales de la barrera arcillosa en el AGP.

[80] Este autor comenta que en presencia de elevados niveles de Al en solución se formarán preferentemente ceolitas debido a la limitada capacidad de CASH/CSH para incorporar Al en su estructura mineral.

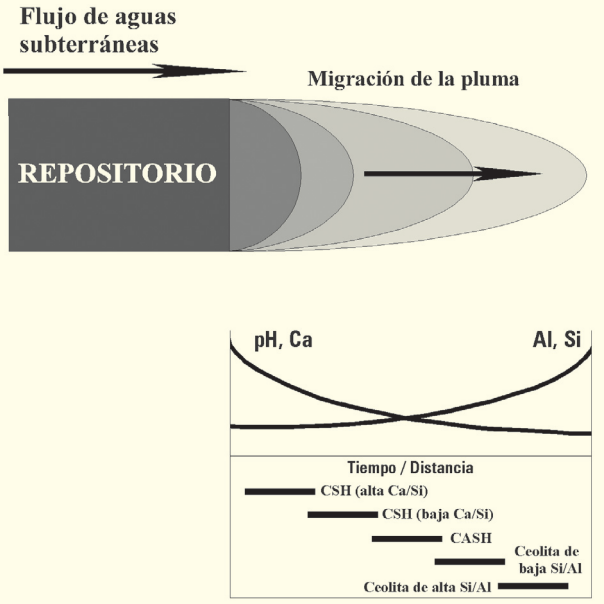


Figura Ma-7. Diagrama esquemático de la migración de una pluma alcalina desde el sistema de almacenamiento de residuos radiactivos, con la hipotética evolución espacial de la composición de las aguas y la mineralogía secundaria (modificado de Savage y Duerden, 1997).

después de ser completamente selladas por minerales secundarios CSH/CASH/ceolitas, son a menudo reactivadas por deslizamiento gravitacional[81] en el valle del Yarmouk, induciendo continuas reaperturas de las fracturas previamente selladas. Las nuevas aguas hiperalcalinas que fluyen a través de las fracturas reabiertas no pueden estar en equilibrio con los rellenos previos y comienzan a reaccionar produciendo repeticiones o inversiones de la sucesión mineral. Normalmente el reemplazamiento de la generación previa de rellenos es sólo parcial antes de que las fracturas se vuelvan a sellar, resultando en un diseño complejo que hace difícil su interpretación. Sin embargo, lo que está claro es que las fracturas se sellan (y de forma relativamente rápida de acuerdo con los datos de Clark *et al.*, 1994) y lo hacen en un régimen tectónicamente tranquilo como el de un sistema de almacenamiento.

Por su parte, el área de las Fuentes del Oeste es un coluvión de alta porosidad y muestra una sucesión de minerales secundarios que empieza con ceolitas sobre las que se superponen fases CASH y luego fases CSH (ettringita-thaumasita, debido a la elevada concentración de sulfato en el agua subterránea; es decir, el orden contrario al que se acaba de exponer). Sin embargo, este conjunto de minerales no es diferente del de las Fuentes del Este y esto sirve de apoyo para el modelo conceptual de evolución de la pluma. El hecho de encontrar la secuencia inversa de minerales puede interpretarse como el resultado de sucesivos pasos del agua

[81] Este mecanismo se ha postulado basándose en una combinación del examen de las fracturas y del estudio geomorfológico del valle del Yarmouk.

hiperalcalina en una zona más alejada del punto en el que se ha originado. La secuencia de procesos sería la siguiente: (a) el primer impacto de la pluma hiperalcalina en el material coluvial da como resultado la formación inicial de ceolitas ricas en Ca o geles ceolíticos en el frente de avance de la pluma[82]; (b) a medida que la pluma migra y el pH aumenta, los productos de alteración ceolíticos se hacen inestables y son parcialmente reemplazados y/o englobados por un anillo de reacción de minerales CSH o CASH; (c) la porosidad y permeabilidad de algunos horizontes particulares del coluvión van disminuyendo por la cementación provocada por los productos de alteración secundarios y el agua subterránea está más tamponada por la roca disminuyendo el pH y aumentando el sulfato y dando como resultado la formación de ettringita y thaumasita; (d) finalmente, la cementación completa de las gravas reduce el flujo de agua subterránea hasta el punto de que el único proceso que parece efectivo es la difusión del CO_2 atmosférico en el coluvión cementado y su reacción con los productos de alteración CSH para precipitar carbonatos secundarios. Esta situación se podría corresponder con la geosfera de un sistema de almacenamiento con cemento en una situación ya avanzada de evolución de una pluma hiperalcalina procedente del campo cercano.

Finalmente, dado que los gradientes de pH en el borde de la pluma son muy fuertes, hay una tendencia al desarrollo de grandes sobresaturaciones de sílice en las aguas subterráneas. Estos fluidos muy sobresaturados en sílice tienden a provocar la formación de coloides de sílice (Weres *et al.*, 1982), por lo que existe la posibilidad de que se formen grandes cantidades de estos coloides en los márgenes de la pluma. Dichos coloides pueden ser significativos para la evaluación de la seguridad si los radionucleidos migran al borde avanzado de la pluma. Sin embargo, también hay que señalar que las muestras de campo estudiadas en Maqarin eran precisamente de la zona de cemento o de la interfase cemento/agua y sin embargo no se encontraron poblaciones significativas de coloides.

Modelización predictiva: BPM

Basándose en las concentraciones y el quimismo de los elementos mayores en las aguas subterráneas típicas de Jordania, los participantes en el ejercicio de pre-

[82] Tanto las observaciones de campo como las de laboratorio indican que las ceolitas pueden formarse en los bordes distales de la pluma hiperalcalina en un periodo de tiempo de 100 años, aunque existen evidencias de que las ceolitas pueden desestabilizarse y disolverse por la acción de los fluidos intersticiales del cemento en escalas de tiempo de sólo decenas de meses (Milodowski et al., 1985). El reemplazamiento de fluidos formadores de ceolitas por otros en los que precipitan minerales del cemento significará que las ceolitas iniciales serán eliminadas rápidamente del conjunto de la pluma hiperalcalina. Las ceolitas pueden tener, por tanto, sólo una existencia temporal en la roca en contacto con la pluma hiperalcalina y, por consiguiente, ser fases menores en comparación con los silicatos hidratados de calcio. Esto no quiere decir que su importancia no sea considerable, puesto que su elevada capacidad de retención de radionucleidos conlleva un freno importante en su transporte mientras son estables.

dicción ciega usaron modelos geoquímicos para predecir la especiación/solubilidad de un conjunto de elementos traza (U, Th, Ra, Pb, Se, Sn y Ni). Luego se compararon las predicciones realizadas por los distintos grupos y las diferencias encontradas y se vio que estaban relacionadas con los datos termodinámicos más que con diferencias inherentes a los códigos usados.

Los grupos participantes fueron (tabla Ma-4): AEA Technology (Harwell, UK), NAGRA (Suiza), el instituto Paul Scherrer (Suiza) y la Ontario Hydro Research Division (Canadá). Los objetivos de este ejercicio fueron:

- comprobar los modelos químicos de especiación/solubilidad bajo condiciones hiperalcalinas. Tomando como dato la química observada de los elementos mayores, los modelos geoquímicos se usan para predecir la solubilidad y la especiación de un número de elementos traza (U, Th, Ra, Pb, Se, Sn y Ni),
- comparar las predicciones de los distintos grupos participantes para verificar los diferentes códigos (si las bases de datos termodinámicos usadas son idénticas) o para destacar las diferencias entre las distintas bases de datos, y
- comparar la química predicha con la química observada, lo que conduce a una comprobación preliminar de los modelos[83].

Código	Base de Datos	Objetivo / Autores
AEA	HARPHRQ (Brown *et al.*, 1990)	HATCHES (2.1) (Cross y Ewart, 1991) HATCHES (3.0)
NAGRA	RIPP2s (Yusaf y Hamilton, 1992)	NEWTHERM (Yusaf y Hamilton, 1992)
PSI	MINEQL/PSI (Westall *et al.*, 1976)	MINEQL (Schweingruber, 1983) NAI0289 (Pearson *et al.*, 1989)
ONHY	PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980, 1985) PHREEQE modificado (Parkhurst *et al.*, 1980)	MINETQAI (Peterson *et al.*, 1987) CHEMVAL/MIRAGE (para el Th)

Tabla Ma-4. Grupos de modelización participantes en el ejercicio de BPM y códigos y bases de datos usados por cada uno de ellos.

Para este ejercicio se utilizó un análisis de agua subterránea de la zona de Maqarin, se eligió una temperatura de 25 ºC, un pH de 12.5 y, debido a la ausencia de medidas redox, se consideraron valores de pE de 0 (oxidante), -4 (intermedio) y –8 (muy reductor).

Los elementos traza estudiados fueron U, Th, Ra, Pb, Se, Ni y Sn. Se sugirió que, para simplificar se tomara un valor traza de $1 \cdot 10^{-6}$ g/l (1 ppb) como concen-

[83] Las predicciones de solubilidad son también útiles para el analista involucrado en el estudio, puesto que proporcionan una primera estimación de los niveles de concentración esperables (Bath et al., 1987b).

tración inicial de estos elementos. En la mayoría de las simulaciones no se hizo el intento de equilibrar con fases sólidas y sólo se modelizó la química de la solución y el grado de sobresaturación o subsaturación de un conjunto de fases sólidas posibles. PSI, sin embargo, equilibró con sólidos en el caso de Pb, U y Th.

La química de la solución elegida tenía un exceso de carga negativa. Para mantener el valor de pH dado, AEA ignoró este desbalance de cargas durante las simulaciones. PSI, sin embargo, restableció el balance de cargas reduciendo la concentración de OH^- (modificando el pH). Su justificación para hacer esto fue que, dado que la concentración de hidróxidos pueden determinarse únicamente de forma indirecta por medio de la medida de pH, esto puede llevar a resultados inciertos en las soluciones fuertemente alcalinas. Cuando se equilibró, únicamente se produjo una ligera caída de pH hasta 12.2 y se consideró, por tanto, aceptable. En las siguientes modelizaciones se tuvo en cuenta, por tanto, que podría haber ligeras discrepancias en los valores de pH de partida en las simulaciones de cada uno de los grupos participantes.

Resultados[84]

- Níquel

Los resultados de la modelización de AEA, Nagra y Ontario muestran una concordancia total mientras que los de PSI difieren ligeramente. La especie acuosa principal predicha por los cuatro grupos es $Ni(OH)_3^-$. Exceptuando al PSI, el sólido controlador de la solubilidad es $Ni(OH)_2$. Las diferencias obtenidas por PSI son debidas a la inclusión en su base de datos de una especie acuosa adicional, $Ni(OH)_4^{2-}$, y una fase sólida adicional NiO. En condiciones de pH más alto esa especie acuosa puede ser importante y por ello las predicciones de PSI pueden ser más precisas que las de los demás. La predicción de la fase sólida controladora está afectada por la incertidumbre asociada al grado de cristalinidad del hidróxido y al amplio rango de constantes de equilibrio en la bibliografía. Según la constante elegida, la fase resultante es $Ni(OH)_2$ o NiO. Otras incertidumbres están relacionadas con la posibilidad de que la sílice sea una importante restricción en la solubilidad del Ni o con el hecho de que en las aguas suficientemente reductoras como para tener sulfuro en solución pueden aparecer sulfuros de Ni muy insolubles que disminuyen considerablemente la concentración de este elemento.

- Plomo

Los resultados de AEA y Nagra son idénticos con $Pb(OH)_3^-$ como la especie acuosa principal y $Pb(OH)_2$ como el sólido controlador. Los resultados de PSI, aunque predicen la misma especie acuosa principal, indican que es necesario considerar otras fases sólidas, como $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ y $Pb(OH)_2$. Los resultados de Ontario predicen la especie acuosa $Pb(OH)_4^{2-}$ y la misma fase sólida que los dos primeros grupos. Las diferencias en los resultados pueden

[84] En todos los resultados la solución aparecía sobresaturada con respecto a calcita. Para analizar el efecto que provocaría en las predicciones el hecho de equilibrar con calcita, AEA hizo más cálculos equilibrando con esta fase. Se encontró que no había cambios apreciables en la química predicha, excepto bajo condiciones reductoras en las que se observada una ligera variación en la especiación acuosa. Otras simulaciones adicionales fueron llevadas a cabo por Ontario (Dayal y Eagleson, 1990) usando mayores concentraciones iniciales de elementos traza (1 ppm en lugar de 1 ppb) para determinar la sensibilidad de los resultados a dichas concentraciones. En el caso de Ni y Pb la especiación acuosa no variaba ni tampoco la fase sólida, aunque ahora aparecía sobresaturada. Para el uranio, en cambio, tanto la especiación como las fases sólidas cambiaban.

atribuirse a las diferencias en las bases de datos usadas. Las especies y sólidos clave definitivos parecen ser $Pb(OH)_3^-$, $Pb(OH)_2$ y $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$.

• Radio

Únicamente AEA y Nagra hicieron estos cálculos, obteniendo los mismos resultados. La especie acuosa mayoritaria resultó ser Ra^{2+} y el sólido controlador $RaSO_4$. Debe señalarse, sin embargo, que las bases de datos usadas son limitadas, ya que las únicas especies en solución que tienen son Ra^{2+}, $RaOH^-$ y $RaSO_4^0$, y los únicos sólidos $RaCO_3$ y $RaSO_4$. En la literatura hay disponibles más datos del radio (Benson y Teague, 1980) y AEA llevó a cabo cálculos adicionales considerando también los valores correspondientes a las especies acuosas $RaCO_3^0$ y $RaCl^+$ y a los sólidos Ra puro y $RaCl_2 \cdot 2H_2O$, además de un valor distinto para la constante del sulfato de radio. Los resultados indican una especiación diferente con un 75% de Ra^{2+}, un 20% de $RaSO_4$ y un 4% de $RaOH^+$. La fase sólida seguía siendo el sulfato de radio.

• Torio

La especiación del torio fue modelizada por AEA, Nagra y PSI. En los tres casos la especie principal predicha fue $Th(OH)_4^0$ y el sólido ThO_2. En los tres modelos la fase sólida aparecía sobresaturada. La inclusión de un sólido ThO_2 más cristalino en la base de datos de Harwell explica la menor solubilidad predicha por este grupo para el torio.

• Selenio

AEA, PSI y Nagra obtuvieron resultados muy parecidos en cuanto a la especiación, con la especie SeO_3^{2-} como dominante y como sólido la fase $CaSeO_3$. Ontario, sin embargo, predijo diferentes especies (Se_2^{2-} y SeO_3^{2-}) y fases (Se elemental). Utilizó una base de datos distinta que, además, no incluye el $CaSeO_3$.

• Estaño

El cálculo lo hicieron AEA y Nagra. AEA predijo como dominante la especie acuosa $Sn(OH)_6^{2-}$ y Nagra la especie $Sn(OH)_3^-$. En ambos cálculos la fase controladora de la solubilidad fue SnO_2, aunque la solubilidad resultante era distinta. AEA predijo una solubilidad considerablemente mayor con subsaturación de la fase sólida, mientras que Nagra predijo una solubilidad baja y sobresaturación. La diferencia en los resultados es debida a la inclusión en la base de datos de AEA de los valores de las constantes de equilibrio para los productos de hidrólisis del Sn(IV). En condiciones de elevado pH se ha visto que estas especies son importantes a temperaturas por encima de los 100 ºC. La solubilidad de la casiterita (SnO_2) se ha visto que aumenta a pH alto asociado con la aparición de especies de Sn(IV) como $Sn(OH)_5^-$. Estos datos experimentales apoyan la inclusión de esos datos extra en la base de datos. Las predicciones de AEA, por tanto, probablemente se aproximan más a la realidad en este caso.

• Uranio

Para este elemento hay poco consenso en la especiación y en la fase sólida entre los cuatro grupos participantes. Las diferencias son debidas a diferencias en los datos seleccionados de la base de datos termodinámicos. Una de las principales diferencias entre los modelos es la elección del sólido. Hay bastante discusión sobre si los hidróxidos de uranio o los uranatos de calcio o sodio controlarán la solubilidad bajo condiciones de elevado pH. Lemire (1988) indica que a pH de 12.5 parece ser que el uranato de calcio es la fase estable, excepto en condiciones particularmente reductoras en las que la fase estable es el UO_2.

Una primera conclusión importante que se desprende de las comparaciones anteriores es que las diferencias en las predicciones de los diferentes grupos pue-

den atribuirse, fundamentalmente, a diferencias en los datos termodinámico elegidos más que a diferencias en los códigos usados (Alexander *et al.*, 1998). A menudo son debidas a falta de datos experimentales a partir de los cuales deducir las constantes de equilibrio necesarias.

En cuanto a las solubilidades de los elementos traza, los códigos predicen valores 2 ó 3 órdenes de magnitud mayores que los medidos en el campo; es decir, las predicciones son conservadoras. La discrepancia se debe a utilizar como sólidos controladores los miembros puros de lo que en realidad son soluciones sólidas de óxidos o hidróxidos metálicos. Al hacer estos cálculos hay que tener la seguridad de que la fase elegida como limitante de la solubilidad de un elemento traza es una fase posible en las condiciones geoquímicas específicas del sistema. En el caso de Maqarin, el análisis de los elementos traza indicó que éstos estaban incorporados como impurezas en los minerales secundarios de los elementos mayores, posibilidad que tampoco se considera en los códigos. Estas dos carencias (la ausencia de soluciones sólidas y de fases de elementos traza coprecipitados en fases mayoritarias) fueron identificadas como la causa fundamental de las discrepancias entre el modelo y el sistema real.

No se puede olvidar que el buen acuerdo entre los cuatro grupos de modelización con respecto a las predicciones químicas no indica necesariamente que las predicciones sean correctas. El uso de los códigos de especiación es muy dependiente de la calidad de los datos sobre los que se basan los cálculos. Por ello hay que conseguir buenos datos sobre constantes de equilibrio de especies, así como datos para la identificación correcta de las fases sólidas controladoras de la solubilidad y de las soluciones sólidas.

Analogías

El comportamiento de las aguas subterráneas de Maqarin proporciona el mejor análogo natural conocido para el comportamiento a largo plazo de sistemas de almacenamiento que incluyen el cemento en su diseño, y constituye el único ejemplo estudiado de interacción natural entre aguas subterráneas y cemento (Alexander y Smellie, 1996). Estos estudios han proporcionado, además, medidas de muy buena calidad de la concentración (y la especiación general) de algunos de los elementos relevantes en la evaluación de la seguridad y de las poblaciones coloidales y microbianas en condiciones de elevado pH.

La información conseguida a partir de los estudios de Maqarin (fases I-III) tiene implicaciones para los procesos de campo próximo y geosfera en sistemas de almacenamiento con cemento. Las temperaturas actuales son relativamente bajas en Maqarin, por lo que los efectos de la elevada temperatura sobre el campo próximo de un sistema de almacenamiento no pueden evaluarse a par-

tir de estos datos. Sin embargo, sería posible mejorar el entendimiento de los efectos de la temperatura sobre los materiales del sistema de almacenamiento mediante estudios más detallados de la zona de cemento (de alta temperatura) de este análogo.

Las características que hacen de Maqarin un emplazamiento único son las siguientes: (a) la presencia a escala regional de calizas arcillosas ricas en materia orgánica (kerógeno) en la Formación Margas Bituminosas, proporcionando una fuente de material combustible para generar minerales de cemento; (b) la presencia de un clima árido a semiárido con un nivel freático bajo que incrementa la capacidad para la combustión de la formación margosa en la zona no saturada; (c) la existencia de un ambiente geotectónico adecuado (fracturas tensionales en estructuras anticlinales), de un modelado kárstico y de deslizamientos de ladera que facilitan la entrada de oxígeno (y agua) a la profundidad adecuada para la combustión de la materia orgánica; y (d) la presencia de dos sistemas de interacción agua/zona de cemento: uno más evolucionado y más antiguo (Fuentes del Este) y otro más moderno y menos evolucionado (Fuentes del Oeste)[85].

Además, la zona de cemento en Maqarin tiene una serie de características que pueden añadir un valor adicional al análogo: (a) el flujo de agua neutra a través de la zona de cemento ha dado lugar al desarrollo de una pluma de pH alcalino; (b) la interacción con la zona de cemento proporciona la posibilidad de estudiar los minerales del cemento y su estabilidad a largo plazo; (c) el sistema dominado por la advección permite un flujo rápido de aguas hiperalcalinas a través de las margas encajantes con un tamponamiento incompleto; y (d) la reactivación regular de las vías de flujo de aguas subterráneas a lo largo de fracturas causadas por los deslizamientos de gravedad y/o la actividad tectónica.

Teniendo en cuenta estas características tan especiales, el sistema de Maqarin puede considerarse análogo para el estudio tanto del comportamiento de materiales del sistema de almacenamiento (el cemento) como de los procesos que tendrán lugar en su evolución a largo plazo (transporte y retardo de los radionucleidos) en el sentido expuesto por Miller *et al.* (2000) y presentado en la introducción de este capítulo.

---

[85] En la zona del centro de Jordania (área de Daba-Siwaqa) aparecen rocas similares. Sin embargo, en estas zonas ya no hay aguas subterráneas hiperalcalinas activas, de forma que representan paleo-sistemas similares a los visibles actualmente en Maqarin. La alteración observada en estas zonas probablemente representa una etapa más avanzada en la evolución de la actividad hiperalcalina. En esta etapa aparecen como principales minerales secundarios la sílice opalina y las arcillas esmectíticas. Una de las implicaciones principales de la precipitación de sílice es su elevada capacidad de incorporar cantidades significativas de uranio (hasta 160 ppm). Por analogía con la zona alterada del sistema de almacenamiento con cemento, se podría esperar que la esmectita y la sílice se formaran como productos de alteración en la última etapa de evolución de la pluma hiperalcalina.

Analogías de los materiales

Material de relleno y sellado: cemento

Como se comentó en la introducción de este informe, dentro de esta categoría de análogos se puede obtener información a partir de su estudio referente a los siguientes aspectos de uso en la evaluación de la seguridad: (1) la durabilidad del cemento; (2) las interacciones entre el cemento, la roca y el agua subterránea; (3) la sorción de radionucleidos; (4) la producción y fijación de coloides; (5) la permeabilidad al agua y al gas; y (6) las propiedades de enlace. De entre todos ellos, el sistema de Maqarin presenta analogías de los puntos 2, 3 y 4 que se pasan a describir.

Las interacciones entre el cemento, la roca y el agua subterránea

El emplazamiento de grandes masas de hormigón y cemento en ambientes geológicos profundos causará una perturbación masiva de las condiciones geoquímicas. El hormigón estará en contacto con una amplia variedad de materiales tanto naturales como artificiales y es importante poder predecir cualquier interacción química que pueda ocurrir. Ciertas simulaciones predicen (Haworth *et al.*, 1988; Steefel y Lichtner, 1994) que las aguas hiperalcalinas intersticiales puede tener lugar una importante interacción con la roca encajante, conduciendo al deterioro de algunas de las características por las cuales fue inicialmente elegida como emplazamiento favorable (baja permeabilidad y/o elevada capacidad de retardo de los radionucleidos).

Estas predicciones de los modelos deben ser comprobadas para analizar si las interacciones predichas son significativas, teniendo en cuenta que los códigos geoquímicos usan bases de datos termodinámicos incompletas para muchas de las especies y fases de interés. Incluso los códigos más sofisticados disponibles actualmente son incapaces todavía de acoplar de forma predictiva el flujo, la reacción y la evolución de propiedades físicas como la porosidad.

Hasta el momento, hay pocos datos de laboratorio que puedan servir para comprobar las predicciones del modelo de evolución del cemento y la degradación asociada del encajante (McKinley y Alexander, 1992a; Steefel y Lichtner, 1994). Además los pocos que hay son incapaces de simular la complejidad y la escala de tiempo del sistema de almacenamiento. Por ello se necesitan los análogos naturales y Maqarin es el análogo natural ideal para este tipo de estudio puesto que es el único lugar conocido en el que las aguas hiperalcalinas son el producto del lixiviado de un conjunto de minerales naturales del cemento, producidos como resultado del metamorfismo de baja presión y alta temperatura sobre margas y calizas.

Maqarin ha servido, sobre todo, para ayudar a entender los procesos que caracterizan las interacciones entre el cemento, la roca encajante y el agua subterránea hiperalcalina, es decir, para comprobar el modelo conceptual sobre el comportamiento del campo próximo en un sistema de almacenamiento con cemento. El mo-

delo usual en los ejercicios de evaluación de la seguridad asume que los lixiviados del cemento ricos en sodio, potasio y calcio fluyen fuera del sistema de almacenamiento conducidos por el sistema de flujo del agua subterránea. A medida que la pluma empieza a interaccionar con el encajante se produce una serie compleja de reacciones que involucran la disolución de los aluminosilicatos de la roca, la precipitación de compuestos CSH y, finalmente, la precipitación de ceolitas si el pH disminuye y la concentración de Al aumenta en el agua subterránea. Este modelo conceptual se ha ido modificando a partir de los resultados obtenidos en Maqarin, los estudios de laboratorio y la mejora de códigos acoplados.

La sorción de radionucleidos

En un estudio de Allard *et al.* (1984) se midieron los coeficientes de sorción de distintos elementos traza en varias muestras de cemento. Las conclusiones principales que se deducen de este estudio son las siguientes: los actínidos altamente hidrolizados (Co, I, Tc, Ni) son más adsorbidos en el cemento que en los minerales comunes, mientras que los metales alcalinos y alcalinotérreos (Sr y Cs) apenas se ven afectados por procesos de sorción en el cemento.

En este análogo se han podido obtener datos semicuantitativos sobre los procesos de sorción, precipitación e intercambio iónico de algunos elementos traza de interés para la evaluación de la seguridad a partir del estudio de su movilización desde sus minerales fuente (algunos de ellos presentes en el AGP) y su retención en minerales secundarios (que pueden formarse en el sistema de almacenamiento por la interacción de las aguas hiperalcalinas con las rocas encajantes). El uranio, por ejemplo, aparece asociado a fases primarias de oxicarbonatos de Ca-U dispersos en la materia orgánica y su movilización y posterior retención se produce en fases del tipo portlandita, calcita, ettringita, thaumasita, jennita (el más importante), tobermorita, ceolita, oxihidróxido férrico y materia orgánica. Estaño y radio suelen asociarse a fases secundarias de CSH y CASH. El selenio se asocia a fases primarias de sulfuros (pirita) y sulfatos (yeso) en la zona de cemento y, tras su movilización, aparece en fases secundarias del tipo de soluciones sólidas de Se-ettringita y reprecipitado en sulfuros (y seleniuros). Por su parte, el níquel tiene como fuente los seleniuros de Ni-Fe y la pirita en la zona de cemento, y sus sumideros principales son thaumasita, ettringita, vaterita y calcita.

En resumen, las ceolitas parecen ser el mayor sumidero de elementos y, por tanto, son los minerales más importantes con respecto a la concentración de U, incorporando mucho más que cualquier otro producto de alteración. Jennita, brucita, portlandita y CSH también son sumideros importantes del U, Ba, Sr y Pb. Calcita y aragonito también concentran Sr y Ba pero generalmente no son muy abundantes excepto en las zonas donde las aguas subterráneas interaccionan con

el CO_2 atmosférico. Teniendo en cuenta las analogías entre Ba y Ra, podríamos decir que CSH y jennita pueden ser las fases más importantes en la fijación de Ra en Maqarin. Por el contrario, ettringita y thaumasita parecen incorporar cantidades menores de elementos traza, excepto de Cr y de Zn. En particular, tienen bajas concentraciones de U y Pb, y también bastante menos Sr y Ba que las ceolitas, el CSH y la jennita. Sin embargo, estos dos minerales son los productos de alteración mayoritarios.

Además de esta caracterización de las capacidades de los minerales de alteración para retener los elementos traza relevantes para la evaluación de la seguridad, hay que tener en cuenta la secuencia de evolución de la interacción de un agua hiperalcalina con el material encajante, puesto que el proceso es gradual y tiende a ir reemplazando los minerales formados en las primeras etapas por otros en equilibrio en las nuevas condiciones. El interés aquí se centra en el proceso asociado de liberación a la solución de los elementos traza inicialmente incorporados en los primeros minerales de la secuencia de alteración.

La producción de coloides y su capacidad de fijación

La naturaleza de grano fino del cemento puede dar como resultado la formación de coloides y partículas en suspensión, sobre todo cuando se degrada, facilitando así el transporte de los radionucleidos. A medida que el pH disminuye con el tiempo, la solubilidad de la sílice también lo hace, aumentando la posibilidad de formación de especies coloidales de sílice. Además, la presencia de fuertes gradientes químicos en la interfase entre las regiones con cemento y la roca encajante proporciona un ambiente ideal para la formación de coloides. Este hecho contrarrestaría los beneficios derivados de la baja solubilidad de los radionucleidos en los ambientes hiperalcalinos. Sin embargo, los poros del cemento parecen ser lo suficientemente pequeños como para que la propia masa de cemento actúe como filtro de dichos coloides[86]. De hecho, parece ser que sólo los coloides que se forman en el borde exterior de la masa de cemento podrán viajar distancias apreciables.

Los estudios en Maqarin indican la presencia de poblaciones de coloides del orden de 10^7 coloides por litro, fundamentalmente de $Ca(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$. Estas concentraciones son muy bajas en comparación con las de otras aguas próximas a la superficie. Además se ha comprobado que no hay uranio asociado a esta fracción.

Metales: propiedades de los productos de alteración secundaria

A pesar del comportamiento positivo (por su capacidad de retención) de los productos de corrosión del contenedor, no se suele considerar su efecto en los

[86] Sin embargo el potencial del cemento para formar y filtrar coloides no se ha investigado todavía lo suficiente.

ejercicios de evaluación de la seguridad y los resultados son, por tanto, conservadores. Uno de los aspectos menos estudiados es el comportamiento de este proceso en un ambiente rico en cemento.

Se ha sugerido que los materiales metálicos existentes en Maqarin podrían usarse para evaluar la corrosión metálica en condiciones de elevado pH. Se han encontrado agujas y raíles que han estado en contacto con aguas hiperalcalinas durante varias decenas de años (Alexander *et al.*, 1992). Sin embargo dado que la mayoría de las aguas subterráneas en Maqarin son oxidantes, no se puede obtener una información útil a partir de la investigación de la corrosión de estos metales (Smellie *et al.*, 1997b; Smellie, 1998).

Analogías de los procesos de transporte y retardo de radionucleidos

Cálculos de especiación-solubilidad

Dentro de este apartado se incluyen dos aspectos fundamentales relacionados con la caracterización y predicción del comportamiento de los radionucleidos (en cuanto a su migración y/o retención) mediante metodologías de modelización geoquímica. Estos aspectos son, por un lado, los cálculos realizados para la interpretación de los procesos de interacción agua-roca que controlan el comportamiento del sistema ("caracterización hidrogeoquímica del sistema") y, por otro, las simulaciones llevadas a cabo con el objetivo de predecir el comportamiento de elementos traza y de comprobar la aplicabilidad de códigos y bases de datos termodinámicos en tareas predictivas como las requeridas por la evaluación de la seguridad ("ejercicios de BPM").

Caracterización hidrogeoquímica del sistema

Este ha sido uno de los aspectos mejor tratados en el análogo y que ha aportado mayor información relevante para la evaluación de la seguridad. Entre otras cosas para la caracterización del sistema ha sido preciso un importante esfuerzo de modelización que ha supuesto el manejo y comprobación de códigos geoquímicos (termodinámicos y cinéticos) y acoplados de uso en los ejercicios de evaluación. La experiencia adquirida por todos los grupos de investigación y el resultado obtenido del modelo conceptual de evolución de la pluma hiperalcalina son uno de los aspectos más valorados de esta parte del trabajo.

Ejercicio de BPM

Con la excepción del uranio, las concentraciones elementales observadas son dos o tres órdenes de magnitud inferiores a las predichas por los modelos, calculadas asumiendo que la solubilidad está controlada por fases estequiométricamente simples de tipo óxidos y oxihidróxidos (las presentes en las bases de datos). Esto significa que, aunque las bases de datos no contienen fases minerales directamente relevantes para este ambiente hiperalcalino, el código proporciona resultados que son conservadores desde el punto de vista de la evaluación de la

seguridad. Se podrían obtener resultados más precisos y menos conservadores si las bases de datos contuviesen fases más adecuadas. Una segunda limitación de las bases de datos es la de representar los minerales por los miembros finales puros, que no aparecen normalmente en la naturaleza.

Difusión en la matriz: la extensión de la difusión en la matriz en formaciones sedimentarias

En Maqarin se ha estudiado el efecto potencial del sellado de las fracturas sobre la difusión en la matriz. Las fracturas conductivas están selladas por una amplia variedad de minerales secundarios del cemento tales como calcita, tobermorita, ettringita o ceolitas (Milodowski *et al.*, 1998), producidos por reacción entre las aguas subterráneas hiperalcalinas y la roca encajante (Alexander y Smellie, 2000). El examen mineralógico de las fases de relleno de fractura indicó un grado muy bajo de interconexión entre las fracturas y la porosidad de la matriz, lo que hace pensar que las fases secundarias podrían sellar de forma muy eficaz esa porosidad a los radionucleidos transportados en las fracturas.

Merece la pena resaltar aquí que actualmente se está realizando un estudio sobre los cambios en la porosidad de la matriz adyacente a las fracturas. Aunque los datos petrológicos (incluyendo determinaciones de porosidad) sugieren que la porosidad de la matriz cerca de la fractura está siendo reducida por el bloqueo de los poros por los minerales secundarios, los datos geoquímicos (incluyendo datos sobre series de desintegración naturales; Milodowski *et al.*, 1998) indican que la matriz rocosa sigue siendo accesible a la interacción agua-roca cuando la fractura está abierta. Este es un resultado significativo puesto que indica que los radionucleidos no sorbentes, transportados por advección por las aguas hiperalcalinas a través de las fracturas abiertas, podrían ser retardados por la difusión en la matriz.

A partir del estudio detallado de la extensión de la difusión en la matriz en cuatro perfiles perpendiculares a fracturas conductivas se obtuvieron relaciones $^{226}Ra/^{238}U$ que indican interacciones agua-roca relativamente recientes hasta 40 ó 70 mm en el interior de la roca. Sin embargo, estas profundidades deberían tratarse con cierta precaución considerado que las muestras están muy influenciadas por la red de microfracturas, que se extiende varias decenas de milímetros en la roca, y por las variaciones litológicas preexistentes. Debido a las importantes implicaciones de este trabajo actualmente se están tomando nuevas muestras.

Coloides

Las poblaciones coloidales en Maqarin son más bajas que las encontradas en otras aguas próximas a superficie (Smellie, 1998). Además no se encontró uranio asociado a los coloides, lo que sugiere que el transporte de radionucleidos por coloides en condiciones de elevado pH es insignificante. Sin embargo,

no está claro si estos resultados pueden ser aplicables directamente a un sistema de almacenamiento puesto que las aguas subterráneas de Maqarin son oxidantes. Tanto la estabilidad de los coloides derivados de los minerales del cemento como la asociación de los radionucleidos con ellos pueden ser mayores en condiciones reductoras. Si este fuera el caso, la aplicación de los resultados de Maqarin a la evaluación de la seguridad sería no conservadora. Por tanto, se recomienda un mayor estudio en este tema.

Actividad microbiana: la tolerancia de estas poblaciones a las condiciones hiperalcalinas

En Maqarin se han encontrado microbios en todas las aguas hiperalcalinas estudiadas, en poblaciones de unos 10^5 microbios/ml. Sin embargo, no fue posible determinar de forma concluyente si estos microbios estaban vivos en las aguas de elevado pH o si habían sido transportados recientemente al punto de muestro por aguas de recarga de pH neutro. Esta última hipótesis tiene bastante credibilidad porque los tipos de microbios encontrados en las aguas subterráneas alcalinas eran similares a los que se encuentran en otras aguas subterráneas de pH neutro; de hecho, ninguna de las especies encontradas es de tipo alcalófilo. Parece, pues, que las fuentes de Maqarin de elevado pH (12-13) son demasiado extremas para la vida. Sin embargo esto no ha sido demostrado con seguridad.

Aportaciones a la evaluación de la seguridad

Las principales aportaciones de los estudios llevados a cabo en Maqarin a los aspectos de la evaluación de la seguridad (Alexander *et al.*, 1992) se centran en la caracterización del sistema, en el desarrollo de modelos conceptuales y en la comprobación de códigos de modelización usados en los ejercicios de evaluación.

Desarrollo de modelos conceptuales

La principal contribución de Maqarin en este aspecto es la modelización teórica del desarrollo de plumas hiperalcalinas en un sistema de almacenamiento con cemento. De hecho, en TILA-99, en el capítulo de evaluación final de resultados, se utilizan los datos de este análogo para evidenciar la existencia y los efectos de plumas hiperalcalinas y para proponer su inclusión como un proceso a considerar en futuros ejercicios de evaluación de la seguridad (en TILA-99 no fue contemplado en los cálculos).

La evolución observada en el sistema muestra cómo la interacción de las aguas hiperalcalinas (inicialmente ricas en Na, K y Ca) con la roca encajante (aluminosilicatada[87]) produce una disminución gradual del pH (tamponamiento por la geosfe-

[87] Como ya se ha dicho, similar en composición a la barrera arcillosa en el AGP).

ra) y de los contenidos de Ca, Na y K y un aumento en la concentración de Al y Si disueltos. Estas aguas no están en equilibrio con la roca encajante y tanto los estudios de modelización como los estudios de laboratorio sugieren que los lixiviados pueden alterar significativamente las propiedades de una roca o del material arcilloso de la barrera, que fue elegida por poseer unas características especiales (elevada capacidad de retardo, flujos lentos de aguas subterráneas y/o difusión en la matriz).

En este sentido, la base de la analogía entre Maqarin y un sistema de almacenamiento es bastante simple (figura Ma-8). En Maqarin las aguas infiltrantes (zona a en la figura Ma-8) percolan a través de la roca hasta que se encuentran la zona que contiene minerales naturales de cemento. Allí se produce la interacción agua-roca que genera las aguas hiperalcalinas (zona b en la figura Ma-8). Se asume que el mismo tipo de eventos se darán en un sistema de almacenamiento con las aguas subterráneas locales (zona A en la figura Ma-8) lavando el cemento (zona B en la figura Ma-8) y produciendo lixiviados (o aguas subterráneas) hiperalcalinos. En Maqarin se ha observado que las aguas subterráneas hiperalcalinas continúan su percolación a través de la roca fracturada (zonas c y c' en la figura Ma-8), interaccionando con las fracturas y la matriz rocosa a medida que migran. Esta secuencia de eventos es similar a lo que se puede producir aguas abajo (zona C y C' en la figura Ma-8) de un sistema de almacenamiento.

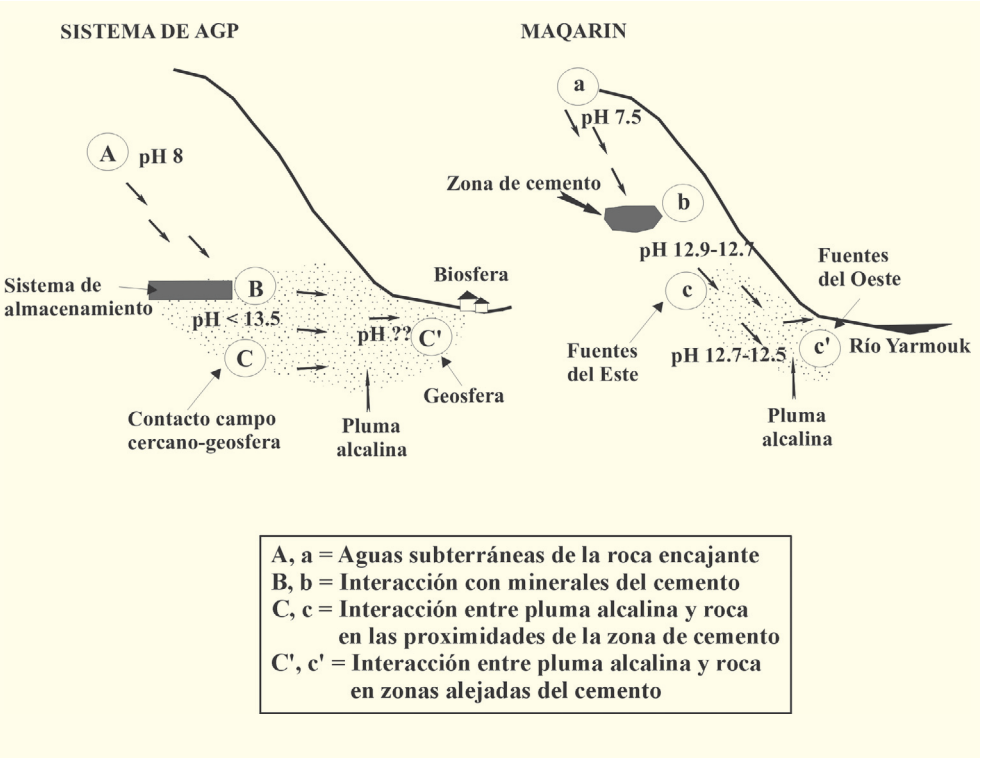


Figura Ma-8. Esquematización de la analogía entre el comportamiento y los procesos implicados en Maqarin y en un hipotético sistema de almacenamiento de residuos radiactivos (modificado de Alexander y Smellie, 1996).

En la interfase cemento/roca (la parte proximal de la pluma; zonas C y c en la figura Ma-8) los lixiviados hiperalcalinos todavía no han reaccionado con la roca encajante y tienen un elevado pH y una elevada concentración de Na, K y Ca, reflejando la química del agua intersticial del cemento. A medida que la pluma reacciona con la roca encajante (con aluminosilicatos), el pH disminuye junto con las concentraciones de Na, K y Ca a la par que aumenta la concentración de Al y Si. Más allá de la parte distal de la pluma, en la roca todavía inalterada (zonas C' y c' en la figura Ma-8), el pH del agua subterránea es neutro, las concentraciones de Na, K y Ca son bajas y las concentraciones de Al y Si comparativamente elevadas.

Esta evolución tiene consecuencias en la distribución de la mineralogía secundaria: las fases CSH se encontrarán en las fracturas (a través de las que migra la pluma) en la parte proximal, reflejando el hecho de que el lixiviado todavía no ha reaccionado con la roca y está equilibrado con las fases CSH que constituyen el cemento. A medida que el lixiviado se mueve aguas abajo e interacciona con los aluminosilicatos de la roca (y con las aguas subterráneas o las aguas intersticiales de la propia roca), la concentración de Al aumenta, precipitando las fases CASH. En la parte más distal de la pluma el lixiviado ha reaccionado con un volumen de roca mayor y pueden precipitar ceolitas si la concentración de Al en el agua subterránea es lo suficientemente elevada y el pH lo suficientemente bajo.

Si se asume que la pluma continúa migrando, entonces, por analogía con el argumento anterior, la zona de ceolitas producida en la parte distal de la pluma será atravesada por el propio frente hiperalcalino provocando la redisolución de las ceolitas y su reemplazamiento por fases CSH. Estos patrones complejos son los que se observan en Maqarin.

La evolución siguiente produciría lixiviados de pH progresivamente menor (10.5) que dominarían durante unos 100000 años. En la región Daba del centro de Jordania las aguas ya no tienen el carácter de hiperalcalinidad y la mineralogía encontrada es consistente con un pH menor dominado por el sistema de la sílice (este tema está siendo estudiado actualmente).

Comprobación de códigos y bases de datos

Los códigos geoquímicos utilizados en el análogo de Maqarin incluyen tanto programas de pautas de reacción como acoplados de transporte reactivo (tabla Ma-5) con los que se emplearon más de siete bases de datos termodinámicos distintas (tabla Ma-3). Pero además de la utilización de estos códigos de modelización geoquímica, aspecto común a casi todos los grandes análogos naturales, en Maqarin destaca el empleo y comprobación de un nuevo código microbiológico, el código EMMA, desarrollado por NAGRA para su uso en la evaluación de la seguridad.

Comprobación de códigos de pautas de reacción

Este tipo de códigos fue empleado tanto en los ejercicios de predicción ciega (BPM) como en los cálculos realizados para la caracterización del modelo hidrogeoquímico del análogo. De todos los utilizados destaca el código PHREEQE, desarrollado por el *U.S. Geological Survey* y uno de los más utilizados en ejercicios de evaluación de la seguridad, proyectos de intercomparación y en otros análogos naturales (tabla Ma-5). Además, de este código derivan tres de los también empleados en este análogo, los códigos HARPHRQ (Brown *et al.*, 1991) PHREEQC (Parkhurst, 1995; Parkhurst y Appelo, 1999) y RIPP2 (Yusaf, 1990).

El código HARPHRQ (Brown *et al*, 1991 también ha tenido un amplio uso dentro del campo de los análogos (tabla Ma-5) aunque en los ejercicios de evaluación de la seguridad sólo existen referencias a su utilización por parte de uno de los grupos integrantes del proyecto SPA (Baudoin et al., 1999). El código PHREEQC (también desarrollado por el *US Geological Survey*; Parkhurst, 1995; Parkhurst y Appelo, 1999) constituye el último eslabón en el desarrollo de los códigos de la familia PHREEQE. Pese a lo reciente de su aparición ya ha sido empleado en ejercicios de evaluación de la seguridad como SR-97 (SKB, 1999a) y en los análogos de Palmottu y Oklo (tabla Ma-5). Y, por último, RIPP2 (Yusaf, 1990) no es exactamente un nuevo código sino una interfaz desarrollada por NAGRA para el manejo y entrada de datos del código PHREEQE a la que, además, se ha añadido la posibilidad de manejar opcionalmente hasta cuatro bases de datos distintas. No existen muchas referencias de su aplicación en el ámbito de la evaluación de la seguridad pero se encuentra referenciado en la base de programas de la NEA y en el catálogo de Ashton *et al.* (1993).

Junto a los anteriores, también se empleó la versión 7.2a del código EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b), otro de los programas más utilizados en el ámbito científico y de la evaluación de la seguridad (tabla Ma-5). Además, este código ha sido admitido como código validado para su uso en Yucca Mountain y se encuentra explícitamente contemplado como uno de los módulos del programa general de evaluación de la seguridad utilizado en TSPA-VA (U.S. DOE, 1998).

El código MINEQL (Westall *et al.*, 1976) ha sido usado con menos profusión que el anterior aunque destaca su empleo en KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a), para el cálculo de los límites de solubilidad empleados en esa evaluación, y en los análogos de Poços de Caldas y, especialmente, de Omán (el otro análogo de aguas hiperalcalinas estudiado hasta el momento). Asímismo ha participado en todos los proyectos de intercomparación de códigos geoquímicos realizados hasta la fecha (tabla Ma-5).

La comprobación de códigos de transporte reactivo en ambientes hiperalcalinos

En el análogo de Maqarin se han utilizado tres códigos de este tipo, CHEQMATE (Haworth *et al.*, 1988), GIMRT (Steefel y Yabusaki, 1996) y MARQUISS (Chambers, 1994), para la modelización de la pluma hiperalcalina.

De los códigos de transporte reactivo manejados, el CHEQMATE (Haworth *et al.*, 1988) es uno de los clásicamente considerados dentro de proyectos de intercomparación (tabla Ma-5; MIRAGE, Marsily, 1990; CHEMVAL, Read y Broyd, 1989; y CHEMVAL-2, Read, 1994) y ha sido utilizado en otros análogos naturales, especialmente, en el estudio comparativo sobre la modelización de avance del frente redox en Poços de Caldas (Cross *et al.*, 1991).

El código MARQUISS (Chambers, 1994) es un desarrollo que utiliza la aproximación de estado cuasiestacionario (como el MPATH, Lichtner, 1992) sobre el que no hay más referencias en el ámbito científico o de la evaluación de la seguridad.

Y, por último, el código GIMRT es uno de los dos programas que aparecen en el paquete OS3D/GIMRT (Steefel y Yabisaki, 1996), de apreciable difusión en el ámbito científico. Además, es uno de los códigos de transporte reactivo que se han empleado en TSPA-VA (US DOE, 1998) para el desarrollo de modelos conceptuales en ese ejercicio de evaluación.

La comprobación de bases de datos termodinámicos

En el análogo de Maqarin se utilizaron hasta siete bases de datos termodinámicos distintas (sin contar las distintas versiones de una misma base de datos; tablas Ma-3 y Ma-4). Sin embargo, destaca el empleo de dos de esas bases de datos sobre las demás, la de NAGRA y la HATCHES, por distintas circunstancias.

La verificación de la base de datos termodinámicos de NAGRA realizada en Maqarin condujo a la eliminación de la versión entonces manejada por ese organismo (NAGRA, 1992) y ayudó al desarrollo de la nueva versión (parcialmente a través de una intercomparación con otras; NAGRA, 1992). En concreto, el trabajo desarrollado en Maqarin puso de manifiesto el uso inapropiado de datos para un par de elementos de interés en la evaluación de la seguridad de AGP de baja y media actividad (especialmente el Se) y la debilidad de otros datos como los correspondientes al uranio (Alexander *et al.*, 1992; Khuory *et al.*, 1992 y NAGRA, 1994b). Además, supuso un excelente entrenamiento tanto para los equipos de modelización de la evaluación de la seguridad como para los compiladores de la nueva base de datos termodinámicos (Pate *et al.*, 1994). La nueva base de datos termodinámicos de NAGRA sería posteriormente utilizada en KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a).

La otra base de datos que destaca es la HATCHES y lo hace por el número de distintas versiones manejadas, dos en el ejercicio de BPM (HATCHES 2.1 y

Tabla Ma-5. Utilización en ejercicios de evaluación de la seguridad, ejercicios de intercomparación y en otros análogos naturales de los códigos manejados en Maqarin

	Códigos usados en Maqarin	Ejercicios de evaluación de la seguridad	Otros análogos naturales	Ejercicios de intercomparación
Carcterización del modelo hidrogeoquímico y ejercicio de BPM	PHREEQE (Parkhurst *et al*., 1980)	Project-90 (SKI, 1991) NRC IPA-2 (Wescott *et al*., 1994) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Granitos (ENRESA, 1997) AGP-Arcilla (ENRESA, 1999) SPA (Baudoin *et al*., 1999)	Poços de Caldas Cigar Lake El Berrocal Oklo Needle`s Eye Broubster South Terras Koongarra Oman Tono Steemkampskraal	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	PHREEQC (Parkhurst , 1995; Parkhurst y Appelo, 1999)	SR-97 (SKB, 1999a)	Oklo Palmottu	
	HARPHRQ (Brown *et al*., 1991)	SPA (Baudoin *et al*., 1999)	Poços de Caldas El Berrocal	
	EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b)	Project-90 (SKI, 1991) KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) SITE-94 (SKI, 1996) AGP-Arcilla (ENRESA, 1999) TSPA-VA (U.S. DOE, 1998) SR-97 (SKB, 1999a) TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999)	Koongarra Oklo Palmottu El Berrocal Kinnekulle Santorini	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	MINEQL (Westall *et al*., 1976)	KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a)	Poços de Caldas Oman	MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	RIPP2 (Yusaf, 1990)	Modificación de código PHREEQE. Citado en la base de programas de la NEA y en Ashton *et al.* (1993)		
Comprobación de modelos acoplados	CHEQMATE (Haworth *et al*., 1988)		Poços de Caldas Cigar Lake	Poços de Caldas (Cross *et al*., 1991), MIRAGE (Marsily, 1990) CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) CHEMVAL-2 (Read, 1994)
	OS3D/GIMRT (Steefel y Yabusaki, 1996)	TSPA-VA (1998)		
	MARQUISS (Chambers, 1994)			

HATCHES 3.0) y otras dos en la caracterización del modelo hidrogeoquímico del análogo (HATCHES 7.1 y HATCHES 8.0; tabla Ma-3). Evidentemente, esta variación en las distintas versiones manejadas está condicionada, en parte, por el distinto momento en el que se utilizaron, las del ejercicio de BPM en 1992 y las de los cálculos de caracterización hidrogeoquímica en 1998. Esta circunstancia evidencia la rápida evolución y refinamiento de esta base de datos que, por otro lado, ha sido utilizada (en distintas versiones) en los ejercicios de BPM realizados en Poços de Caldas, Cigar Lake y El Berrocal. Además, HATCHES fue la base de datos utilizada por uno de los participantes del proyecto SPA y es frecuentemente empleada como referencia en la determinación de los límites de solubilidad de los ejercicios de evaluación de la seguridad (por ejemplo, KRISTALLIN-1, SR-97 o TILA-99; Pearson *et al.*, 1992; Berner, 1995; Bruno *et al.*, 1997; Olilla y Ahonen, 1998).

La base de datos R161 hace referencia a la DATA0. COM versión R161, una de las muchas versiones que tiene esta base de datos del código EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b). Estas versiones proceden de GEMBOCHS que es, en realidad, la única "base de datos de bases de datos" actualmente existente. La creación de GEMBOSCH tuvo lugar dentro del proyecto de estudio de Yucca Mountain, está mantenida en el *Lawrence Livermore National Laboratory* (a veces también aparece referida como base de datos LLNL) y es la suministradora de las bases de datos manejadas por el código EQ3/6 (incluyendo la ya mencionada DATA0.COM o la SUPCRT.COM). Las versiones de DATA0.COM generadas con esta base de datos han sido ampliamente utilizadas en otros análogos naturales (Oklo, Palmottu o el Berrocal, por ejemplo), en el establecimiento de los límites de solubilidad de distintos ejercicios de evaluación de la seguridad como SITE-94 (SKI, 1996), SR-97 (SKB, 1999a) o TILA-99 (Vieno y Nordman, 1999) y ha sido la base de datos termodinámicos utilizada para realizar todos los cálculos geoquímicos planteados en el TSPA-VA (U.S. DOE, 1998).

Del resto de bases de datos utilizadas en Maqarin, la CHEMVAL/MIRAGE es una de las más verificadas en otros análogos (en alguna de sus diferentes versiones; Koongarra, Poços de Caldas, Maqarin, Neddle's Eye, Broubster, South Terras y Steemkampskraal) y usada directamente en algunos ejercicios de evaluación de la seguridad (como es el caso de CHEMVAL-6 en el AGP-Arcillas y el AGP-Granitos; Enresa, 1999 y 1997, respectivamente).

La base de datos MINETQA2 (Allison *et al.*, 1991) es la que incluye el código del mismo nombre desarrollado por US EPA. Se trata de una base de datos ampliamente referenciada y utilizada en el ámbito científico y, frecuentemente, se usa como fuente para otras bases de datos termodinámicos. Esta base de datos es una de las normalmente distribuidas con los códigos PHREEQC (Parkhurst y

Appelo, 1999) o CHESS (Van der Lee y De Windt, 1999) y ha sido utilizada, junto con el programa MINTEQA2, en el SITE-94 (SKI, 1996).

Las bases de datos NEWTHERM (Yusaf y Hamilton, 1992) y NA10289 (desarrollada por Pearson para NAGRA) son dos de las incluidas en el código RIPP2 (Yusaf, 1990), aunque la única referencia a su utilización se encuentra en este análogo.

La comprobación de los códigos de predicción de comunidades microbianas

En Maqarin se ha observado que los códigos de predicción sobrestiman el grado de actividad microbiana (West *et al.*, 1995). En relación con este tipo de códigos se llevó a cabo la comprobación de un nuevo código microbiológico de NAGRA para la evaluación de la seguridad (EMMA). El código se ha elaborado con la intención de proporcionar estimaciones de las poblaciones microbiológicas en diseños particulares de AGP y analizar el impacto esperable de los cambios en el diseño para la producción microbiana *in situ* (y todo lo que implica para la evaluación de la seguridad).

En este proyecto la comprobación del código se llevó a cabo analizando primero la viabilidad de las bacterias bajo condiciones hiperalcalinas y luego simulando un ejemplo detallado con el EMMA y otros códigos (West *et al.*, 1994).

1.3.2. Análogo natural de Omán

Introducción

Los materiales que conforman el complejo ofiolítico de Omán han sido alterados por el contacto con aguas hiperalcalinas y reductoras. Estas aguas de las surgencias hiperalcalinas de Omán se escogieron como análogo natural debido a que sus características hidroquímicas son muy similares a las condiciones que se supone existirán en un sistema de almacenamiento con cemento y a que algunos de los precipitados minerales asociados (portlandita) a estas surgencias, se encuentran entre los constituyentes del cemento. Además, estas aguas tienen elevadas concentraciones de hidrógeno gas y condiciones reductoras que aproximan más la similitud de este análogo con las condiciones esperadas en las aguas intersticiales de un sistema de almacenamiento condicionado por la presencia de cemento.

Fue objeto de un proyecto de costes compartidos entre UK Nirex Ltd. y el Swiss National Cooperative for Radioactive Waste Management (NAGRA), que concluyó en 1987.

Los objetivos fundamentales del estudio de este análogo han sido las aguas hiperalcalinas y la caracterización de varios aspectos en ellas: (a) la concentración y especiación de elementos traza en solución; (b) la presencia de material coloidal y

elementos asociados; y (c) la presencia de microorganismos en el agua a distintas profundidades y en los distintos microambientes.

La descripción siguiente comienza por una breve presentación del contexto geológico de la zona de estudio que es el causante de la aparición de este tipo de aguas. En este sistema no se detallan las características de las fases sólidas sino que se pasa inmediatamente a la descripción de las características hidroquímicas de las aguas hiperalcalinas, su evolución y el comportamiento de los coloides y las poblaciones microbianas. A continuación se presentan los resultados obtenidos en la modelización predictiva del comportamiento de elementos traza en estas aguas (BPM). Finalmente se comentan las analogías principales de este sistema y sus aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas.

Marco geológico

El complejo ofiolítico de Omán está constituido por una sección de unos 15 km de anchura de corteza oceánica y rocas del manto superior (figura Om-1) emplazadas a finales del Cretácico en los flancos de las Montañas de Norte de Omán, antiforme autóctono de carbonatos Mesozoicos que forma un conjunto montañoso con altitudes de entre 500 y 1800 m, a lo largo de 800 km de la costa NE de Omán (Lippard *et al.*, 1986).

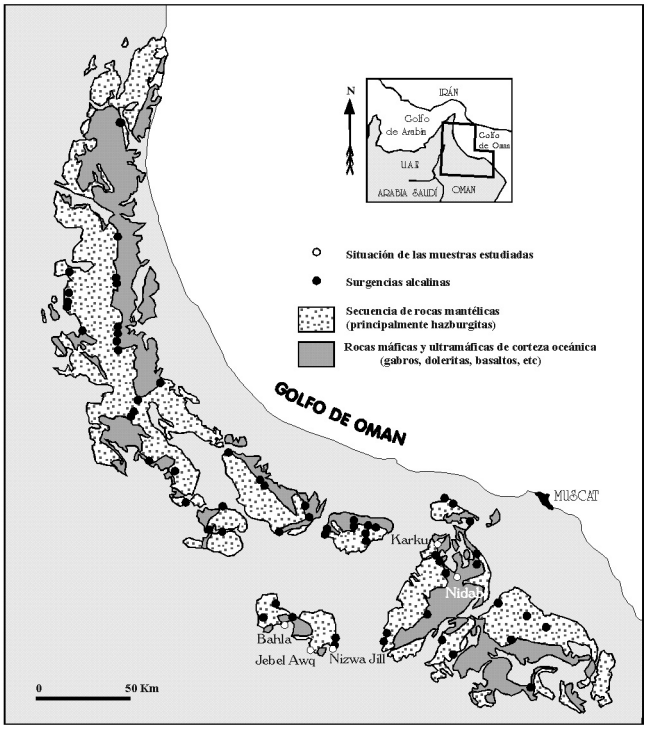


Figura Om-1. Geología de la región de Omán, ubicación de las surgencias hiperalcalinas y localización de las muestras empleadas en los análisis (modificado de Bath et al.*, 1987a).*

Estos materiales han estado expuestos a la acción constante de aguas meteóricas que ha producido un extendido proceso de serpentinización[88]. Aunque la etapa de serpentinización más importante ocurrió a elevada temperatura (durante la obducción; Gass *et al.*, 1985), el fenómeno ha persistido en el tiempo hasta la actualidad como un proceso de baja temperatura (Barnes y O'Neil, 1969; Neal y Stanger, 1983). Facilitado por las bajas relaciones agua/roca, este proceso genera aguas de tipo Ca-OH, hiperalcalinas (con un pH de hasta 11.9) y frecuentemente muy reductoras.

La descarga de aguas subterráneas libres de carbonato en ambientes superficiales con presiones de CO_2 semejantes a la atmosférica (o incluso mayores en las zonas de suelo), produce la inmediata sobresaturación de calcita. La entrada de CO_2 en el agua provoca una progresiva neutralización de su alcalinidad hasta que se alcanzan condiciones de pH≈7. El mismo proceso se produce también durante la descarga, por simple mezcla de aguas hiperalcalinas con aguas bicarbonatadas someras. El resultado en ambos casos es la precipitación masiva de travertinos en las zonas de surgencia.

Las surgencias hiperalcalinas se encuentran fundamentalmente a lo largo del contacto entre las secuencias corticales y las secuencias mantélicas de rocas ultramáficas y básicas (figura Om-1). Las primeras están formadas por unidades cristalinas sin deformar de gabros y basaltos, mientras que las segundas son doleritas y harzburgitas parcialmente serpentinizadas e intensamente fracturadas, permitiendo así la entrada masiva de aguas subterráneas[89].

Hidrogeoquímica

Las aguas hiperalcalinas de Omán han desarrollado su carácter alcalino como resultado de la hidratación de los silicatos de Ca y Mg de la masa ofiolítica ultramáfica y formación secundaria de brucita ($Mg(OH)_2$) y gel de $Ca(OH)_2$ (en algunos casos se observa la precipitación de portlandita). Son aguas básicas (valores de pH entre 10 y 12), moderadamente salinas y altamente reductoras (valores de Eh entre –165 y –376 mV) hasta el punto de que algunas de ellas producen hidrógeno libre (debido a la oxidación del Fe^{2+} en los minerales ultramáficos).

Los procesos asociados a la generación de estas características extremas son la alteración o "serpentinización" de estas rocas muy reactivas frente al flujo de aguas subterráneas. Las aguas actuales deben su alcalinidad a dos procesos, bien al tamponamiento generado por los precipitados alcalinos (como la portlandita) procedentes de una etapa pretérita de serpentinización, o bien a la serpentinización activa actualmente.

---

[88] El proceso de serpentinización del complejo ofiolítico supone la hidratación de los minerales ultramáficos acompañada de liberación de hierro, que pasa a formar óxidos.

[89] La hidrogeología de la zona ha sido descrita en detalle por Stanger (1986).

Durante los estudios realizados en la zona se muestrearon cinco surgencias (marcadas en la figura Om-1: Bahla, Karku, Nidab, Nizwa Jill y Jebel Awq). Todas ellas corresponden a aguas relativamente calientes (31-36 ^{o}C), con valores de pH en torno a 11 y con un notable contenido en carbono orgánico total. En todas las surgencias estudiadas los sistemas redox de N o S están en desequilibrio pero siguen las pautas esperadas (elevados SO_4^{2-} y NO_3^{-} en ambiente oxidante y predominio de S^{2-} y NH_4^{+} en ambientes reductores). Las aguas de la surgencia de Jebel Awq son las de mayor salinidad y presentan condiciones oxidantes, al contrario que el resto de las aguas muestreadas, moderadas a fuertemente reductoras.

Modelo conceptual de evolución de las aguas

Las características hidrogeoquímicas del sistema vienen determinadas por la evolución de las aguas meteóricas y superficiales de tipo bicarbonatadas-cálcicas o magnésicas diluidas, hasta aguas subterráneas de tipo Na-Cl-Ca-OH moderadamente salinas que llegan a aflorar en las surgencias. Esta evolución es debida a la meteorización de los dos minerales principales en las rocas encajantes, olivino y piroxeno, y al lixiviado de sales marinas solubles atrapadas durante el emplazamiento de las ofiolitas desde el fondo oceánico.

En las zonas superficiales las reacciones están dominadas por la meteorización (que involucra la introducción de CO_2 atmosférico) y por los procesos evaporativos en un clima árido. Esto favorece la generación de aguas bicarbonatadas ricas en Ca y Mg y la formación de componentes secundarios como la serpentina y los minerales de la arcilla.

Las etapas principales en este proceso de evolución son las siguientes:

- Reacciones de meteorización e incipiente descomposición de los componentes primarios de la roca.

  Durante esta etapa las aguas meteóricas penetran en la roca, circulando fundamentalmente a lo largo del contacto entre las secuencias de rocas de corteza oceánica y rocas mantélicas (sobre todo harzburgitas) y disolviendo el olivino y el piroxeno primarios para dar lugar a hidróxidos de hierro y minerales de la arcilla.

- Serpentinización avanzada y alcalinización de las aguas por descarbonatación

  Las aguas bicarbonatadas procedentes de la etapa anterior profundizan en los materiales y continúan disolviendo olivinos y piroxenos, con lo cual aumenta la concentración de Ca^{2+} y OH^{-} disueltos. Al alcanzar el producto de solubilidad del $CaCO_3$, éste comenzará a precipitar hasta consumir todo el carbono inorgánico presente en las aguas, lo que produce importantes cambios en el comportamiento del sistema:

  - Considerable alcalinización de las aguas y precipitación de minerales serpentínicos, oxihidróxidos de hierro e incluso $Ca(OH)_2$.
  - Formación de hidrógeno libre procedente de la oxidación del Fe^{2+} según dos reacciones principales (Bath *et al.*, 1987a):

$$2Fe(OH)_2 \text{ ----------} > Fe_2O_3 + H_2 + H_2O$$
(hematites)
$$3Fe(OH)_2 \text{ ----------} > Fe_3O_4 + H_2 + 2H_2O$$
(magnetita)

- Serpentinización total de la roca

  Esta etapa se alcanza cuando las aguas hiperalcalinas disuelven la práctica totalidad del olivino y piroxeno presentes en la roca. Durante esta etapa se produce la precipitación de magnesita ($MgCO_3$), huntita [$Mg_3Ca(CO_3)_4$] o dolomita [$CaMg(CO_3)_2$].

- Surgencia de las aguas hiperalcalinas

  Se produce la captura de CO_2 atmosférico y la mezcla con las aguas superficiales, dando lugar a la precipitación de serpentina, brucita ($Mg(OH)_2$) y $CaCO_3$.

Caracterización de los coloides en las aguas subterráneas

En una de las fuentes de este análogo (Karku) se llevó a cabo un estudio de los coloides con uranio y torio mediante filtración. La composición de esta agua tenía concentraciones de Na de 250 mg/l, K de 11.2 mg/l y Ca de 72 mg/l. El pH era de 11.4 (*in situ*), el Eh de –363 mV y la temperatura de 35.7 ºC. La concentración de hierro estaba por debajo del límite de detección (<0.01 mg/l) pero el contenido en sulfuro era de 26 mg/l (medido como la diferencia entre el azufre total y la concentración de sulfato).

En esta fuente se determinó una concentración de uranio de 0.23 ng/g después de la filtración del agua a través de filtros de 0.45 μm. Filtrándola a través de 0.1μm se eliminaba todo el uranio hasta quedar por debajo del límite de detección. Esto explicaba la presencia de coloides con uranio en las aguas, conclusión apoyada después por las elevadas relaciones $^{228}Th/^{232}Th$ (170±10) medidas en la muestra filtrada a través de 0.1 μm. El isótopo ^{228}Th se genera por la desintegración del ^{232}Th a ^{228}Ra. El efecto del retroceso alfa ayudará a liberar el ^{228}Th a la solución y si hay coloides presentes, pueden sorber el isótopo de torio y estabilizarlo en la solución. En los filtros analizados se encontraron coloides orgánicos y coloides de minerales de la arcilla. También se encontraron coloides de óxidos de hierro y calcita pero probablemente estos últimos se formaron por precipitación durante la operación de filtrado (desgasificación del CO_2 y oxidación).

Con todos estos datos se concluyó que en algunas de las muestras de agua hiperalcalina de Omán los coloides son capaces de sorber uranio y torio, pero dado lo preliminar de estos resultados se recomendaron más estudios en este tipo de sistemas.

Caracterización de las poblaciones microbianas

En dos de las surgencias (Nizwa Jill y Karku) se llevaron a cabo estudios más detallados que incluían determinaciones de la presencia y actividad de poblaciones microbianas. En ambos casos, aunque se detectó una escasa presencia de microbios (entre 10 y 1000 unidades/ml), los resultados muestran una gran variedad

biológica, incluyendo tanto formas aerobias como anaerobias, lo que sugiere que el factor limitante principal de la actividad microbiológica es la presencia de nutrientes (carbono, nitrógeno y fósforo sobre todo), más que la alcalinidad de las aguas. La limitación de P tiene un efecto ecológico muy importante debido, principalmente, a su función como agente de transferencia de energía. De hecho, la deficiencia de P limitará más la productividad que ningún otro componente excepto el agua. En este punto hay que tener presente que la cantidad de fósforo presente en el cemento Portland es mayor que la determinada en las aguas hiperalcalinas de Omán. Los bajos niveles de carbono orgánico presentes en estas aguas son similares a los de muchos otros ambientes naturales, con lo que no sería ningún limitante fundamental.

Los géneros encontrados en las aguas hiperalcalinas son similares a los encontrados en otros ambientes menos extremos de suelos y aguas. El amplio rango de bacterias heterótrofas aerobias y anaerobias se debe a las variaciones locales en las condiciones en los puntos de muestreo, particularmente con respecto a las condiciones redox y la disponibilidad de nutrientes.

Uno de los hallazgos más importantes fue el encontrar bacterias sulforeductoras, normalmente asociadas a ambientes menos extremos que éste, capaces de intervenir en reacciones de corrosión del acero y de desintegración del hormigón. Además de su tolerancia a condiciones extremas de temperatura y/o radiación, con este estudio se demuestra también su tolerancia a condiciones alcalinas. Sin embargo, todavía no se ha demostrado que puedan sobrevivir a valores de pH de 12,5-13 que serán los que se alcancen en las aguas intersticiales del cemento.

Las bacterias heterótrofas que predominan en las aguas alcalinas y que pueden estar presentes en el sistema de almacenamiento tienen capacidad de generar ácidos orgánicos. La cantidad de ácidos dependerá de la disponibilidad de substratos de carbono orgánico. Una fuente importante de carbono en los sistemas de almacenamiento de residuos de media y baja actividad es la celulosa. La hidrólisis alcalina de este material puede liberar elevadas concentraciones de glucosa[90] que estimularán la actividad microbiana y, por tanto, la producción de ácidos orgánicos. Esto, en definitiva, puede acelerar la neutralización del pH alcalino y, además, producir agentes complejantes o quelantes orgánicos que solubilicen radionucleidos, o actuar como substratos para el crecimiento microbiano.

Modelización Geoquímica

Los cálculos de modelización geoquímica llevados a cabo en las aguas de Omán se enfocaron casi exclusivamente a la comprobación de la validez y aplica-

[90] Ver el apartado sobre materia orgánica en el análogo de Dunarobba.

bilidad de códigos geoquímicos y bases de datos termodinámicos en sistemas de características tan extremas como estas (hiperalcalinas y reductoras). El objetivo de esta comprobación era la ampliación del rango de aplicabilidad de determinadas herramientas usadas en la evaluación de la seguridad, de aplicación válida en otro tipo de condiciones pero no comprobada en éstas.

Modelización predictiva: BPM

El principal problema de los ejercicios de modelización llevados a cabo en las surgencias de Omán fue la baja concentración en las aguas de las especies estudiadas, lo que introduce un error en los cálculos que sólo se puede subsanar con la mejora de las técnicas analíticas (Bath *et al.*, 1987 a y b). A pesar de este problema, el cotejo de los resultados analíticos con los procedentes de la predicción ciega permitió extraer algunas conclusiones sobre la validez y aplicabilidad de los distintos modelos.

Los cálculos (Bath *et al.*,1988) fueron llevados a cabo con códigos termodinámicos muy bien conocidos, MINEQL (Westall *et al.*, 1976) y PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1990). Para U y Th se utilizó una versión del MINEQL con una amplia base de datos para los actínidos (MINEQL/EIR, Schweingruber, 1983). La especiación y solubilidad de estas especies se evaluaron usando la base de datos de la NEA (NEA, 1986). El código PHREEQE se utilizó para modelizar Se, Ni, Zr, Pd y Sn, usando la base de datos compilada fundamentalmente por la NEA (NEA, 1986), Benson y Teague (1980) y Smith y Martell (1976).

Debido a las incertidumbres en los datos termodinámicos de los minerales de sulfuros y al desequilibrio existente entre las especies del azufre, este sistema composicional no fue considerado para los cálculos básicos aunque se discute cualitativamente cuando es relevante.

Resultados

- Productos de activación/fisión (Se, Pd, Sn, Zr y Ni): La base de datos usada es bastante reducida y hay un riesgo importante de dejar especies importantes fuera de los cálculos. En general la calidad de los datos usados es muy variable (en algunos casos suponen incertidumbres en la solubilidad calculada del orden de 10^3).

  El selenio muestra una marcada diferencia en la solubilidad entre las aguas oxidantes y reductoras debido a la transición selenito/seleniuro. En todos los casos el modelo predice concentraciones más elevadas que las reales.

  La solubilidad del Pd es muy baja para la mayoría de los casos oxidantes y totalmente despreciable para todas las demás aguas. Los valores medidos son significativamente mayores que los predichos en la mayoría de los casos, aunque existen dudas sobre la fiabilidad de las determinaciones

analíticas. Son necesarios más datos experimentales sobre el Pd para confirmar la baja solubilidad modelizada.

La solubilidad del Sn resultó despreciable en todos los casos pero los valores predichos deben considerarse con precaución puesto que en la base de datos no hay incluidos estannatos ($Sn(OH)_6^{2-}$) o complejos acuosos orgánicos-Sn.

La solubilidad del Zr es relativamente elevada en todos los casos aunque esta circunstancia no se refleja en las concentraciones medidas. Esto puede ser debido a una limitación en la fuente de los datos, o puede indicar que se ha obviado una fase sólida importante en la base de datos del modelo.

Para el Ni, sin embargo, la solubilidad es relativamente baja y aunque los datos analíticos no se consideraron absolutamente fiables, resultan consistentes con las predicciones del modelo. Esto podría no ser así si se considera la fase NiS como fase sólida limitante y, por tanto, existe una incertidumbre importante para este elemento.

- Los resultados de los cálculos para los actínidos (Th y U) son los siguientes:

  El resultado para el Th es remarcablemente consistente con las dos bases de datos. En todos los casos la especie mayoritaria en solución es $Th(OH)_4^0$ y la fase limitante de la solubilidad es el ThO_2. Utilizando la base de datos de la NEA los resultados en las concentraciones de Th calculadas en equilibrio son de 10^{-10}M, y utilizando la base EIR, se obtiene un valor de $5{\cdot}10^{-10}$M. Este hecho puede explicarse hasta cierto punto, por la relativamente simple química de este elemento y la constancia de valores en las distintas surgencias analizadas es debida a su pH casi idéntico. Es importante señalar que no se puede deducir mucho sobre la consistencia de los valores numéricos, sin embargo, esto también puede reflejar igualmente el hecho de que los datos para este elemento son relativamente escasos y que además las dos bases de datos termodinámicos usan las mismas fuentes de origen.

  El caso del uranio es más complicado. En todos los casos la concentración de uranio está por debajo de la predicha por las bases de datos. Se observa, además, una tendencia general al descenso de la solubilidad a medida que las condiciones son más reductoras, pero hay considerables diferencias entre las dos bases de datos (de hasta tres órdenes de magnitud). Una contribución significativa a estas diferencias viene de la algo dudosa especie $U(OH)_5^-$ (Bruno *et al.*, 1987 a y b) que está incluida en la base de datos EIR pero no en la de la NEA. En cuanto a la fase sólida controladora de la solubilidad utilizando cualquiera de las dos bases de datos es la misma: para Nizwa (U_4O_9) y para las aguas más reductoras (UO_2); sin embargo, la fase

no coincide en el caso del agua más oxidante de Jebel (EIR: $Ca(OH)_2(UO_2H_2SiO_4)_2$[91]; NEA: U_3O_8).

En general, se ha encontrado que las concentraciones de elementos traza medidas en las aguas hiperalcalinas son consistentes con la baja solubilidad predicha por los modelos termodinámicos. Hay excepciones para Pd y Ni (en presencia de sulfuro) donde el modelo subestima las concentraciones encontradas en el sistema natural, y también para Zr y U, para los que el modelo parece sobrestimar considerablemente su solubilidad (particularmente bajo condiciones oxidantes).

Analogías

Muchos de los conceptos de almacenamiento considerados en la actualidad incluyen la utilización de grandes volúmenes de cemento y materiales similares para sellado y relleno de galerías y pozos. Estos materiales determinan la presencia en el campo cercano de aguas muy alcalinas (pH de 13 o incluso superior) y con elevadas concentraciones iniciales de hidróxidos de Na y K que, con el tiempo, ceden su papel como compuestos dominantes a los silicatos de Ca y al $Ca(OH)_2$ (Bath *et al.*, 1987a). Asimismo, la evolución de estas aguas estará marcada por las reacciones de corrosión de metales y de biodegradación de compuestos orgánicos, lo que provocará finalmente el consumo total del O_2 presente inicialmente, la formación de hidrógeno libre y la disminución del Eh.

Las aguas de Omán se asemejan en gran medida a las aguas intersticiales esperables en el campo cercano de un sistema de almacenamiento evolucionado, ya que presentan cantidades ocasionalmente muy elevadas de hidrógeno libre y son fuertemente alcalinas y reductoras. Por esta razón, su estudio puede servir como base para caracterizar los modelos de especiación, liberación y retardo de los radionucleidos durante el transporte.

Siguiendo el esquema de Miller *et al.* (2000) presentado en la introducción de este capítulo, el análogo de Omán puede usarse para aportar información sobre los procesos de transporte y retardo que tendrán lugar en la evolución a largo plazo de un AGP de RAA.

Analogías del transporte y retardo

Especiación-solubilidad: BPM

El conocimiento de la solubilidad y movilidad de los radionucleidos en los ambientes alcalinos y normalmente reductores típicos de sistemas de almacenamiento con cemento, es esencial en una evaluación de la seguridad. Los modelos

[91] Esta fase reduciría la solubilidad en unos 10 órdenes de magnitud en las condiciones oxidantes. Si este es el caso, ambas bases de datos serían drásticamente conservadoras para estas condiciones.

de equilibrio químico constituyen una herramienta potencialmente muy válida para la evaluación de las solubilidades y especiaciones elementales. La aplicabilidad de la modelización termodinámica, sin embargo, está limitada por la disponibilidad de datos relevantes en condiciones reales de almacenamiento.

En un intento de comprobar la validez tanto de los códigos como de las bases de datos geoquímicos para su uso en este tipo de ambientes, se llevó a cabo un ejercicio de intercomparación (usando dos códigos y distintas bases de datos) de los resultados obtenidos en cuanto a la especiación y la solubilidad de determinados elementos traza de interés en la evaluación de la seguridad. Una limitación importante de los resultados de la comparación de las concentraciones medidas y predichas en el estudio de Omán fue que las concentraciones de los elementos traza de interés estaban generalmente por debajo del límite de detección de los métodos analíticos usados. Este problema estaba relacionado con el elevado pH del sistema (condiciones que causan una generalizada disminución de la solubilidad) y con la posible ausencia de fuentes minerales para algunos elementos (hasta ese momento no detectados en el sistema natural).

Coloides: poblaciones de coloides en sistemas naturales

El ambiente químico de los radionucleidos en un sistema de almacenamiento, es decir, las condiciones químicas del agua subterránea, está condicionado por los materiales del entorno y, en el caso del cemento, el ambiente resulta altamente alcalino y reductor. Dado que, como se ha observado en otros sistemas, naturales y experimentales, los coloides tienden a desestabilizarse en condiciones de elevado pH y elevada salinidad, en principio no supondrían un problema para el transporte de los radionucleidos en este tipo de ambientes.

Actividad microbiana: tolerancia a condiciones hiperalcalinas

En Omán, algunos microbios necesitan condiciones aeróbicas para sobrevivir y, por tanto, no serían viables en un sistema de almacenamiento profundo, aunque podrían serlo en uno más superficial de residuos de baja actividad. Entre los microbios detectados había bacterias sulforeductoras que pueden verse involucradas en la corrosión del acero y la degradación del cemento y que, además, toleran presiones, temperaturas y dosis de radiación extremas.

Se pudieron hacer crecer cultivos de estos microbios en condiciones de pH de 10,2 en el laboratorio, pero esto no implica necesariamente que puedan ser viables en las aguas intersticiales del cemento de un sistema de almacenamiento. La conclusión del estudio de Omán indica que aunque las condiciones hiperalcalinas contribuyen a las bajas poblaciones microbianas, el factor que las controla es la falta de nutrientes en el sistema.

Estado redox: aproximación al estado redox del sistema

En un intento de delimitar el origen del estado redox de las soluciones de Omán, se analizaron los resultados proporcionados por distintas reacciones heterogéneas que podían ejercer el control de los procesos de oxido-reducción.

El modelo de Grenthe *et al.* (1992b) asume un control por parte del par $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$ y en este sistema proporcionó valores de Eh considerablemente menores a los valores medidos. Esto puede ser debido a que las aguas de Omán tienen bajos contenidos de Fe (< 0.01 ppm) probablemente a causa de la formación primaria de $Fe(OH)_2$ que posteriormente puede transformarse a hematites o magnetita (Bath *et al.*, 1987a). Es decir, como ya se preveía, el modelo de estos autores no resulta válido para concentraciones tan bajas de hierro.

Un segundo intento fue asumir que el Fe^{2+} estaba controlado por la disolución del $Fe(OH)_2$ en el ambiente alcalino. La solubilidad se calculó a partir de la ecuación:

$$\log Fe^{2+} \rightarrow 12.85 - 2 \cdot pH$$

Los potenciales redox calculados fueron considerablemente más próximos a los valores medidos. El resultado es todavía mejor si se asume un equilibrio con FeO(s) según:

$$\log Fe^{2+} \rightarrow 11.36 - 2 \cdot pH$$

Sin embargo, parece que las aguas de Omán contienen sulfuro debido, probablemente, a la acción de bacterias sulforeductoras. Por tanto también es posible que el estado redox de las aguas de Omán esté controlado por el par SO_4^{2-}/H_2S a través de la actividad bacteriana. Tampoco se ha excluido la posibilidad de contaminación con oxígeno atmosférico.

En conclusión, la ausencia de datos cuantitativos de Fe^{2+} no permite la aplicación del modelo de Grenthe *et al.* (1992b). El pH de las aguas de Omán también está fuera del rango de aplicación del modelo. La modificación de este modelo asumiendo el equilibrio con $Fe(OH)_2$ o con FeO(s) mejora significativamente el ajuste con los datos medidos, aunque este extremo no puede verificarse por la falta de datos de Fe^{2+} previamente indicada.

Aportaciones a la evaluación de la seguridad

Las condiciones de pH elevado reducen de forma considerable las solubilidades de la mayoría de los radionucleidos de vida larga. Esta característica tan favorable para un AGP necesita un amplio estudio de verificación si quiere usarse en la evaluación de la seguridad, y esto es complicado por dos causas. La primera es que los datos termodinámicos en los que se basan las predicciones de las bajas solubilidades para ciertos elementos, son muy escasos o ambiguos. La segunda, que hace referencia fundamentalmente a los conceptos de almacenamiento de residuos de media y baja actividad, es la presencia de materia orgánica

en solución o en forma de partículas que puede influir sobre la solubilidad y movilidad de algunos radionucleidos. Algunos de los residuos son muy biodegradables y sería muy importante conocer las velocidades de esa degradación junto con la naturaleza de los productos resultantes y de los organismos metabólicos microbianos, a la hora de calcular las solubilidades y concentraciones de los radionucleidos en el campo próximo.

Por tanto, ha sido muy útil contar con un sistema natural en el que poder determinar (a) las solubilidades naturales de varios elementos traza a elevado pH, y (b) si los microbios pueden tolerar esas condiciones alcalinas, qué especies son y cuál es el resultado de su actividad metabólica.

Comprobación de modelos

En el ejercicio de Omán no se obtuvo una comprobación cuantitativa o semicuantitativa de los códigos utilizados en la modelización del sistema. Sin embargo, el estudio sirvió para resaltar los problemas que surgen cuando se usan concentraciones muy bajas con propósitos de validación de modelos. También resaltó algunas áreas sensibles de la modelización de los elementos particulares estudiados. Se concluyó que los estudios de ambientes extremos como el de Omán deberían completarse con estudios similares sobre aguas más normales con fuentes de elementos traza y reacciones de tamponamiento mejor conocidas.

Los **códigos utilizados en este análogo**, PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980) y MINEQL(Westall *et al.*, 1976) representan dos de las escuelas más importantes en el desarrollo de programas de pautas de reacción. Ambos han sido ampliamente utilizados en la literatura científica y, en la actualidad, ambos han dado lugar al desarrollo de nuevos códigos o versiones más completas y mejoradas.

En el ámbito de la evaluación de la seguridad, el código PHREEQE es uno de los más frecuentemente referidos. Ha sido utilizado en un buen número de ejercicios de evaluación (Project-90, SKI, 1991; NRC IPA-2, Wescott *et al.*, 1994; SITE-94, SKI, 1996; AGP-Granitos, Enresa, 1997; AGP-Arcilla, Enresa, 1999; y SPA, Baudoin *et al.*, 1999), en otros análogos naturales (Poços de Caldas, Cigar Lake, El Berrocal, Oklo, Needle`s Eye, Broubster, South Terras, Koongarra, Tono y Steemkampskraal) y ha participado en todos los Proyectos de Intercomparación de códigos geoquímicos desarrollados hasta la fecha (MIRAGE, Marsily, 1990; CHEMVAL, Read y Broyd, 1989; y CHEMVAL-2, Read, 1994).

El código MINEQL ha sido usado con menos profusión aunque destaca su empleo en KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) para el cálculo de los límites de solubilidad empleados en esa evaluación de la seguridad y en los análogos de Poços de Caldas y de Maqarin. Así mismo ha participado en los proyectos de intercomparación mencionados en el párrafo anterior.

Respecto a las **bases de datos termodinámicos** manejadas destacan, especialmente, la de la NEA (1989) y la MINEQL/EIR. La versión de la base de datos de la NEA utilizada en Oman era, evidentemente, la disponible en aquellos años. Sin embargo esta base de datos ha sido progresivamente refinada, en parte como consecuencia de su verificación en análogos naturales (Broubster, Oklo y Palmottu, a parte de Omán) y constituye una de las referencias normalmente examinadas en los ejercicios de evaluación de la seguridad al determinar los límites de solubilidad de los radionucleidos (por ejemplo, SR-97 o TILA-99; SKB, 1999a; Vieno y Nordman, 1999). Su uso se ha hecho tan generalizado que esta base de datos ha pasado a ser una de las normalmente distribuidas en códigos como EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b) o CHESS (Van der Lee y De Windt, 1999).

La base de datos termodinámicos EIR (asociada casi siempre al código MINEQL, de ahí su frecuente denominación como MINEQL/EIR) tuvo una importante participación dentro del proyecto de intercomparación de CHEMVAL. De hecho, esta base de datos (junto con las de AERE y UWIST) fue una de las que más contribuyó a la creación de la base de datos CHEMVAL, al menos en sus versiones iniciales.

1.4. Otros Análogos

Dentro de este grupo se han incluido un total de 33 análogos naturales que hemos catalogado como secundarios en cuanto a su representatividad con respecto a los conceptos españoles de AGP, en cuanto a su importancia en función del número de organizaciones implicadas y la documentación aportada, y en cuanto a su capacidad potencial de aportar información a los distintos aspectos de la evaluación de la seguridad.

Estos análogos se han agrupado en siete tipos fundamentales:

- yacimientos de uranio: Tono Mine (Japón), Shinkolobwe (Zaire), Needle's Eye (UK), Broubster (UK), South Terras (UK), Krunkelbach (Alemania), Marysvale (EEUU), Lianshanguan (China), Steenkampskraal (Sudáfrica), Kanyemba (Zimbabwe) y Peña Blanca (Méjico)
- análogos de la barrera arcillosa: Orciático (Italia) y Condados de Li An y An Ji (China)
- estudios en sedimentos: Loch Lomond (UK), Llanura Abisal de Madeira (Portugal), Nódulos ricos en U (Suiza, UK, Holanda) y Gorleben (Alemania)
- zonas de contacto con rocas ígneas: Stock Eldora (EEUU), Stock Alamosa River (EEUU) y Valles Caldera (EEUU)
- alteración de rocas: Rompeolas de Falmouth (UK) y Plutón de Eye Dashwa (Canadá)

- sistemas hidrotermales: Granito de Auriat (Francia), Newberry (EEUU) y Plutón de East Bull Lake (Canadá)
- análogos de otros materiales (hierro, cobre, vidrio y SYNROC): Bühl (Alemania), Disko (Groenlandia), Keweenaw (EEUU), Hyrkköla (Finlandia), Vidrios basálticos, Vidrios riolíticos y Zirconolitas.

1.4.1. Yacimientos de uranio y torio

Además de los análogos de este tipo ya contemplados como análogos principales, existen una serie de sistemas geológicos dentro de la categoría de yacimientos de uranio que han sido considerados y estudiados, en mayor o menor medida, como posibles análogos naturales. De hecho, tres de los cuatro primeros que se presentan aquí (Tono Mine, Needle's Eye y Broubster) son análogos naturales de los considerados en la etapa inicial del proyecto como principales pero que, a partir del análisis realizado se han considerado de menor categoría en cuanto a su utilidad para la evaluación de la seguridad. En cualquier caso, dado que su estudio se ha llevado a cabo como tales análogos tienen un tratamiento algo más extenso que el resto de los incluidos en este apartado.

Un caso especial lo representa el análogo de Peña Blanca, que podría ser catalogado perfectamente como uno de los principales para el concepto de AGP de los EEUU, pero que debido a sus características no es directamente aplicable al caso español. Su estudio se ha incluido en este apartado final relegándolo a la categoría de complementario, aunque como se verá, este análogo es uno de los más utilizados en los ejercicios de evaluación de la seguridad del concepto de AGP de los EEUU en un medio no saturado constituido por tobas volcánicas.

El resto de los análogos presentados aquí han de considerarse más como estudios detallados de sistemas con alguna analogía específica que puede aportar información útil o complementaria para la evaluación de la seguridad, fundamentalmente como apoyo a los modelos conceptuales, aunque, en algunos casos concretos, también en la comprobación de códigos y más raramente en la aportación de datos cuantitativos.

Los análogos incluidos en este apartado son los siguientes: Tono Mine (Japón), Shinkolobwe (Zaire), Needle's Eye, Broubster, South Terras (UK), Krunkelbach (Alemania), Marysvale (Utah, EEUU), Lianshanguan (China), Steenkampskraal (Sudáfrica), Kanyemba (Zimbabwe) y Peña Blanca (Méjico).

Tono Mine (Japón)

El área de Tono se sitúa a unos 350 Km al SW de Tokio y es la mayor reserva de uranio de Japón. Este yacimiento está formado por 4 cuerpos diferenciados: Tsukiyoshi, Misano, Utozaka y Jorinji (figura TM-1), de los cuáles el que se ha estudiado como análogo es el mayor de ellos, Tsukiyoshi. El proyecto de estudio del

análogo natural de Tono Mine se desarrolla desde 1986 a cargo del PNC (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Japón).

El uranio de este yacimiento ha permanecido inmóvil al menos durante el último millón de años, a pesar de que el área de Tono ha sufrido movimientos de falla, levantamiento, subsidencia, denudación y sedimentación, así como cambios climáticos y de nivel del mar. La conservación del yacimiento durante periodos geológicos significativos (más de 1 millón de años) es la razón fundamental de considerarlo como análogo del aislamiento de residuos en una roca sedimentaria fracturada y saturada en agua.

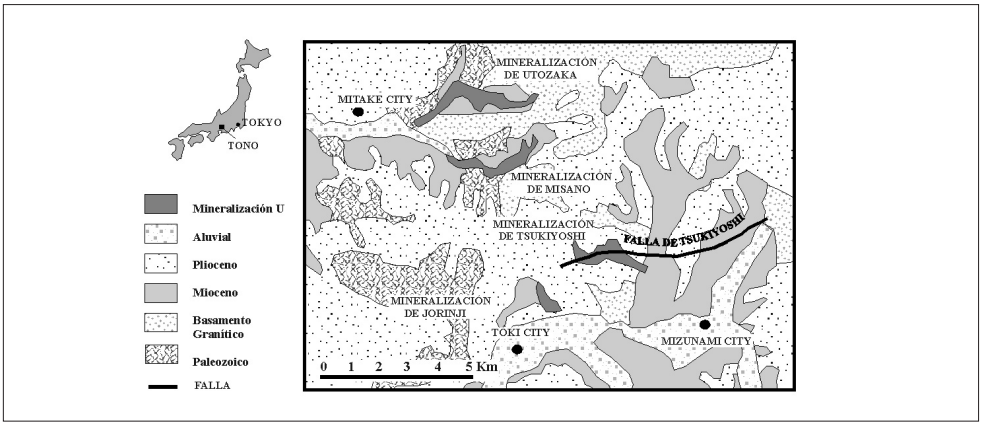


Figura TM-1. Geología general del área y ubicación de las cuatro mineralizaciones principales (modificado de Ochiai et al.*, 1989).*

Otra ventaja de este yacimiento como análogo, deriva de la escasa influencia de las perturbaciones antrópicas en el sistema (no excavado comercialmente) y de la existencia de infraestructura (pozos y galerías de acceso) que proporcionan condiciones favorables para investigar el comportamiento de los isótopos de la serie de desintegración natural del uranio en un ambiente geológico no perturbado.

El objetivo principal del estudio es, por un lado, clarificar las condiciones geológicas, geoquímicas e hidrogeológicas más favorables para retener el uranio durante periodos de tiempo geológicos y, por otro, verificar la posibilidad de aislamiento seguro de los residuos radiactivos en el ambiente geológico de Japón (Ochiai *et al.*, 1989). Los estudios preliminares se han centrado en los procesos de migración de los radionucleidos de la serie de desintegración del uranio (sorción, coprecipitación y difusión en la matriz) y en la hidrogeoquímica del yacimiento más grande (el del Tsukiyoshi).

En cuanto a los trabajos que se están realizando actualmente, las principales líneas de investigación son: (a) la distribución de radionucleidos naturales en la zona del yacimiento más próxima a la falla, (b) el desarrollo de técnicas de medida para la caracterización geoquímica e hidrogeológica, (c) la caracterización de

coloides en el agua subterránea del horizonte del yacimiento, y (d) la investigación de la historia geológica del área de Tono.

A continuación se describen las principales características geológicas del área donde se emplaza el yacimiento y la génesis de éste, para finalmente comentar los aspectos hidrogeológicos e hidrogeoquímicos más relevantes para la comprensión del comportamiento geoquímico del uranio en el sistema.

Marco geológico

El yacimiento de Tsukiyoshi, tiene unos 3 km de longitud, 0.5 de anchura, un espesor de hasta 10 m y está situado a menos de 150 m de profundidad. El entorno geológico de Tsukiyoshi se caracteriza por la presencia de rocas sedimentarias miocenas que se sitúan en discorformidad sobre el basamento granítico cretácico en el siguiente orden (figura TM-2):

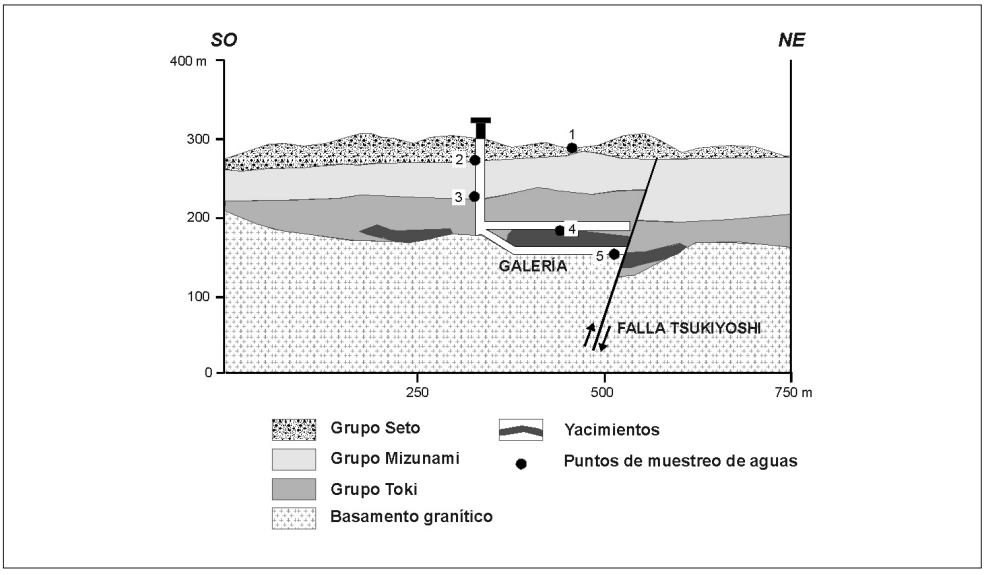


Figura TM-2. Estratigrafía del entorno de la mineralización de uranio de Tsukiyoshi (modificado de Seo y Yoshida, 1994).

- Basamento cretácico de rocas graníticas.
- Rocas sedimentarias terciarias cuya parte inferior está formada por los sedimentos lacustres o fluviales ricos en lignito del Grupo Toki, sobre los que se depositan los sedimentos marinos del Grupo Mizunami.
- Sedimentos cuaternarios inconsolidados del Grupo Seto.

La zona más favorable para la mineralización de uranio es la parte inferior del sedimento fluvial terciario del grupo Toki, compuesto por arenitas arcósicas, arenitas tobáceas, lutitas carbonáceas y conglomerados (Seo y Yoshida, 1994).

La estructura más destacable por su relación con la mineralización de uranio es la falla de Tsukiyoshi (figuras TM-1 y TM-2), formada hace unos 5-10 Ma. Es

una falla inversa con un desplazamiento de 30 m que corta el basamento granítico, las rocas sedimentarias y el yacimiento de uranio.

Génesis del yacimiento

La hipótesis de formación de la mineralización de Tsukiyoshi considera que el uranio presente en el granito del basamento cretácico se disolvió por la acción de aguas oxidantes, con lo que fue liberado de las rocas graníticas y transportado aprovechando los paleocanales existentes en la disconformidad que separa los granitos cretácicos de las rocas sedimentarias miocenas (Sato *et al*, 1987; Seo y Yoshida, 1994).

La acumulación posterior del uranio se produjo en los espacios entre los granos detríticos de cuarzo, feldespato y fragmentos líticos, y muy fuertemente asociado con pirita, óxidos de hierro y biotita alterada. En particular, las elevadas concentraciones de uranio en forma de coffinita y pechblenda aparecen asociadas con pirita, sin que apenas se haya encontrado uranio en los intersticios carentes de pirita o de óxidos de hierro. Esta forma de presentarse indica que existe una estrecha relación entre las concentraciones de uranio y los procesos de fijación con las fases mineralógicas que controlan las condiciones redox.

Mineralogía y geoquímica

Uno de los aspectos en los que más se ha incidido durante el estudio de este emplazamiento como análogo ha sido en la identificación de las partes del sistema que actúan como vías preferentes para la migración y acumulación de radionucleidos. Con este propósito, se tomaron dos testigos de sondeo procedentes de profundidades de entre 130 y 150 m y formados por arenitas terciarias poco permeables (cuyos constituyentes principales son cuarzo, feldespato, pirita, biotita y minerales de la arcilla, así como cantidades normalmente elevadas de lignito) de la zona de la mineralización. Las muestras fueron sometidas a autoradiografías alfa, SEM, EPMA y catodoluminiscencia para observar las correlaciones entre las vías de migración preferente del uranio y la microtextura de la roca encajante. Estos estudios demostraron la existencia de tres tipos principales de microcanales para la movilización del uranio (Yoshida *et al.*, 1994): (1) microfracturas presentes en los granos de cuarzo y feldespato, (2) planos de exfoliación de las biotitas, y (3) límites de grano y matriz rocosa, muy interconectados y accesibles para los fluidos mineralizantes. No se encontraron microcanales asociados con los granos de pirita.

También se examinaron las relaciones de actividad entre los distintos isótopos de la serie de desintegración natural del uranio en las diversas fases minerales presentes en la roca, constatando la existencia de un equilibrio radiactivo a nivel de roca total que no se producía en los distintos minerales constituyentes por separado, lo que demuestra que la migración y acumulación del uranio en estas rocas se ha producido a escala microtextural.

Otra importante observación es la constatación de la importancia de la materia orgánica en la acumulación del uranio; en el lignito, la relación de actividad $^{234}U/^{238}U$ es generalmente mayor que la unidad y la relación $^{230}Th/^{234}U$ es considerablemente menor, lo que indica que el uranio movilizado se ha acumulado preferentemente en esta fase y que el proceso de acumulación ha sido muy rápido (Yoshida *et al.*, 1994).

Los estudios realizados por Kanai *et al.* (1998) sobre diferentes fracciones granulométricas demostraron que las fracciones finas se encuentran enriquecidas en U y Th con respecto a las de mayor tamaño de grano, aparentemente en relación con la presencia en las primeras de una mayor proporción de granos de biotita. Según estos autores, la adsorción del uranio se produce preferentemente sobre pirita, oxihidróxidos de hierro y carbonatos.

Hidrogeología

La información hidrogelógica disponible sobre este análogo es escasa. Ochiai et al. (1989) presentan una descripción fundamentalmente estratigráfica, a partir de la cual junto con los datos isotópicos, sugieren el posible comportamiento hidrogeológico de las diferentes formaciones. Aquí se reproducen sus principales conclusiones.

En el entorno de la mineralización principal de Tsukiyoshi posiblemente existen tres regímenes de circulación diferenciados, correspondientes a las distintas unidades estratigráficas:

- En el Grupo Seto las aguas presentan un régimen de circulación rápida con tiempos de tránsito pequeños y composiciones isotópicas similares a las del agua de recarga que procede del agua de lluvia.
- El flujo en el Grupo Toki es mucho menor, tal como indican los contenidos en tritio. Los contenidos en ^{18}O y deuterio son muy diferentes a los del Grupo Seto, lo cual confirma que las aguas subterráneas de ambos grupos tienen características hidrodinámicas muy diferentes.
- Las características de las aguas subterránes del Grupo Mizunami presentan características que son intermedias entre las de los grupos anteriores.

Ochiai *et al.* (1989) sugieren que el flujo vertical a lo largo de la falla inversa de Tsukiyoshi es de escasa relevancia.

Hidrogeoquímica

Las aguas subterráneas en el entorno de los cuerpos mineralizados varían desde aguas de tipo Na-Ca-HCO_3 próximas a la superficie, hasta aguas de tipo Na-HCO_3 en profundidad. El valor de pH también evoluciona con el aumento de

profundidad de neutro a alcalino (9.2). Los datos isotópicos de O e H y las observaciones sobre la precipitación de oxihidróxidos de hierro indican que las aguas subsuperficiales oxidantes llegan a penetrar en la roca hasta profundidades de entre 130 y 186 m (Iwatsuki y Yoshida, 1999).

Las aguas profundas se caracterizan por concentraciones de uranio normalmente menores de 1 ppb y por valores de Eh reductor (hasta -300 mV) debido fundamentalmente a la presencia de materia orgánica en el Grupo Toki.

La evolución hidrogeoquímica de la zona parece estar controlada por la disolución de plagioclasas y calcita y por los procesos de intercambio iónico de Ca^{2+} y Mg^{2+} por Na^{+} (lo que explica el aumento de este último catión con el incremento de profundidad; Iwatsuki y Yoshida, 1999).

Las bajas concentraciones de tritio indican que el agua se ha comportado como un sistema estanco al menos durante los últimos 50 años (Sato *et al.*, 1987). Los valores de pH, HCO_3^{-}, Na^{+} y F^{-} aumentan con la profundidad estratigráfica; por el contrario, las concentraciones de U en las aguas se mantienen bastante constantes, sin que existan diferencias significativas entre las aguas superficiales y las subterráneas.

Analogías y aportaciones a la evaluación de la seguridad

Procesos de migración y retardo:

- Procesos de retardo

  Los estudios realizados en este emplazamiento han permitido constatar la eficacia de la materia orgánica como fracción acumuladora del uranio movilizado. Además de en la materia orgánica, la adsorción del uranio en el entorno de la mineralización parece producirse preferentemente sobre pirita, oxihidróxidos de hierro, carbonatos y biotita (Kanai *et al.*, 1998). Esto sugiere una estrecha relación entre las concentraciones de uranio y los procesos de fijación del mismo con las fases mineralógicas que controlan las condiciones redox.

- Difusión en la matriz

  Los estudios microtexturales realizados en la roca encajante de la mineralización han permitido comprobar la importancia e influencia de los límites de grano, las microfracturas y las discontinuidades estructurales presentes en las fases minerales constituyentes, como vías preferentes para la migración de radionucleidos. En el entorno de la mineralización de Tsukiyoshi los procesos de movilización elemental a lo largo de estas zonas parecen haber sido mucho más relevantes que los desarrollados a escala de roca (Yoshida *et al.*, 1994).

Shinkolobwe (Zaire)

El yacimiento de uraninita de Shinkolobwe, formado hace unos 1800 Ma, se caracteriza por presentar cristales de uraninita de elevada pureza y grado de

cristalinidad (en comparación con otras mineralizaciones de este tipo) que lo hacen un buen candidato a ser análogo del combustible gastado. Este yacimiento ha estado expuesto a la meteorización superficial durante 64 Ma y ha sufrido una intensa alteración oxidante. Este hecho cuestiona considerablemente su uso como análogo debido a que estas condiciones son muy distintas a las esperadas en un sistema de almacenamiento (típicamente reductoras) excepto en el escenario de alteración del combustible gastado por oxidantes radiolíticos (Finch y Ewing, 1989). De hecho, este sistema no ha sido estudiado dentro de un proyecto específico de análogos.

Sin embargo, este proceso ha dado lugar al desarrollo de toda una paragénesis de minerales de alteración de uranio que proporciona una oportunidad única para identificar y caracterizar un gran número de fases sólidas que son de importancia potencial en la modelización de la estabilidad a largo plazo del combustible gastado. La identificación de las fases coexistentes y la determinación de sus paragénesis proporciona una visión de las relaciones de estabilidad entre las fases y, por otra parte, la identificación de fases estables vs. metaestables es importante para la interpretación de la corrosión del combustible sintético, puesto que los estudios de laboratorio son de duración limitada.

La descripción de este análogo se centra en la mineralogía y geoquímica de las fases de uranio dentro del contexto geológico general de la zona.

Marco geológico

La mina de Shinkolobwe en el distrito de Katanga (Shaba, Zaire) está situada en la parte central de África. El clima es de sabana y bosque abiertos y recibe una lluvia de unos 100 cm en los 6 meses de estación húmeda (Noviembre-Abril) y menos de 12.5 cm durante la estación seca (mayo-octubre). El yacimiento está expuesto subaéreamente y ha sufrido una intensa meteorización que ha alterado significativamente, o en algunos casos incluso reemplazado, la uraninita primaria. La mineralización de uranio ocurrió a lo largo de zonas de fracturas y fallas brechificadas. Las aguas meteóricas han penetrado a profundidades de 80 metros o más.

La región en la que se sitúa el yacimiento (Shaba Crescent) representa la extensión norte y oeste del Arco Lufilian, rocas sedimentarias plegadas y falladas con estructuras intrusivas y extrusivas presentes en todas las zonas. Las rocas del basamento en Shaba están formadas por lutitas y limolitas dolomíticas, dolomías silíceas, grauwacas y lutitas masivas, conocidas como el sistema de Katanga, de 1.200 Ma (Proterozoico superior).

La mineralización está localizada en su totalidad en el "Grupo Minas" perteneciente al miembro inferior del sistema de Katanga (pizarras dolomíticas, dolomías silíceas y limolitas cloríticas). Este grupo es el complejo dolomítico resistente

más antiguo del miembro inferior (Grupo Roan). La mineralización se encuentra en dos horizontes en la base del Grupo Minas. El horizonte inferior es una dolomía silícea de unos 10-15 m de potencia. Por encima de esta capa aparecen dolomías algales de 15 m de potencia. Y por encima de estas dolomías hay unas lutitas dolomíticas y areníticas de 5 a 10 m de espesor. El grupo Minas está fragmentado por numerosas fallas transversales.

Génesis del yacimiento

Durante el periodo de 700 a 620 Ma la zona de Shaba sufrió movimientos tectónicos relacionados con un levantamiento por el sur que produjo el desarrollo de importantes fallas y el emplazamiento de estructuras magmáticas en el área. Debido a la movilización del plomo radiogénico en ese momento, la mayoría de los yacimientos dan edades correspondientes a esa etapa. Las fallas normales están cortadas por fallas oblicuas y es a lo largo de esas fallas (normales y oblicuas) donde salen a superficie fragmentos del grupo Roan. La rotura de este grupo es debida probablemente al movimiento de las capas evaporíticas más plásticas encontradas en la cuenca.

La mineralización en Shinkolbwe no sigue una estratificación. En lugar de eso, aparece como venas rellenando fracturas, fallas y zonas brechificadas en la roca encajante. El fragmento del Grupo Minas que contiene al yacimiento está rodeado por una brecha de cuarzo y clorita. Este fragmento fue llevado a superficie como resultado del movimiento ascendente del núcleo de la formación. La mineralización de uraninita es probablemente primaria y aparece en la base del horizonte inferior del yacimiento. Durante los eventos térmicos que tuvieron lugar en relación con la tectónica (de hace 700 a hace 620 Ma; Proterozoico superior, Paleozoico inferior) se produjo algo de removilización de uranio y plomo radiogénico y algo del plomo se perdió durante los últimos eventos hidrotermales (hace aproximadamente 420 Ma). Sin embargo, no parece haber un origen magmático en la mineralización de uranio. Parte del uranio y el plomo pueden haber sido removilizados durante esa época y las edades de la uraninita en Shinkolbwe son del orden de 620 a 700 Ma. (Cahen *et al.*, 1984) Los cuerpos individuales del yacimiento son generalmente pequeños. La mineralización secundaria rica en uranio tiene lugar a lo largo de fracturas y fallas brechificadas y está normalmente separada del cuerpo principal del yacimiento.

La mineralización secundaria de uranio en venas profundas puede estar relacionada con los eventos hidrotermales resultantes del magmatismo de hace 620-700 Ma. Sin embargo, la mineralización secundaria debida a la alteración superficial ha tenido lugar como resultado de las condiciones de meteorización tras la exposición del yacimiento a condiciones superficiales debido al levantamiento y erosión del Grupo Roan. La alteración superficial en Shinkolobwe es probablemente Terciaria (<60 Ma). La galena secundaria también es Terciaria.

La meteorización del yacimiento ocurrió a lo largo de numerosas fracturas y venas. Algunas vetas delgadas de uraninita en la zona del yacimiento han sido completamente alteradas. El paso de las aguas meteóricas a través de rocas silíceas celulares aumenta la alteración del depósito. La mineralización secundaria está muy extendida y aparece también lejos del yacimiento primario. Los depósitos secundarios son lo suficientemente ricos en U como para ser explotados económicamente.

Mineralogía y geoquímica

Los yacimientos más importantes del grupo Minas son los minerales de cobre, primarios y secundarios. La mineralización en este grupo no es homogénea, algunos de los fragmentos tiene contenidos de Cu del 5% en peso mientras que en otros no hay restos de mineralización. El origen de la mineralización primaria no ha sido determinado, pero puede haberse producido "en parches" dentro del grupo Roan, dependiendo del ambiente local durante, o inmediatamente después, del depósito de la mineralización. Los minerales de cobre primario pueden haber reemplazado singenéticamente a la pirita durante la diagénesis.

Las rocas encajantes (dolomías silíceas y lutitas) contribuyen a las concentraciones relativamente elevadas de sílice en solución. También son abundantes los minerales de tipo carbonato cálcico y magnésico. El azufre se deriva de la alteración de los sulfuros primarios (catierita, CoS_2; calcopirita, $CuFeS_2$; digenita, Cu_9S_5; linnaeita, Co_3S_4; y pirita, FeS_2). Por tanto los complejos de uranilo esperables en solución en Shinkolobwe son $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, $[UO_2(SO_4)]^{2-}$ y $[UO_2(SiO_4)]^{2-}$. Los cationes presentes son Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Mo^{6+}, V^{5+} y lantánidos (Ce^{3+}, La^{3+}, Y^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}).

El uso de distintas técnicas de caracterización (microscopio petrográfico, SEM, AEM, XRD y EMPA), muestra que existen múltiples productos de alteración a todas las escalas. En la secuencia de alteración aparecen como minerales tempranos (tabla Sh-1) bequerelita, vandendriesscheita, fourmarierita, schoepita, billietita y compriegnacita. En la siguiente etapa de alteración se formaron curita, clarkeita, y masuyita. Las últimas fases de evolución se caracterizan por la aparición de silicatos de uranilo (uranofana y cuprosklodowskita) de tamaño de grano progresivamente decreciente.

Los minerales más comunes son: becquerelita, vandendriesscheita, fourmarierita, schoepita, billietita y compriegnacita, formadas en la superficie de la uraninita. Estas fases tienen estructuras similares y existe una cierta solución sólida entre ellas.

La becquerelita es el más común de los óxidos hidratados de uranio en estas muestras. Aparece como agregados cristalinos de gran tamaño formados por

cristales radiales de 1 a 3 mm de largo. Los perfiles de XRD de la billietita y la compriegnacita son similares a los de becquerelita y la identificación de los primeros se hace en EMPA. Billietita y compriegnacita aparecen como intercrecimientos con la becquerelita y las porciones de grano grueso de los anillos de alteración. Varios de los perfiles de XRD correspondientes a α-$UO_2(OH)_2$ se atribuyen a schoepita que ha sufrido deshidratación. La schoepita está presente normalmente como material en polvo de grano fino en contacto con uraninita y becquerelita de grano grueso.

Tabla Sh-1. Minerales de uranilo identificados en Shinkolobwe.

Mineral	Fórmula
ÓXIDOS HIDRATADOS	
Schoepita*	$UO_3 \cdot 2H_2O$
Bequerelita	$Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6 \cdot 8H_2O$
Billietita	$Ba(UO_2)_6O_4(OH)_6 \cdot 8H_2O$
Compriegnacita	$K(UO_2)_6O_4(OH)_6 \cdot 8H_2O$
Clarkeita	$(Na, Ca, Pb)U_2(O,OH)_7$
Curita	$Pb_2U_5O_{17} \cdot 4H_2O$
Fourmarierita	$PbU_4O_{13} \cdot 4H_2O$
Masuyita	$Pb_3U_8O_{27} \cdot 10H_2O$
Vandendriesscheita	$PbU_7O_{22} \cdot 12H_2O$
SILICATOS	
Uranofana	$(H_3O)_2Ca(UO_2)_2(SiO_4)_2 \cdot 3H_2O$
Cuprosklodowskita	$(H_3O)_2Cu(UO_2)_2(SiO_4)_2 \cdot 2H_2O$

* La fase a-$U_3O_8 \cdot 0.8H_2O$ se considera una shoepita deshidratada

Los óxidos hidratados de uranilo y plomo (vandendriesscheita y foumarierita) aparecen como constituyentes de grano grueso de los anillos de alteración y como material de grano fino dentro de las venas ricas en Pb. Vandendriesscheita (el más común) suele aparecer asociado a becquerelita y uraninita. Curita y masuyita están presentes sólo como constituyentes de grano fino de las venas ricas en Pb. La relación Pb/U en los óxidos hidratados de uranilo y plomo aumenta en la secuencia mineralógica siguiente: vandendriesscheita ➨ foumarierita ➨ masuyita ➨ curita. Esta secuencia también concuerda bien con la reducción observada en el tamaño de grano de los minerales de Pb. Teóricamente el miembro final de Pb (clarkita) contiene la relación Pb:U (1.2) más elevada, y aparece normalmente como material en polvo en el exterior de los anillos de alteración o dentro de cavidades en la gummita.

Los silicatos de uranilo son los minerales de uranilo presentes más comunes. Uranofana es el más abundante, pero también es común la cuprosklodowskita. Ambas fases aparecen como material de grano extremadamente fino en las venas

y como películas. Los silicatos reemplazan a los óxidos hidratados de Pb-Uranilo mediante la reacción con el agua subterránea con una reducción del tamaño de grano en paralelo. La presencia de silicatos de uranilo y Ca (uranofana) puede esperarse dada la mineralogía de las rocas encajantes. Las relaciones paragenéticas exactas entre los óxidos hidratados de Pb-Uranilo y los silicatos no están perfectamente determinadas aunque hay razones para creer que los silicatos reemplazan a los óxidos a medida que las aguas subterráneas ricas en sílice reaccionan con ellos. También pueden aparecer silicatos de uranilo como intercrecimientos dentro de los óxidos. Estas inclusiones parecen haberse formado a la vez que los óxidos y no por reemplazamiento.

La concentración de sílice en equilibrio con la uranofana es de 60 ppm (Bruno *et al.*, 1987). Esta es la concentración también en equilibrio con la sílice amorfa. La composición de las aguas subterráneas en Shinkolobwe es compleja pero estará dominada por las especies $Si(OH)_4^0$, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+} y Mg^{2+} (todas ellas comunes en muchos ambientes geológicos). Por tanto, hay razones para esperar que la alteración de la uraninita en Shinkolobwe pueda aproximarse mucho a la corrosión a largo plazo del combustible gastado en un sistema de almacenamiento sometido a aguas oxidantes. Las fases de uranilo identificadas en estudios de corrosión del combustible son soddyita $(UO_2)(SiO_4)_2 \cdot 2H_2O$, schoepita y uranofana y sólo hay una fracción del total potencial de fases de uranilo posibles en un ambiente geológico.

Analogías y aportaciones a la evaluación de la seguridad

Siguiendo el esquema planteado en la introducción de este capítulo, podríamos señalar las siguientes analogías de este sistema natural.

Analogías de los materiales: Combustible gastado

La uraninita es cristalina de grano grueso y no tiene apenas impurezas (Th y REE). La ausencia de impurezas sugiere que la estabilidad termodinámica del yacimiento puede ser muy próxima a la del combustible gastado. La composición de la uraninita "pura" de este sistema es, en porcentaje en peso, la siguiente (Davis, 1926): UO_2 (37.52), UO_3 (52.77), PbO (7.02), He (0.159), N (0.076), Ce_2O_3 (0.22), ZrO_2 (0.14), $(Y,Er)_2O_3$ (0.35, $(La,Dy)_2O_3$ (0.153). El plomo es completamente radiogénico. El uranio y sus productos de desintegración constituyen el 99% en peso del análisis total. También el elevado grado de cristalinidad del yacimiento limita las vías de difusión no relacionadas con la microestructura de la uraninita.

Retardo de radionucleidos por productos de alteración secundaria

En los experimentos de laboratorio se ha determinado que la disolución del UO_2 va acompañada por la formación de fases secundarias en la superficie del combustible y que estos productos de corrosión pueden pasivar la disolución posterior. Sin embargo se ha prestado poca atención a la naturaleza de estas fases su-

perficiales debido a su naturaleza amorfa tal y como se obtienen en el laboratorio. Un estudio de gran interés en este tema es el llevado a cabo por Finch y Ewing (1989) sobre los productos de corrosión de la uraninita en el yacimiento de Shinkolobwe. Este yacimiento está en un ambiente oxidante que podría ser representativo de las condiciones oxidantes en el campo próximo creadas por los oxidantes radiolíticos.

Este yacimiento está siendo meteorizado en condiciones oxidantes en un ambiente de poca lluvia. La uraninita está en cristales grandes y no tiene muchas impurezas de las habituales en otros yacimientos. Se identificaron unos 50 minerales de uranilo secundarios procedentes de la alteración de la uraninita. Se concluyó que la uraninita se transforma a óxidos hidratados de Pb-U y luego en silicatos de uranilo si hay suficiente sílice en el sistema.

Analogías de los procesos de transporte y retardo: Radiólisis

¿Es común la radiólisis en la naturaleza?

Finch y Ewing (1991) en un estudio de revisión de minerales de uranio en muy distintos yacimientos concluyen que la radiólisis no ha sido estudiada adecuadamente en ninguno de esos trabajos y no se ha llegado a entender la importancia de este proceso. Añaden, además, que una buena prueba de la presencia de un proceso de radiólisis es encontrar peróxidos de uranio, específicamente studtita ($UO_4 \cdot 4H_2O$) y metastudtita ($UO_4 \cdot 2H_2O$) puesto que indican la existencia de condiciones altamente oxidantes difícilmente alcanzables mediante otro proceso. Estos minerales se han encontrado en Shinkolobwe (Zaire) aunque no se ha estudiado específicamente en este sistema el proceso de radiólisis. La studtita está asociada con petchblenda primaria y silicatos de uranilo secundarios en ambientes de meteorización próximos a superficie. La radiólisis parece ser la responsable únicamente de la presencia de peróxidos, pero la oxidación del uranio parece ser más bien debida a la interacción con la atmósfera.

La identificación de radiólisis en Oklo, Cigar Lake, Cluff Lake, Rabbit Lake, Shinkolobwe y Menzenschwand, que colectivamente representan un amplio rango de ambientes geológicos y condiciones químicas, sugiere que la radiólisis es una característica común en la naturaleza en los sistemas en los que ha habido importantes campos de radiación natural. Es probable, por tanto, que el proceso radiolítico que podría ocurrir en un sistema de almacenamiento siguiese un mecanismo idéntico a los observados en sistemas naturales. Únicamente las velocidades de radiólisis puede que sean diferentes debido a la diferencia en los campos de radiación derivados de los RAA con respecto a los de los de un yacimiento.

La aplicación más directa del estudio de este sistema es en el desarrollo de modelos conceptuales puesto que se trata del ejemplo natural más completo de todo un elenco de minerales de uranio. Su estudio permitirá completar los modelos desarrollados en laboratorio sobre el comportamiento del combustible gasta-

do sometido a condiciones de una intensa oxidación. Otra de las aplicaciones es en la comprobación de la utilidad de ciertas metodologías y técnicas de análisis para la caracterización de la uraninita a muy distintas escalas.

Needle's Eye

El análogo natural de Needle´s Eye fue escogido para su estudio a partir de un informe de Miller y Taylor (1966) para el British Geological Survey que mostraba, en un conjunto de acantilados del sur de Escocia, evidencias radiométricas de la presencia de una mineralización de pechblenda que actuaba como fuente de aporte a los sedimentos infrayacentes. Desde 1986 se desarrolló el proyecto de estudio como análogo bajo supervisión del HMIP (Her Majesty's Inspectorate of Pollution; por medio del BGS) y del Departamento de Medio Ambiente de la CEC.

El objetivo principal del estudio de este análogo natural fue describir y comprender la existencia de una mineralización de uranio que actúa como fuente de la movilización de radionucleidos para su subsiguiente transporte a través de los sedimentos. Conociendo el término fuente, las vías de transporte y la solubilidad y especiación del uranio, se tiene la base para la modelización de transporte y reacción acoplados (Jamet *et al.*, 1990) y para la especiación química (Doublet *et al.*, 1989), lo que permite comprobar los códigos y bases de datos de transporte químico acoplado usados en la evaluación de la seguridad.

La descripción siguiente se centra en la caracterización inicial de las distintas fases sólidas presentes en la zona (mineralización)) y del ambiente en que se encuentran. A continuación se presenta la caracterización del sistema de interacción de estas fases con las aguas subterráneas de la zona y la modelización de estos procesos que permite evaluar la movilización y la retención de radionucleidos en el área.

Marco geológico

Este análogo se sitúa en la costa norte del Solway Firth (figura NE-1) en Southwick (SW de Escocia), próximo a la zona de contacto entre las granodioritas Criffel y las corneanas silúricas del complejo acrecional de las Tierras Altas del Sur (figura NE-2).

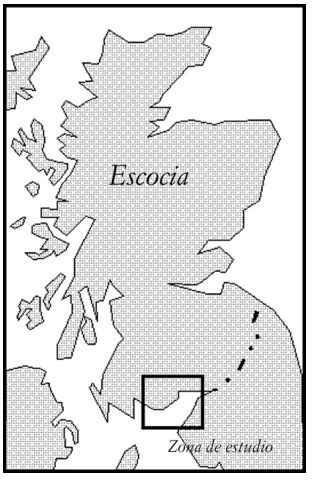


Figura NE-1. Ubicación de la zona de Needle's Eye

El plutón granodiorítico Criffel es un complejo intrusivo del final de la orogenia Caledónica (397 ± 2 Ma; Halliday *et al.*, 1980) que fue responsable de la transformación en corneanas de los sedimentos silúricos. Este plutón presenta un zonado concéntrico desde

la parte exterior de granodiorita hornbléndica metaalumínica, hasta un núcleo de granito con moscovita peralumínico. También se ha observado una zonación de las REE (Stephens *et al.*, 1985), de forma que el contenido total de REE disminuye progresivamente hacia el centro. Existen evidencias de alteración potásica temprana asociada con reprecipitación de torita (silicato de torio) y otros silicatos y fosfatos de U, Th y REE.

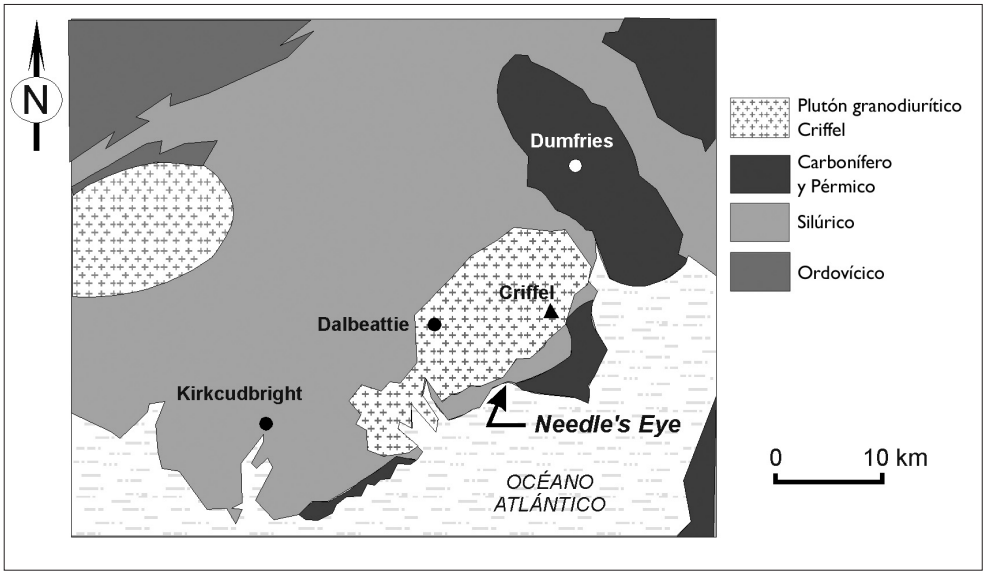


Figura NE-2. Geología regional de la zona de Needle´s Eye (modificado de MacKenzie et al.*, 1991).*

Los sedimentos silúricos, fundamentalmente limolitas y grauvacas, forman parte de la aureola metamórfica de corneanas en la que se concentra la mayor parte de la mineralización. Una falla principal NE-SW, que bordea la base del acantilado y es la responsable de la característica rectitud de la costa, lleva a estas rocas del Paleozoico Inferior a una yuxtaposición con las calizas y pizarras carboníferas situadas más al sur. Asimismo, las corneanas se encuentran afectadas por otras perturbaciones tectónicas, como el cizallamiento, la brechificación o la silicificación. En los sedimentos carboníferos y pérmicos prácticamente no existe mineralización y se supone que estos materiales han actuado como un sellado a la migración de los fluidos mineralizantes procedentes de las corneanas fracturadas (Miller y Taylor, 1966). Sin embargo, se ha citado la presencia de al menos una vena con uranio que penetra en las rocas carboníferas.

Mineralogía y geoquímica

A partir de los primeros estudios de Miller y Taylor (1966) se midieron las anomalías radiométricas en la base del escarpe del acantilado hacia mar adentro

por debajo de los sedimentos costeros y más allá de la falla costera principal. El estudio actual considera las venas de uranio como término fuente de los radioelementos presentes en el sistema.

La mineralización, de tipo polimetálico (con U, Cu, Bi, Co, Ni, As y Sb) está formada por un amplio grupo de venas mineralizadas subverticales que cortan a la falla costera. Estas venas presentan numerosas ramificaciones con zonas intervenas estériles (principalmente donde la falla cambia la dirección o donde las fallas se ramifican a partir de la estructura principal). La mayor intensidad de mineralización se desarrolla en las proximidades del contacto entre la falla principal y el plutón granodiorítico, aunque las relaciones estructurales que esto implica todavía no se han establecido. Sin embargo, apenas se ha observado mineralización en las intersecciones entre las fallas y las fracturas.

En función de su origen es posible diferenciar tres tipos de fases minerales de uranio (Basham *et al.*, 1991):

- *Fases primarias* correspondientes principalmente a pechblenda con bajos contenidos de Th.

  Estas fases aparecen en las venas carbonatadas polimetálicas presentes en las corneanas silúricas. La pechblenda se ha datado como de hace 185±20 Ma y se cree que el episodio completo de mineralización se produjo entre esa fecha y el Carbonífero inferior (Miller y Taylor, 1966). La ganga está formada por calcita y dolomita (típicamente en asociación textural con los cristales botroidales de pechblenda), con pirita, calcopirita, hematites, digenita, galena, bismuto nativo e hidrocarburos bituminosos como minerales secundarios y accesorios.

- *Fases secundarias*, formadas como consecuencia de la redistribución producida por la meteorización, principalmente en forma de complejos carbonatados de uranilo.

  Por este mecanismo se ha generado una importante cantidad de minerales de U (arseniatos y silicatos hidratados, fases amorfas de hierro, sulfuros, fosfatos y vanadatos) dentro de las venas y de las paredes rocosas asociadas; e incluso en forma de productos de alteración *in situ* de la pechblenda primaria: uranofana (silicato hidratado de uranio y calcio), zeunerita (arseniato hidratado de cobre y uranio) y baltwoodita (silicato hidratado de uranio y potasio).

- *Fases de enriquecimiento supergénico*, originadas por la circulación de aguas subterráneas oxidantes, que disuelven el U y otros elementos contenidos en las fases primarias y secundarias y provocan su reprecipitación en las limolitas en forma de fosfatos, arseniatos, vanadatos y/o silicatos hidratados.

  Existe una notable variabilidad composicional en función de la distancia al acantilado y es común la presencia de asociaciones texturales entre varias fases, lo que refleja las rápidas variaciones en la disponibilidad local de elementos formativos.

Procesos de sorción

Los estudios realizados por Higgo *et al.* (1990) a partir de medidas experimentales de la capacidad de sorción de varias muestras de sedimento rico en turba tomadas a unos 50 cm de profundidad permitieron constatar la importancia de las superficies de alteración de óxidos en estos procesos. Los coeficientes de distribución (K_d) entre los sedimentos y las aguas subterráneas correspondientes que se han estimado en este emplazamiento son:

- En ambiente oxidante, con valores de pH de entre 4 y 6.5, los valores de K_d varían entre 10^2 y 10^4.
- En ambiente oxidante, con valores de pH de entre 6.5 y 8.0, los valores de K_d varían entre 10 y 10^3.
- En medio reductor, con valores de pH de entre 4 y 8, los valores de K_d varían entre 10^3 y 10^6.

Hidrogeología

En las referencias consultadas sobre este análogo (Hooker, 1991) no se ha encontrado suficiente información sobre la hidrogeología de la zona de estudio. La referencia clave de Soubeyran et al. (1988) es un informe interno de la Escuela de Minas de Paris, que realizó la modelización del flujo subterráneo con el código METIS. Los datos de niveles piezométricos son especialmente escasos en las granodioritas. A partir de los datos disponibles se formularon modelos conceptuales de la hidrología de la zona y del flujo subterráneo. En las granodioritas hay un acuífero libre que se recarga con el agua de lluvia. Este acuífero descarga de forma subterránea en los depósitos de la llanura al pie del acantilado. En esta zona el flujo es vertical y ascendente (figura NE-3). El sistema de flujo de aguas subterráneas (figura NE-3) se ha modelizado usando la técnica de elementos finitos (Noy, 1990).

Hidrogeoquímica

En la zona de estudio se pueden diferenciar composicionalmente tres tipos de aguas:

- *Aguas altamente mineralizadas*, correspondientes a la mezcla entre aguas marinas y aguas subterráneas cargadas de elementos procedentes de la disolución de las fases minerales presentes en el basamento carbonatado.
- *Aguas poco mineralizadas*, fundamentalmente superficiales y circulantes por las capas superiores de las corneanas silúricas del acantilado.
- *Aguas intermedias,* originadas por un proceso de mezcla entre volúmenes menores de aguas de procedencia marina con las aguas sub-

terráneas cargadas de iones procedentes de las fases minerales presentes en las limolitas.

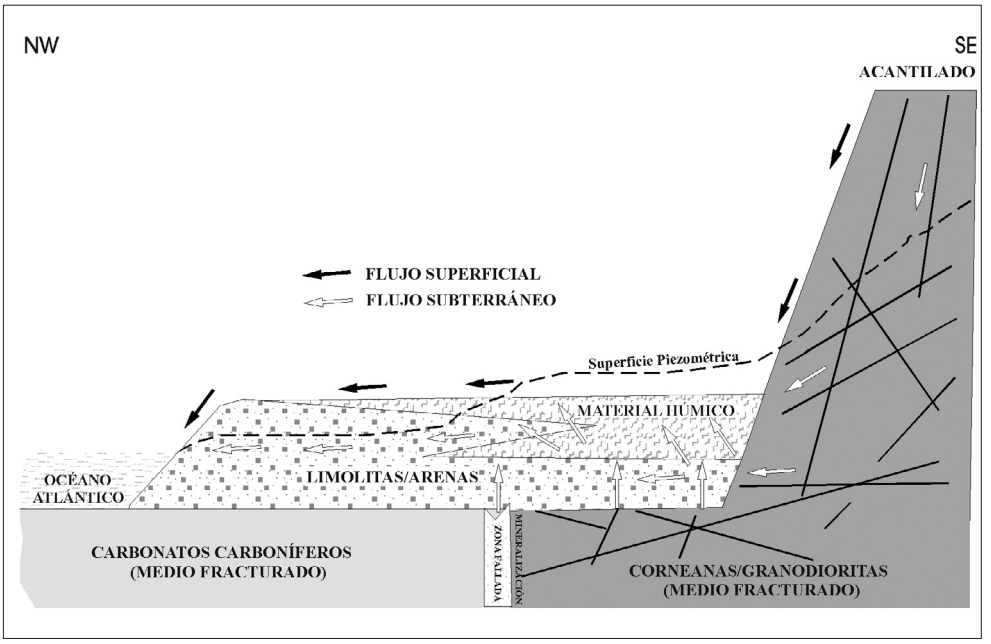


Figura NE-3. Modelo conceptual de flujo en la zona de estudio (modificado de Roberts et al.*, 1989).*

Los cálculos hidrogeoquímicos realizados indican que las características de este emplazamiento están muy condicionadas por la evolución del sistema carbonatado. En las capas superficiales situadas en la parte norte de la zona de estudio, las elevadas proporciones de sodio favorecen la precipitación de carbonatos ricos en este elemento, mientras que en la parte sur, la evolución del sistema carbonatado parece estar más controlada por el equilibrio con calcita o aragonito (Doublet *et al.*, 1989). En esta última zona, además, se observa la existencia de un flujo ascendente desde las calizas laminadas, lo que se manifiesta en una disminución hacia la superficie del estado de saturación de las aguas con respecto a dichas fases carbonatadas. Otras observaciones realizadas permiten señalar la existencia, en muchas de las aguas estudiadas, de un equilibrio con respecto a gibbsita, siderita y a algún tipo de arcilla potásica.

En cuanto a la distribución del uranio en Needle´s Eye, se observa que la fuente de aporte principal de este elemento son las venas mineralizadas situadas en el acantilado. Las elevadas concentraciones de uranio halladas al pie de esta estructura (hasta 600 ppb de uranio disuelto) parecen justificarse por la concurrencia en este punto (figura NE-3) del flujo subterráneo ascendente procedente de las corneanas y limolitas infrayacentes con el flujo superficial procedente de la zona mineralizada del acantilado (Doublet *et al.*, 1989). La acumulación posterior del ura-

nio junto con otros elementos movilizados (As, Bi, Cu, Fe, Mn) se produce en dos niveles diferenciados a lo largo del perfil sedimentario; a unos 50 cm de profundidad (entre la materia orgánica y la matriz de turba, preferentemente en torno a zonas donde existen raíces abiertas) y entre los 100 y 150 cm de profundidad (sobre todo en las raíces de plantas y en asociación con los oxihidróxidos de hierro y manganeso) llegando a alcanzar concentraciones locales de más de 1000 ppm.

Estas observaciones, combinadas con los datos hidrogeoquímicos permiten comprobar la existencia de vías principales de aporte de U(VI) disuelto al sistema: (1) flujo superficial de agua desde la zona del acantilado, donde la mineralización se encuentra expuesta y (2) flujo ascendente desde las rocas infrayacentes.

El cotejo de estos resultados con los datos sedimentarios y con el resto de la información disponible indica que el proceso de mineralización supergénica de uranio se produjo mediante el transporte de uranio disuelto en las aguas oxidantes procedentes del acantilado, probablemente mediante la formación de complejos carbonatados de U(VI). Al alcanzar el pie del acantilado estos complejos se desestabilizan y el uranio pasa a asociarse con la materia orgánica y los oxihidróxidos presentes, dando lugar a las elevadas concentraciones de este elemento halladas en esta zona del sistema.

Modelización geoquímica

Cálculos de especiación-solubilidad

El modelo hidrogeoquímico preliminar (Doublet *et al.*, 1989) se realizó mediante el código CHIMERE, empleando la base de datos termodinámicos CHEMVAL. Las concentraciones de uranio en las aguas de este sistema pueden ser reproducidas considerando como fase de control de la solubilidad la liebigita ($Ca_2(UO_2)(CO_3)_3 \cdot 10H_2O$), a pesar de que ésta no ha sido encontrada en los sedimentos de la zona. Otra explicación es un control de la solubilidad por las reacciones de oxidación del U(IV) a U(VI). La ausencia de datos sobre el comportamiento de la materia orgánica y sobre los arseniatos de uranio en la base de datos empleada ha impedido incluir estas fases en los cálculos, a pesar de su presencia en el sistema y de su posible importancia en los procesos de migración y retardo del uranio.

Modelos de migración del uranio

Como complemento a los cálculos de especiación-solubilidad, la caracterización hidrogeoquímica de este emplazamiento se realizó mediante el código METIS (Soubeyran *et al.*, 1988) y se completó a nivel más general con el código STELE (Jamet *et al.*, 1989). La aplicación de este último proporcionó resultados muy consistentes con las observaciones y cálculos de especiación-solubilidad realizados anteriormente, sobre todo en lo referente a

la modelización de los procesos de movilización del uranio y de su precipitación secundaria, para las cuales se reproducen satisfactoriamente las concentraciones de uranio disuelto y las proporciones de este elemento fijadas en estado sólido en el sistema.

Analogías y aportaciones a la evaluación de la seguridad

Los estudios realizados sobre el emplazamiento de Needle´s Eye como análogo natural han permitido establecer algunas consideraciones de relevancia para la evaluación de la seguridad en varios aspectos relacionados con los procesos de transporte y retardo de radionucleidos.

Procesos de transporte y retardo

Caracterización hidrogeoquímica: cálculos de especiación-solubilidad

Los cálculos hidrogeoquímicos realizados indican que la evolución del sistema carbonatado es el principal condicionante de las características de las aguas subterráneas. La acumulación del uranio en este emplazamiento parece estar muy relacionada con la presencia de raíces vivas y de oxihidróxidos de hierro.

Los cálculos llevados a cabo mediante el código CHIMERE con la base de datos termodinámicos CHEMVAL indican que la solubilidad del uranio en este emplazamiento está probablemente controlada por reducción de U(VI) a U(IV), que precipita en forma de pechblenda.

La ausencia de datos sobre el comportamiento de la materia orgánica y sobre los arseniatos de uranio en la base de datos empleada, ha impedido incluir estas fases en los cálculos, a pesar de su presencia en el sistema y de su posible importancia en los procesos de migración y retardo del uranio.

Proceso de Sorción

El estudio de Needle´s Eye sirve para ilustrar los procesos de retención de radionucleidos en capas ricas en materia orgánica. En este análogo la migración del uranio hacia los sedimentos cuaternarios y los suelos ha sufrido un importante retardo debido a la presencia de las capas de turba, en las que se han llegado a detectar concentraciones locales de uranio de varios cientos de ppm.

Los estudios sobre los procesos de sorción realizados en este emplazamiento han permitido estimar los coeficientes de distribución para el uranio, entre las capas de turba y las aguas con las que éstas se encuentran en contacto, de entre 10 y 10^6, siendo normalmente mayores en ambiente reductor para el rango de pH estudiado.

Comprobación de códigos y bases de datos

Durante los estudios realizados en este emplazamiento se emplearon y comprobaron varios códigos y bases de datos termodinámicos (ver tabla NE-1), obteniéndose resultados bastante consistentes con todos ellos, especialmente para los

procesos de movilización del uranio y de su precipitación secundaria, para las cuales se reproducen satisfactoriamente las concentraciones de uranio disuelto y fijado en estado sólido en el sistema.

De los códigos utilizados en este análogo, el CHIMERE (Coudrain-Ribstein, 1988) es un código francés de pautas de reacción. Este código no ha sido utilizado en ningún ejercicio de evaluación de la seguridad aunque ha participado en los principales proyectos de intercomparación de códigos de modelización geoquímica realizados hasta el momento como MIRAGE (Marsily, 1990), CHEMVAL (Read y Broyd, 1989) y CHEMVAL-2 (Read, 1994). Asimismo ha sido utilizado en el análogo de Oklo.

El código STELE (Coudrain-Ribstein, 1988) es un programa acoplado de transporte reactivo que hace uso del CHIMERE como módulo geoquímico y también ha participado en todos los proyectos de intercomparación mencionados en el párrafo anterior y en el análogo de Oklo. No existen referencias sobre su uso en ejercicios de evaluación de la seguridad.

El código METIS, también utilizado en este análogo, es un programa de flujo y transporte de calor. Aunque en Neddle's Eye se utilizó de forma independiente (Jamet *et al.*, 1989; tabla NE-1), este código constituye el módulo de transporte de STELE.

La base de datos manejada, CHEMVAL-2, es una de las seis versiones que se desarrollaron dentro del proyecto CHEMVAL. Se trata de una de las bases de datos más verificadas en alguna de sus diferentes versiones en análogos naturales (Koongarra, Poços de Caldas, Maqarin, Broubster, South Terras y Steemkampskraal) y ha sido empleada directamente en algunos ejercicios de evaluación de la seguridad (como es el caso de CHEMVAL-6 en el AGP-Arcillas y el AGP-Granitos; Enresa, 1999 y 1997, respectivamente).

Tabla NE-1. Principales códigos y bases de datos termodinámicos empleados en los estudios de Needle´s Eye como análogo natural.

Código	Base de Datos	Objetivo / Autores
CHIMERE	CHEMVAL 2 (Doublet *et al.*, 1988)	Cálculos de especiación-solubilidad (Jamet *et al.*, 1989)
METIS (Soubeyran *et al.*, 1988)		Modelo hidrogeoquímico preliminar (Jamet *et al.*, 1989)
STELE		Modelo acoplado de flujo y transporte (Jamet *et al.*, 1989)

Broubster

La mineralización de U, Th y REE de Broubster, situada a unos 16 km al SW de Thurso (NW de Escocia, figura Br-1), fue descubierta en el curso de una serie

de estudios radiométricos e hidrogeoquímicos rutinarios en 1968.

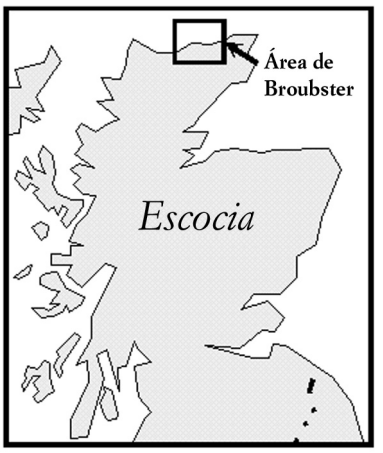


Figura Br-1. Ubicación geográfica de la zona de estudio.

El proyecto de estudio como análogo natural fue llevado a cabo por el HMIP con dos objetivos fundamentales: (1) mejorar la comprensión de la especiación geoquímica y de los mecanismos de migración y retardo del uranio en suelos ricos en turba y (2) comprobar la aplicabilidad de los principales códigos y bases de datos geoquímicos.

El esquema de descripción es muy similar al presentado para el análogo anterior: las fases sólidas, su ubicación y su relación con las aguas subterráneas, para finalmente presentar los resultados de la modelización de estos procesos realizada para construir el esquema en el que se han movido y retenido los radionucleidos.

Marco geológico

El entorno geológico del área de Broubster se caracteriza por la presencia de un basamento granítico sobre el que se dispone un conjunto de sedimentos laminados formados por calizas devónicas de origen lacustre que aparecen intersectadas por varias familias de fallas y fracturas, de dirección principalmente NE-SW, cuyo movimiento ha provocado el ascenso de bloques.

En estos materiales aparecen intercalaciones de finas capas ricas en materia orgánica y capas clásticas (constituidas por granos de cuarzo, feldespato, clorita y micas en una matriz de illita y clorita) que parecen corresponder a la formación de varvas estacionales en un lago cuyas aguas presentaban cierto grado de estratificación térmica. Sobre estos materiales aparecen materiales areníticos, arcillosos y, finalmente, capas de turba post-glacial rica en materia orgánica.

Génesis del yacimiento

Las calizas laminadas se consideran la fuente de aporte principal de U, Th y REE (mineralización primaria). El uranio en estas capas deriva principalmente de la precipitación directa, a partir de las soluciones de alteración del basamento granítico, en un ambiente lacustre con elevada presencia algal. De esta forma, el uranio presente en las soluciones como complejos carbonatados de U(VI) se concentra en estas capas calcáreas llegando a alcanzar concentraciones de hasta 30 ppm. Los contenidos de torio en estas calizas son similares a los valores de fondo regional (en torno a 4-7 ppm). Los ciclos de actividad algal parecen haber influenciado notablemente la fijación inicial del uranio, como lo demuestra la pre-

sencia de elevadas concentraciones de este elemento (hasta 60 ppm), así como de torio (entre 11 y 37 ppm) y REE, en las finas capas ricas en materia orgánica que aparecen intercaladas en las calizas (Milodowski *et al.*, 1991).

La alteración diagenética posterior de estos materiales provocó: (1) la disolución parcial del cemento primario (formado por calcita, dolomita y ankerita), con lo que se generó una importante porosidad secundaria, (2) la aparición de venas de calcita, baritina, pirita y otros sulfuros, baritina ($BaSO_4$) y minerales del grupo de la plumbogummita, cuya composición varía entre goyazita ($SrAl_3H(PO_4)_2(OH)_2$) y florencita [$(Ce,La,Nd)Al(PO_4)_2(OH)_6$)], y (3) la asociación del uranio con glóbulos de hidrocarburos, fases minerales fosfatadas y pirita.

En la actualidad, la penetración de aguas oxidantes y ligeramente ácidas ha producido la alteración supergénica de las calizas y la movilización de muchos de los radioelementos contenidos en éstas hacia las capas de turba, donde resultan finalmente retenidos y concentrados (mineralización secundaria).

La mineralización secundaria de U, cuyo peso total se estima en unos 600 kg y con una concentración media de 400 ppm, se ha formado a lo largo de los últimos 5.000 años como consecuencia de la movilización del uranio inicialmente contenido en las rocas sedimentarias devónicas y de su posterior depósito en las capas de turba. En estas capas, la formación de fuertes enlaces entre el uranio movilizado y los complejos húmicos y fúlvicos produce la fijación casi irreversible de este elemento.

El modelo de formación de esta mineralización es el siguiente: el uranio contenido en las calizas devónicas fue liberado (en forma de complejos carbonatados de U(VI) y, en menor medida, suspensiones coloidales de partículas arcillosas y óxidos de hierro o directamente como granos detríticos de minerales ricos en uranio) por la interacción de éstas con aguas subsuperficiales oxidantes. El uranio liberado fue posteriormente transportado por las aguas subterráneas hasta las capas de turba post-glacial, donde se asoció con la materia orgánica, formando complejos carboxílicos muy estables con los ácidos húmicos o coprecipitando con oxihidróxidos de hierro y manganeso.

Hidrogeología

En el sistema hidrogeológico del entorno de Broubster la circulación se produce predominantemente desde el bloque elevado situado al oeste hacia las capas de arcilla y turba adyacentes y situadas al este (Noy, 1990b). El principal drenaje se produce a través de la falla principal situada al W, a través de la cual el agua percola hasta alcanzar los 15-20 m de profundidad y posteriormente se infiltra hacia la zona hundida emplazada al E (figura Br-2). La respuesta del sistema ante la recarga es muy rápida.

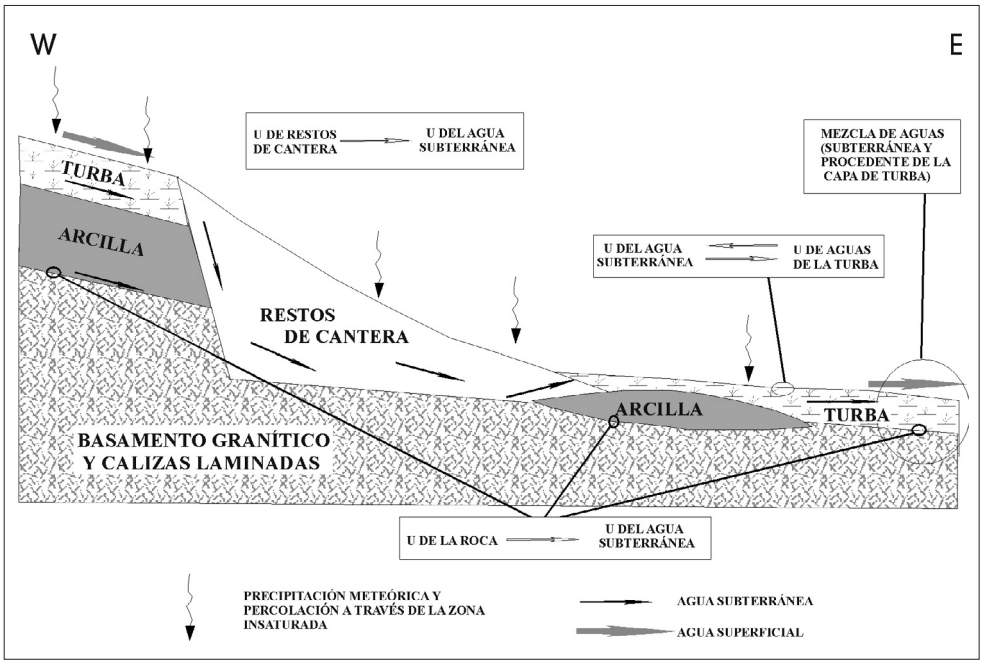


Figura Br-2. Modelo conceptual del régimen de flujo en el área de Broubster, con indicación de las áreas de disolución y movilización del uranio (modificado de Read et al.*, 1991).*

Hidrogeoquímica

Las aguas subterráneas son oxidantes (los valores de Eh rondan los 200-400 mV) y ligeramente ácidas (con pH entre 5,3 y 6,7). Las concentraciones de uranio en estas aguas son de 10^{-8}-10^{-7} mol/dm^3, aunque pueden ser hasta 10 veces menores en las aguas superficiales, como consecuencia de los procesos de mezcla con el agua de lluvia (Read *et al.*, 1993).

Modelización geoquímica

Cálculos de especiación-solubilidad

Los cálculos de especiación-solubilidad se realizaron (Read y Hooker, 1989) mediante el código PHREEQE, empleando tres bases de datos termodinámicos distintas: (1) la base de datos preliminar del proyecto CHEMVAL/MIRAGE (Read y Broyd, 1988), (2) la recopilación de la NEA basada en el trabajo de Schweingruber (1981) y (3) la base de datos Harwell/Nirex (HATCHES, 1988).

Los resultados obtenidos en ausencia de materia orgánica son muy similares en los tres casos y muestran que las especies de uranio dominantes en el sistema son los complejos carbonatados de U(VI), sin que las proporciones de complejos sulfatados o hidróxidos superen en ningún caso el 10% del total de la especiación de este elemento. En el caso de los cálculos realizados con la base de datos CHEMVAL/MIRAGE la especie predominante es el $UO_2CO_3^0$ y en el caso de las otras bases de datos parece dominar el $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, sin que se indique en ningún

caso la existencia de procesos de reducción de U(VI) a U(IV) en este emplazamiento (Read y Hooker, 1989).

Para los cálculos de especiación en presencia de materia orgánica (Read, 1989) se empleó la base de datos CHEMVAL completada con datos sobre las constantes de formación de ácidos húmicos de uranio presentados por Shanbhag y Choppin (1981), asumiendo que todo el carbono orgánico presente en las aguas de este emplazamiento aparecía como ácidos húmicos. En este caso se observó una elevada dependencia de los resultados con respecto al pH, hallando un rango de valores entre los cuales la especiación del uranio pasaba de estar controlada por la presencia de ácidos húmicos (a valores de pH de 5,3) a estar controlada por los complejos carbonatados (al alcanzar valores de pH de 6,3). Los cálculos realizados con la base de datos de la NEA completada con datos sobre las constantes de formación de ácidos húmicos de uranio tomadas de Kim (1986) muestran el mismo fenómeno pero a valores de pH mayores (en torno a dos unidades superiores a los indicados por los cálculos anteriores).

En el caso del torio, la única especie de este elemento que aparece en las aguas en proporciones significativas es el $Th(OH)_4^0$.

Los cálculos de solubilidad indican que todas las aguas se encuentran subsaturadas con respecto a las fases de uranio (uraninita, coffinita o rutherfordina [UO_2CO_3]), lo que demuestra que las concentraciones de este elemento en las aguas no están limitadas por la solubilidad de sus minerales más comunes (Read, 1989).

En lo referente a las fases de torio, la solubilidad de este elemento parece estar controlada por la precipitación de $ThO_2 \cdot 2H_2O$(am) o por los procesos de coprecipitación con $Fe(OH)_3$, lo que resulta consistente con las observaciones experimentales.

Modelos de transporte reactivo

Además de los cálculos de especiación-solubilidad, en este emplazamiento se aplicó el código CHEMTARD (Liew y Read, 1987) a la modelización de los procesos de migración del uranio. Los resultados obtenidos en estos ejercicios muestran un buen acuerdo con los extraídos de los cálculos de especiación-solubilidad, poniendo de manifiesto la existencia de competitividad entre los complejos húmicos y los carbonatados en la especiación del uranio, sin que apenas aparezca uranio en el sistema como ion libre.

Analogías y aportaciones a la evaluación de la seguridad

Caracterización hidrogeoquímica del sistema: Cálculos de especiación-solubilidad

La caracterización hidrogeoquímica de este sistema mediante cálculos de es-

peciación-solubilidad ha permitido constatar la importancia de los complejos carbonatados y de los ácidos orgánicos en los procesos de migración del uranio. La influencia relativa de éstos compuestos muestra una elevada dependencia del pH, aunque no se han obtenido valores concretos sobre dicha influencia debido a carencias o discrepancias entre las diversas bases de datos termodinámicos empleadas. Estos cálculos demuestran también la gran relevancia de las fases coloidales y los oxihidróxidos de hierro en la migración del torio, ya sea debido a procesos de sorción o de coprecipitación.

Procesos de retardo físico-químico: procesos de sorción

Los experimentos realizados sobre los procesos de sorción han permitido comprobar la capacidad de las capas ricas en materia orgánica para retener radionucleidos y retardar su migración, obteniéndose valores del coeficiente de distribución (K_d) de este elemento entre dichas capas y las aguas subsuperficiales con las que se encuentran en contacto de entre 10^4 y 10^6 ml/g (de 1 a 3 órdenes de magnitud superiores a los obtenidos en Needle's Eye). La sorción del uranio en estas capas parece ser un proceso prácticamente irreversible, sin que apenas exista difusión posterior del uranio desde estas zonas hacia las arcillas subyacentes (Read, 1989). En el caso del torio los procesos de retardo parecen deberse a la asociación con coloides y a procesos de *clogging*, lo que explicaría la restricción de este elemento a la zona basal de la capa de turba.

Códigos y bases de datos

Los estudios desarrollados en Broubster han permitido detectar carencias en los códigos geoquímicos y bases de datos termodinámicos empleados (tabla Br-1), que derivan fundamentalmente de la falta de datos sobre las interacciones entre los elementos metálicos y la materia orgánica.

Los resultados obtenidos con distintos códigos geoquímicos y bases de datos, sin considerar la influencia de la materia orgánica, poseen una aceptable reproducibilidad y consistencia. Además de estos cálculos, los modelos de migración llevados a cabo con el código CHEMTARD muestran un buen nivel de acuerdo con los cálculos de especiación - solubilidad.

Los *programas de modelización geoquímica* manejados en este análogo incluyeron códigos de pautas de reacción como PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980, 1990) y códigos acoplados de transporte reactivo como CHEMTARD (Liew and Read, 1987).

En el ámbito de la evaluación de la seguridad, el código PHREEQE es uno de los más frecuentemente referidos. Ha sido utilizado en un buen número de ejercicios de evaluación (Project-90, SKI, 1991; NRC IPA-2, Wescott et al., 1994; SITE-94, SKI, 1996; AGP-Granitos, Enresa, 1997; AGP-Arcilla, Enresa, 1999; y SPA,

Baudoin *et al.*, 1999), en otros análogos naturales (Poços de Caldas, Cigar Lake, El Berrocal, Oklo, Needle`s Eye, South Terras, Koongarra, Tono, Omán y Steemkampskraal) y ha participado en todos los Proyectos de Intercomparación de códigos geoquímicos desarrollados hasta la fecha (MIRAGE, Marsily, 1990; CHEMVAL, Read y Broyd, 1989; y CHEMVAL-2, Read, 1994).

Tabla Br-1. Códigos y bases de datos empleados en la caracterización del entorno de Broubster.

Código	Base de Datos	Objetivo / Autores
PHREEQE	CHEMVAL/MIRAGE (Read y Broyd, 1988)	Cálculos de especiación-solubilidad en ausencia de materia orgánica (Read y Hooker, 1989)
	Recopilación de la NEA basada en el trabajo de Schweingruber (1981)	
	Harwell/Nirex (Hatches, 1988)	
	CHEMVAL (completada con datos sobre las constantes de formación de ácidos húmicos de uranio presentados por Shanbhag y Choppin, 1981)	Cálculos de especiación-solubilidad en presencia de materia orgánica (Read, 1989)
	NEA (completada con datos sobre las constantes de formación de ácidos húmicos de uranio tomadas de Kim, 1986)	
CHEMTARD (Liew y Read, 1987)		Modelización de los procesos migración del uranio (Read, 1989)

El código CHEMTARD es uno de los clásicamente considerados dentro de proyectos de intercomparación (MIRAGE, Marsily, 1990; CHEMVAL, Read y Broyd, 1989; y CHEMVAL-2, Read, 1994) y ha sido utilizado en otros análogos naturales como Koongarra, South Terras y especialmente, en el estudio comparativo sobre la modelización de avance del frente redox en Poços de Caldas (Cross *et al.*, 1991).

Respecto a las *bases de datos termodinámicos* manejadas en este análogo, CHEMVAL-MIRAGE (tabla Br-1), es una de las seis versiones de esa base de datos que se desarrollaron dentro del proyecto CHEMVAL. Se trata de una de las bases de datos más verificadas en análogos naturales (en alguna de sus diferentes versiones; Koongarra, Poços de Caldas, Maqarin, Needle's Eye, South Terras y Steemkampskraal) y ha sido empleada directamente en algunos ejercicios de evaluación de la seguridad (como es el caso de CHEMVAL-6 en el AGP-Arcillas y el AGP-Granitos; Enresa, 1999 y 1997, respectivamente).

La base de datos de la NEA es una de las más referidas en el ámbito de la evaluación de la seguridad. Como la anterior, esta base de datos ha sido progresivamente refinada, en parte como consecuencia de su verificación en análogos naturales (Oman, Oklo y Palmottu, por ejemplo), lo que ha generado un buen número de versiones de la misma. Esta base de datos es una de las referencias nor-

malmente examinadas en los ejercicios de evaluación de la seguridad al determinar los límites de solubilidad de los radionucleidos (por ejemplo, SR-97 o TILA-99; SKB, 1999a; Vieno y Nordman, 1999) y su uso se ha hecho tan generalizado que ha pasado a ser una de las normalmente distribuidas en códigos como EQ3/6 (Wolery y Daveler, 1992 a y b) o CHESS (Van der Lee y De Windt, 1999).

La base de datos de HATCHES también destaca por su frecuente uso en el ámbito de la evaluación de la seguridad y por el número de versiones que han ido apareciendo. Alguna de estas versiones ha sido utilizada en los ejercicios de BPM realizados en Poços de Caldas, Cigar Lake y El Berrocal. Además, HATCHES fue la base de datos utilizada por uno de los participantes del proyecto SPA (Baudoin *et al.*, 1999) y es frecuentemente empleada como referencia en la determinación de los límites de solubilidad de los ejercicios de evaluación de la seguridad (como, por ejemplo, KRISTALLIN-1, SR-97 o TILA-99; Pearson *et al.*, 1992; Berner, 1995; Bruno *et al.*, 1997a; Olilla y Ahonen, 1998).

South Terras (UK)

En South Terras (Cornwall, UK) existe una mina de uranio, inactiva desde 1929, cuyas escombreras sirven de término fuente de uranio y torio a los suelos y arroyos adyacentes (Hooker *et al.*, 1988). El interés de esta zona se basa en el hecho de que la pluma de migración del uranio generada en la escombrera es eficazmente retenida en sedimentos y suelos, lo que se puede emplear como analogía de la migración y retardo de radionucleidos en el entorno de un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos[92].

Para el estudio de estos procesos de migración se tomaron muestras de suelos y de sedimentos aluviales entre las escombreras y un arroyo. El análisis de las muestras demostró la presencia de un enriquecimiento de uranio asociado con la materia orgánica y los oxihidróxidos de hierro de los 15 cm superiores del suelo (Hooker y Chapman, 1987).

Los cálculos de especiación llevados a cabo en South Terras mostraron buena concordancia entre los resultados teóricos y los datos de campo, especialmente cuando se asumía que la formación de complejos orgánicos era relativamente simple (Duffield y Williams, 1988).

Krunkelbach (Menzenschwand, Alemania)

Los estudios desarrollados en esta zona se han centrado en una vena rica en uranio que se encuentra incluida en un granito de dos micas, en las proximidades del contacto entre éste y un conjunto de gneisses que aparecen yuxtapuestos. La anchu-

[92] Sistema, en general, asimilable a los dos anteriores, Needle's Eye y Broubster.

ra de esta vena, cuyos minerales principales son fluorita, baritina y cuarzo, varía entre varios centímetros y unos pocos metros (Hoffman, 1989). Esta vena rica en uranio se formó hace unos 310 Ma y, desde entonces, ha estado sometida a alteración hidrotermal (en el Terciario) y a oxidación a baja temperatura (durante el Cuaternario). El yacimiento se sitúa paralelo y a unos pocos metros de una zona de fractura que actúa como canal principal del agua subterránea. Las evidencias de oxidación se aprecian desde la superficie hasta, al menos, 240 m de profundidad (Hoffman, 1989).

Las investigaciones desarrolladas en la zona se han centrado en el estudio de la influencia de la fracción coloidal en el transporte de radionucleidos. El material coloidal y en suspensión aparece en las aguas subterráneas en concentraciones que oscilan entre 0,006 y 5,9 ppm y parece haber sido transportado de 1 a 2 km. Esta fracción está compuesta principalmente por minerales de la arcilla (en proporciones de illita>caolinita>esmectita), cuarzo, gorceixita (fosfato hidratado de bario y aluminio) y oxihidróxidos amorfos de hierro.

Aproximadamente el 10% del uranio y todo el torio en las aguas subterráneas puede ser transportado por fases coloidales de oxihidróxidos de hierro en un ambiente oxidante, y de pH neutro (Jeremy *et al.*, 1988). El uranio disuelto aparece en concentraciones de 1 a 4 ppm (Jeremy *et al.*, 1988). En una distancia de unos pocos metros, la concentración de uranio disuelto cae unos dos órdenes de magnitud, las especies básicas de uranio cambian de ser carbonadas a fosfatadas, los sulfatos de uranio secundario precipitan y el uranio se acumula en la gorceixita, y las arcillas esmectíticas y cloríticas.

Analogías y aportaciones a la evaluación de la seguridad

La principal utilidad de este sistema como análogo estriba en la aportación de datos sobre el comportamiento geoquímico de U y Th y la influencia de la fracción coloidal en su migración posterior (Pearcy y Murphy, 1991). De hecho, en SR-97 (SKB, 1999a) se hace referencia explícita a este análogo en el escenario de defecto del contenedor para justificar la capacidad de transporte de radionucleidos por parte de la fracción coloidal. También en los documentos asociados a KRISTALLIN-I (NAGRA, 1994a) aparece referenciado este análogo como apoyo a las estimaciones sobre la estabilidad del combustible (Neall *et al.*, 1994).

Marysvale (Utah, EEUU)

Los estudios se han centrado en un yacimiento filoniano hidrotermal de U-Mo encajado en las rocas graníticas de la zona y que actualmente se encuentra inactivo (Shea, 1985). Estas venas cortan rocas volcánicas (tobas, cenizas y brechas) y rocas plutónicas (cuarzomonzonitas y granitos). La mineralización tuvo lugar hace 19 Ma a una profundidad de 450 m. Los fluidos hidrotermales fueron ácidos

(pH de 2 a 4) con una temperatura de unos 200 ºC y la duración del evento hidrotermal fue de 10000 años.

En este emplazamiento se observa un claro control estructural de la actividad hidrotermal, que se concentró fundamentalmente en las zonas de fallas y fracturas.

En las zonas profundas, la interacción de estos fluidos con la roca encajante produjo la aparición de minerales de alteración (caolinita y sericita), así como la evolución de los fluidos mineralizantes hacia valores más altos de pH, lo que permitió el depósito en las fracturas de uraninita, coffinita ($U[SiO_4,(OH)_4]$), jordisita (MoS_2), fluorita, molibdenita (MoS_2), cuarzo y pirita. En las zonas subsuperficiales, por el contrario, el mayor carácter oxidante de los fluidos hidrotermales dio lugar a la aparición de otros tipos de fases minerales, como hematites (en las superficies de fractura) y umohoita ($UO_2[MoO_4]\cdot 4H_2O$) y uraninita (como rellenos de fractura).

El estudio específico consistió en investigar la movilización de uranio y otros elementos en las rocas encajantes de las venas mineralizadas. Para este fin, se determinaron varios perfiles isotópicos y elementales en las rocas (Shea, 1984, 1998). Se encontró que elementos como Na, Mg, K, Ca, Rb, Ba, REE y U mostraban gradientes de concentración que podían modelizarse mediante transporte acoplado advectivo-difusivo. La profundidad de la roca a través de la cual se transportaban fue identificada como de 10 a 20 mm para las REE y de 20 a 50 mm para el U.

Los datos también mostraron que las concentraciones de uranio en las venas mineralizadas excedían los 50000 mg/kg, pero caían a valores de 50 mg/kg en las venas más pequeñas y los rellenos de fractura. La distancia a las venas en la cual la concentración de U era la mitad de la propia de la vena (fuente) se determinó en función de la masa de uranio movilizada en el conjunto de la roca, y los valores fueron de $5{,}7\cdot 10^5$ kg alrededor de las venas mayores y de $6{,}8\cdot 10^2$ kg en las venas más pequeñas. Esto resalta el elevado potencial de la matriz rocosa para retardar la liberación de los radionucleidos del sistema de almacenamiento.

Analogías y aportaciones a la evaluación de la seguridad

Este sistema hidrotermal fósil se considera análogo de un sistema de almacenamiento de RAA tras el fallo del contenedor, momento en el cual comenzará a producirse la interacción entre las aguas subterráneas, la roca y el residuo (inicialmente a altas temperaturas). Sin embargo, hay que tener cuidado en la extrapolación de estos datos directamente a las rocas encajantes de sistemas de almacenamiento, debido a que éstas no van a estar sustancialmente afectadas por procesos hidrotermales a gran escala. Además, ha podido usarse como análogo del transporte de radionucleidos, específicamente del proceso de difusión en la matriz (Pearcy y Murphy, 1991).

Lianshanguan (China)

Este depósito de uranio de 1.9 Ma de edad, está formado principalmente por pechblenda y su riqueza en uranio puede alcanzar el 40% en algunas zonas. La mineralización se encuentra emplazada en un conjunto de granitos migmatíticos de 2,34 Ma de edad.

Las aguas subterráneas de la zona han capturado y transportado notables cantidades del ^{129}I, producido por fisión del uranio, desde la zona de la mineralización (Chen *et al.*, 1998), por lo que este emplazamiento puede estudiarse como análogo de la migración natural de radionucleidos desde un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos.

Este sistema se considera análogo de los procesos de migración de radionucleidos.

Steenkampskraal (Sudáfrica)

El yacimiento de Steenkampskraal, emplazado hace unos 1200 Ma en granitos y ortogneisses, constituye el mayor depósito de torio y REE de la Provincia Metamórfica de Namaqualand (Sudáfrica). Los minerales que forman el yacimiento son, principalmente, monacita y fluorapatito ($Ca_5[PO_4]_3F$). Esta mina es la más rica del mundo en monacita y contiene 45% de óxidos de REE, 4% de ThO_2 y 600 ppm de UO_2.

La actividad de las aguas meteóricas oxidantes, que penetraron a favor de fracturas, produjo la removilización de los elementos inicialmente contenidos en la mineralización y dio lugar a concentraciones de torio en las aguas de hasta 3 ppb (las mayores referenciadas para este elemento en la literatura científica).

Las concentraciones de coloides inorgánicos medidas en las aguas subterráneas de este sistema oscilan entre $3 \cdot 10^{10}$ y $3 \cdot 10^{11}$ coloides/litro. El reparto elemental entre coloides y solución verdadera favorece a las aguas subterráneas de forma que sólo el 1% de U y Th y menos del 3% de REE están asociadas a los coloides. Las concentraciones en solución son muy altas para U (300 ppb) y para Th (hasta 3 ppb). Estas concentraciones de torio son las más elevadas del mundo excediendo incluso a las encontradas en Morro do Ferro. Sin embargo, el muestreo se llevó a cabo en aguas oxidantes y, por tanto, no es sorprendente que las solubilidades elementales sean elevadas y las asociaciones con coloides bajas. Los estudios desde el punto de vista de análogos plantean extender las investigaciones en coloides a distintas composiciones de aguas (Pearcy y Murphy, 1991).

Analogías y aportaciones a la evaluación de la seguridad

Dadas las elevadas concentraciones en el término fuente, esta mina fue elegida como un buen sistema para examinar el transporte de coloides. El sistema se ha estudiado como análogo natural de la migración de radionucleidos en el campo lejano de un AGP de RAA (Jarvis y Andreoli, 1997) y se ha empleado para la

comprobación de códigos geoquímicos (PHREEQE) y bases de datos termodinámicos (CHEMVAL), así como para el estudio de la influencia de las partículas coloidales en la migración de radionucleidos.

Kanyemba (Zimbabwe)

Esta mineralización, situada en el norte de Zimbabwe, está constituida por un conjunto de cuerpos planares ricos en uranio y torio que aparecen concordantes con las arenitas arcósicas de la Formación Pebbly (de edad Triásica-Jurásica).

La migración del uranio desde las zonas mineralizadas hacia las arenitas encajantes y su posterior desintegración radiactiva ha producido en los granos de cuarzo de estas arenitas numerosos defectos estructurales que han sido evaluados mediante ESR (resonancia electrónica) y CL (catodoluminiscencia). Los resultados obtenidos con estas técnicas permiten determinar indirectamente las tasas de migración del uranio desde la mineralización (Toyoda *et al.*, 1998).

Los resultados obtenidos a partir de este estudio pueden emplearse como información adicional sobre el proceso de migración de uranio desde un AGP de RAA (Pearcy y Murphy, 1991).

Peña Blanca (México)

Este distrito forma parte de la provincia uranífera de Chihuahua City. Los yacimientos de uranio existentes en la zona incluyen más de 2000 toneladas métricas de U_3O_8 y representan la práctica totalidad de recursos de uranio de México, por lo que se han explotado intensamente durante un periodo de 20 años (Goodell, 1987). En Peña Blanca no existe ninguna labor activa desde 1983, excepto en el extremo NW del área donde se completó un acceso exploratorio en 1987.

Las rocas encajantes de la mayoría de los yacimientos de uranio son las formaciones Escuadra y Nopal que están compuestas por tobas más o menos consolidadas, ignimbritas, vitrófiros, lahares y unidades trabajadas por el agua. El espesor total de las unidades volcánicas preservadas es de 106 a 538 m y la edad de las rocas varía entre 44 y 35 Ma (Goodell, 1987).

Los yacimientos de uranio parecen datar de hace 3,5 Ma, normalmente asociados a una alteración hidrotermal, que se concentró preferentemente en las zonas de fallas, fracturas y brechas. La mineralización de uranio actual está formada fundamentalmente por silicatos de uranilo (uranofana, $Ca(UO_2)_2Si_2O_7{\cdot}6H_2O$) y pequeñas cantidades de uraninita (UO_{2+x}[93]). Todos los yacimientos se sitúan por

[93] La uraninita aparece como masas de forma irregular de cristales de grano fino y se debería describir, mejor, como pechblenda. Parece ser que la pechblenda fue la forma original de mineralización de uranio que posteriormente ha sido oxidada y alterada para formar silicatos de uranilo.

encima del nivel freático, en la zona no saturada, lo que favorece la removilización del uranio por parte de las aguas meteóricas oxidantes que, episódicamente, penetran en los yacimientos a través de fracturas. Esta alteración oxidante ha provocado la aparición, en torno a los cristales de uraninita, de anillos (bordes) de soddyita [$(UO_2)_2SiO_4 \cdot 2H_2O$], uranofana [$Ca(UO_2)_2Si_2O_7 \cdot 6H_2O$)], y minerales del grupo de la bequerelita [$(UO_2)_7 \cdot 11H_2O$].

Los procesos geoquímicos que controlaron la redistribución elemental durante la alteración de la mineralización primaria de uraninita de este yacimiento pueden considerarse análogos de la alteración del residuo en un AGP de RAA y de la consecuente movilización de radionucleidos, proporcionando información sobre:

- composición y evolución de los fluidos removilizantes,
- estabilidades relativas y secuencia de minerales de alteración esperables durante la degradación hidrotermal del combustible,
- movilidades relativas de los distintos elementos presentes en la mineralización (velocidad y controles del transporte), e
- importancia de las distintas fases minerales en el retardo de la migración de radionucleidos.

Analogías y aportaciones a la evaluación de la seguridad

Este emplazamiento ofrece la oportunidad de comprobar el comportamiento de un sistema natural prácticamente idéntico al concepto de almacenamiento de los EEUU en Yucca Mountain. Además ha permitido comprobar los modelos que se usarán para predecir la evolución de los sistemas de almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos para este concepto (Pearcy y Murphy, 1991). Entre los distintos aspectos de analogías se puede resaltar el estudio sobre la estabilidad de la uraninita.

La mayoría de los estudios sobre la estabilidad de la uraninita se han realizado en medios saturados similares a los de un AGP europeo o canadiense, sin embargo, para aproximarse al caso de Yucca Mountain se ha utilizado el análogo de Peña Blanca.

La uraninita de Peña Blanca se formó hace 3,5 Ma pero ha sufrido una larga historia de oxidación y lixiviación en condiciones oxidantes próximas a la superficie. El resultado ha sido la transformación de la uraninita primaria a uranofana secundaria. Los cristales remanentes de uraninita muestran una pauta de alteración característica sobre la superficie mineral y en los límites de grano. La comparación con los estudios de laboratorio de degradación del combustible gastado diseñado para las condiciones de Yucca Mountain, indica que tanto el UO_2 natural como el de laboratorio se degradan por los mismos procesos y forman los mismos productos de alteración (Pearcy *et al.*, 1994). Estas similitudes proporcionan un buen apoyo a los modelos de evaluación de la seguridad usados para predecir la evolución futura del combustible en el sistema de almacenamiento de Yucca Mountain.

Las tobas volcánicas de Peña Blanca están fracturadas y la porosidad de estas fracturas es el factor clave que controla el flujo no saturado a través de la roca. Los estudios de campo indi-

can que el transporte de uranio y el flujo de agua tienen lugar a través de las fracturas y que el proceso de difusión en la matriz no supone un mecanismo importante para el retardo, ni en Peña Blanca ni, por analogía, en Yucca Mountain.

El uranio movilizado ha sido transportado fuera del yacimiento hacia las tobas encajantes y ha vuelto a ser reprecipitado. La asociación del uranio reprecipitado con fases menores (oxihidróxidos de hierro, por ejemplo) en las fracturas y en la matriz rocosa, supone un efectivo mecanismo de retardo. Una conclusión importante de las medidas isotópicas en el uranio de los minerales de relleno de fracturas es que el transporte de uranio ha sido episódico más que continuo, favorecido fundamentalmente en los periodos de importante flujo de aguas subterráneas (Pickett y Murphy, 2001). Esta observación tiene implicaciones claras para la modelización del flujo y el transporte de aguas subterráneas en Yucca Mountain.

Para calcular la velocidad de liberación de radionucleidos se han usado la edad de la mineralización primaria y secundaria en Peña Blanca y la información sobre su alteración. Las velocidades de liberación así obtenidas fueron incluidas como datos de entrada en un ejercicio de evaluación de la seguridad para *Yucca Mountain* con el objetivo de comparar los resultados que proporcionaban con los valores experimentales utilizados en el caso base del ejercicio de evaluación. Las dosis calculadas a partir de los datos del análogo fueron menores que las obtenidas con los valores experimentales, apoyando así el conservadurismo del caso base (Pickett y Murphy, 2001; Murphy *et al.*, 2001).

Este análogo es el que ha proporcionado algunos de los datos más útiles para la evaluación de la seguridad debido a su gran similitud con las condiciones esperadas en el sistema de almacenamiento de Yucca Mountain.

1.4.2. Análogos de la barrera arcillosa

Además de los análogos mencionados en el apartado correspondiente a la barrera arcillosa en los análogos principales, pueden incluirse algunos otros estudios de menor entidad (al menos por el momento) referentes a aspectos complementarios a los ya contemplados en estos últimos. Entre los trabajos destacables se encuentran los de Pusch *et al.* (1987) realizados sobre siete depósitos bentoníticos en muy diferentes condiciones, los que se están realizando en Orciático (Italia) y los efectuados sobre las bentonitas de los Condados de Li An y An Ji en China.

Los estudios realizados sobre distintas arcillas (Pusch *et al.*, 1987) de edades de cientos de millones de años indican que apenas han sufrido alteración mineralógica en ambientes activos próximos a la superficie, manteniendo sus propiedades reológicas y de hinchamiento. Por tanto se puede suponer que en el ambiente de un sistema de almacenamiento (con condiciones menos extremas) las bentonitas mantendrán sus características al menos durante el mismo tiempo. Dos de las siete formaciones arcillosas estudiadas por estos autores muestran evidencias de haber sufrido un proceso de cementación. Los efectos de este proceso en el campo próximo todavía no se han estudiado en detalle. Es posible que si la bentonita se cementa se puedan producir fracturas que permitirían fluir al agua subterránea.

También la capacidad de sorción de las bentonitas disminuye debido a ese proceso puesto que el área superficial disponible teóricamente disminuirá.

Intrusión de Orciático (Italia)

El cuerpo volcánico de Orciático se emplazó a unos 800 ºC en un conjunto de arcillas illíticas pliocenas y se considera un análogo del "escenario del peor caso en un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos" (Brondi, 1986).

El emplazamiento de esta intrusión produjo la recristalización de las arcillas, que se transformaron en feldespato potásico, plagioclasas, piroxeno y biotita, lo que conllevó un fuerte endurecimiento y la aparición de abundantes microfracturas en la zona de contacto (0,5-1,5 m). Además, la circulación hidrotermal provocada por la intrusión produjo la movilización de Na, K, Rb, Ca, Ba y Sr hasta distancias de 15 m desde el contacto.

Analogías y aportaciones a la evaluación de la seguridad

En este caso, la analogía fundamental del sistema es con respecto al material bentonítico y, en concreto, con respecto a los cambios fisicoquímicos a que puede estar sometido debido al calentamiento. No obstante, la elevada temperatura en las proximidades de la intrusión ha invalidado en cierto modo estos resultados y ha hecho que se busque la analogía en las arcillas más alejadas de la misma, donde las temperaturas inducidas son más parecidas a las esperables en el campo próximo (trabajo que se encuentra en vías de realización; Pellegrini *et al.*, 1999, 2001).

Condados de Li An y An Ji (China)

Se trata de bentonitas sódicas (en el caso de Li An) o cálcicas (en An Ji) constituidas principalmente por montmorillonita con cuarzo, ceolitas, hidromicas, calcita y clorita como minerales secundarios. Estas arcillas se pueden considerar análogos naturales de la capa bentonítica de sellado en un AGP de RAA (Pearcy y Murphy, 1991).

El principal objetivo de los estudios realizados ha sido la medición de la capacidad de sorción de ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{241}Am y ^{237}Np sobre estos materiales. En el caso del ^{90}Sr las capacidades de sorción medidas (a pH de 7 y concentraciones de ^{90}Sr en el medio de entre 50 y 200 ppm) son de 21 a 38 mg por gramo de bentonita cálcica y de entre 18 y 29 mg por gramo de bentonita sódica.

En cuanto al ^{241}Am y al ^{237}Np, los valores medidos muestran una elevada dependencia del pH. Los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio entre estos elementos y ambos tipos de bentonita se encuentran entre las 7 y las 20 horas, siendo siempre algo mayores en el caso de las bentonitas sódicas.

Se han considerado análogas de la barrera bentonítica y de su capacidad de retención de radionucleidos.

1.4.3. Estudios en sedimentos

Aunque los sedimentos no consolidados no pueden considerarse análogos completos de los sistemas de almacenamiento arcillosos o de los materiales de sellado, el estudio del proceso de transporte dominado por la difusión sí muestra una analogía generalmente válida para estos ambientes arcillosos. El contenido de arcillas y la mineralogía asociada es también muy similar a las rocas arcillosas relevantes y los sedimentos, además, han mantenido las condiciones reductoras similares a las del sistema de almacenamiento durante largos periodos de tiempo, aunque las condiciones de pH pueden ser muy distintas.

En este caso se ha estudiado uno de los análogos considerados inicialmente fundamental pero que por la escasa aportación a la evaluación de la seguridad ha pasado a incluirse en esta categoría de varios. Se trata de Loch Lomond (que, como en el caso de algunos de los yacimientos anteriores, también tiene un tratamiento algo más completo por haber sido estudiado en más detalle). Además de este análogo se presentan los estudios realizados en distintos sistemas geológicos naturales: (1) la llanura abisal de Madeira (Portugal), (2) los nódulos ricos en uranio (Redbeds, Suiza y UK; Holanda) y (3) las rocas sedimentarias del acuífero Gorleben (Alemania).

Loch Lomond (UK)

Loch Lomond se encuentra 30 km al noroeste de Glasgow, en Escocia, y es la mayor masa de agua dulce de Gran Bretaña (figura LL-1). Loch Lomond estuvo unido al mar durante 1.450 años, entre los 6.900 y 5.450 años antes de la actualidad. Durante esta transgresión, se depositó en él un nivel de lutitas marinas de un metro de espesor, que está bien datado y caracterizado, y puede muestrearse con facilidad mediante sondeos, puesto que se halla sólo a unos cuatro metros de la interfase agua/sedimento. Este nivel es una discontinuidad geoquímica discreta que actúa como fuente de aporte de halogenuros (I, Br, Cl). La difusión de estos elementos a través de los sedimentos lacustres arcillosos suprayacentes fue estudiada como análogo natural para la migración de radionucleidos a largo plazo a través de sedimentos arcillosos saturados y fríos o a través de la bentonita usada como material de relleno en el sistema de almacenamiento. El estudio de Loch Lomond como análogo natural fue cofinanciado por la Comission of the European Communities y el United Kingdom Department of Energy (UK-DoE).

Se extrajeron varios testigos de sondeo de más de seis metros de longitud en Loch Lomond (Hooker *et al.*, 1985, MacKenzie *et al.*, 1990; figura LL-1). Todos los sedimentos muestreados son ricos en arcillas (hasta un 80% en algunos horizontes). Los valores de Eh del agua intersticial son negativos, con una media de -167±29 mV. En los sedimentos de Loch Lomond no se han hallado

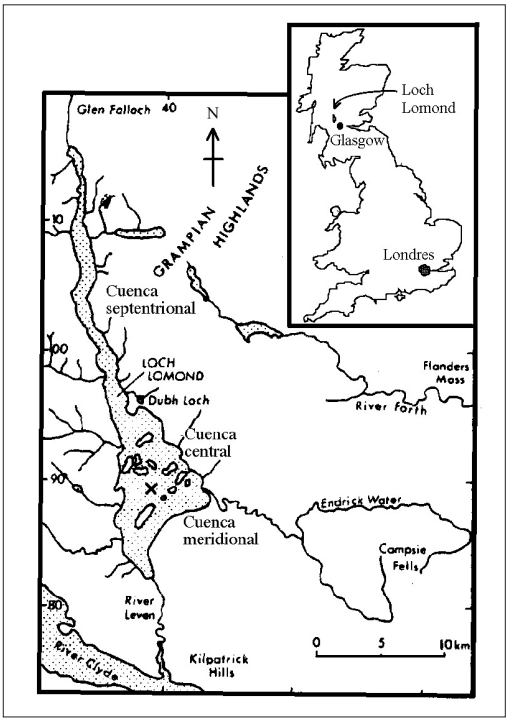


Figura LL-1: Esquema de localización del análogo de Loch Lomond. Un aspa en el recuadro mayor indica la zona en la que se extrajeron los testigos de sedimento estudiados. Modificado de Dickson et al. *(1978).*

frentes redox móviles. Los valores de pH en el agua intersticial oscilan entre 7,8-7,9 (MacKenzie *et al.*, 1990).

En las condiciones reductoras del agua intersticial de estos sedimentos, el cloro, el bromo y el yodo se presentan mayoritariamente como Cl^-, Br^- e I^-. La capa de sedimento marino contiene elevadas concentraciones de estos aniones, alrededor de un orden de magnitud mayores que las existentes en los sedimentos contiguos de agua dulce. La disolución de estos elementos desde la capa de sedimento marino ha generado un gradiente de concentración, con el consiguiente transporte difusivo a través de la columna sedimentaria, con una velocidad similar para el Cl^- y el I^- (MacKenzie *et al.*, 1990). En algunos sondeos, sin embargo, los errores de medida son casi comparables a la variabilidad espacial de las concentraciones, y éstas muestran una gran dispersión.

Sólo para el Br se pudo calcular adecuadamente la velocidad de difusión efectiva, modelizando los datos del agua intersticial del sedimento de acuerdo con un proceso de difusión unidireccional simple (siguiendo las ecuaciones de difusión de Fick) y sorción reversible, asumiendo que no hay transporte advectivo y que la fuente de Br se halla en la capa de sedimento marino (figura LL-2). Para ello se desarrolló un sencillo código de cálculo (DIAGEN; Falck y Hooker, 1990). Este código se basa en la solución por diferencias finitas de la ecuación de advección-difusión en una dimensión, teniendo en cuenta el proceso de sedimentación de una forma ficticia, introduciendo un flujo descendente. Las diferencias entre los perfiles calculados teniendo exclusivamente en cuenta el proceso de difusión y los perfiles reales se atribuyen a procesos de interacción o reacción del Br con los materiales de la columna sedimentaria. La velocidad de difusión calculada para este elemento fue de $8 \cdot 10^{-11}$ m^2/s, aproximadamente un orden de magnitud inferior a la predicha a partir de los experimentos de laboratorio, lo que sugeriría que los modelos de evaluación de la seguridad son conservadores en sus suposiciones sobre las velocidades de migración de este elemento en materiales arcillosos.

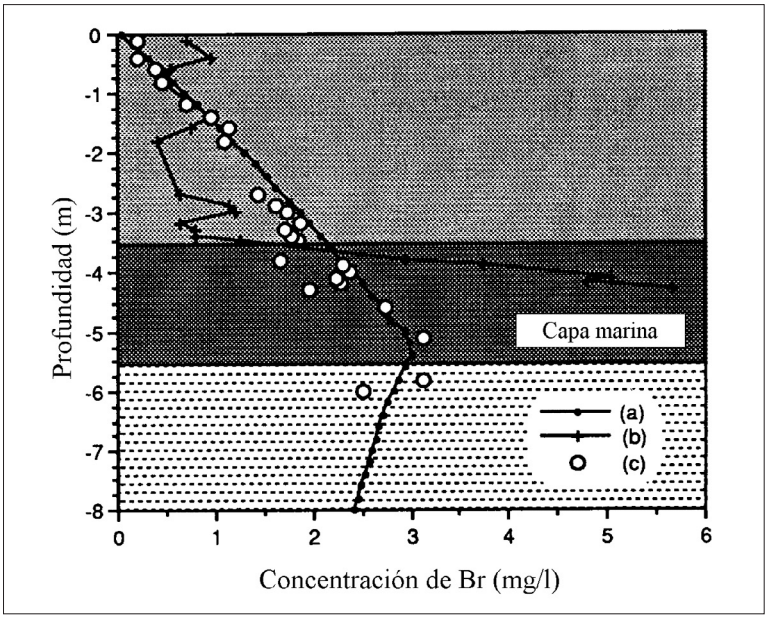


Figura LL-2: Comparación entre las concentraciones de Br medidas y las calculadas en el sondeo LLRD10. En la leyenda, (a) es el perfil modelizado teniendo en cuenta la liberación de Br desde la capa marina y su difusión; (b) es la concentración de Br medida en la fase sólida (x20 ppm) y (c) la concentración de Br medida en el agua intersticial. Tomado de Falck y Hooker (1990).

Aunque las condiciones fisicoquímicas actuales de los sedimentos de Loch Lomond están bien caracterizadas, fue necesario hacer bastantes suposiciones sobre varios de los parámetros involucrados en el sistema (Chapman, 1985): (a) velocidad de sedimentación constante; (b) ausencia de advección producida por la compactación de los poros del sedimento; (c) condiciones fisicoquímicas del sedimento estables durante 5000 años o más; (d) concentraciones y especies iniciales de los elementos en los sedimentos, tanto en el nivel marino como en los lacustres suprayacentes; y (e) tasas de liberación de los aniones desde el sedimento.

La mayoría de estos supuestos son razonables, puesto que existen numerosos datos en la literatura de medios lacustres y marinos que pueden extrapolarse a la situación de Loch Lomond con relativa sencillez. Se ha sugerido que este estudio, debido a los supuestos citados, pudiera no ser más que una validación semicuantitativa de los modelos planteados. Para valorar esta afirmación, se puede considerar que, de los datos empleados para calcular la velocidad de difusión del Br, el más dudoso es el de la concentración inicial de éste en la capa de sedimento marino. Variando esta concentración de 20 a 60 ppm, la velocidad de difusión pasa de 3 a $8 \cdot 10^{-11}$ m^2/s. Cuando este rango de variación se compara con resultados obtenidos a partir de experiencias de laboratorio sobre difusión de aniones en arcillas, donde el rango puede cubrir un orden de magnitud o más para un experimento dado (por ejemplo, Albinsson y Engkvist, 1989, Albinsson *et al.*, 1990), los valores no son ni de mejor ni de peor calidad que los obtenidos en experimentos de laboratorio (Alexander y McKinley, 1991).

Debido a las incertidumbres en la modelización, es difícil determinar si el valor calculado de la velocidad de difusión es el máximo, el mínimo o un término medio dentro de los posibles (Chapman, 1985). De este modo, el análogo de Loch Lomond muestra que hay numerosas dificultades que se interponen en el conocimiento de un sistema sedimentario "simple" cuando es tratado en toda su complejidad, debido a que es necesario conocer las condiciones de contorno y su variación en el tiempo.

Llanura abisal de Madeira (Portugal)

En los sedimentos turbidíticos que forman la llanura abisal de Madeira se ha constatado la presencia de un frente redox inactivo a unos 18 cm de profundidad (Duffield *et al.*, 1988). El estudio de estos materiales puede aportar datos sobre la migración de radionucleidos desde un frente redox tras la fosilización de éste.

Las turbiditas, constituidas fundamentalmente por calcita (63%), son composicionalmente homogéneas en la vertical (excepto para el uranio). Las concentraciones de uranio medidas en estos sedimentos son de 1,5 ppm en la zona oxidada, tienen un máximo justo bajo el frente redox (7 ppm) y disminuyen nuevamente en los sedimentos reductores infrayacentes, donde sólo alcanzan concentraciones de 2,5 ppm.

En esta zona se investigó el fenómeno de formación de capas ricas en uranio debido a la migración de frentes redox (Wilson *et al.*, 1985; 1986; Thomson *et al.*, 1987). Este mecanismo de enriquecimiento en uranio ocurre tras el emplazamiento de una turbidita con un contenido homogéneo de U en un ambiente de océano profundo. El agua marina rica en oxígeno penetra en el depósito turbidítico y oxida y disuelve el uranio que una vez libre se difunde en profundidad a través de los sedimentos. El uranio en su migración en profundidad alcanza condiciones más reductoras donde precipita, aumentando la concentración de uranio en ese nivel. De esta manera se establece un frente redox y, a medida que las aguas marinas oxigenadas penetran en la turbidita, este frente va migrando más abajo llevando consigo el nivel progresivamente más enriquecido en uranio. Este frente redox permanece activo hasta que otra turbidita se emplaza por encima de la primera, cortando, entonces, el suministro de agua oxigenada. A partir de ese momento un nuevo frente redox se inicia en la turbidita recientemente depositada repitiéndose la secuencia de procesos descrita.

Colley y Thompson (1991) examinaron el proceso de movilización de U en estas capas en un frente redox inactivo y midieron los pares padre-hijo de vidas más largas de la serie de desintegración del ^{238}U. Descubrieron que el único elemento que mostraba una cierta migración desde que el frente había dejado de ser activo era el ^{226}Ra, cuya distribución de concentración simétrica alrededor de su padre ^{230}Th im-

plica que el transporte ha ocurrido por difusión y no por advección: si hubiese habido advección en el agua fluyente en cualquier dirección, la distribución resultante de ese elemento sería asimétrica. El perfil de concentración de ^{226}Ra se usó para calcular coeficientes de difusión efectiva que dieron valores de $6{\cdot}10^{-13}$ a $1{\cdot}10^{-13}$ m^2/s.

También se llevó a cabo una modelización geoquímica (Duffield *et al.*, 1988) para el estudio de la especiación de uranio alrededor de los frentes redox. Se sabe que los 18 primeros cm de los sedimentos son oxidantes mientras que por debajo de este nivel prevalecen las condiciones reductoras. La modelización de la especiación química mostró que se requería un potencial redox por debajo de –296 mV para precipitar dióxido de uranio amorfo, mientras que para la precipitación de uraninita cristalina el Eh predicho era de +27 mV. El grupo de modelización concluyó que en las condiciones ligeramente reductoras observadas en el sedimento, la fase que sería consistente es una forma intermedia entre la amorfa y la cristalina. El uranio en la fase acuosa está en forma de complejos carbonatados. En la primera modelización aparecieron concentraciones significativas de U^{5+}; dado que se sabe que esta especie sólo es estable en ambientes ácidos (Grenthe *et al.*, 1992b) y que se desdobla en U^{4+} y U^{6+} cuando aumenta el pH, se decidió eliminarla en la segunda modelización. En esa segunda modelización el dominio de la especiación lo tenía el U^{6+} hasta condiciones de Eh de –400 mV.

Los resultados obtenidos en la modelización geoquímica de los controles químicos y los procesos que afectan a la distribución de este elemento en los sedimentos se ajustan notablemente a las observaciones de campo si se asumen algunas simplificaciones, como la exclusión de los procesos de formación de complejos orgánicos, los procesos de sorción y la formación de coloides.

Analogías y aportaciones a la evaluación de la seguridad

Este sistema es el mejor ejemplo de un frente redox en materiales sedimentarios (Pearcy y Murphy, 1991; Miller *et al.*, 2000). En concreto sus analogías pueden encuadrarse perfectamente en el transporte y retardo de radionucleidos, fundamentalmente en cuanto a la caracterización hidrogeoquímica del sistema (especiación-solubilidad) y la formación y comportamiento de frentes redox en materiales arcillosos. Uno de los resultados más relevantes fue la observación de que el único elemento que migra, una vez el frente redox está inactivo, es el ^{226}Ra, mientras el padre ^{230}Th permanece fijo. El coeficiente de difusión efectivo calculado para este isótopo es de $6{\cdot}10^{-13}$ a $1{\cdot}10^{-13}$.

Nódulos ricos en uranio

Existen una serie de sedimentos con nódulos ricos en uranio que se pueden considerar análogos de distintos procesos de importancia en el transporte de ra-

dionucleidos (Pearcy y Murphy, 1991; Miller *et al.*, 2000). Se describen a continuación dos de los mejor estudiados y su potencial uso como análogos.

Redbeds (Suiza y UK)

Las *redbeds* pérmicas presentes en el Norte de Suiza aparecen afectadas a menudo por halos de reducción esféricos de 1 a 100 mm de diámetro y enriquecidos en U, Th, Se, REE, Pd y, en muchos casos, en materia orgánica. También las *redbeds* permotriásicas de la Formación Littleham en Devon (UK) contienen nódulos radiactivos muy oscuros (con pechblenda, coffinita y metatyuyaminita $[Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$, y elevadas concentraciones de S, Cu, Pb, Ag, Co, As, Ni, Cr y V) frecuentemente mayores de 10 cm de diámetro, que también se interpretan como zonas de reducción local (Hooker *et al.*, 1986).

La forma esférica de los halos y los nódulos sugiere la existencia de una migración controlada por procesos de difusión en la matriz. Este proceso es el que se ha estudiado como análogo de la migración de radioelementos en un AGP de RAA (Pearcy y Murphy, 1991).

En estos materiales se han medido los perfiles de variación tanto de las concentraciones elementales como de las series de desintegración naturales a lo largo de los halos de reducción, con el objetivo de evaluar los procesos de difusión controlados por procesos redox (McKinley y Frick, 1989). Los resultados obtenidos para el uranio indican que las concentraciones de este elemento varían entre 35% en peso de U en el interior de los halos, a 6 ppm de U a una distancia de 10 a 14 mm del centro del halo.

Nódulos de fosforita (Holanda)

En las islas holandesas de Walcheren y Beveland aparecen, en intercalación con sedimentos inconsolidados (arenas del Mioceno y Plioceno), tres capas formadas por nódulos de fosforita ricos en uranio. Estos nódulos, cuyos tamaños oscilan entre 0.5 y 10 cm de diámetro, están formados principalmente por glóbulos de glauconita y granos de cuarzo redondeados inmersos en una matriz criptocristalina de apatito (al que aparece fundamentalmente ligado el uranio, en concentraciones de hasta 291 ppm).

El estudio de los mecanismos de formación de estas capas, en un medio poroso e inconsolidado con una clara influencia marina, ha permitido evaluar la influencia de la presencia de sales en la migración del uranio y la comprobación de modelos para el campo lejano (Clasbergen y Wijland, 1990).

Analogías y aportaciones a la evaluación de la seguridad

Difusión en la matriz: Profundidad de la porosidad interconectada

Aunque estos nódulos no han sido investigados con el objetivo de cuantificar la difusión en la matriz pueden usarse para este propósito debido al hecho de que

representan localizaciones donde ha tenido lugar una migración elemental neta únicamente por difusión.

Estos nódulos no se forman por difusión en la matriz en el sentido que se usa en la evaluación de la seguridad debido a que la migración elemental no ocurre desde una fractura hacia la roca. Esto, de hecho, es muy útil puesto que estos nódulos representan la difusión en la roca que no ha sido visiblemente afectada por alteración química o física. Aunque estos nódulos suelen aparecer en arenitas o pizarras también aparecen en granitos.

Radiólisis

Los resultados obtenidos para análogos como Oklo, Cigar Lake y Shinkolobwe indican que la radiólisis es un proceso común en la naturaleza en aquellos sistemas con elevados campos de radiación. Sin embargo, hay indicaciones de que la radiólisis puede ocurrir en la naturaleza de forma localizada y sin campos de radiación muy elevados. Hofmann (1992) interpreta la aparición de los nódulos de reducción como resultado de la radiólisis del agua de los poros seguida de la reducción catalizada de elementos traza por H_2. Estas características se explicarán en el apartado de frentes redox.

Frentes redox: Formación y comportamiento de frentes redox en rocas cristalinas y rocas arcillosas

A diferencia del caso de Poços de Caldas, hay ejemplos naturales de frentes redox profundos desconectados de la atmósfera y las aguas superficiales. Estos ejemplos incluyen las red-beds que fueron originalmente depositadas como sedimentos ricos en hierro en equilibrio redox con la atmósfera (Hofmann, 1999). Algunos de estos materiales pueden encontrarse actualmente enterrados en profundidad por debajo de rocas sedimentarias reducidas y, por tanto, pueden generar un ambiente geoquímico oxidante en profundidad y un frente redox entre las red-beds y los sedimentos reductores suprayacentes. Tales sistemas proporcionan una oportunidad de investigar los procesos de un frente redox en un ambiente más próximo al del sistema de almacenamiento. Sin embargo, estos sistemas no han sido investigados en detalle como análogos.

Otros sistemas de menor tamaño que proporcionan frentes redox en profundidad también desconectados de la atmósfera y las aguas superficiales son los nódulos o puntos de reducción. El mecanismo de formación de estos puntos de reducción no está todavía claramente comprendido pero involucra una reacción de oxidación inicial fuerte que puede estar controlada por actividad microbiana. Independientemente de su origen lo que sí se produce es una migración de una zona redox desde el centro del nódulo hacia fuera causando una redistribución de elementos en la roca (U, Pa, REE).

Se ha observado, además que en estos puntos de reducción pueden persistir elevados gradientes de concentración de uranio y otros elementos próximos al

frente redox durante 10^8 años, demostrando la inmovilidad de los elementos una vez se han establecido las condiciones reductoras. Es posible modelizar el crecimiento de los puntos reductores y por tanto, definir la velocidad de migración del frente redox, aunque puede que no haya una relación clara con la velocidad de avance de un frente redox en un sistema de almacenamiento que estará controlado, al menos en parte, por el suministro de reductores.

Los puntos reductores también podrían usarse para examinar el comportamiento de frentes redox en rocas arcillosas de la misma manera que se ha explicado antes para las rocas cristalinas. El mecanismo de formación de estos puntos es el mismo independientemente del tipo de roca, sin embargo, la cinética del proceso puede que no lo sea.

Acuífero Gorleben (Alemania)

Este sistema acuífero se emplaza en unas arenas con algo de arcilla y ha sido objeto del estudio del transporte de elementos asociados a la fracción coloidal (Kim *et al.*, 1988 a y b), que puede considerarse análogo a la migración de radionucleidos en las rocas de cobertera del entorno de un AGP de RAA (Pearcy y Murphy, 1991).

Las concentraciones de coloides halladas en Gorleben son del orden de 10^{12} partículas/l (siendo mayores en aquellas aguas que poseen altas concentraciones de sustancias húmicas) y están formadas tanto por partículas orgánicas como inorgánicas. Kim *et al.* (1987) señalaron la existencia de una correlación lineal entre las concentraciones de los iones de metales pesados trivalentes y tetravalentes y los contenidos en carbono orgánico (básicamente coloides húmicos).

En este caso el sistema es análogo fundamentalmente de los procesos de transporte y retardo de radionucleidos, en relación con la barrera bentonítica y con la presencia de coloides.

1.4.4. Zonas de contacto con rocas ígneas

En este grupo de sistemas naturales se incluyen los sistemas geológicos que involucran la intrusión de material magmático a elevada temperatura en otro tipo de materiales, de forma que se ha producido un proceso de migración elemental a través de las zonas de contacto entre la intrusión y la roca encajante. Este proceso es el que se estudia como analogía de la migración de radioelementos en un sistema de almacenamiento durante el calentamiento de los contenedores de residuos (Pearcy y Murphy, 1991) dentro del concepto estadounidense considerado para Yucca Mountain.

Los sistemas estudiados dentro de este grupo son: (1) Stock de Eldora (Colorado, EEUU); (2) Stock de Alamosa River (Colorado, EEUU); y (3) Valles Caldera (Nuevo México).

Stock de Eldora (Colorado, EEUU)

El estudio se ha centrado en una cuarzomonzonita que intruyó hace 60 Ma en esquistos, gneisses y pegmatitas precámbricas (Brookins, 1986). La migración de elementos traza desde las rocas ígneas hacia el material encajante ha sido de 0 a 2 m. Además, a partir de los datos isotópicos de oxígeno se deduce que no ha habido en esta zona un flujo hidrotermal convectivo.

Las muestras tomadas a lo largo de la zona de contacto muestran que el uranio tiende a concentrarse en los minerales accesorios primarios, tanto en la cuarzomonzonita como en la roca encajante (Wollenberg y Flexser, 1986). Los minerales secundarios de uranio sólo aparecen en un intervalo de unos pocos metros de distancia al contacto.

No se ha detectado enriquecimiento ni empobrecimiento sistemático de uranio en las rocas en función de la distancia al contacto y tampoco existen evidencias de movimiento de Th, Cr, Co, Sc, Rb, Sr o Fe desde el stock hacia la roca intruida. Aunque se observa una reorganización de los LREE en torno a la zona de contacto, no hay aumento de su concentración debido a un aporte del stock.

Stock de Alamosa River (Colorado, EEUU)

La zona en la que se han desarrollado las investigaciones consiste en una monzonita que intruyó en un conjunto de rocas volcánicas andesíticas y tobáceas hace unos 30 Ma (Brookins, 1984). En contraste con el stock anterior, la intrusión presente en Alamosa provocó la aparición de un sistema hidrotermal convectivo a gran escala (Brookins, 1986).

La alteración hidrotermal de las tobas se observa incluso a distancias de hasta 60 m desde el contacto. Esta alteración está evidenciada por varios hechos: (a) la aparición de intercrecimientos de calcita en la matriz rocosa, (b) la aparición de clorita y sericita hasta unos 40 m del contacto, (c) la presencia de recrecimientos de cuarzo y (d) la presencia de epidota [$Ca_2(Al,Fe)Al_2O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$] como mineral de alteración común hasta unos 12 m desde el contacto (Wollenberg y Flexser, 1986). En el mismo contacto, aparecen intercrecimientos de epidota con alguna esfena junto a fracturas rellenas con hematites; en esta zona de contacto el uranio aparece únicamente asociado a la esfena.

Se ha observado la concentración preferente de elementos como Cs, Rb, Sc, V, Fe, Th, U y Co en la monzonita y en el caso de algunos elementos (Cs, Th y Co) se aprecia la existencia de un gradiente de concentración en las tobas, con concentraciones crecientes hacia las proximidades del contacto. El resto de elementos no muestra ningún signo de migración entre el stock y las tobas.

Valles Caldera (Nuevo México)

En el contacto entre la obsidiana de Banco Bonito y las rocas tobáceas infrayacentes aparece una zona rojiza (quemada) que se extiende algunos metros dentro de las tobas y que está asociada con aumentos en la concentración de F, Th, Ta, Hf, Co y REE y empobrecimientos en Cl y H_2O. Otros elementos estudiados, como Cs y Rb, muestran muy poca variación en relación con el contacto (Krumhansl y Stockman, 1988).

En esta zona de contacto se llevó a cabo el estudio de la migración de los elementos tratados y del desarrollo de minerales secundarios, cuyos resultados pueden ser extrapolables, al menos en parte, al tratamiento de la migración de radionucleidos en un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos (Pearcy y Murphy, 1991).

1.4.5. Alteración de rocas

Este tipo de estudios son algo más anecdóticos y no sólo se incluyen sistemas o materiales geológicos naturales.

Rompeolas de granito de Falmouth (UK)

En 1956 se situaron grandes bloques de granito fresco en la costa de Falmouth (Reino Unido) para que actuaran como rompeolas. Estos bloques permanecieron totalmente sumergidos en agua marina excepto durante las mareas bajas de la primavera, época en la que las partes más superficiales quedaban expuestas al aire.

En 1987 se extrajeron dos de los bloques (cuyas dimensiones eran de 1,5 x 1,0 x 0.4 m) para estudiarlos y en ambos se midieron los perfiles de concentración de Cl, Br, F y SO_4 (Jefferies, 1988). Los perfiles correspondientes a Cl y Br indicaban equilibrio entre los bloques y el agua marina, al contrario que los perfiles de F y sulfato, lo que se atribuyó a la difusión de estos elementos desde la roca hacia el agua, con coeficientes $>10^{-13}$ m^2/s (mucho mayores que los estimados mediante estudios de laboratorio; Hooker y Chapman, 1987). Estas observaciones pueden resultar relevantes para la evaluación del comportamiento y la migración de radionucleidos en un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos emplazado en rocas graníticas (Pearcy y Murphy, 1991).

Con este estudio se puede obtener información sobre los procesos de transporte y retardo de radionucleidos, en concreto datos sobre la difusión en la matriz (profundidad y volumen de la porosidad interconectada).

Plutón de Eye-Dashwa Lake (Canadá)

Los materiales de relleno de fracturas de este plutón granítico han sido estu-

diados (Kamineni, 1986) para inferir la movilidad y redistribución de elementos químicamente similares a los radionucleidos presentes en un AGP de RAA (Pearcy y Murphy, 1991).

La distribución de U, Th y REE se examinó en el granito fresco, en el granito alterado, en el granito muy alterado adyacente a las fracturas y en los minerales de relleno de fractura. Los resultados obtenidos muestran que la migración de U, Th y REE desde las zonas de fractura se ve muy limitada por tres procesos fundamentales:

- sorción sobre minerales de la arcilla (caolinita, clorita y goethita),
- inclusión en diversas fases minerales (epidota, esfena, calcita y yeso), y
- precipitación de fases minerales ricas en estos elementos, como bastnaesita (fluorocarbonato de REE), uraninita y thorogummita([Th,U][(SiO_4), (OH)]).

Este estudio aporta información sobre los procesos de migración y retención de los radionucleidos.

1.4.6. Sistemas hidrotermales

Los sistemas hidrotermales naturales se han considerado a veces análogos del campo próximo de un AGP de RAA durante el periodo inicial después de su emplazamiento cuando las temperaturas alrededor del residuo son elevadas. Se ha sugerido que pueden proporcionar la oportunidad de estudiar procesos de transporte geoquímico en fluidos calientes del campo próximo.

Desafortunadamente, la analogía es generalmente débil debido a que las temperaturas en el sistema de almacenamiento en la mayoría de los diseños (excepción Yucca Mountain) generalmente nunca alcanzarán valores superiores a los 80-100 ºC, que es mucho más baja que la de la mayoría de los sistemas hidrotermales.

Otra limitación es el volumen de agua puesto en juego en un sistema hidrotermal, mucho más elevado que el esperable en un sistema de almacenamiento. Sin embargo, la duración y la profundidad de circulación del agua en los dos sistemas es similar (Cathles y Shea, 1992).

Estas limitaciones llevan a la consideración de que cualquier resultado del sistema natural dará lugar a transportes de masa exagerados en términos de escala y cantidad de material involucrado, e incluso en la naturaleza y la cinética de las reacciones observadas (Pearcy y Murphy, 1991; Miller *et al.*, 2000). Además, el intento de extraer información para la evaluación de la seguridad de granitos alterados hidrotermalmente se hace complicado debido a la sobreimposición de varios eventos hidrotermales a distintas temperaturas.

Aún así, se han hecho varios estudios (Ménager *et al.*, 1992; Parneix, 1992; Shea, 1998) para intentar sacar información útil. Las principales características en los sistemas hidrotermales con potencial relevancia como análogos son:

- la alteración de las propiedades físicas (fracturas y poros agrandados por el proceso, o cuarteamiento en bloques) y químicas (mineralogía de las fracturas y de las superficies de los poros) de las rocas del campo próximo que podrían ocurrir durante la etapa térmica y que pueden afectar al transporte y sorción de radionucleidos liberados en un momento posterior
- la solubilidad y especiación de los radionucleidos y elementos traza en los fluidos geotermales donde los procesos hidrotermales han afectado a un yacimiento o a una región rocosa en la que hay elevadas concentraciones de elementos de interés y
- perfiles de difusión en la matriz de isótopos y elementos asociados con venas que contienen minerales transportados y precipitados hidrotermalmente con elementos traza de interés; a partir de ellos se podrían determinar valores de difusividad aparente.

Estas aplicaciones como análogos son únicamente útiles para conceptos de AGP de alta temperatura o para escenarios en los que se supone que el contenedor puede fallar inmediatamente durante el pico térmico. Si no es en esas circunstancias, estas aplicaciones no son demasiado útiles, lo que quizá explica la falta de interés (excepto en EEUU) por parte de los grupos de evaluación de la seguridad en el uso de la información derivada de este tipo de sistemas.

Los sistemas estudiados dentro de esta categoría son: (a) el granito de Auriat (Francia); (b) el plutón de East Bull Lake (Canadá); y (c) Newberry (Oregón, EEUU).

Granito de Auriat (Francia)

El granito de Auriat, de edad en torno a 324 Ma, está emplazado en el NW del Macizo Central francés. En estos materiales se ha estudiado un sistema geotermal fósil, activo hace 270 Ma, que produjo en los granitos una alteración hidrotermal que puede considerarse análoga a la esperable en un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos durante la etapa de generación de calor (Parneix *et al.*, 1988). Sin embargo, en este emplazamiento se alcanzaron temperaturas de entre 350 y 450 ºC, muy superiores a las esperables en un almacenamiento.

Las paragénesis minerales originadas por la alteración hidrotermal están formadas principalmente por filosilicatos y carbonatos, además de otras fases subsidiarias que incorporan U, Th y REE, como uraninita, monacita, circón, apatito, torita ($ThSiO_4$) y alanita. Según Parneix *et al.* (1988), la aparición de estas fases minerales, unida a la reducción de la porosidad de la roca encajante como consecuencia del hidrotermalismo, limita notablemente la movilidad de los radionucleidos en este sistema natural.

Plutón de East Bull Lake (Canadá)

Este plutón, formado fundamentalmente por gabros y anortositas, se caracteriza por la presencia de una densa red de fracturas cuyos minerales de relleno principales son prehnita, calcita, cuarzo y feldespatos. La alteración de estos minerales ha producido la migración, hacia la roca encajante, del uranio y otros elementos inicialmente contenidos en los rellenos de fractura.

Las investigaciones llevadas a cabo en este emplazamiento se han centrado en el estudio de esta migración, que se puede considerar análoga de la difusión en la matriz de los radioelementos presentes en un AGP de RAA (Pearcy y Murphy, 1991).

Las observaciones realizadas en esta zona han permitido constatar para U, Zr, Sr, Ba, Fe, Ti y Rb distancias de migración desde las fracturas que oscilan entre 3 y 6.5 cm, alcanzando los valores máximos en el caso del uranio y el Zr (Pinto Coelho, 1988).

Newberry (Oregón, EEUU)

En Newberry existe un sistema hidrotermal activo en materiales basálticos y andesíticos. Las temperaturas del sistema se encuentran entre 150 y 260 ºC, con un aumento generalmente lineal con la profundidad que puede ser interpretado como indicativo de condiciones de conductividad térmica resultantes de la baja permeabilidad vertical de los basaltos (Wollenberg y Flexser, 1986). De forma paralela se detectó una disminución progresiva en las concentraciones de U y Th con la profundidad independientemente del grado de alteración hidrotermal de la roca encajante, lo que parece sugerir la presencia de condiciones más oxidantes en profundidad.

Este sistema puede ser considerado análogo del flujo convectivo que puede tener lugar en torno a un AGP de RAA durante la etapa de generación de calor.

1.4.7. Análogos naturales de otros materiales presentes en un AGP de RAA (metales y vidrios)

Esta categoría incluye una amplia variedad de materiales naturales análogos a las matrices de inmovilización de los residuos y a los contenedores. Se suelen encontrar aislados y son bastante raros en la naturaleza. Ejemplos típicos son las rocas ígneas vítreas, las tectitas, los bitúmenes, los meteoritos de hierro y los metales nativos. Estos materiales suelen considerarse análogos pero normalmente tienen muchas diferencias con los del sistema de almacenamiento y sus propiedades y comportamiento son, por tanto, difícilmente extrapolables.

Sin embargo, aún así, hay muy buenos ejemplos de análogos de este tipo y, aunque con limitaciones, pueden usarse para la evaluación de la seguridad. Como sucede con los análogos arqueológicos, un aspecto crítico es la naturaleza del ambiente físico y químico en el que se han encontrado estos materiales. El rango de estudios que pueden llevarse a cabo o considerarse es función del grado de cono-

cimiento de las características exactas del material y del sistema almacén. Sin embargo, una de las mejores utilidades de estos materiales naturales (como también sucede con los análogos arqueológicos) es la ilustración a audiencia no técnicas de los conceptos básicos del diseño del sistema de almacenamiento y de su comportamiento, en cuyo caso, las demandas a los análogos pueden ser algo más relajadas.

El tipo de estudios que se han llevado a cabo incluyen:

- corrosión y picaduras de metales naturales como análogo de la corrosión del contenedor metálico del combustible gastado y
- corrosión de vidrios volcánicos naturales como análogo de la disolución del residuo vitrificado en un material borosilicatado.

Los análogos estudiados dentro de esta categoría se han dividido en:

- Análogos de hierro y cobre nativos : (1) Bühl (Alemania) y Disko (Groenlandia) (Fe), (2) yacimiento de cobre volcánico de Portage Lake, Keweenaw (Michigan; EEUU) y (3) yacimiento de cobre de Hyrkkölä (Finlandia)
- Análogos de vidrios y SYNROC: (1) Vidrios basálticos, (2) Vidrios riolíticos, (3) Tectitas y (4) Zirconolitas.

Hierro y cobre nativos

La corrosión de los metales tiene lugar a través de una serie de procesos complejos que involucran varias reacciones acopladas. A medida que la corrosión avanza se puede formar un compuesto metálico en la superficie del metal, aunque algunos metales (como el Cu) pueden corroerse bajo ciertas condiciones sin formar ningún compuesto en la superficie. Esta capa de productos de corrosión puede limitar el flujo de iones metálicos a la solución y disminuir la velocidad de la propia corrosión. A esta propiedad se la conoce como *pasivado*. Una consecuencia de esta propiedad es que la velocidad de corrosión del metal se hace dependiente del tiempo, lo que complica las predicciones sobre la vida de operación de los componentes metálicos y las barreras de ingeniería. En el caso de los contenedores de acero la presencia de metales aleados en el acero (Ni y Cr) puede aumentar el pasivado de la corrosión (Smellie *et al*., 1997a).

Cuando se detiene una capa de pasivado o se rompe químicamente se puede producir una corrosión localizada, aunque también puede ocurrir como resultado de la fracturación por presión, sobre todo, en las soldaduras. A este proceso de corrosión local se le conoce como *picaduras*. Es relevante porque cualquier pequeña perforación puede permitir la liberación de radionucleidos incluso aunque el contenedor mantenga sus propiedades mecánicas íntegras. Esto es más significativo para los contenedores de RAA y de combustible gas-

tado puesto que están diseñadas para aislar el residuo durante largos periodos de tiempo. Sin embargo, en el caso de los residuos de media y baja la mayoría de los ejercicios de evaluación de la seguridad no asumen que el paquete de residuos proporcione ninguna capacidad de retención física significativa, aunque esto puede resultar muy conservador.

La corrosión de los metales puede ser aumentada por la acción de microbios mediante una serie de procesos distintos. Los microbios pueden producir especies corrosivas como producto de sus ciclos metabólicos y pueden acelerar la transferencia de electrones involucrada en las reacciones electroquímicas (Iverson, 1987) o pueden ser capaces de ionizar la superficie del metal (Miller, 1981). Hay microbios que pueden atacar a la mayoría de los metales y, en el caso del acero, los microbios suelen atacar fundamentalmente a las soldaduras (Dexter, 1986).

Aunque se han hecho muchos experimentos de laboratorio que han dado abundante información sobre las velocidades de corrosión, ninguno es capaz de ser extrapolado a las condiciones de largo plazo de un sistema de almacenamiento, sobre todo teniendo en cuenta que la velocidad de corrosión depende básicamente del tiempo (por la posibilidad del desarrollo de la capa de pasivado). Para ello se han usado los análogos.

Vira (1996) hace una revisión de los análogos estudiados para este proceso de corrosión. Algunos estudios se han realizado en sistemas naturales pero la mayoría se ha centrado en artefactos arqueológicos. Básicamente el problema que hay es que la mayoría de los metales usados en un sistema de almacenamiento son compuestos sintéticos o aleaciones que no existen realmente en la naturaleza. Por ello los únicos análogos que se han estudiado son de Cu, Fe y acero (Miller *et al.*, 2000).

La reactividad de los productos de corrosión de hierro y acero no se ha considerado en los cálculos de una evaluación de la seguridad pero actualmente se están intentando aproximar sus efectos mediante cálculos más realistas. La mayoría de la información sobre las propiedades de sorción de los minerales secundarios de hierro ha venido de estudios cualitativos de frentes redox y se refiere a oxihidróxidos de hierro. Sería necesario tener más información sobre el desarrollo y reactividad de los productos de corrosión del hierro bajo condiciones anaeróbicas. Las investigaciones de las varillas de refuerzo incluidas en viejos cementos en un ambiente químicamente reductor puede proporcionar una información muy útil sobre los productos de corrosión del acero en un ambiente similar al de un sistema de almacenamiento.

El cobre nativo, por su parte, es relativamente más abundante lo que indica su estabilidad bajo las condiciones esperables en un sistema de almacenamiento.

Las bajas velocidades de corrosión obtenidas a partir del estudio de análogos en cobre nativo y en objetos arqueológicos sugieren que un contenedor de cobre podría tener una vida media del orden de varios cientos de miles de años.

Bühl y Disko

Únicamente hay dos sitios en la Tierra en los que se ha encontrado hierro nativo formado en cantidades significativas: Bühl (Alemania) y Disko (Groenlandia). Los dos están relacionados con sedimentos afectados por volcanismo basáltico y con el enfriamiento de magmas ricos en hierro. Este hierro presenta calidades técnicas entre acero bajo en carbono y hierro fundido rico en carbono. Aunque no son exactamente iguales al hierro (acero) producido tecnológicamente[94] son el único análogo natural que se conoce hasta el momento.

Debe tenerse en cuenta que las condiciones de emplazamiento de un magma no son siempre favorables con respecto a la conservación del hierro: depósito subaéreo, ambiente subacuoso, espesor de las capas basálticas con hierro a veces de unos pocos metros... todo ello indica que lo más probable es que el hierro no perdure en estos casos. Por ello resulta de interés estudiar el comportamiento de los sistemas en los que sí ha perdurado.

La conservación del hierro nativo en el basalto durante el curso completo de su evolución parece ser principalmente debido a una elevada capacidad redox inicial del basalto (exceso de reductores en el fundido reaccionando con el agua) y a las limitaciones del transporte de masa por difusión (en el fundido, en la matriz sólida y en los productos de alteración), probablemente en combinación con condiciones favorables en el agua de poro.

Un modelo que explique la conservación del hierro nativo durante largo tiempo necesita información sobre: (a) la formación y evolución del sistema, (b) la naturaleza de la alteración del basalto, (c) el comportamiento de la corrosión del hierro y la naturaleza de los productos de corrosión, (d) las propiedades de la matriz rocosa (difusividad) y (e) la naturaleza del agua de poro en la matriz rocosa. Desgraciadamente, no se puede esperar una solución completa del problema a partir de este limitado estudio.

Disko (Groenlandia)

En la isla de Disko las rocas basálticas con hierro nativo son muy comunes, aproximadamente del 0,5 al 10% de todas las rocas volcánicas presentes, dando una cantidad total de hierro metálico de varios millones de toneladas. Los contenidos promedio son de hasta 2,5% en peso de hierro metálico. El hierro aparece principalmente como inclusiones y acumulaciones interconectadas de varios ta-

[94] Ya que las asociaciones minerales naturales incluyen a menudo, sulfuros, óxidos de Fe-Ti, magnetita y silicatos.

maños (de mm a m) y tiene contenidos de carbono tanto bajos como altos y bajos contenidos de Ni (2%).

En este sistema, el basalto con hierro está influenciado por fluidos hidrotermales (metamorfismo de facies ceolitas) y esto requiere un estudio adicional. Las escalas de tiempo del hierro nativo son de aproximadamente 30-63 Ma desde su formación.

Este sistema ha estado sometido a meteorización que todavía sigue actuando provocando la transformación de las capas con hierro superficiales, en horizontes marcadores teñidos por los productos de la corrosión. La mayoría de las inclusiones de hierro están interconectadas de forma irregular proporcionado vías para el avance de la corrosión. Esta corrosión no ha avanzado más de unos pocos mm o cm desde la superficie hacia el interior a pesar de que la escala temporal de exposición del yacimiento es de unos 1000-10000 años, estimada a partir de las velocidades de erosión en condiciones climáticas actuales. Las condiciones de permafrost añaden una complicación adicional al análisis de las velocidades de reacción, pero pueden haber limitado la corrosión al restringir el acceso del agua al hierro.

Bühl (Alemania)

El hierro de Bühl forma inclusiones con forma de esponja en el basalto, de tamaños principalmente centimétricos. Este hierro tiene bajo contenido en carbono (0,1-0,2 % en peso) y no tiene níquel. El emplazamiento de un cuerpo basáltico relativamente pequeño (diámetro de unos 150 m) próximo a la superficie en Bühl implica el contacto del basalto con aguas subterráneas en los primeros estadios de la evolución. Las escalas de tiempo que se han de considerar en conexión con el hierro nativo son de aproximadamente 13 Ma desde su formación. También este sistema ha estado sometido a meteorización, en este caso durante más de 1 millón de años.

La advección del agua subterránea a través del basalto está limitada a las fracturas dado que la matriz basáltica es casi impermeable. Por ello, la corrosión de la gran masa de hierro ha estado limitada a transporte de masa por difusión. Además, el oxígeno disuelto en las aguas ha desaparecido por el efecto del FeO en la matriz del basalto, que activamente tampona las condiciones redox. Este compuesto ha restringido la velocidad de migración del frente redox en el interior de la roca a unos pocos centímetros cada millón de años. Los resultados de esta interpretación también sugieren que las condiciones del agua subterránea (elevado pH y bajo Eh) aseguran el pasivado del hierro (Hellmuth, 1994).

Analogías

En primer lugar, estos sistemas, como análogos de materiales, representan a los componentes metálicos del contenedor. Con respecto a esto, han servido de apoyo al estudio de la durabilidad y longevidad del hierro y el acero.

Los resultados de estos estudios han llevado a considerar que las rocas con olivino (rico en FeO) se podrían considerar como tampones redox adicionales en los campos próximos de AGP para RAA vitrificados. Sin embargo, la mayoría de los conceptos consideran el contenedor de acero y se asume que este acero proporciona suficiente capacidad de tamponamiento para el periodo de tiempo requerido. En cualquier caso, la sugerencia podría tenerse en cuenta para el caso de los residuos de combustible gastado o MOX, debido a las mayores capacidades de oxidación radiolítica de estos residuos.

Yacimiento de cobre volcánico de Portage Lake, Keweenaw (Michigan)

El depósito de cobre nativo que aparece en los basaltos de la Península de Keweenaw fue estudiado como análogo de los contenedores de cobre que se usarían en el emplazamiento propuesto para RAA en los basaltos de Hanford, Washington (Crisman y Jacobs, 1982).

Las analogías existentes entre ambos sistemas incluyen: (a) rocas encajantes basálticas, (b) composiciones de las aguas subterráneas similares, y (c) temperaturas elevadas (alcanzadas en el depósito de cobre de Portage Lake durante el metamorfismo de los basaltos).

El cobre, que aparece en forma de nódulos, ha permanecido relativamente estable tanto en contacto con el agua dulce superficial (de tipo Na-HCO_3-Cl) como con el agua salobre profunda (tipo Ca-Na-Cl). Únicamente las muestras de cobre expuestas al contacto con la atmósfera mostraron evidencias de alteración superficial en forma de óxidos.

A partir de estas observaciones Crisman y Jacobs (1982) concluyeron que un sistema hidrogeológico en contacto con basaltos (caracterizado por bajas concentraciones de TDS, bajos valores de Eh y moderado pH), favorecería la conservación de los contenedores de cobre.

En este caso, como en los dos anteriores, el sistema es una buena analogía de los materiales metálicos, en concreto su estudio ha aportado información relevante sobre la durabilidad y longevidad del cobre (Pearcy y Murphy, 1991).

Yacimiento de cobre de Hyrkkölä (Finlandia)

En esta localidad existe una mineralización de Cu y U notablemente fracturada. En las superficies de fractura se ha constatado la presencia, hasta profundidades de unos 150 m, de agregados de cobre nativo asociados con la presencia de sulfuros de cobre, gummita[95] y calcita.

El interés de este emplazamiento como análogo natural (Marcos, 1996;

[95] Formas de alteración de pechblenda generalmente nodulosas

Marcos y Ahonen, 1999) deriva del hecho de que estos agregados de cobre han permanecido muy estables incluso en contacto con aguas subterráneas oxidantes, por lo que pueden emplearse para aumentar la confianza en la estabilidad de un contenedor de cobre en un AGP de RAA en el que, además, el ambiente esperable es de tipo reductor.

Parece ser el único caso natural en el que se ha podido estudiar el comportamiento del cobre en contacto con el uranio (Miller *et al.*, 2000). Datos de la concentración de uranio en las aguas de este análogo han sido utilizados como referente en el establecimiento de los límites de solubilidad de este elemento en el ejercicio de TILA-99 (Olilla y Ahonen, 1998).

Vidrios

En los vidrios volcánicos naturales se observan signos de desvitrificación, pero este proceso es tan lento que los vidrios pueden mantenerse durante millones de años. La mayoría de los vidrios naturales tienen edades en torno a los 2 millones de años, pero hay algunos de hasta 40 (en la Luna, donde no hay agua libre y la desvitrificación es muy lenta, se ha encontrado uno de 3710 millones de años). Sin embargo, tampoco esta información puede extrapolarse directamente puesto que se desconoce la historia completa de formación de esos vidrios, su entorno y su quimismo. Lo único que puede decirse es que esta edad media de 2 millones de años es más larga que los periodos de tiempo relevantes en los conceptos de AGP , de forma que se puede usar este dato para apoyar de forma cualitativa que la desvitrificación no será un problema significativo (Miller *et al.*, 2000). Y, en cualquier caso, lo que también se ha visto es que la durabilidad del vidrio es mayor en los casos en que esos materiales están encajados en rocas que han impedido la llegada de agua hasta ellos (como en el caso de la Luna).

El examen de vidrios naturales a partir de ambientes saturados en agua indica que pueden corroerse por los mismos mecanismos observados en los experimentos de laboratorio sobre residuos vitrificados. Los vidrios arqueológicos parecen degradarse también por el mismo mecanismo. La velocidad de disolución medida en vidrios naturales es variable pero siempre muy lenta. La velocidad de disolución está cinéticamente limitada y parece estar controlada por la formación de capas de sólidos secundarios o minerales de alteración, tales como la palagonita, que restringen el consiguiente contacto del agua con el vidrio.

Los radionucleidos liberados de la matriz de vidrio pueden ser incorporados en los minerales de alteración secundaria. Estos minerales ejercerán, por tanto, un control termodinámico sobre la solubilidad de los radionucleidos en el sistema. Los productos de alteración inicial de la descomposición del vidrio (palagonita amorfa, o incluso ceolitas en las etapas finales de disolución) tienen una capaci-

dad de retardo de radionucleidos bastante significativa. Sin embargo, comparada con la retención de los radionucleidos directamente incorporados en las fases de alteración, la sorción sobre sus superficies puede ser menos importante.

Los estudios desarrollados en distintos ambientes (suelo oceánico, ambientes subglaciares, hidrotermales y de meteorización superficial) permiten inferir para los vidrios que contienen, velocidades de alteración que oscilan entre 0.001μm/1000años y 30μm/1000 años. Estas velocidades son inferiores a las estimadas en los experimentos de laboratorio realizados previamente.

Los análogos naturales todavía no han proporcionado ninguna información útil con respecto a los efectos inducidos por la radiación sobre la durabilidad del vidrio debido a que todavía no se han analizado vidrios adecuados. Sin embargo, puede ser posible obtener algunos datos relevantes a partir del examen de vidrios arqueológicos con colorantes de óxidos de uranio.

Vidrios basálticos

Los vidrios basálticos son los materiales naturales más parecidos composicionalmente a los vidrios borosilicatados usados como matriz de inmovilización de RAA. El vidrio es una sustancia metaestable que tras un periodo de tiempo más o menos importante, se desvitrificará para formar un conjunto de fases minerales termodinámicamente más estables. Además el vidrio puede disolverse en presencia de agua y reaccionar para formar fases secundarias. Por tanto, los procesos de desvitrificación y disolución de los residuos vitrificados en un sistema de almacenamiento potencialmente podrían facilitar la liberación de los radionucleidos de la matriz vítrea.

Byers *et al.* (1987) presentaron los resultados de un estudio amplio sobre los vidrios basálticos a partir de muestras tomadas en la Columbia Británica, Hawaii, Nuevo México, Washington, Islandia, Alemania occidental, las Islas Galápagos, las Islas Marianas y el océano profundo. Las edades de las muestras variaban desde unos pocos años hasta 350 Ma y todas ellas mostraban texturas de disolución y evidencias de palagonitización (textura generada por la hidratación de los vidrios volcánicos). Los productos de alteración corresponden fundamentalmente a esmectitas, ceolitas (chabacita, filipsita y analcima) y calcita.

Cowan y Ewing (1988) recogieron muestras de un acantilado en la Bahía Hanauma (Oahu, Hawaii) donde el vidrio basáltico había estado sometido a alteración durante los últimos 12000 a 28000 años. Todas las muestras estaban alteradas, al menos parcialmente, a palagonita y ceolitas que se habían formado en el siguiente orden: 1º- analcima; 2º- filipsita y 3º- chabacita.

Arai *et al.* (1989) estudiaron los vidrios volcánicos del volcán Fuji (Japón). Se tomaron dos conjuntos de muestras, uno de 280 años y otro más antiguo, de 2.800 años. Ambos conjuntos estaban alterados por el agua de lluvia. Comparando el es-

pesor promedio de la cubierta de alteración, se estimaron velocidades de alteración de varias micras cada 1000 años.

Sin embargo, existen bastante diferencias entre los vidrios naturales y las matrices de inmovilización de residuos y esto ha de tenerse en cuenta a la hora de interpretar los resultados de estudios de análogos, para evitar alcanzar conclusiones inadecuadas. En particular, los vidrios naturales obviamente no contienen ningún componente del residuo y, por tanto, los efectos inducidos por la radiación que podrían ocurrir en el sistema de almacenamiento no pueden ser observados en los mismos. Además el boro sólo aparece en cantidades traza en los vidrios naturales, por tanto el impacto de este elemento sobre la durabilidad del vidrio no puede estudiarse tampoco en los análogos naturales. Por otro lado, las investigaciones con NMR (Nuclear Magnetic Resonance) sugieren que el ordenamiento de ciertos átomos (como Na) en el vidrio puede ser distinto en los vidrios naturales y en los artificiales, pudiendo ser un factor de cierto impacto sobre la durabilidad a largo plazo (Angeli *et al.*, 1998).

Vidrios riolíticos

No son tan similares a los vidrios borosilicatados como los anteriores debido al elevado contenido de sílice, y se han desechado momentáneamente como material análogo. Sólo parecen ser útiles para el caso de las nuevas matrices que se están ideando para el Pu. Ericson (1980) estudió 14 muestras de obsidiana riolítica de California y Oregón, junto con datos arqueológicos, para determinar las velocidades de hidratación de estos materiales y compararla con los resultados obtenidos en los experimentos de laboratorio sobre las mismas obsidianas. Los resultados muestran que las velocidades de alteración obtenidas en laboratorio eran mucho menores que las de hidratación natural, lo que se atribuye a la posible omisión en los experimentos de laboratorio de procesos significativos.

Malow y Ewing (1980) compararon las estabilidades térmicas y químicas de dos muestras de vidrio borosilicatado y una de vidrio cerámico con tres muestras de vidrios riolíticos naturales, utilizando ensayos de laboratorio y observaciones de la meteorización natural. Se constató que, a elevadas temperaturas, los vidrios de los residuos tendían a formar nuevas fases y a recristalizar, proceso que no se observaba en los vidrios naturales. Estos autores concluyeron que los vidrios riolíticos naturales son más estables que los vidrios borosilicatados, posiblemente debido a los mayores contenidos en sílice de los primeros (74% frente a 28-50%).

Tectitas

Las tectitas se presentan normalmente en la naturaleza en forma de fragmentos redondeados, frecuentemente dispersos en la roca y cuyo diámetro oscila en-

tre fracciones de milímetro y decenas de centímetro. Se han documentado para estos materiales edades de entre cientos de miles de años y 35 Ma.

Su interés como análogo (Lutze y Grambow, 1988) del residuo vitrificado de un AGP de RAA radica en el hecho de que estos materiales raramente presentan evidencias de hidratación, desvitrificación u otras formas de alteración. Esta alta durabilidad se atribuye a los elevados contenidos de SiO_2 y Al_2O_3 (la suma de ambas especies suele sobrepasar el 80% del total de la roca) y la escasez de álcalis (raramente superiores al 4% del total) que caracterizan su composición. Estas características hacen a estos materiales análogos idóneos de la matriz que se está ideando para los residuos de Pu (Miller *et al.*, 2000).

Zirconolitas

Las zirconolitas naturales aparecen normalmente asociadas a rocas con elevados contenidos de calcio y presencia de carbonatos. El interés de su estudio deriva del notable grado de similitud geoquímica entre estos materiales y las zirconolitas sintéticas (SYNROC) contempladas en algunos de los conceptos de almacenamiento como fase inmovilizadora del residuo.

La zirconolita es un mineral raro en la naturaleza y normalmente está asociado a rocas pobres en sílice. Su rango composicional es muy amplio e incluye hasta 30 componentes elementales que pueden tener concentraciones mayores del 0.1%. Las composiciones naturales se desvían de la fórmula ideal debido a las múltiples sustituciones que puede haber de REE, actínidos, niobio, hierro y otros elementos (Gieré *et al.*, 1998). Casi el 80% de las posiciones del Ca y hasta el 65% de las de Ti pueden ser sustituidas. Sin embargo, en las zirconolitas naturales sólo el 3% del Zr puede ser sustituido mientras que en las sintéticas (SYNROC) la sustitución del Zr puede ser de hasta el 50% por actínidos. Las zirconolitas naturales pueden contener hasta un 25% de UO_2 y un 18% de ThO_2. Además, las abundancias de componentes sustituidos en el mineral pueden estar zonadas. A pesar de este amplio rango de sustituciones, hay muy poca variación aparente en la estabilidad de las distintas zirconolitas naturales, lo que proporciona una buena evidencia cualitativa de la estabilidad de las zirconolitas con residuos en el SYNROC.

Los estudios de lixiviación de muestras naturales (Ringwood *et al.*, 1988) indican que estos minerales son sistemas cerrados con respecto a los isótopos de U, Th y Pb en periodos de tiempo de $5.5 \cdot 10^8$ años, mucho mayor que el considerado en una evaluación de la seguridad. Sin embargo, hay algunas incertidumbres en cuanto a la interpretación de estos experimentos. La información obtenida del análisis de una muestra tomada *in situ* (Adamello, Italia) es que su corrosión se produjo a 500 ºC, con lo que parece ser que la alteración de estos minerales sólo

puede tener lugar a temperaturas mucho mayores de las esperadas en un sistema de almacenamiento.

Las principales conclusiones extraídas del estudio de zirconolitas naturales hasta el momento son las siguientes (Hart *et al.*, 1996): (a) las muestras naturales se han comportado generalmente como sistemas cerrados en cuanto a la migración de isótopos de U, Th y Tb; (b) únicamente cinco de las cincuenta y cinco muestras naturales referenciadas en la literatura muestran evidencias de alteración (principalmente de tipo hidrotermal), mientras que el resto han permanecido prácticamente intactas; y (c) la estabilidad de las zirconolitas naturales parece estar favorecida por la presencia de agua y la escasez de SiO_2 y CO_2 en el medio.

También se han hecho algunos estudios sobre Pirocloros (Lumpkin y Ewing, 1989; Lumpkin *et al.*, 1994; Lumpkin y Mariano, 1996). Se trata de un grupo de minerales relacionados con las zirconolitas y con una fórmula general $A_2B_2O_6$(O, OH, F), donde las posiciones A y B contienen un amplio rango de elementos que incluyen U, Th y Pb. A partir del estudio de muestras naturales se ha visto que son estables durante cientos de millones de años y su corrosión sólo tiene lugar bajo condiciones hidrotermales. Los experimentos de laboratorio indican que sufren una transformación cristalina aperiódica debido a la desintegración alfa. Los efectos de esta transformación son la expansión volumétrica y la microfracturación, lo que puede conducir a un mayor pérdida de radionucleidos.

Estos materiales son análogos de las matrices minerales y cerámicas, en concreto del SYNROC y de la estabilidad a largo plazo de sus componentes minerales (Miller *et al.*, 2000).

Análogos arqueológicos

2. ANÁLOGOS ARQUEOLÓGICOS

Aunque los materiales arqueológicos y, sobre todo, los ambientes en que aparecen puedan ser bastante distintos a los de un AGP de RAA, el deterioro de los artefactos hechos por el hombre proporciona una analogía bastante directa del comportamiento a largo plazo de materiales que, como el cemento y los hormigones, bitúmenes, el cobre y el acero, forman parte de los sistemas de almacenamiento de residuos radiactivos. No todos los objetos antiguos bien conservados pueden proporcionar la información que se persigue para su utilización en la evaluación de la seguridad. El mayor problema para sostener que la analogía es aplicable nace de la dificultad de conocer la historia de su conservación y de la escasez de información para una adecuada caracterización físico-química del ambiente en que se ha preservado.

El creciente interés en los últimos años por los análogos arqueológicos coincide con la tendencia observable en los ejercicios de evaluación de la seguridad más recientes (SKB, 1999 a y b) de poner un mayor énfasis en las funciones de aislamiento y retardo de las barreras de ingeniería. A esto se une el hecho de que los análogos arqueológicos pueden jugar un importante papel en la comunicación al público por hacer referencia a materiales y procesos, como la corrosión de metales o la degradación de cementos, más conocidos por audiencias no técnicas y porque los periodos de tiempo asociados, del orden de algunos cientos de años, son también más familiares y comprensibles pára el público en general.

La investigación sobre análogos arqueológicos no es abundante debido a que muchos de los países con programas de AGP más avanzados (Finlandia, Suecia, EE.UU.) interesados en este tema no poseen gran riqueza arqueológica. A este supuesto hay que sumar que la legislación actual sobre el tráfico y manipulación de piezas arqueológicas es muy severa[96].

Los materiales arqueológicos se pueden dividir en materiales orgánicos e inorgánicos. Los materiales orgánicos son más perecederos y perviven solamente en condiciones ambientales especiales. Los materiales inorgánicos son mucho más inalterables que los orgánicos, y se conservan desde los tiempos más remotos de la evolución humana, como es el caso de los materiales líticos. Los primeros instrumentos están fechados en 2,5 millones de años y han permanecido casi inalterados, únicamente con huellas de desgaste, fricción o fractura ocasionados por factores postdeposicionales. Otro grupo significativo son los metales, cuyo primer uso está documentado en la Península Ibérica hace 6.500 años.

Sin embargo, el periodo de tiempo de estudio está restringido a unos pocos cientos o miles de años para la mayoría de los materiales relevantes.

---

[96] El grupo de investigación de arqueometalurgia de la UCM ha conseguido la participación directa en las excavaciones para la extracción de muestras, gracias a convenios y acuerdos de colaboración mutua con los arqueólogos directores de aquéllas y con las Consejerías de Cultura de las diferentes autonomías.

Aunque el término que suele usarse para estos materiales es "arqueológico", también se están utilizando objetos hechos por el hombre sólo hace unas décadas para determinar velocidades de procesos relevantes para las primeras etapas de evolución de un sistema de almacenamiento. En algunos casos se usan los términos "antropogénico" o "industrial".

Debido al hecho de que los materiales arqueológicos y el ambiente en el que aparecen pueden ser bastante distintos a la situación de un sistema de almacenamiento, es fundamental la adecuada selección del análogo arqueológico.

Para ayudar a la selección de análogos arqueológicos adecuados de los que obtener información cualitativa y cuantitativa, Miller y Chapman (1995) propusieron una lista de parámetros básicos que deberán conocerse acerca del artefacto: (1) la edad que tiene, (2) la composición del material, (3) la historia de su depósito y su preservación, (4) el ambiente fisicoquímico en el que se ha preservado, (5) cualquier evento o cambio ambiental que haya afectado al artefacto cuando ya estaba enterrado y (6) la composición del suelo o el sedimento de alrededor.

Normalmente el problema mayor es la caracterización del ambiente de enterramiento. La mayoría de los artefactos aparecen en superficie o a muy escasa profundidad, en condiciones normalmente más agresivas químicamente de lo que serían en un sistema de almacenamiento (en términos de flujos químicos y ambiente redox). Obviamente si el ambiente de enterramiento ha sido químicamente muy activo, la mayoría de los artefactos habrán sido muy degradados. La aproximación general a los materiales arqueológicos es, por tanto, intentar estimar las velocidades y mecanismos de degradación en función del quimismo del ambiente de preservación y extrapolar o interpolar los datos a las condiciones químicas esperables en un sistema de almacenamiento.

Para que una pieza pueda ser considerada análogo arqueológico tiene que cumplir los siguientes requisitos:

- Extracción de piezas arqueológicas en condiciones normalizadas.
- Estudio detallado de los niveles arqueológicos indicando la designación, profundidad, espesor, límite y/o color, es decir todos los parámetros que hacen que quede indicado perfectamente el nivel arqueológico.
- Estudio geológico y paleoclimático, dada la influencia del clima y de la geología del terreno en el comportamiento de la pieza.
- Estudio en laboratorio del entorno geoquímico. Estos datos son vitales para la evaluación de todos los procesos químicos que ha sufrido la pieza enterrada. Todos los ensayos se deben realizar bajo norma.
- Estudio en el laboratorio de la pieza arqueológica. En este apartado se estudian con detenimiento los cambios sufridos por el material durante su enterramiento.

Con estos cinco procedimientos, la pieza arqueológica queda representada como un análogo arqueológico, ya que quedan definidos los parámetros que van a influir en el comportamiento de la pieza a lo largo del tiempo.

Para el estudio de análogos arqueológicos, tanto metálicos como cerámicos, en el laboratorio, se sigue la siguiente secuencia:

1. Análogos arqueológicos metálicos.
   - capa de corrosión (análogos metálicos)
     - espesor
     - microestructura
     - composición mineral. Identificación de componentes
   - estudio de la difusión a través de la capa de corrosión
   - cambios microestructurales y de características mecánicas (envejecimiento).

2. Análogos cerámicos y vítreos
   - estado de deterioro estructural y mecánico
   - degradación química de sus componentes
   - procesos de envejecimiento

Teniendo en mente todas estas limitaciones y posibles problemas asociados, los temas de investigación y materiales que pueden enriquecerse del estudio de material arqueológico son los siguientes:

- corrosión de objetos de cemento o metálicos como análogos de los contenedores de residuos o de las propias matrices de los residuos
- degradación de vidrios y cemento o material bituminoso como análogo del residuo
- evolución a largo plazo de las propiedades fisicoquímicas de cementos y otros materiales de construcción análogos a las estructuras presentes en un sistema de almacenamiento
- productos de la desintegración y la rotura de material orgánico y formación de complejos con elementos traza, análogos de la degradación del residuo e
- interacción química de los objetos enterrados con las rocas o suelos encajantes que pueden ser análogos de los procesos del campo próximo.

Los análogos propuestos, además de considerarse los de mayor interés por la información que han aportado y por su idoneidad para demostraciones a audiencias no técnicas, tienen análogos naturales a los que complementar:

- Cañón del Kronan (Mar Báltico, Cu),y clavos romanos de Inchtuthill (Escocia; Fe) como complemento de los análogos naturales de Bühl y Disko.

- Santorini (Grecia, Cu) como complemento de los análogos de Keweenaw e Hyrkkölä.
- La conducción de Acquarossa (Italia, cemento), la muralla de Adriano (UK, cemento) y el tanque de agua del castillo de Uppsala (Suecia, cemento) como complemento de los análogos de Omán y Maqarin.
- La tumba de Changsha (China, bentonita), como complemento del análogo de Dunarobba.

Estos análogos son los que aparecen referenciados en la bibliografía, pero además, se han añadido una serie de casos estudiados específicamente por el grupo de la UCM en España (seleccionando los más representativos de entre todos los estudiados en los últimos años): (a) la barra y los clavos de Trespaderne, (b) el clavo de Las Matillas, (c) el clavo de Mijangos y (d) los clavos de Cerro Muriano.

El esquema de presentación de los análogos arqueológicos comienza por los análogos metálicos, continúa con los análogos del cemento y el hormigón, y termina con un análogo de la barrera arcillosa. Los análogos descritos vienen clasificados en la tabla AA-1 y situados en la figura AA-1.



Figura AA-1. Localización geográfica de los análogos arqueológicos estudiados.

Tabla AA-1. Análogos arqueológicos analizados.

Tipo de análogo arqueológico	Análogo
Análogos metálicos	Cañón del Kronan (Mar Báltico, Cu)
	Clavos romanos de Inchtuthill (Escocia; Fe)
	Santorini (Grecia, Cu)
	El sarcófago de Tournai (Bégica, Pb)
	La barra y los clavos de Trespaderne (España, Fe)
	El clavo de Las Matillas (España, Fe)
	El clavo de Mijangos (España, Fe)
	Los clavos de Cerro Muriano (España, Fe)
Análogos de cemento	La conducción de Acquarossa (Italia, cemento)
	La muralla de Adriano (UK, cemento)
	El tanque de agua del castillo de Uppsala (Suecia, cemento)
Análogos de la barrera arcillosa	Tumba de Changsha (China)

2.1. Análogos arqueológicos metálicos

Los metales serán usados en el campo próximo de todos los diseños de sistemas de almacenamiento de residuos radiactivos. Estarán presentes en las barreras ingenieriles como:

- Contenedores para residuos vitrificados y combustible gastado.
- Soportes de rocas y refuerzos en las excavaciones de AGP.
- Contenedores de metal para residuos de media y baja actividad solidificados y compactados, excluidos del presente proyecto.
- Refuerzos en estructuras de hormigón tales como silos en almacenamientos de residuos de media actividad, excluidos del presente proyecto.

La mayoría de estos componentes serán de acero. Sin embargo, otros metales como el cobre y el titanio han sido propuestos como materiales para la construcción del contenedor en algunos conceptos de AGP. También el plomo ha sido propuesto como un material de relleno y blindaje para los espacios vacíos, en algunos diseños de contenedores de combustible gastado.

Además de estar presentes en las barreras ingenieriles, los metales pueden encontrarse como un componente de los residuos, como por ejemplo el Zircaloy (aleación de zirconio con el 98% en masa), o el Inconel (aleación de níquel, con el 73% en masa).

Después de la clausura y cierre del sistema de almacenamiento, los metales presentes comenzarán un proceso de corrosión. La corrosión del metal, será mayor o menor dependiendo de distintas variables como pueden ser la naturaleza del metal o las condiciones redox y el contenido en sales de las aguas subterráneas. Las consecuencias más significativas de la corrosión del metal serán:

- la degradación de los contenedores, con la consiguiente posibilidad de un contacto entre los residuos y las aguas subterráneas,
- la formación de grandes cantidades de productos de alteración secundarios,
- la liberación de radionucleidos procedentes de los componentes metálicos de los residuos, y
- el fallo mecánico de los refuerzos y soportes, producido por reajustes tensionales en las rocas del campo próximo y en las barreras ingenieriles.

Además, la corrosión del acero o del hierro genera grandes volúmenes de gas, ya sea en condiciones aeróbicas o anaerobicas.

El mecanismo de corrosión que se produce en un enterramiento real durante siglos es muy complejo. Los óxidos formados en el acero van sufriendo transformaciones muy importantes a lo largo del tiempo. Los procesos que se han observado son los siguientes:

- Crecimiento de la capa de óxidos que fagocita material de su entorno.
- Redisolución de los óxidos formados.
- Por la acción de otras sales presentes en el agua subterránea se forman precipitados muy estables.
- Precipitación en huecos y oquedades que sellan la capa de corrosión.
- Cambio de estequiometría de los óxidos de hierro debido a la difusión iónica de hierro y de silicio.

La actuación de todos los procesos que se producen en un metal enterrado puede dar lugar a la ralentización o incluso la dentención del crecimiento de la capa de corrosión[97].

Los análogos arqueológicos pueden proporcionar información sobre la velocidad y tipo de corrosión sufridos por distintos materiales. Para que la información que nos pueda aportar una pieza arqueológica sea significativa, hay que determinar las distintas variables geoquímicas del terreno circundante a la pieza, para que así queden perfectamente determinadas todas las posibles interacciones entre el entorno geoquímico y la pieza arqueológica, circunstancia imprescindible para que una pieza pueda ser considerada como un análogo arqueológico según se ha señalado anteriormente.

A continuación se presentan los principales análogos arqueológicos metálicos comenzando por los análogos internacionales (Cañón del Kronan, Clavos de

[97] Ver apartado de Hierro y cobre en los análogos naturales para recordar los conceptos de pasivado, corrosión por picaduras y corrosión bacteriana.

Inchtuthill, Santorini y Sarcófago de Tournai) y continuando por las piezas arqueológicas metálicas en estudio en España (Barra y Clavos de Trespaderne; Clavo de Las Matillas, Clavo de Mijangos y Clavos de Cerro Muriano).

2.1.1. Cañón del Kronan (Suecia)

Introducción

El cañón del Kronan es el análogo arqueológico más importante dentro del programa de investigación sueco, que prevé el uso del cobre como material para la fabricación del contenedor donde irán alojados los residuos nucleares (SKB, 1999b).

Descripción del hallazgo

El Kronan fue un buque de guerra sueco (Figuras Kr-1 y Kr-2) construido en 1668. Durante la batalla de Öland fue alcanzado y hundido por la flota alemano-danesa. Era el barco más poderoso de la Armada sueca, y estaba dotado con 126 cañones de bronce. El peso total de los cañones ha sido estimado en 230 toneladas y el buque desplazaba 2200 toneladas.



Figura Kr-1. Situación geográfica del descubrimiento señalada con una flecha.

El 40% de los cañones habían sido capturados a otros barcos durante la Guerra de los Treinta Años (1618-48), de acuerdo con la costumbre naval de equipar los barcos con cañones capturados. Así, hay una gran variedad de cañones de distintas procedencias, (españoles, daneses y alemanes).

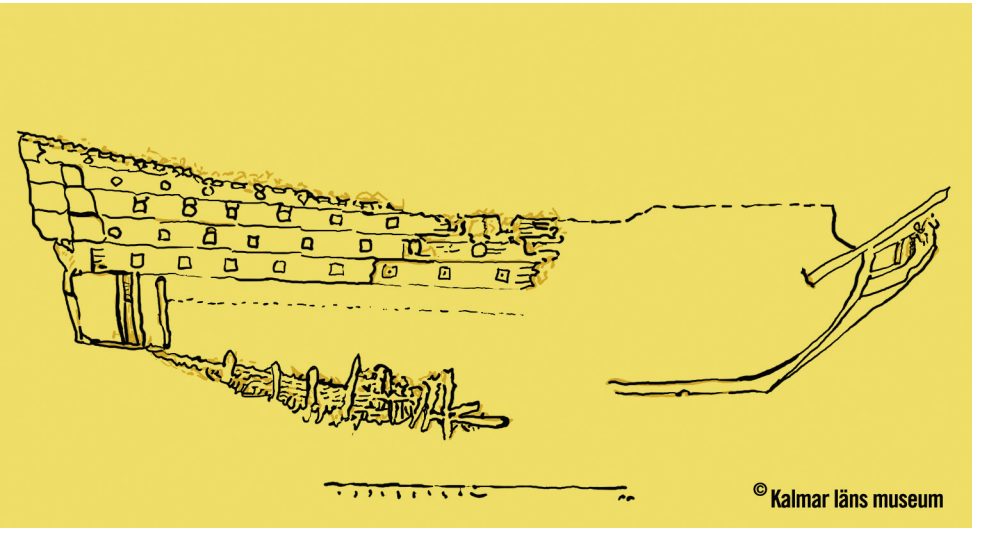


Figura Kr-2. Plano del barco de guerra sueco "Kronan". (Cortesía de Kalmar Läns museum).

Entre 1680 y 1686, alrededor de 60 cañones fueros extraídos del fondo marino (en el Mar Báltico a unos 5 km de Öland). Más recientemente, entre 1980 y 1987, fueron extraídos otros 32 cañones (figura Kr-3). El peso de los cañones variaba entre 300 y 5000 kg, y fueron fundidos entre 1514 y 1661. Algunos de ellos podrían proceder del "Vasa" hundido en 1628. El más antiguo, es un cañón alemán fundido en 1514 y el más moderno un cañón sueco fundido en 1661.



Figura Kr-3. Labores de extracción del cañón. (Cortesía de Kalmar Läns museum).

Junto con los cañones, se localizaron más de 22000 objetos, entre los que se encontraban algunos instrumentos musicales altamente sofisticados.

Estudio del análogo

El estudio del análogo se centra en uno de los cañones de bronce, el cual había permanecido, desde el hundimiento del buque, parcialmente enterrado en posición vertical con la boca del cañón hacia abajo en los sedimentos arcillosos (figura Kr-4). El cañón es un buen análogo de los contenedores diseñados por Suecia y Finlandia para alojar el combustible gastado, porque tiene un contenido en cobre muy alto (96.3%), con un 3.3% de Sn, un contenido en Zn y Fe menor de 0.5%, y cantidades despreciables de Pb. Las arcillas marinas en las que quedó hundido el cañón se pueden también aproximar a un análogo de la bentonita que rodea al contenedor, dado que la arcilla marina esta compuesta fundamentalmente por illita, montmorillonita y caolinita.

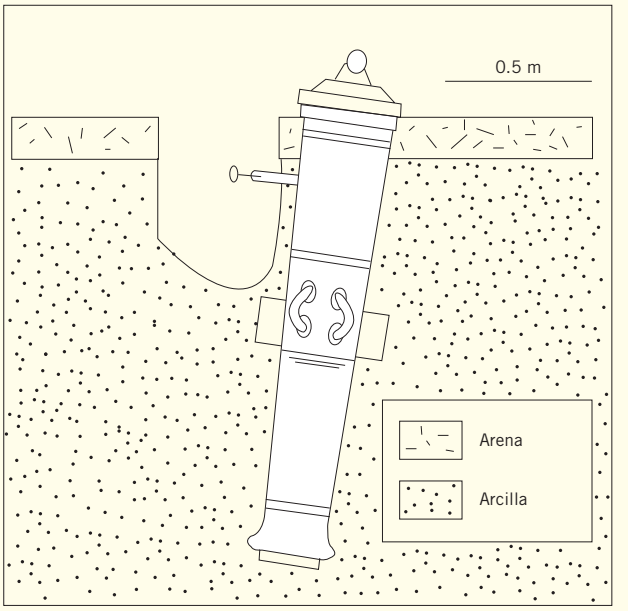


Figura Kr-4. Situación del cañón en el fondo marino. (Tomado de Hallberg et al., 1987).

El análisis de la superficie del cañón, mostraba que la corrosión había progresado a una velocidad de 0.15 μm/año, y esta velocidad fue más o menos constante, con la excepción de algunas inclusiones en el metal (CuO, tenorita), zonas en las cuales la corrosión había sido más rápida. Con esta velocidad de corrosión, se necesitarían 70000 años para corroer 1 cm de espesor del material –en este caso cobre–, lo cual hace prever una vida muy larga del contenedor de cobre para combustible gastado en el sistema de almacenamiento.

Los minerales producto de la alteración del cobre (figura Kr-5) son: Cu_2O (cuprita), $Cu_2CO_3(OH)_2$ (malaquita) y Fe_3O_4 (magnetita). Se observaron cua-

tro capas de corrosión, siendo los productos de corrosión mayoritarios cuprita y malaquita.

- La concentración de cobre en la malaquita es del 75%. El espesor de la capa de malaquita varía, pero se puede estimar en 0.05 mm. Este espesor implicaría que en 1 cm^2 de superficie del cañón, existirían 30 mg de Cu. Teniendo presentes estas variaciones, se podría alcanzar un valor de 30 ± 30 mg de Cu por cm^2 en la forma de malaquita en la superficie del cañón.
- La concentración de cobre en la cuprita es del 89 %. El espesor de esta capa es más variable que el de la malaquita, pudiéndose estimar un espesor de 0.2 mm. Este valor significa una concentración de cobre alrededor de 160 mg por cm^2 en la superficie del cañón. Se evalúa el intervalo de variación desde +100 hasta –100 mg de Cu por cm^2 en la forma de cuprita en la superficie del cañón.

Los estudios realizados sugieren el establecimiento de un equilibrio redox complejo (figura Kr-5) por el cual el donante de electrones sería el hierro y la materia orgánica incluidos dentro de la arcilla. La mayor parte del cobre disuelto proviene de las inclusiones de tenorita, que suministra la especie iónica Cu^{2+}. Los precipitados están en forma de malaquita debido a la combinación con el CO_2 proveniente de la materia orgánica. La formación de cuprita sería debida en parte a la reducción de la especie iónica Cu^{2+} a Cu^{+} y en menor medida a la oxidación del cobre metálico del cañón ($Cu^{o} \rightarrow Cu^{+}$). Una interferencia del hierro en estos equilibrios redox, explicaría la formación de magnetita. La cantidad total de cobre difundido de la superficie del cañón se podría evaluar como la suma del cobre presente en la arcilla y el presente en los productos de corrosión malaquita y cuprita. El peso de la arcilla seca por cm^3 se determinó en 1.1 g. Usando este va-

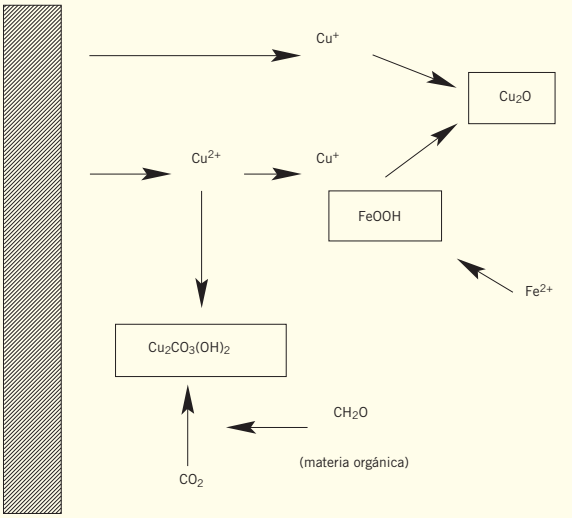


Figura Kr-5. Descripción esquemática de las principales reacciones químicas presentes en el cañón del Kronan (Tomado de Hallberg et al.*, 1987).*

lor, y la concentración media de cobre en la arcilla, la cantidad de cobre difundido por cm^2 en la superficie del cañón fue de 12.6, 31.7 y 9.7 mg para un conjunto de tres muestras.

El análisis químico de la arcilla que rodeaba el cañón mostró que parte del cobre se había disuelto y difundido 4 cm en la arcilla, causando una reducción del contenido en cobre de la superficie del cañón, pasando del 96.3% al 95.2%. El agua retenida en los sedimentos alrededor del cañón tenía un pH neutro con un potencial electroquímico –Eh– variable. El agua retenida en la parte superior de los sedimentos era más oxidante debido a la filtración del agua marina. El cambio en el potencial redox con la profundidad, era evidente porque había un cambio en el color de los sedimentos siendo éstos marrones al principio, y tornándose grises con la profundidad.

La migración de Cu desde el cañón afecta únicamente a los 4 primeros centímetros de arcilla y las velocidades de corrosión estimadas son de 1.5 a 7.5 mm cada 100.000 años. Sin embargo, las inclusiones de CuO en el bronce se meteorizaron más deprisa.

Los productos de corrosión identificados (Cu_2O y Fe_3O_4) confirman la existencia de un ambiente oxidante. Hallberg *et al.* (1987) concluyeron que el oxígeno podría ser descartado como principal agente oxidante porque los productos de corrosión eran los mismos en toda la superficie del cañón. En otras palabras, no hay cambio en los productos de corrosión con el cambio del potencial redox debido a la limitada capacidad de penetración del agua de mar.

Analogías

El cañón es un buen análogo de los contenedores diseñados por Suecia y Finlandia para alojar el combustible gastado, porque el cañón tiene un contenido en cobre muy alto (96.3%), con un 3.3% de Sn y un 0.5% de Fe. Las arcillas marinas se pueden también aproximar a un análogo de la bentonita que rodea al contenedor, porque la arcilla marina, está compuesta fundamentalmente por montmorillonita saturada en agua. El cañón del Kronan suministra información acerca del tipo de corrosión sufrida por el cobre dentro de una matriz arcillosa con propiedades oxidantes. Sin embargo, es conveniente señalar la ausencia de radionucleidos y carga térmica en el estudio de este análogo.

Esta pieza es, en términos generales, un buen análogo aunque hay importantes diferencias con lo esperable en un sistema de almacenamiento, tales como la composición y compactación de la arcilla y la composición del agua retenida. No obstante, el perfecto conocimiento de la edad del enterramiento hace que sea una valioso análogo.

La mínima corrosión sufrida por el cañón incrementa la conveniencia del cobre como material para el contenedor. La corrosión de un contenedor de cobre podría ser menor debido a las condiciones del sistema de almacenamiento donde va a ir alojado (más reductoras que oxidantes), circunstancia que no ocurre en el cañón donde el ambiente era mucho más severo y estaba más favorecida la corrosión. También se supone que el cobre con el que va a ser fabricado el contenedor, será un cobre de mejor calidad, sin inclusiones.

Aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas

En el ejemplo del cañón, además de las analogías posibles sobre la durabilidad y longevidad del cobre, han podido estudiarse (al menos en parte) algunas posibles interacciones del material arcilloso de la barrera bentonítica con los productos de corrosión del metal del contenedor (Pearcy y Murphy, 1991; y Miller *et al.*, 2000). Las principales aportaciones de estos estudios a la evaluación de la seguridad y a la comunicación al público son las siguientes:

- Estudio de la corrosión sufrida por un metal en un entorno marino. Los productos de corrosión observados incluían Cu_2O y Fe_3O_4, lo cual confirma un ambiente oxidante.
- Evidencia de fenómenos de difusión de elementos metálicos. Se observó que el cobre del cañón había difundido 4 cm en la arcilla del lecho marino, con la consiguiente reducción del contenido en cobre en la superficie del cañón
- Aportación de datos cuantitativos: Velocidad de corrosión = 0.15 μm/año.
- Ilustración a audiencias no técnicas del concepto sueco de AGP y de la seguridad del contenedor de cobre considerado en dicho concepto, constituyendo uno de los ejemplos incluido en la exhibición flotante que realiza SKB todos los veranos a bordo del barco Sigyn.

2.1.2. Clavos romanos de Inchtuthill (UK)

Descripción del hallazgo

La fortaleza legionaria de Inchtuthill, en la localidad de Perthshire (Escocia), era la más septentrional durante el Imperio Romano. Dicha fortaleza fue rápidamente abandonada por los romanos en el 87 a.C. poco después de su construcción, en su retirada hacia tierras más hacia el sur (figura In-1). En un intento de esconder los objetos de metal que había en esta fortaleza, para evitar que cayeran en manos enemigas, enterraron 875.000 clavos en un hoyo de 5 metros de profundidad y después lo taparon con 3 metros de tierra compacta. El tamaño de los clavos variaba entre 6.35 y 38 cm. Estos clavos permanecieron enterrados hasta el año 1950 cuando la fortaleza fue excavada y los clavos desenterrados.

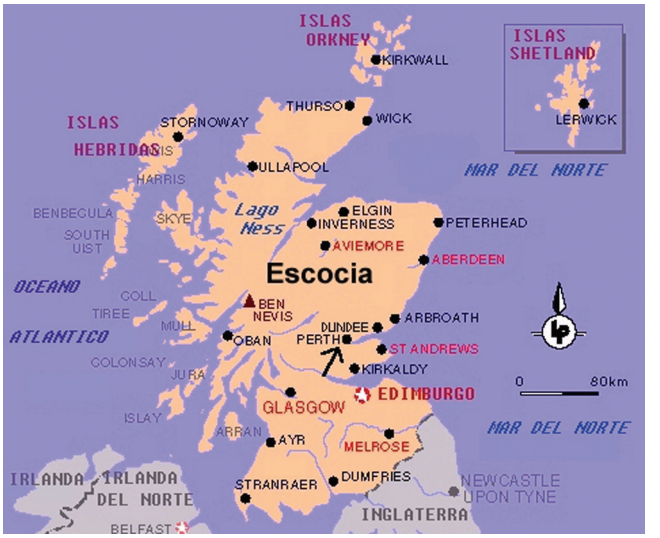


Figura In-1. Situación geográfica del yacimiento de la fortaleza de Inchtuthill señalado con una flecha.

Estudio del análogo

Cuando, en 1950, el enterramiento fue descubierto, se constató que los clavos más internos habían permanecido prácticamente intactos, mientras que los situados en las zonas externas presentaban rasgos de evidente oxidación. Estas observaciones se atribuyeron al hecho de que los clavos de la zona externa habían actuado como "filtro", al retirar por oxidación todo el oxígeno libre presente en el medio, impidiendo de esta forma que afectara al resto de los clavos (Angus *et al.*, 1962). En estos clavos se encuentran las mismas tasas de corrosión obtenidas a partir de análogos naturales (entre 0.1 y 10 micras al año; ver Bühl y Disko).

La secuencia de fabricación de los clavos, propuesta por Angus (1962) es la siguiente:

- Fabricación del bloque metálico.
- Consolidación del bloque metálico por calentamiento y forja por martilleo para expulsar la escoria y partículas soldadas.
- Forja en caliente de los clavos.
- Fabricación de la cabeza

Los clavos encontrados se clasificaron en seis tipos diferentes (figura In-2), ateniéndose a su tamaño, forma de la cabeza, y la sección transversal de los mismos Aunque todos los clavos eran de acero, presentaban muchas heterogeneidades en su composición, fundamentalmente en cuanto al contenido en carbono. Sin embargo, ninguna de las composiciones o tamaños de los clavos muestra alguna correlación con el grado de corrosión.

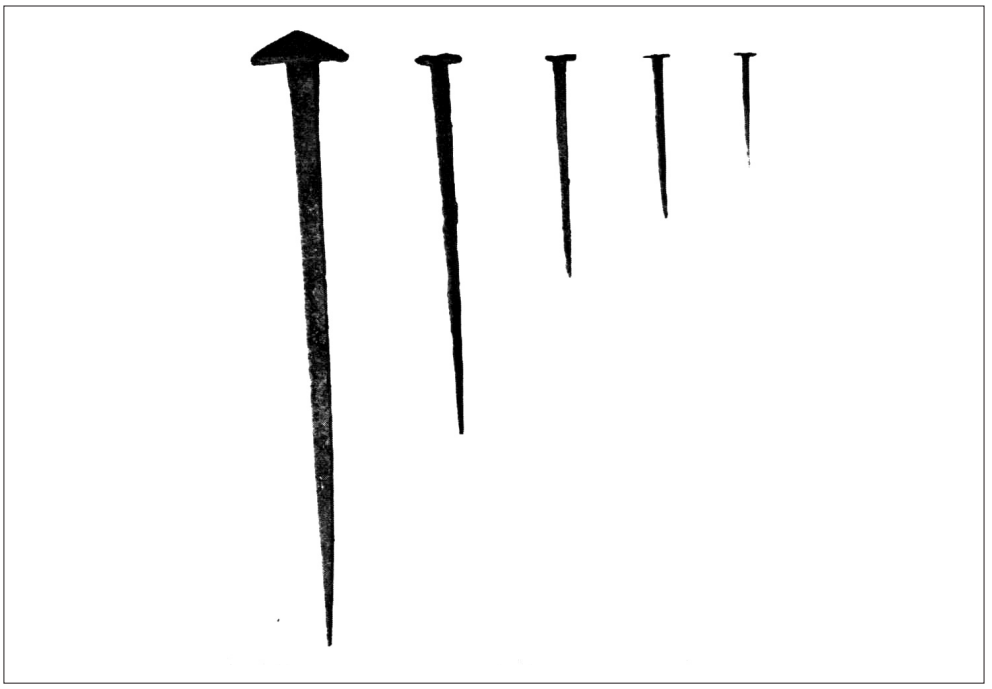


Figura In-2. Fotografía mostrando los seis tipos de clavos encontrados en Inchtuthill. (Tomado de Angus et al.*, 1962).*

Todos los clavos presentaban alguna corrosión en superficie, pero el grado de corrosión estaba controlado por la localización de los clavos en la acumulación. Los clavos del interior de la acumulación, mostraban una mínima corrosión, limitándose ésta a la formación de una capa pasiva, mientras que los clavos del exterior, y en particular los que estaban en la cima, el grado de corrosión había sido tan intenso, que se había formado una gran capa de óxido de hierro. Esta capa, probablemente habría tenido una baja permeabilidad hidráulica y dicha situación, combinada con el oxígeno consumido para la formación de la capa de óxidos de los clavos más externos, aseguraron que se mantuvieran las condiciones anaerobias en el centro de la acumulación.

En algunos clavos se podía apreciar una corrosión localizada (corrosión por picadura). No hay información acerca de la localización de los clavos que presentaban este tipo de corrosión en la acumulación, y no ha sido cuantificado el factor de picadura. Pudiera ocurrir que la corrosión por picadura estuviera influenciada por la composición de hierro. Es de reseñar que los clavos que tenían un contenido en carbono mayor eran los de mayores dimensiones, pero sin investigaciones más detalladas, esto resulta una especulación. En conclusión, está claro que la velocidad de corrosión de los clavos exteriores fue más rápida en esas condiciones oxidantes, pero el exceso de hierro aseguró una velocidad de corrosión insignificante en el interior de la acumulación durante 2000 años.

Analogías

Esta situación en Inchtuthill puede ser considerada en términos generales una analogía de la conducta del acero y del hierro en un AGP de RAA. Sin embargo, este análogo no esta completo porque las condiciones en Inchtuthill, fuertemente oxidantes con un elevado flujo de agua, son mucho más agresivas que las condiciones reductoras y de bajo flujo de agua esperadas en un sistema de almacenamiento. Sin embargo, cualitativamente se puede concluir para este análogo que, donde hay grandes volúmenes de acero en un sistema de almacenamiento, gran parte del acero presente puede no verse afectado por la corrosión. Hubiera sido útil mas información cuantitativa (por ejemplo Eh, pH y química de las aguas subterráneas) pero no hay que olvidar que la excavación de Inchtuthill no se enfocó desde el punto de vista del estudio de un análogo arqueológico y, por tanto, estos datos no se tomaron.

Aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas

Las principales aportaciones de estos estudios a la evaluación de la seguridad y a la comunicación al público son las siguientes:

- Estudio de la corrosión del acero, en condiciones donde hay una gran abundancia del metal. Se ha observado, que cuando hay una gran abundancia del metal, como es en el caso que nos ocupa, gran parte del metal puede no verse afectado por la corrosión.
- Datos técnicos: Se realizaron estudios de la composición de los clavos, y medidas de dureza Vickers en distintas zonas de los clavos. No se han realizado medidas ni de las variables geoquímicas del terreno circundante al enterramiento ni se ha cuantificado la velocidad de corrosión.
- Análogo facil de comunicar a audiencias no técnicas, ya que al interés histórico se une el hecho de ser un tipo de material con el que el público está muy familiarizado.

2.1.3. Santorini (Grecia)

Descripción del hallazgo

La erupción del volcán Stronghyle en el año 1645 a.C. (Hammer *et al.*, 1987) enterró una ciudad Minoica bajo los productos volcánicos, en lo que ahora es la península Akrotiri en la isla de Thera (Santorini). Este acontecimiento condujo a la formación de una caldera con un área de 83 km^2 y una profundidad de entre 600 y 800 m (Watkins *et al.*, 1978). En el emplazamiento Minoico quedaron enterrados múltiples artefactos y materiales de todo tipo.

El estudio ha consistido en observar la corrosión sobre todo en los materiales

de bronce enterrados en un ambiente no saturado (similar al de *Yucca Mountain*). La corrosión observada en esos objetos indicaba que se había perdido un tercio de su masa. Los autores no dieron valores cuantitativos de velocidad de corrosión pero es evidente, por comparación con otros análogos, que la corrosión en Santorini ha sido mucho más rápida que en otros ambientes de enterramiento.

La pérdida de metales por corrosión ha formado una pluma contaminante en las cenizas volcánicas adyacentes y esta información se ha usado para comprobar códigos de transporte de elementos traza (Murphy *et al.*, 1997). La comparación de la distribución de contaminantes medida y predicha por los modelos tuvo bastante éxito, apoyando así la confianza en los modelos de evaluación de la seguridad (Murphy y Pearcy, 1996; Murphy *et al.*, 1997). Sin embargo, existen algunas diferencias entre las cenizas de Santorini y las tobas de Yucca Mountain, particularmente en cuanto a la porosidad y permeabilidad, y por tanto, la interpretación de este análogo y sobre todo la extrapolación de sus resultados ha de hacerse con prudencia.

Este emplazamiento y, más concretamente, la migración elemental producida por la alteración hidrotermal postvolcánica podría ser considerado análogo de los procesos esperables en el sistema de almacenamiento propuesto en Yucca Mountain, debido a las siguientes características:

- Los artefactos arqueológicos constituyen fuentes puntuales bien conocidas para la dispersión de elementos traza.
- El periodo de 3600 años transcurrido desde la erupción hasta la actualidad se corresponde bien con el marco temporal de interés en la evaluación de los AGP de RAA.
- Los tipos de roca (incluyendo las mineralogías de alteración) que encierran este emplazamiento arqueológico son similares a las de Yucca Mountain.
- El clima y la hidrogeología de ambos emplazamientos son bastante similares.
- El uso de este análogo está enfocado directamente al estudio de la durabilidad y longevidad de algunos metales (sobre todo cobre) en ambientes no saturados y al estudio de los procesos de transporte y retardo elemental en materiales volcánicos (Pearcy y Murphy, 1991; Miller *et al.*, 2000).

2.1.4. Sarcófago de Tournai (Bélgica)

Introducción

En el Sarcófago de Tournai, construido en plomo, se estudian los cambios sufridos por este metal a lo largo de su enterramiento. Aunque los materiales candidatos para la fabricación del contenedor más ampliamente estudiados son el acero al carbono y el cobre, los resultados del estudio de esta pieza son de utili-

dad para conocer el efecto de los productos de corosión en la protección del metal y el comportamiento mecánico de contenedores metálicos.

Descripción del hallazgo

Un sarcófago de plomo galo-romano, enterrado a finales del tercer siglo de nuestra era (280-300 d.C.), se localizó en 1989 en la ciudad belga de Tournai (figura To-1). El buen estado de conservación de la pieza es debido a la presencia de una capa de productos de corrosión (óxidos y carbonatos de plomo) que, una vez formados, protegen el metal de la acción posterior de los posibles agentes químicamente activos.

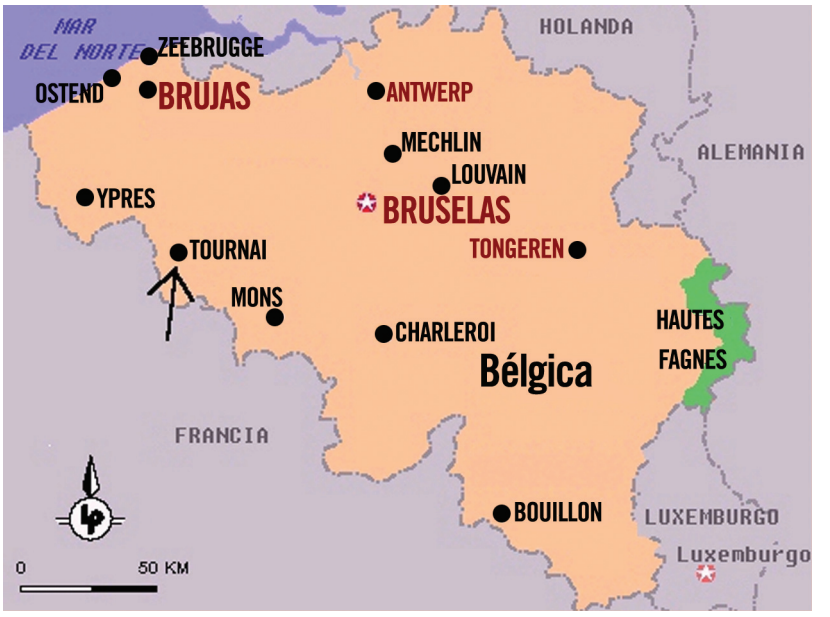


Figura To-1. Situación geográfica del descubrimiento indicada por una flecha.

Estudio del análogo

El 15 de febrero de 1989, un equipo de arqueólogos que investigaban en la ciudad de Tournai descubrió un sarcófago de plomo muy bien conservado. Al mes siguiente al descubrimiento de la pieza se procedió al estudio de la misma y de su estado de conservación.

El sarcófago estaba compuesto por dos piezas: la cuba y la tapa (figura To-2). La cuba está formada de una lámina de plomo de 6 a 9 mm de espesor, desmenuzada y plegada en forma de arcón (largo=188,5-190,5 cm; ancho=38,5-40 cm; alto=32-33,5 cm). La unión de las paredes está realizada por soldadura mediante plomo-zinc. La tapa se fabricó de la misma manera, pero el trabajo fue más tosco que en el caso de la cuba, porque el pliegue que se encuentra en los bordes no está centrado, con lo que se observa una forma irregular en la tapa de dicha cuba.

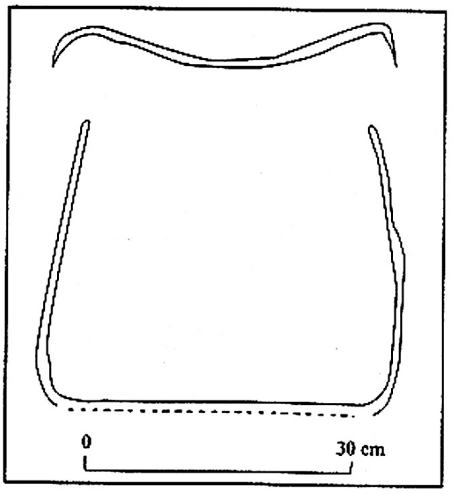


Figura To-2. Corte transversal esquemático del sarcófago de Tournai.

El sarcófago contiene el cuerpo de un hombre, así como un vaso, una taza y unas cincuenta piezas de bronce. Enterrado dentro de una formación de depósitos aluviales cuaternarios, el sarcófago nos ofrece una aplicación muy limitada: el mal recubrimiento de la cuba deja entrever las deformaciones mecánicas provocadas por la acumulación de tierra sobre la pieza, junto a los diversos defectos de fabricación que han provocado la aparición de fisuras y perforaciones.

Dentro del ambiente arenoso-arcilloso en el que ha sido encontrado, el sarcófago ha estado sometido a presiones hidrostáticas importantes que han provocado la entrada de sedimentos en el interior de la cuba. Las estructuras sedimentarias identifican 5 grandes períodos de inyección bajo presión, probablemente asociados a inundaciones que han hecho elevar el nivel local del acuífero (situado normalmente próximo a 7 m por debajo de la cuba del sarcófago). En cuanto al plano mecánico, el relleno rápido del sarcófago le confirió una mayor resistencia frente a la deformación.

Químicamente, el sarcófago está constituido por plomo metálico, protegido por una capa externa de productos de corrosión: óxidos y carbonatos de plomo (PbO y $PbCO_3$). En las capas internas del sarcófago además de los óxidos y carbonatos, aparecen fosfatos de plomo. La formación del óxido de plomo[98], se une a la precipitación de carbonato de plomo, por la reacción del plomo metálico con las aguas freáticas ricas en carbonatos (substratos carbonífero-calcáreos). La formación de fosfato de plomo en la cara interna de la cuba, es debida probablemente a una reacción química entre el plomo y los iones fosfuro del cuerpo en descomposición.

[98] Producto habitual de corrosión de los objetos arqueológicos de plomo enterrados en un marco microaireado.

De manera general, los productos de corrosión forman una coraza de protección bastante homogénea, que preserva al plomo metálico de ataques posteriores. Hay que constatar el buen estado de conservación de la pieza, enterrada hace 1700 años en un ambiente bastante permeable y regularmente sometido a la acción de aguas freáticas químicamente activas.

Analogías

El estudio llevado a cabo sobre el sarcófago de Tournai, permite comprender los procesos de corrosión que afectan a una parte del metal enterrado en un entorno geológico relativamente permeable, microaireado y periódicamente saturado por el acuífero local.

La aparición de productos de corrosión de plomo, principalmente óxidos y carbonatos (PbO y $PbCO_3$), contribuyen de manera importante a la conservación del sarcófago, por la formación de una capa protectora superficial.

Si bien el plomo no se emplea como recubrimiento protector para residuos radiactivos de alta actividad, este estudio (el sarcófago de Tournai lo atestigua), demuestra que los productos de corrosión de un recipiente metálico pueden contribuir a mantener íntegramente el recipiente durante un largo período de tiempo.

Aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas

Las principales aportaciones de estos estudios a la evaluación de la seguridad y a la comunicación al público son las siguientes:

- Estudio de la corrosión de un metal enterrado en un ambiente permeable, microaireado y periódicamente saturado en agua.
- Evidencia de deformación por presiones externas, provocando la entrada de sedimentos al interior del sarcófago. El relleno rápido del sarcófago le confirió una mayor resistencia frente a la deformación.
- Aislamiento del metal por la formación de una capa protectora de productos de corrosión, que actúan de barrera química frente a la acción de agentes externos, evitando el deterioro del material.
- Datos técnicos: Productos de corrosión: PbO, $PbCO_3$ y Pb_3PO_4.
- Análogo de impacto para la opinión pública.

2.1.5. Piezas arqueológicas metálicas en estudio en España

El programa español para el almacenamiento de residuos radiactivos contempla como material a utilizar para la construcción del contenedor el acero al carbono. Desde 1998 el grupo de investigación de Tecnología Mecánica y Arqueometalurgia de la Universidad Complutense de Madrid, trabaja con ENRESA en el campo de los análogos arqueológicos. Los cuatro grupos de piezas

arqueológicas metálicas que se presentan a continuación (Barra y clavos de Trespaderne, Clavo de las Matillas, Clavo de Mijangos y Clavos de Cerro Muriano) están en estudio en dicho programa.

Se estudia la evolución del acero a lo largo de siglos de enterramiento, con la consiguiente variación de sus características químicas y propiedades mecánicas, para poder prever en un futuro a largo plazo el comportamiento de un material puesto en servicio al día de hoy.

En el fenómeno de la corrosión de un metal enterrado influye de forma determinante el tipo de acero y el tratamiento al que fue sometido durante su fabricación y posterior conformación mecánica. En todos los yacimientos se han obtenido variables fisico-químicas del terreno circundante a la pieza, determinantes para cuantificar la velocidad de corrosión del metal.

El excelente estado de conservación que presentan las piezas y el hecho de conocer las variables físico-químicas del terreno que las rodea, permiten el estudio de estos materiales como potenciales análogos del contenedor de almacenamiento de residuos radiactivos.

Aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas

Las principales aportaciones de estos estudios a la evaluación de la seguridad y a la comunicación al público son las siguientes:

- Estudio de la influencia del entorno geoquímico en la corrosión de un metal enterrado. Las variables geoquímicas del terreno circundante son determinantes en la velocidad de corrosión de un material enterrado.
- Evidencia de cambios microestructurales, debido al fenómeno denominado envejecimiento microestructural, con la consiguiente variación de las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión del metal.
- Evidencia de procesos microbiológicos, en forma de corrosión bacteriana, debido al alto contenido en sulfatos y materia orgánica del terreno circundante.
- Existencia de fenómenos de difusión y sustitución catiónica en la capa de óxido.
- Aportación de datos cuantitativos: Las velocidades de corrosión estimadas oscilan desde 0,16 μ/año en los clavos de Cerro Muriano, a valores de 0,99 μ/año en los clavos de Mijangos, o 1.1 μ/año en la barra de Trespaderne.

Barra y clavos de Trespaderne (España)

Descripción del hallazgo

Las piezas en cuestión son una barra de acero y dos clavos encontrados en Trespaderne (Burgos), en la cota más baja del valle de Santillán, en la orilla de la

carretera N-629 y del río Ebro (figura Tr-1) en lo que se ha interpretado como una necrópolis visigoda. Se han datado como de finales del siglo IV.

La barra es de forma prismática y grandes dimensiones y presenta un buen estado de conservación, quedando aún gran parte del metal original. Se trata de un producto bien elaborado por forja en caliente, con una forma muy cuidada en cuanto a homogeneidad dimensional, de lo que se deduce que no se trata de un producto primario, sino de un objeto de diseño para una utilización muy particular y calculada.



Figura Tr-1. Situación geográfica del yacimiento de Trespaderne indicada por una flecha.

Los dos clavos son de acero y de cabeza plana y presentan un estado de conservación bastante bueno. Uno de los clavos era bastante homogéneo en cuanto a su estructura, mientras que el otro clavo presentaba variaciones más importantes.

Estudio de los análogos

Estudio de la barra

En las herrerías, tras la reducción del mineral y posterior afino de la torta obtenida mediante martilleo, se obtenía un lingote de metal bruto, que posteriormente era troceado para la fabricación de diversos objetos, como utensilios de labranza y armas. De aquí partió en su día esta elaborada pieza de grandes dimensiones (31.6 x 2.2 x 1.1 cm.), forma prismática, y con un peso de 698.68 g (Figuras Tr-2 y Tr-3).

En la pieza, la distribución de carbono es bastante heterogénea, oscilando entre un 0.1% y un 0.6% en peso, según la zona. Se observan regiones en las que la ferrita es la fase mayoritaria, mientras que en otras es minoritara.

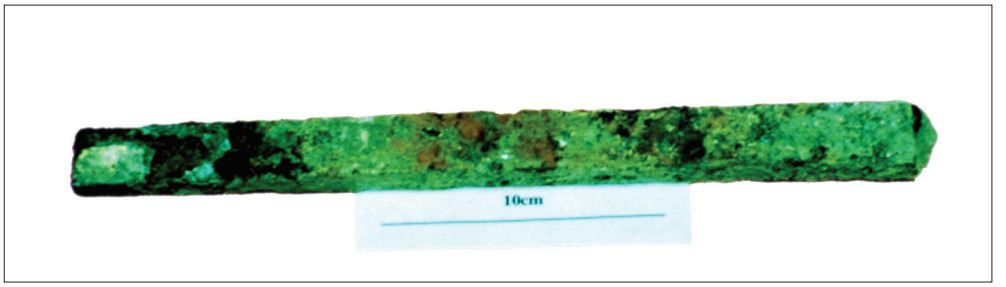


Figura Tr-2. Barra de Trespaderne.

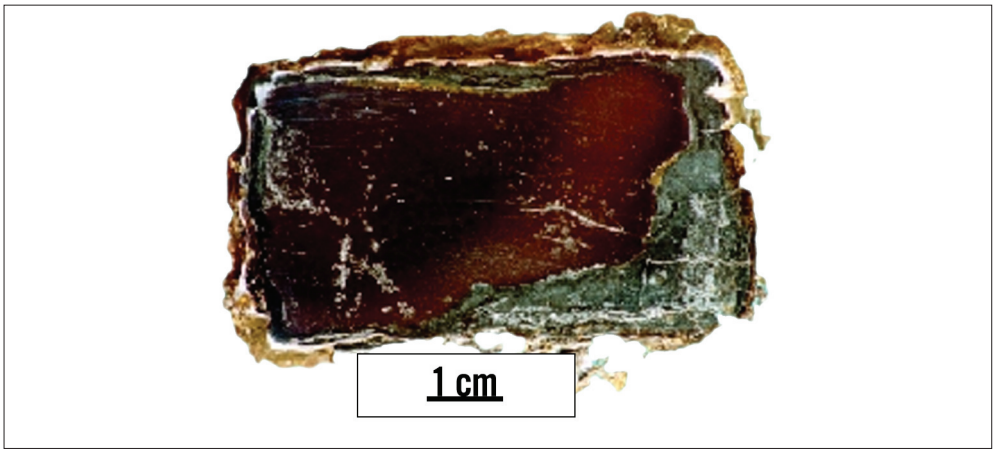


Figura Tr-3. Corte transversal de la barra.

Aparecen impurezas de morfología alargada (silicatos mixtos de calcio, magnesio y manganeso) a consecuencia del proceso de forja en caliente. La pieza presenta a su vez una delgada capa de óxidos, porosa y con presencia de grietas. Los poros se encuentran rellenos de sustancias de aspectos cristalino, con una composición mayoritaria de óxidos de calcio, provenientes del terreno circundante. La velocidad de corrosión en esta barra se sitúa en torno a 1,1 μm/año. En su conjunto la barra presenta un buen estado, conservando gran parte del metal original. El material encajante en el que fue hallada la pieza es un relleno cuaternario aluvial.

Desde el punto de vista geoquímico este yacimiento presenta como variables físico-químicas más importantes las siguientes: pH = 8,9; porosidad (%ε) = 34,5; carbonatos (ppm CO_2) = 36,3; humedad (% peso) = 19; materia orgánica (% en peso) = 9; sulfatos (ppm SO_2) = 572; y cloruros (ppm) = 90.

Debido al alto contenido en sulfatos y materia orgánica, del terreno circundante a la pieza, se ha detectado corrosión bacteriana, minimizando ésta los demás procesos de corrosión. Así mismo se ha observado el fenómeno de envejecimiento microestructural, que consiste en un cambio en la estructura del metal con el paso del tiempo que conlleva una serie de variaciones de sus propiedades mecánicas (dureza, resistencia mecánica y elasticidad) y de su resistencia a la corrosión.

Las diferentes condiciones oxidantes o reductoras del entorno geoquímico en el que se encuentra la pieza, dan lugar a la existencia de una variación en la relación hierro-oxígeno dentro de las capas de óxido de hierro. Esto se refleja en una diferencia de coloración con luz polarizada, que corresponde a diferentes estequiometrías en los óxidos.

Los análisis puntuales realizados por Difracción de Rayos X y Microsonda Electrónica permiten observar que en la región del óxido de hierro que se encuentra en contacto con los cuarzos asimilados del suelo, la concentración en silicio es anormalmente alta, mientras que en el interior del cuarzo en contacto con el óxido de hierro, el contenido en hierro también lo es. Este hecho implica la existencia de difusión de átomos de hierro hacia el interior del cuarzo y de silicio hacia el óxido de hierro[99].

Estudio de los clavos

El primer clavo (figura Tr-4) presenta una microestructura bastante homogénea, con un porcentaje en peso de carbono que oscila entre el 0,6 y el 0,7 % (cercano al eutectoide). Los procesos de recristalización durante el enfriamiento, tras el proceso de forja en caliente, han dado lugar a una diferencia en cuanto al tamaño de grano en distintas zonas de la pieza. Se observa un deterioro de las láminas de perlita debido a los procesos de envejecimiento.

El material encajante en el que fue hallada la pieza es un relleno cuaternario aluvial. Y las características físico-químicas son las mismas que en el caso de la barra.

La composición general, en carbono, del segundo clavo se sitúa alrededor del eutectoide, o ligeramente hipereutectoide –contenido en carbono mayor del 0,8% en masa-, exceptuando una delgada franja central en la que la composición se corresponde con la de un acero hipoeutectoide –contenido en carbono menor del 0,8% en masa-.

Los dos clavos presentan impurezas de forja, identificadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido, resultando en su mayoría ferrosilicatos, producto de la conformación mecánica a la que fue sometido el metal durante la fabricación de los clavos. Se puede observar el frente de avance del óxido penetrando a través de los granos de perlita. Se observan diferentes detalles, tanto de la zona de contacto del metal con el óxido, como de las diferentes capas de óxido de hierro formadas. Así mismo las diferentes tonalidades de las capas de óxido observadas son debidas a los distintos porcentajes hierro-oxígeno. Se

[99] Hay que indicar que, aunque en menor medida, también se detecta difusión de átomos de aluminio, calcio y magnesio, fundamentalmente.

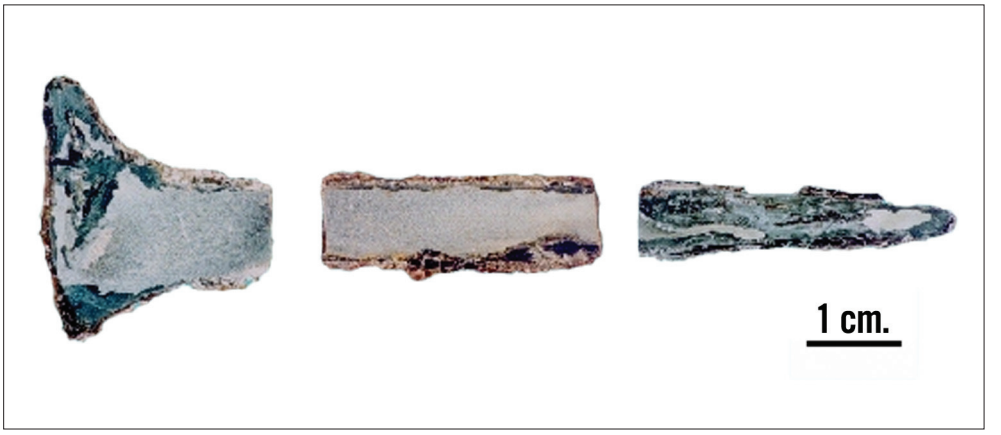


Figura Tr-4.- Corte longitudinal de uno de los clavos perteneciente al yacimiento de la Boca 2 del túnel, Trespaderne (Burgos). Ataque: Nital 4%, 15 s.

observa también la tendencia de las formaciones de óxidos a conservar la morfología granular típica del metal original.

También se aprecian los fenómenos típicos del crecimiento de la capa de corrosión, una parte con el metal sin atacar, seguido de una delgada capa en la que el óxido está penetrando a través de los granos metálicos. A continuación, se aprecia una capa bastante homogénea de óxido de hierro y, por último, una externa en la que aparecen grietas, poros e inclusiones propias del terreno.

En uno de los poros del óxido se encuentra depositada una sustancia identificada como un compuesto de calcio. En otro poro del óxido, próximo a la punta, aparecen en las paredes unas estructuras con morfologías idiomorfas y laminares, identificadas como nódulos de óxidos de hierro.

Al igual que en la Barra, descrita anteriormente, se ha detectado corrosión bacteriana y se ha observado el fenómeno de envejecimiento microestructural.

Un examen detallado de la microestructura permite observar los fenómenos derivados del envejecimiento estructural, desde la precipitación de carburos de hierro en el interior del grano ferrítico, hasta el escalonamiento y globulización de la cementita de las lagunas perlíticas. La velocidad de corrosión en estas piezas se ha situado en torno a un valor de 0.70 μm/año.

Clavo de las Matillas (España)

Descripción del hallazgo

El clavo objeto de este estudio se descubrió en una excavación de urgencia en el yacimiento de Las Matillas (Alcalá de Henares, Madrid, figura Mt-1), en el cual se localizaron varias tumbas de la época romana (siglos II y III d.C.), siendo la mas significativa una sepultura construida con grandes planchas de arcilla, de 2-3 cm de grosor, tanto sus laterales como su cubierta superior.



Figura Mt-1. Situación geográfica del yacimiento indicada por una flecha.

La tumba se encontraba a 26 cm de profundidad, respecto al horizonte del terreno. La cubierta superior de arcilla que se encontraba fracturada y hundida, era de mayor tamaño que el receptáculo de la sepultura, por lo que cubría parte de la tierra contigua al enterramiento. El clavo objeto de este estudio, se encontraba en la parte exterior de dicha sepultura, a unos 10 cm de la pared de la tumba, en la esquina inferior izquierda, y también estaba cubierto por restos de la cubierta de arcilla.

Estudio del análogo

La pieza en estudio se trata de un clavo bastante mineralizado, con restos de madera adherida al óxido. La pieza presenta unas dimensiones de 8.4 cm de largo y 0.8 cm de diámetro, con una masa de 22.06 gr.

El yacimiento de Las Matillas presenta como variables geoquímicas más importantes: pH = 9.1; porosidad (%ε) = 10.84; carbonatos (ppm CO_2) = 26.34; humedad (% peso) = 2; materia orgánica (% en peso) = 0.45; sulfatos (ppm SO_2) = 605; y cloruros (ppm) = 125.

En el estudio realizado en la parte externa del corte transversal, se aprecian elementos de diferente morfología, entre los que destacan tres: una gran masa ideomórfica que ocupa la parte derecha, una serie de cavidades en la que se encuentran unos pequeños cristales en la parte central y por último, una formación de óxidos dispuestos en bandas ocupando la parte izquierda.

El análisis mediante EDS de la estructura ideomórfica indica que se trata de un silicato de aluminio y potasio (Ortosa). Los óxidos de hierro identificados, po-

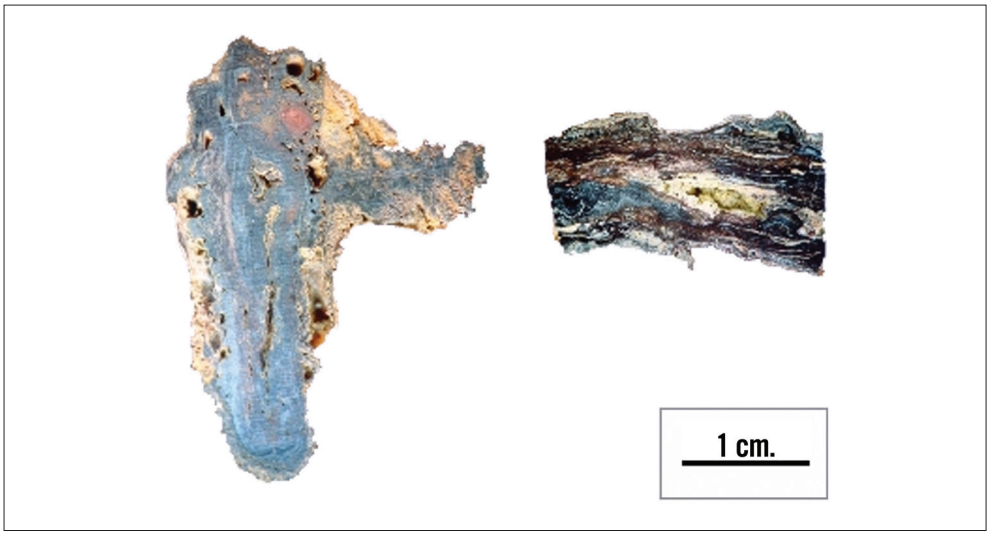


Figura Mt-2. Cortes longitudinal y transversal de la pieza MAT(S08)-02. Yacimiento de Las Matillas (Alcalá de Henares, Madrid).

seen diferentes estequiometrías (proporciones diferentes de hierro y oxígeno), es decir existen diferentes óxidos de hierro (tabla Mt-1).

Los análisis efectuados indican también la existencia de calcio, lo que parece sugerir que algunos átomos de hierro han sido sustituidos por átomos de calcio en la correspondiente red cristalográfica. También se han observado inclusiones de diferentes sustancias propias del terreno circundante.

La gran mineralización sufrida por esta pieza, se podría explicar por la alta concentración de iones cloruro y sulfato presentes en el medio circundante, sobre todo la presencia de altas concentraciones de ion sulfato son determinantes para que el electrolito formado sea muy conductor.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
OXÍGENO (%)	46.936	42.793	47.668	52.390	42.455	46.945	42.243	11.679	65.228
HIERRO (%)	53.064	57.206	52.331	47.584	57.544	53.054	57.756	88.334	34.209

Tabla Mt-1. Relaciones hierro-oxígeno en distintos puntos de la muestra

Clavo de Mijangos (España)

Descripción del hallazgo

Esta pieza es un clavo de acero de 7.52 g. de peso y con unas medidas de 4.4 cm. de longitud por 1 cm. de diámetro, en una necrópolis visigoda.(una sepultura del yacimiento de la Ermita de Santa María de Mijangos, Burgos) de finales del siglo V d.C. (figura Mi-1).



Figura Mi-1. Situación geográfica del yacimiento indicada por una flecha.

Estudio del análogo

La pieza en cuestión se encuentra bastante mineralizada (figura Mi-2), conservando dos zonas de metal original dispuestas a ambos lados del eje central del clavo, siendo la composición y estructura de ambas zonas diferentes.

- La banda metálica izquierda presenta una estructura ferrítica, con un bajo contenido en carbono (inferior al 0,1% en peso). Se observa la presencia de impurezas de forja, de color oscuro y morfología alargada, alineándose en la dirección de la forja.
- La banda metálica derecha corresponde a un acero de composición totalmente diferente. Es un acero perlítico, mucho más rico en carbono, con una composición entre el 0,6 y el 0,7% de carbono, cercana al eutectoide.

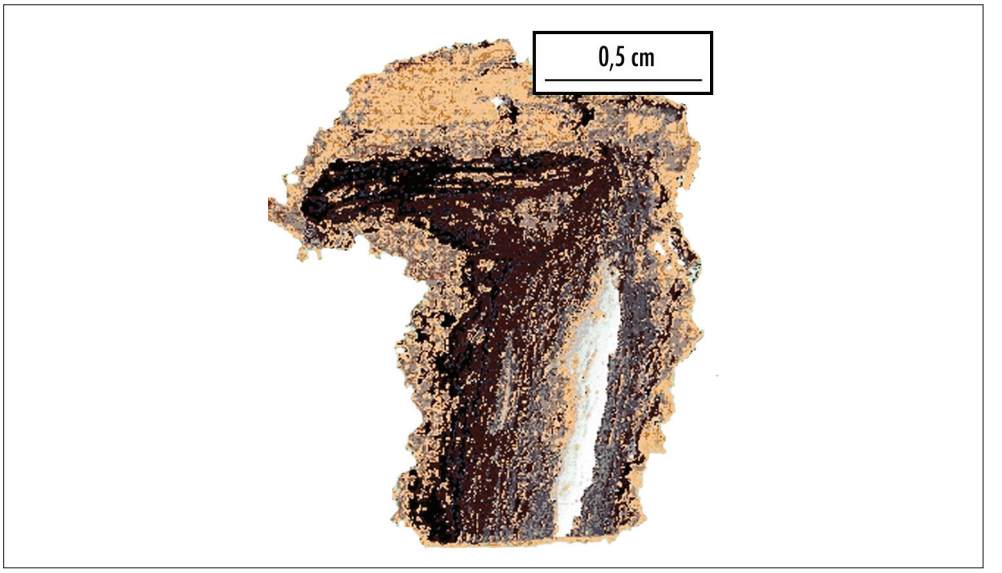


Figura Mi-2. Corte tranversal del clavo, mostrando la mineralización del mismo.

La morfología del clavo, con dos aceros de diferente composición, parece indicar que la pieza fue fabricada forjando dos materiales de distinta procedencia. Hay que tener en cuenta que las características exigidas a un clavo de este tipo no son especialmente altas, por lo que resulta común aprovechar los retales existentes en la herrería. Las impurezas ocluidas en el metal, producto del proceso de forja, se observan en varias zonas de la pieza.

La parte externa del clavo aparece totalmente oxidada, mostrando restos de madera adheridos. Los análisis del óxido de hierro permiten afirmar que la parte externa corresponde a Fe_3O_4, mientras que la zona interior más en contacto con el metal, se identifica con el Fe_2O_3. Se ha evidenciado también la presencia de silicatos provenientes de la interacción con el terreno.

Un examen detallado de la microestructura permite observar los fenómenos derivados del envejecimiento estructural, desde la precipitación de carburos de hierro en el interior del grano ferrítico, hasta el escalonamiento y globulización de la cementita de las lagunas perlíticas. La velocidad de corrosión en esta pieza ha sido de 0,995 μm/año.

El material encajante en el que fue hallada la pieza es un suelo de tipo arcilloso. Desde el punto de vista geoquímico este yacimiento presenta como variables físico-químicas más importantes las siguientes: pH = 8.99; porosidad (%ε) = 34.94; carbonatos (ppm CO_2) = 40; humedad (% peso) = 9; materia orgánica (% en peso) = 1.29; sulfatos (ppm SO_2) = 450; y cloruros (ppm) = 75.

Clavos de Cerro Muriano (España)

Descripción del hallazgo

El Complejo Arqueológico de Cerro Muriano (Córdoba) se encuentra en la población del mismo nombre, situada en la Sierra de Córdoba, a unos 16 Km de la capital (figura CM-1). Dentro de este complejo se están realizando actualmente varias excavaciones en diferentes enclaves. Se han estudiado diversas piezas, eli-



Figura CM-1. Situación geográfica del yacimiento de Cerro Muriano indicado con una flecha.

giendo como más representativas dos clavos, uno localizado en el yacimiento de Las Mochas, que es una necrópolis romana del siglo I a.C y otro en el yacimiento del Cerro de la Coja, poblamiento de distintas civilizaciones, que abarcan desde el Calcolítico (III milenio a.C.) hasta el periodo árabe califal.

La primera pieza es un clavo encontrado en el paraje conocido como Las Mochas, en una zona con abundante vegetación y suelo pedregoso, donde han aparecido varias sepulturas de origen romano. Su estado de conservación es bueno, presentando una escasa corrosión y destacando la presencia de una fisura interior.

La segunda pieza, también un clavo, se recogió en el Cerro de la Coja, concretamente en una cata arqueológica a unos 50 cm de profundidad. La pieza presenta una fractura abierta al exterior, que se inicia cerca de la punta y que se prolonga hasta la cabeza; se encuentra en buen estado, conservando gran parte del metal original.

Estudio del análogo

Clavo de Las Mochas

El estado de conservación de este clavo es bastante bueno, habiendo sufrido poca corrosión. La figura CM-2 muestra diversos cortes metalográficos, en los que se aprecia una delgada capa de óxidos. La pieza esta formada por dos zonas claramente diferenciadas, en cuanto al contenido en carbono. La zona central, en sentido longitudinal, presenta un menor porcentaje en carbono (aproximadamente del 0.2% en peso) que las zonas externas (de composición ligeramente eutectoide, con 0.8% en peso).

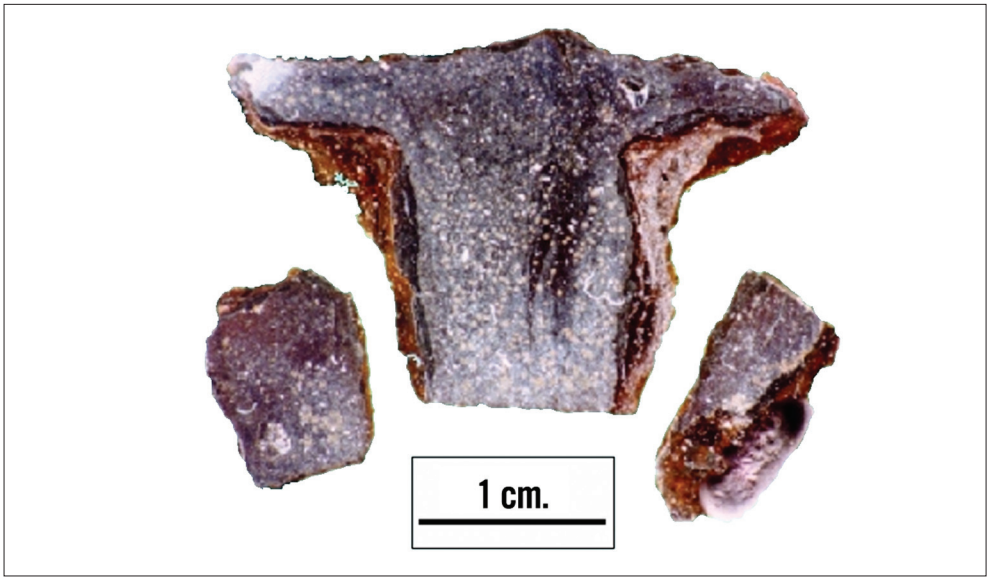


Figura.CM-2. Macrografias de la pieza localizada en el yacimiento de Las Mochas

Esta diferencia en porcentaje en carbono, se deriva, o bien de un proceso de forja realizado a partir de dos aceros de diferente composición, o bien de un pro-

ceso de cementación. En ambos casos se consigue un núcleo tenaz, con mejores propiedades de dureza y resistencia en la zona externa de la pieza.

El tipo de suelo en donde fue hallada la pieza es de tipo ranker. Desde el punto de vista geoquímico este yacimiento presenta como variables físico-químicas más importantes las siguientes: pH = 5,7; porosidad (%ε) = 17,51; carbonatos (ppm CO_2) = 18,85; humedad (% peso) = 6; materia orgánica (% en peso) = 1,5; sulfatos (ppm SO_2) = 1022; cloruros (ppm) = 130. Velocidad de corrosión = 0,5 μ/año.

El proceso de forja empleado durante la fabricación de la pieza ha dejado ocluidas en el interior de la estructura metálica, una serie de impurezas de forja, identificadas como silicatos alumínico-potásicos. Las impurezas de forja situadas en la parte exterior del material original, se encuentran actualmente rodeadas de los óxidos formados por el proceso de corrosión.

Clavo del Cerro de la Coja

La pieza localizada en este yacimiento es un clavo que presenta un estado de conservación bastante bueno, con una gran grieta pasante situada sobre el plano correspondiente al corte transversal (figura CM-3). La microestructura, al igual que la pieza anterior, es bastante heterogénea, con diferentes composiciones y morfologías perlíticas.

El material encajante en el que fue hallada la pieza es también un suelo de tipo ranker aunque con características físico-químicas ligeramente distintas al caso anterior: pH = 8,5; porosidad (%ε) = 19,9; carbonatos (ppm CO_2) = 26,34; humedad (% peso) = 2,5; materia orgánica (% en peso) = 0,3; sulfatos (ppm SO_2) = 786; cloruros (ppm) = 115. Velocidad de corrosión = 0,16 μ/año.

La zona exterior de la cabeza del clavo presenta una estructura ferrítica con un bajo contenido en carbono (menor al 0.1% en masa). La zona interior de la cabeza muestra un estructura ferrítica con lagunas de perlita en los límites de grano. El contenido en carbono es ligeramente mayor, oscilando entre el 0.1-0.2 % en masa. La zona central del clavo presenta un porcentaje en carbono en torno al 0.4 % en masa, con un mayor contenido en perlita. La zona del clavo correspondiente a la punta, presenta una estructura totalmente diferente. La cementita se encuentra parcialmente globulizada, habiéndose perdido la típica estructura laminar. Esta estructura es la lógica consecuencia de un acusado proceso de forja.

La fabricación del clavo mediante forja, ha dejado ocluidas una serie de impurezas, identificadas como silicatos mixtos de aluminio, calcio, hierro y manganeso.

El envejecimiento estructural sufrido por la pieza deriva en un aspecto globulizado de la cementita presente en las colonias perlíticas de la zona interna de la cabeza del clavo.

En cuanto a los óxidos formados hay que distinguir entre el proceso de oxi-

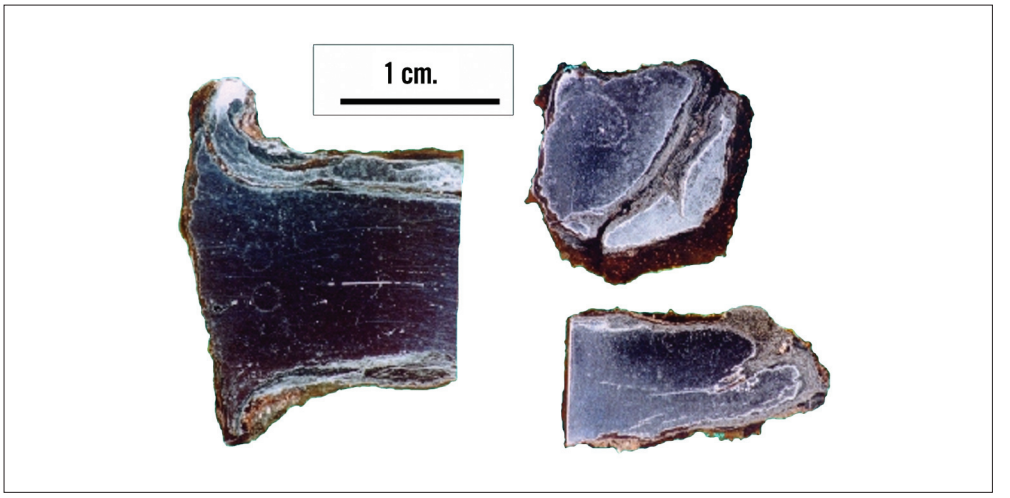


Figura CM-3. Corte transversal y longitudinal de la pieza localizada en el Cerro de la Coja.

dación que se produce en la parte externa del calvo y el que se ha originado en la fractura interna. Se han detectado morfologías totalmente distintas de los productos de corrosión de la parte externa del clavo y los originados en la grieta interna.

2.1.6. Otros análogos metálicos

Aunque los ejemplos de análogos descritos resultan muy ilustrativos, hay que tener en cuenta que la composición de estos objetos es bastante distinta a la del contenedor y el ambiente es generalmente oxidante en lugar de reductor. Además los artefactos se manufacturaron según procesos distintos y esto puede tener también impacto en la velocidad de corrosión.

Con respecto a los estudios sobre picaduras, se han llevado a cabo análisis (Bresle *et al.*, 1983; Mattsson, 1983) en materiales distintos y de distintas edades (monedas y vasos romanos, objetos de la edad de bronce, monedas del siglo XVII, placas conductoras de la luz enterradas, y fragmentos de cobre nativo). Todas las muestras (excluyendo el metal nativo) indicaban factores de picadura de menos de 3, y en el metal nativo de 2 a 6. Estos valores son similares a los usados en la evaluación de la seguridad (2 en SKB, 1992; y 5 en Vieno *et al.* 1992).

La corrosión por picadura inducida microbiológicamente se ha observado en tuberías de suministro de agua en condiciones oxidantes (Bremer y Geesey, 1991) y en esos casos se ha encontrado que la delgada capa desarrollada sobre el cobre era importante como factor controlador de los procesos de corrosión. Este proceso puede estar relacionado con la corrosión de los contenedores de cobre que se han oxidado debido a la entrada de oxidantes por la radiólisis del agua, aunque la viabilidad de microbios en el ambiente de un sistema de almacenamiento está limitada.

2.2. Análogos arqueológicos del cemento y el vidrio

Hormigones y cementos

Los hormigones y cementos se usarán en el campo próximo de todos los diseños de AGP, donde estarán presentes en: soportes de rocas y refuerzos en muchas excavaciones de sistemas de almacenamiento, como sellos y precintos de pozos y túneles. Los mayores volúmenes de estos materiales se encontraran en los almacenamientos de residuos de media y baja actividad, donde se usan como matriz solidificada para algunos residuos, y en las estructuras reforzadas de hormigón tales como silos y cubetos, como es el caso en el sistema de almacenamiento sueco SFR o el español de El Cabril (Córdoba).

Los cementos que podrían ser usados en un sistema de almacenamiento geológico profundo, están basados en los cementos Portland, en donde los silicatos cálcicos hidratados (CSH) son los principales productos de hidratación. Estos compuestos CSH forman un gel amorfo, el cual es responsable de la fuerza de cohesión entre las partículas del agregado. Los geles CSH son termodinámicamente inestables y se transforman espontáneamente a la forma cristalina estable (Steadman, 1986)[100].

Hay dos aproximaciones a los estudios de análogos arqueológicos de hormigones y cementos. La primera aproximación es el estudio de cementos en construcciones arqueológicas (de cientos a miles de años de antigüedad) y la segunda el estudio en construcciones industriales (de decenas a cientos de años de antigüedad). A continuación se presentan 3 análogos de hormigones y cemento (todos ellos de ámbito internacional), 2 de ellos arqueológicos (la conducción de Acquarossa y la Murralla de Adriano) y uno industrial (el tanque de agua del Castillo de Uppsala).

También se han estudiado otros ejemplos de construcciones arqueológicas para determinar la química y la mineralogía y para comprobar las propiedades físicas de los cementos arqueológicos basados en cal y los cementos con y sin puzolana[101]. Uno de los más conocidos es el Panteón de Roma (120 a.C). En cuanto a análogos industriales, el cemento Portland moderno se produjo por primera vez en 1824 y, por tanto, los cementos industriales con CSH más antiguos son sólo de 150 años. Uno de los primeros usos de este cemento fue en el túnel que se construyó bajo el Támesis en 1825.

---

[100] Una descripción más completa se encuentra en el apartado de análogos naturales de ambientes hiperalcalinos.

[101] Generalmente los cementos con CSH contenían también un material similar a la puzolana pero formado por arcilla (fireclay) vítrea cuarteada. Estos compuestos de CSH se supone que se han formado por reacción entre puzolanas vítreas y cal libre. Sin embargo, a pesar de las diferencias en la composición, la durabilidad de estos cementos ha sido similar.

Vidrios arqueológicos

El vidrio fue manufacturado por vez primera en el 1500 a.C. en lo que ahora es Egipto e Irak (Kaplan, 1980). Este vidrio primitivo era rico en carbonato sódico (sosa) y cal; a partir del año 1000 d.C. se comenzó a fabricar vidrio con potasio y cal. El vidrio con plomo no se comenzó a producir hasta el año 200 a.C. y ha sido producido de forma muy ocasional desde entonces.

Muchos de estos vidrios antiguos han sobrevivido sin grandes velocidades de alteración a condiciones más destructivas (en cuanto a cambios de temperatura y humedad) que las esperables en un AGP (por lo que es esperable un comportamiento todavía más duradero de los vidrios borosilicatados).

2.2.1. Acquarossa (Italia)

Introducción

Los hormigones se usarán en todos los diseños de los sistemas de almacenamiento, con lo cual la importancia de este material es evidente. La durabilidad y estado de conservación con el paso del tiempo del hormigón, es estudiada en la conducción etrusca de agua subterránea descubierta en Acquarossa (Italia).

Descripción del hallazgo

Hace poco más de una veintena de años, investigadores del Instituto sueco de Roma descubrieron en Acquarossa, en la región de Viterbe (Italia, figura Ac-1), una conducción de agua subterránea, perteneciente a la época de los etruscos (Siglo VII-VI a.C.). Su suelo y paredes estaban recubiertas de un hormigón que estaba en perfecto estado de conservación.



Figura Ac-1. Situación geográfica del descubrimiento indicada por una flecha.

La conducción se presentaba como un túnel de 80 cm de largo y una altura de 1.80 m de alto. La base de la canalización tenía un grosor de unos 15 cm, mientras que en las paredes el espesor medio era de unos 5 cm. La parte superior de la canalización estaba abovedada, con unas dimensiones de la bóveda de 35 cm de altura (figura Ac-2).

Estudio del análogo

Las losas del suelo, estaban formadas por un hormigón rico en elementos toscos, constituido por ladrillos ligados por un yeso carbonatado (1/1.5 partes en la superficie y 1/4.5 partes en el interior) y de superficie rugosa, mientras que las paredes, constituidas por el mismo tipo de hormigón, pero no tan basto, tenían un aspecto más liso. La parte superior de las paredes se encontraba recubierta de una capa de yeso carbonatado de color claro cuya superficie estaba muy pulida.

El yeso no estaba en absoluto alterado de manera significativa con el curso del tiempo: los silicatos de calcio que estaban presentes, provenían probablemente de una reacción entre los carbonatos y la arena o el polvo de ladrillo presente.

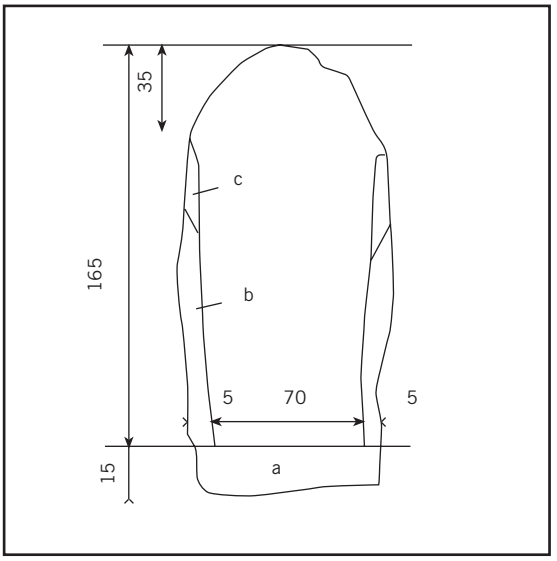


Figura Ac-2. Dibujo esquemático de la conducción, corte transversal. (Tomado de Mallinoske, 1979).

Finalmente, el depósito presentaba una débil densidad (1.85 g/cm^3), y una baja resistencia a la compresión (9 MPa), pero el estado de conservación del hormigón era perfecto pese a haber transcurrido más de 2500 años desde su fabricación.

Analogías

La principal analogía de Acquarossa está en el efecto del buen grado de conservación de un hormigón con carbonatos en el interior de rocas silicatadas de ba-

ja densidad (1,3 g/cm^3), presentando una baja resistencia a la compresión (5 a 8 MPa), y rica en agua (53%).

Aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas

Las principales aportaciones de estos estudios a la evaluación de la seguridad y a la comunicación al público son las siguientes:

- Estudio de la conservación de un hormigón con carbonatos en el interior de rocas silicatadas.
- Producción de coloides y filtración de éstos.
- Datos técnicos: medida de propiedades físicas y mecánicas del material.
- Se trata de un material familiar a un amplio público, y puede utilizarse en ilustrar al público la seguridad del concepto de almacenamiento.

2.2.2. Muralla de Adriano (UK)

Introducción

Los hormigones y cementos se usarán en los campos próximos de todos los diseños de repositorios, fundamentalmente como soportes de rocas y refuerzos en muchas excavaciones de repositorios, y como sellos y precintos de pozos y túneles. El Muro de Adriano es de gran interés dentro del campo de los análogos arqueológicos, debido a las similitudes que muestra el cemento romano, con los modernos cementos Portland usados en la actualidad.

Descripción del hallazgo

Los Romanos ocuparon Bretaña desde la primera mitad del siglo I hasta comienzos del siglo V, y durante la mayor parte de ese periodo fue el límite de su imperio. En el año 122 d.C. el Emperador Adriano ordenó la construcción de una muralla (figura Ad-1) que cruzara Inglaterra para separar la tierra de los Bretones de la tierra de los Picts del norte, desde Solway First (Escocia) hasta Wallsend (Inglaterra) (figura Ad-2). La muralla estuvo guarnecida continuamente hasta que fue abandonada en el año 383 d.C. Tenía una longitud de 80 millas romanas, el equivalente a 117 km o 73 millas modernas, con una altura media de 5 m.

La Muralla de Adriano estaba constituida por bloques de piedra, unidos por un cemento, que actuaba como ligante. A lo largo de la muralla se construyeron pequeñas fortificaciones, torres de vigilancia y fortalezas.

Después de 1745, en el levantamiento jacobita, se destruyeron partes de la muralla ya que se dio la orden de usar los bloques de piedra de la muralla, para la construcción de una carretera militar que permitiría a las tropas del rey, moverse

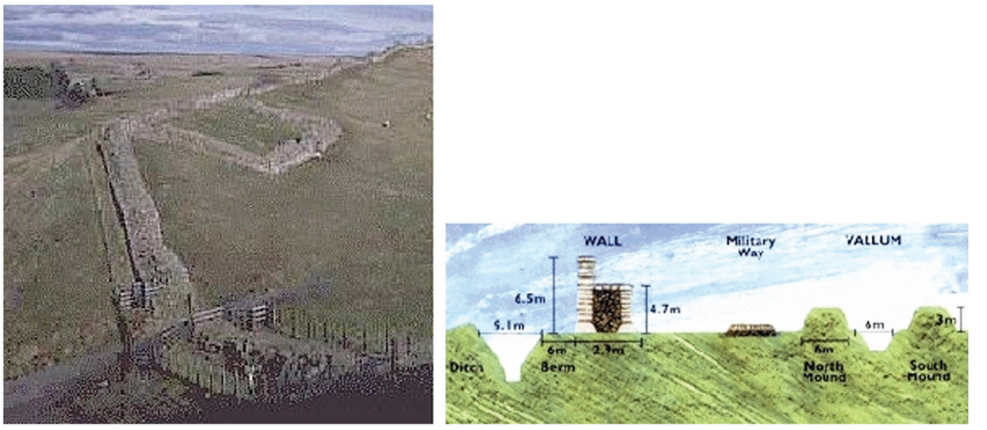


Figura Ad-1. Vista panorámmica de la Muralla de Adriano y corte estructural del mismo.

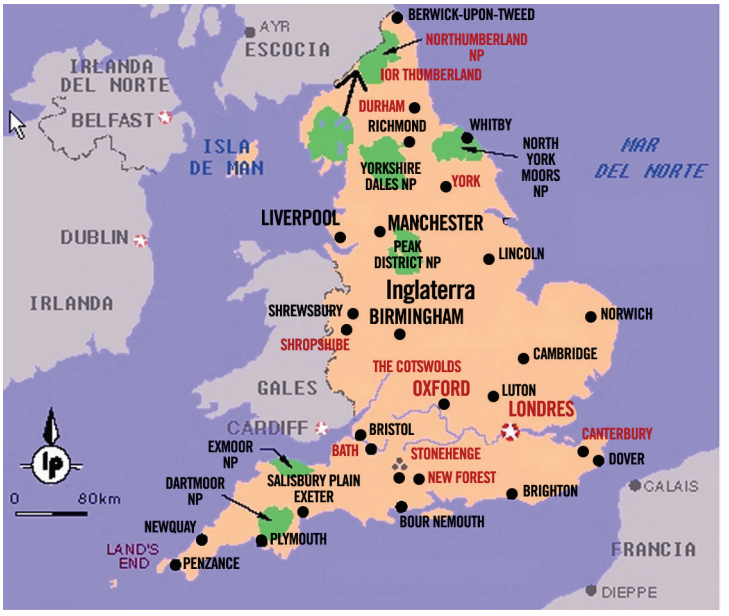


Figura Ad-2. Situación geográfica del yacimiento indicada por una flecha.

con rapidez del este al oeste. Hoy en día las partes de la muralla que están en mejor estado tienen sólo 1 metro de altura.

Estudio del análogo

En el estudio de la Muralla de Adriano, se determinó que contenía cantidades importantes de compuestos CSH (silicatos cálcicos hidratados), base de los actuales cementos Portland. La evolución de los cementos Portland se localiza en la época romana con la introducción de la "pozzolana", que era un tipo de arcilla, al mortero de cal para conseguir un gel cementado de silicato cálcico hidratado (CSH).

Para el estudio, se tomaron dos muestras de 100 mm de diámetro, y se emplearon las técnicas de Microscopía Optica, Microscopía Electrónica, Microsonda Electrónica y Difracción de Rayos X.

En el examen de una de las muestras, se observa una estructura masivamente carbonatada. El carbonato de calcio se presentaba en unas zonas con una gran abundancia, y en otras zonas en forma de pequeños cristales.

La segunda muestra contenía dos bloques de albañilería. Uno era un cuarzo, con un tamaño de grano de alrededor de 0,5 mm conteniendo un poco de moscovita, algo de clorita intersticial y un poco de cemento ferruginoso. La parte más tosca de esta pieza, consistía en un pedernal alterado con restos de microfósiles de la Era Cuaternaria. Otras rocas identificadas en el agregado son calizas, arenitas y rocas sedimentarias.

El mortero tenía un aspecto compacto y presentaba baja porosidad. Prácticamente todo el óxido de calcio del mortero estaba sin carbonatar. Este estado sin carbonatar, junto con la evidencia de reacción en algunos agregados, sugiere la presencia de compuestos CSH.

Se identificaron dos fragmentos de CSH, uno de ellos impregnado completamente en resina. Este material muestra una relación CaO/SiO_2 próxima a la unidad. El segundo fragmento era en cuanto a composición muy parecido al primero. Se identificó mediante Difracción de Rayos X la presencia de wollastonita (b-CS) y tridimita.

Analogías

La Muralla de Adriano es de interés como análogo arqueológico, debido al excelente estado de conservación del cemento utilizado para unir los bloques de piedra, sin signos evidentes de carbonatación, a pesar de que se le atribuye una antigüedad de 1700 años. Este cemento romano tiene similitud con los modernos cementos Portland, porque contiene silicatos cálcicos hidratados (CSH), que son los compuestos que otorgan al cemento Portland su resistencia y sus propiedades de unión. En los cementos romanos estos compuestos se derivaban de la calcinación de las calizas silíceas para producir cal, o por la adición de silexitas metamórfizadas encontradas localmente en las rocas calizas.

El ambiente en superficie en el norte de Inglaterra es totalmente distinto a las condiciones en un sistema de almacenamiento, pero sin embargo las similitudes químicas y mineralógicas entre el cemento romano y el cemento Portland moderno permiten extraer algunas conclusiones cualitativas que pueden ser extrapoladas a la estabilidad y longevidad potencial de los cementos modernos en un sistema de almacenamiento.

Aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas

Las principales aportaciones de estos estudios a la evaluación de la seguridad y a la comunicación al público son las siguientes:

- Durabilidad y excelente estado de conservación de un cemento romano, sin signos evidentes de degradación estructural.
- Similitud entre el cemento romano usado como ligante en la construcción del Muro de Adriano y los actuales cementos Portland.
- Existencia de compuestos CSH (silicatos cálcicos hidratados), base de los actuales cementos Portland, que son la base de los cementos modernos, siendo estos compuestos los que le otorgan al cemento sus excelentes propiedades mecánicas y de unión.
- Dado que la muralla de Adriano es una estructura muy conocida, proporciona una demostración comprensible, para el público en general, de la durabilidad del cemento.

2.2.3. Tanque del Castillo de Uppsala (Suecia)

Descripción del hallazgo

En las torres de este castillo (ver figura Kr-1 para ubicación geográfica, Uppsala, Suecia) se instaló, en 1906, un tanque para el agua fabricado en acero con recubrimiento de una capa de cemento de unos 20 mm. Debido a su uso, el agua de relleno era constantemente renovada, por lo que nunca llegó a alcanzar el equilibrio con el cemento. Cuando, en 1991, el tanque fue retirado y estudiado, se constató la presencia de una fina capa carbonatada recubriendo al cemento (Trägardh y Lagerblad, 1998). Por debajo de esta capa, los 5-8 mm más superficiales del cemento mostraban evidencias de alteración (mayor porosidad que el cemento intacto, mayor contenido en hierro y sulfatos y menor concentración de calcio). Esta zona representa una región de lixiviado complejo, redistribución elemental y recristalización. No se observó menor cantidad de portlandita en la zona porosa aunque había cristalizado en agregados de mayor tamaño y los compuestos de CSH se habían reorganizado a una relación más baja Ca/Si.

Estudio del análogo y analogías

Los resultados analíticos obtenidos se emplearon para comprobar algunos de los códigos empleados en la evaluación de la seguridad para la modelización de los procesos de disolución-precipitación en cementos. Los resultados obtenidos de la modelización resultaron muy conservadores desde el punto de vista de un almacenamiento de residuos radiactivos, ya que predecían un espesor de alteración de unos 6 cm (en contraste con los 5-8 mm observados). Sin embargo, aunque 85 años es un periodo bastante más largo que cualquier estudio de laboratorio todavía no es comparable con las vidas de un sistema de almacenamiento. Por tanto, este análogo sigue quedándose corto para la comprobación del descenso lento y progresivo del pH predicho en los modelos teóricos.

2.3. Análogos arqueológicos de la barrera arcillosa

En este apartado sólo se presenta un ejemplo de análogo de la barrera arcillosa. Se trata de la tumba china de Changsha en la que se ha conservado el cuerpo de la difunta sin apenas muestras de putrefacción. Es el equivalente arqueológico al Bosque de Dunarobba.

2.3.1. Tumba de Changsha (China)

Introducción

En el diseño de un Almacenamiento Geológico Profundo, es muy importante el estudio de la posible migración de los productos de fisión a través del material geológico. En este análogo, se ha estudiado la capacidad de sellado de la arcilla, para inhibir el paso de aire y agua.

Descripción del hallazgo

En una tumba encontrada en China (Changsha, provincia de Hunan) (figura Ch-1), se halló un cadáver al que se atribuye una antigüedad de 2100 años. El enterramiento consiste en dos túmulos funerarios situados en unos arrozales. El cadáver, estaba enterrado en el túmulo que estaba más al este, a una profundidad de 16 metros. El altísimo grado de conservación, tanto del cadáver (que incluso conservaba la piel y los órganos internos totalmente intactos) como de los objetos funerarios (maderas y seda intacta, así como vegetales y carnes sin apenas evidencias



Figura Ch-1. Situación geográfica del descubrimiento indicada por una flecha.

de putrefacción) se atribuye a la presencia en torno a la cámara funeraria de una capa de arcillas de unos metros de espesor (Lee, 1986).

Estudio del análogo

La tumba, que se encontraba en una loma, tenía 16 m de profundidad y estaba enterrada en un suelo, cuyas características exactas no aparecen disponibles en la literatura (suelo rojizo arcilloso y laterítico). El corte del pozo se muestra en la figura Ch-2.

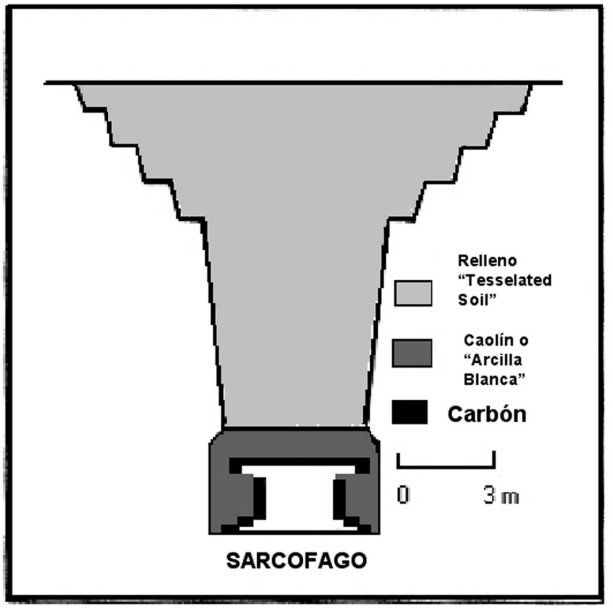


Figura Ch-2. Corte esquemático transversal del pozo donde se localizaba la tumba. (Tomado de Lee, 1986).

Rodeando al ataúd existía una capa de carbón natural de 30 ó 40 cm de espesor, a fin de absorber la humedad del suelo e impedir que penetrara al interior de los ataúdes. En concreto, en esta tumba se utilizaron aproximadamente 5.000 kg de carbón. Alrededor del carbón, había una capa de arcilla blanca (caolín), con un espesor variable entre 60 y 130 cm. El suelo de los pozos tenía un apilamiento de estratos de 40 a 50 cm de espesor.

Los sarcófagos del exterior contenían un gran número de ofrendas funerarias: vestidos de seda, objetos de bambú, instrumentos de música, piezas de bronce, y hasta alimentos. Todas estas piezas, a excepción de los alimentos perecederos (frutas y legumbres), estaban bien conservadas.

El sarcófago de la zona interior del pozo, contenía el cuerpo de la difunta, cuidadosamente envuelto en diferentes piezas de tela (seda, lino). El cadáver estaba cubierto por un sudario bañado en 80 litros de un líquido marrón claro cu-

ya procedencia y papel es aún enigmática. Una hipótesis es que sea una forma de recubrir los tejidos fácilmente atacados por la humedad, como es el caso de la seda. Otra posibilidad es que actuaran a modo de antiséptico.

El estudio del cadáver de la difunta, revela un estado de conservación excepcional; simplemente se observaron algunas trazas de putrefacción en la zona de la cara. Diversos estudios microbiológicos revelan que los procesos de putrefacción se producen por la presencia de oxígeno en el interior del ataúd. Esta débil cantidad de oxígeno disminuye rápidamente, protegiendo la degradación posterior. La piel y la mayor parte del cabello se conservaban bien, así como la funcionalidad de las articulaciones. Los rayos X demostraron que el esqueleto estaba completo. El cadáver tenía una estatura de 154 cm y 34,3 kg. de peso.

Diversos elementos permitieron a los arqueólogos chinos proponer una datación aproximada de la tumba y sus objetos, los cuales se remontaban en torno al siglo II a.C.

La razón fundamental del estado de conservación del cuerpo y de los materiales hallados en el sarcófago es la capa de caolín, que previene la percolación del agua y del aire, dentro del sarcófago. Existe una relación directa entre el grosor de la capa de caolín, y su efectividad de cara a la conservación. Se han identificado tres tipos de arcillas blancas. Una es de color blanco, probablemente asociada a bajos contenidos en hierro. Otra es de color debido fundamentalmente a la presencia de óxidos de hierro. El tercer tipo tiene hierro en forma reducida, dándole una apariencia grisácea. La arcilla grisácea, es la que produce la mejor preservación, seguida de la blanca, y por último la amarilla. La capa de carbón alrededor del sarcófago, contribuye a su preservación, ya que tiene la misión de absorber la humedad, y evitar que penetre dentro del sarcófago.

Analogías

La tumba de Changsha es muy significativa en cuanto a la capacidad de aislamiento que tiene la arcilla.

Esta capa, formada principalmente por caolinita, ha actuado como material de sellado, impidiendo durante más de 2000 años la entrada de agua y oxígeno desde el exterior de la tumba, por lo que puede emplearse para el aumento de la confianza en la capacidad de sellado de la capa arcillosa presente en un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos.

Este tipo de sepultura constituye una analogía de un sistema de barrera múltiple previsto en todos los proyectos de almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos.

Las aportaciones del análogo son espectaculares: gracias a la protección de la gruesa capa de arcilla, los cuerpos no momificados de los difuntos estaban preservados de la posible degradación que ocasionaría el oxígeno contenido en los

sarcófagos, junto a los microorganismos aerobios. En igual estado de conservación se encontraban los objetos especialmente sensibles a la humedad. Está pues demostrado cómo en un período de 2100 años, la capa de caolinita asegura una rigurosa impermeabilización, pese a la humedad del suelo, incluso en una región en la que las precipitaciones son de 1395 mm al año. Otras tumbas descubiertas por arqueólogos chinos permiten confirmar la relación entre la conservación del contenido de la tumba y el espesor de la capa de arcilla.

Las limitaciones de este análogo son las mismas que las de cualquier análogo arqueológico: ausencia de radiactividad y del efecto térmico sobre la capa de arcilla. También cabe añadir, la diferencia de mineralogía entre el tipo de arcilla de la zona de Changsha (100% caolinita) y las del tipo bentonita o las de la zona de Boom (15-25% caolinita).

Aportaciones a la evaluación de la seguridad y a la comunicación a audiencias no técnicas

Las principales aportaciones de estos estudios a la evaluación de la seguridad y a la comunicación al público son las siguientes:

- Evidencia de la capacidad aislante de la arcilla.
- Datos técnicos: Composición de la arcilla aislante, que era de alrededor del 100% caolinita.
- Puede emplearse en aumentar la confianza del público en la seguridad del AGP.

Bibliografía

Ababou, R., McLaughlin, D., Gelhar, L.W. and Thomson, A.F.B. (1989). Numerical simulation of three-dimensional satured flow in randomly heterogeneous porous media. *Transp. porous media*, **4**(6), 549-565.

Abelskamp, K., Boer, G., Dimaki, S., Earl, N., Mnaley, R., Leenheer, R., Kropp, M., Siedlarek, H. and Tilefi, F. (1997). Evalutation of exchange information between technical and archaeological objects. *Metal 95*, **1**, 15-16.

Afzali, H., Fourniguet, J. and Peadecert, P. (1990). *Geoprospective: Developpement de la modelisation. Evaluation des vitesses d'alteration et d'erosion dans divers contextes.* (Report EUR 12503), CEC, Brussels, Belgium.

Agrawal O.P., Naraim H. and Prakash J. (1991). Metallographic studies of iron artefacts of domestic use, tools & weapons from Khairadih (100-400AD). In: Role of chemistry in archaeology. UTTAR PRADESH. pp. 103-111.

Ahonen, L., Ervanne, H., Jaakkola, T. and Blomqvist, R. (1995). Redox chemistry in uranium-rich groundwater of Palmottu uranium deposit, Finland. *Radiochim. Acta,* 66/67, 115-121.

Airey, P.L., Duerden, P., Roman, D., Golian, C., Nightingale, T., Payne, T., Davey, B.G., Gray, D., Snelling, A.A. and Lever, D.A. (1986). Koongarra ore body: a natural analogue of radionuclide migration in the far field of HLW repositories. In Côme, B. and Chapman, N.A. (Eds.) CEC Natural Analogue Working Group. First Meeting. Brussels, Belgium, November 5-7, 1985. CEC, Luxembourg, Luxembourg.

Albinsson, Y. And Engkvist, I. (1989). *Difussion of Am, Pu, U, Np, Cs, I and Tc in compacted sand/bentonite mixture.* (Technical Report SKB TR 89-22), SKB, Stockholm, Sweden.

Albinsson, Y., Sätmark, B., Engkvist, I. And Johansson, W. (1990). T*ransport of actinides and Tc through a bentonite backfill containing small cuantities of Fe, Cu or minerals in inert atmosphere.* (Technical Report SKB TR 90-06), SKB, Stockholm, Sweden.

Alexander, W.R. (1995). Natural cements: how can they help us safely dispose of radioactive waste?. *Radwaste Mag.*, 1, 62-69.

Alexander, W.R. and McKinley, I.G. (1991). Natural analogues in performance assessment: Improving models of radionuclide transport in groundwaters by studying the natural environment. In Côme, B. and Chapman, N.A. (Eds.) Proceedings of the Fourth Natural Analogue Working Group Meeting and Poços de Caldas Project Final Workshop. Pitlochry, Scotland, June18-22, 1990. EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Alexander, W.R. and Smellie, J.A.T. (1996). The Maqarin natural analogue project: an overview. In: von Maravic, H. and Smellie, J.AT. (Eds.) Proceedings of the Sixth EC Natural Analogue Working Group (NAWG) Meeting. Sante Fe, NM, USA, September 12-16, 1994. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 123-135.

Alexander, W.R. and Smellie, J.A.T. (2001). The Maqarin natural analogue project: an overview. In von Maravic, H. (Eds.) Book of Abstracts. 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Alexander, W.R., Dayal, R., Eagleson, K., Eikenberg, J. Hamilton, E., Linklater, C.M., McKinley, I.G., and Tweed, C.J. (1992). A natural analogue of high pH cement pore waters from Maqarin area of northern Jordan II: results of predictive geochemical calculations. *J. Geochem. Explor*., 46, 133-146.

Alexander, W.R., McKinley, I.G., Linklater, C.M., Tweed, C.J., Casas, I., Börjesson, S. and Sellin, P. (1998). Testing the limits of applicability of thermodynamic databases. In: Linklater, C. M. (Eds.) A *natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock.* (Science Report S/98/003), NIREX, Harwell, Oxfordshire, UK, pp. 242-277.

Alexander, W.R., Scott, R.D., MacKenzie, A.B.and McKinley, I.G. (1988). Natural analog studies at Grimsel, southern Switzerland. In Côme, B. (Eds.) CEC project Mirage - Second phase on migration of radionuclides in the geosphere. First summary progress report (1986-87). EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Allard, B., Eliasson, L., Höglund, S. and Andersson, K. (1984). *Sorption of Cs, I and actinides in concrete systems.* (Technical Report SKB TR 84-15), SKB, Stockholm, Sweden, 30 p.

Allison, J.D., Brown, D.S. and Novo-Gradac, K.J. (1990). MINTEQA2/PRODEFA2, *a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0, User's Manual.* (Technical Report), ERL, Athens, GE, USA, 106 p.

Ambrosetti, P., Barbieri, M; Basilici, G., Bozzano, F., Brozzetti, F., Ciotoli, G., De Pari, P., Di Filippo, M., Di Maio, R., Duddridge, G., Etiope, G., Gambino, P., Grainger, P., Lombardi, S., Martino, M., Mottana, A., Patella, D., Pennacchioni, E. et al (1995). Analysis of the geoenvironmental conditions as morphological evolution factors of the sand-clay series of the Tiber Valley and Dunarobba Forest preservation. In von Maravic, H. (Eds.) Migration of radionuclides in the geosphere (Mirage project - Third phase). Proceedings

of the final meeting. Brussels, Belgium, November 15-17, 1994. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Ambrosetti, P., Basilici, G., Di Filippo, M., Di Maio, R., Gentili, S., Lombardi, S., Patella, D. and Toro, B. (1997). The stratigraphic, depositional, geomorphological and structural characteristics of the sediments which contain the fossil forest of Dunarobba (FFD). In: Valentini, G., Lombardi, S., Bozzano, F. and Scarascia Mugnozza, G. (Eds.) *Analysis of the geo-environmental conditions as morphological evolution factors of the sand-clay series of the Tiber valley and Dunarobba forest preservation.* (Report EUR 17479), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 5-104.

Ambrossetti, P., Basilici, G., Gentili, S., Biondi, E., Cerquaglia, Z. and Girotti, O. (1992). *La Foresta Fossile di Dunarobba.* Ediart (Publ.), Todi, Italy, 90 p.

Amossé, J. and Piboule, M. (1998). Comportement differentiel des platinoïdes de fission dans le réacteur naturel fossile Nº 10 (sondage SF29) du gisement uranifère d'Oklo (Gabon). In: Louvat, D. and Davies, C. (Eds.) OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg, pp. 131-137.

Angeli, F., Faucon, P., Charpentier, T., Petit, J.C. and Virlet, J. (1998). Comparative structural study and dissolution of simplified glasses: a radioactive waste glass (R7T7) and a basaltic glass. In: McKinley, I.G. and McCombie, C. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management XXI. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 506. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 71-78.

Angus, N.S., Brown, G.T. and Cleere, H.F. (1962). The iron nails from the Roman legionary fortress at Inchtuthill, Perthshire, Scotland. *J. Iron Steel Inst.*, 200, 956-968.

Arai, T., Yusa, Y., Sasaki, N., Tsunoda, N. and Tanako, H. (1989). Natural analogue study of volcanic glass. A case study of basaltic glasses in pyroclastic fall deposits of Fuji volcano, Japan. In: Lutze, V.W. and Ewing, R.C. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 127. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 73-80.

Arcos, D., Benbow, S., Bruno, J. and Takahase, H. (1999). *Behaviour of bentonite accesory minerals during thermal stage.* (Technical Report SKB TR-99-XX (in preparation)), SKB, Stockholm, Sweden.

Arlinger, J., Hallbeck, L. and Pedersen, K. (1996). Distribution and diversity of subterranean microbial populations in the Oklo area. In: Blanc, P.L. and von

Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the fourth joint EC-CEA progress and final meeting. Saclay, France, June 22-23, 1995. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 168-180.

Armstrong, D., Collins, E., Dainton, F.S., Donaldson, D.M., Hayon, E., Miller, N and Weiss, J. (1958). Proc. 2nd UN Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy.

Arthur, R. and Apted, M. (1996). *Modelling of near-field chemistry for SITE-94.* (Report SKI 96-31), SKI, Stockholm, Sweden.

Asensio, B., Pérez del Villar, L., Delgado, A., Reyes, E., Núñez, R., Cózar, J.S. and Sierra, J. (2000). An Approach to the Nature of Quartz-Carbonate Vein Paleofluids at Bangombé and Okélobondo sites (Oklo Natural Analogue, Gabon): Inferences from Fluid Inclusion and Stable Isotope Studies. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 25-43.

Ashton, J., Broyd, T.W., Jones, M.A., Knowles, N.C., Liew, S.K., Mawbey, C.S., Read, D. and Smith, S.L. (1993). *A directory of computer programs for assessment of radioactive waste disposal in geological formations (Volume 1).* (Final Report EUR 14201), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 508 p.

Atkinson, R., Herbert, A.W., Jackson, C.P., Robinson, P.C. and Williams, M.G. (1986). *NAMMU user guide (Release 4).* (UKAEA Report AERE-R.12354), AEA-Harwell, Harwell, Oxfordshire, UK.

Bailey, M.G., Johnson, L.H. and Shoesmith, D.W. (1985). The effects of the alpha-radiolysis of water on the corrosion of UO2. *Corros. Sci.*, 25, 233-238.

Bak, F. and Cypionka, H. (1987). A novel type of energy metabolism involving fermentation of inorganic sulphur compounds. *Nature*, 326, 891-892.

Ball, J.W. and Nordstrom, D.K. (1991). *User´s manual for WATEQ4F, with revised thermodinamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters.* (Open File Repport USGS 91-183), USGS, USA.

Ball, J.W., Nordstrom, D.K. and Zachmann, D.W. (1987). WATEQ4F- *A personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ2 with revised database.* (Open File Repport USGS 87-50), USGS, USA, 108 p.

Barbieri, M., Bozzano, F., Duddrige, G.A., Grainger, P., Mottana, A., Scarascia

Mugnozza, G. and Valentini, G. (1997). Studies of the natural barriers in the Dunarobba Forest Area. In: Valentini, G., Lombardi, S., Bozzano, F. and Scarascia Mugnozza, G. (Eds.) *Analysis of the geo-environmental conditions as morphological evolution factors of the sand-clay series of the Tiber valley and Dunarobba forest preservation.* (Report EUR 17479), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 143-211.

Barnes, I. and O´Neil, J.R. (1985). The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and some possible modern serpentinization, western United States. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 80, 1947-1960.

Barrio Martín J. (1996). Metodología de investigación en los procesos de deterioro de los hierros prerromanos. In: XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Servei de Publications, pp. 921-934.

Basham, I.R., Milodowski, A.E., Hyslop, E.K. and Pearce, J.M. (1991). *The location of uranium in source rocks and sites of secondary deposition at the Needle's Eye natural analogue site, Dumfries and Galloway.* (Nuclear Science and Technology Report EUR 13279), CEC, Brussels, Belgium, 56 p.

Bath, A.H., Berner, U., Cave, M., McKinley, I.G. and Neal, C. (1987b). Testing geochemical models in a hyperalkaline environment. In: Côme, B. and Chapman, N. (Eds.) Proceedings of the second CEC/NAWG Meeting. Interlaken, Switzerland, June 17-19, 1986. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 167-178.

Bath, A.H., Berner, U., Cave, M., McKinley, I.G. and Neal, C. (1988). Testing geochemical models in a hyperalkaline environment. In Côme, B. (Eds.) Natural analogues in radioactive waste disposal. A symposium. Brussels, Belgium, April 28-30, 1987. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Bath, A.H., Christofi, N., Neal, C., Philp, J.C., Cave, M.R., McKinley, I.G. and Berner, U. (1987a). *Trace element and microbiological studies of alkaline groundwaters in Oman, Arabian Gulf: a natural analogue for cement pore-waters.* (Technical Report NTB 87-16), NAGRA, Wettingen, Switzerland.

Baudoin, P., Gay, D., Certes, C., Serres, C., Alonso, J., Lührmann, L; Martens, K-H., Dodd, D., Marivoet, J. and Vieno, T. (1999). *Spent fuel Performance Assessment (SPA Project).* (Report DOCXII/109/99 EN), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Bennett, D.G. and Read, D. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 10: Geochemical data bases.* (Final Report DOE HMIP RR 92/080), DOE-UK, London, UK, 56 p.

Bennett, D.G., Liew, S.K., Mawbey, C.S. and Read, D. (1992). *CHEMTARD,* theoretical overview. (Report DOE HMIP RR 92.036), DOE-HMIP, London, UK, 53 p.

Benson, C.V. and Teague, L.S. (1980). *A tabulation of thermodynamic data for chemical reactions involving 58 elements common to radioactive waste package systems.* (Report LBL 11448), LBL, Berkeley, CA, USA.

Benvegnù, F., Brondi, A. and Polizzano, C. (1988). *Natural analogues and evidence of long-term isolation capacity of clays occurring in Italy: contribution to the demonstration of geological disposal reliability of long-lived wastes in clays.* (Nucelar Science and Technology Report EUR 11896), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 101 p.

Berner, U. (1990). A thermodynamic description of the evolution of porewater chemistry and uranium speciation during the degradation of cement. (Technical Report NTB 90-12), NAGRA, Wettingen, Switzerland, 75 p.

Berner, U. (1995). *Kristallin-I: estimates of solubility limits for safety relevant radionuclides.* (Technical Report NTB 94-08), NAGRA, Wettingen, Switzerland, 60 p.

Bethke, C. (1994). *The Geochemist's Workbench™. A users guide to Rxn, Act2, React, Tact and Gtplot.* 213 p.

Blanc, P.L. (1996). Relevance of the Oklo data to the long term transfers in the geological barrier and their impact on the safety of disposal. In: Blanc, P.L. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the fourth joint EC-CEA progress and final meeting. Saclay, France, June 22-23, 1995. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 199-206.

Blanc, P.L. (1994). Oklo, natural analogue for a radioactive waste repository: a summary of results of the analytical phase. In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 3-11.

Blomqvist, R. and Ruskeeniemi, T. (1997). *Transport of Radionuclides in a Natural Flow System at Palmottu.* (Progress Report SKB 97-15), SKB, Stockholm, Sweden.

Blomqvist, R., Hakkarainen, V. and Lindberg, A. (1994). Groundwater flow at Palmottu predicted by hidrogeochemistry. In: Paananen, M. and Blomqvist, R. (Eds.) *The Palmottu Natural Analogue Project, Preliminary hydrogeological model of Palmottu.* (Technical Report YST 88), GSF-NWDR, Helsinki, Finland.

Blomqvist, R., Kaija, J., Lampinen, P., Paananen, M., Ruskeeniemi, T., Korkealaakso, J., Pitkänen, P., Ludvigson, J.E., Smellie, J., Koskinen, L., Floría, E., Turrero, M.J., Galarza, G., Jakobson, K., Laaksoharju, M., Casanova, J., Grundfelt, B. and Herná (1998). *The Palmottu natural analogue project Phase I: Hydrogeological evaluation of the site.* (Final Report EUR 18202), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 98 p.

Blomqvist, R., Ruskeeniemi, T., Kaija, J., Ahonen, L., Paananen, M., Smellie, J., Grundfelt, B., Pedersen, K., Bruno, J., Pérez del Villar, L., Cera, E., Rasilainen, K., Pitkänen, P., Suksi, J., Casanova, J., Read, D., Frape, S. (Ed.) (2000). *The Palmottu natural analogue project. Phase II: transport of radionuclides in a natural flow system at Palmottu.* (Final Report EUR-19611), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 171 p.

Blomqvist, R., Suksi, J., Ruskeeniemi, T., Ahonen, L., Niini, H., Vuorinen, U. and Jakobsson, K. (1995). T*he Palmottu natural analogue project. Summary report 1992-1994. The behaviour of natural radionuclides in and around uranium depostis, Nr. 8.* (Technical Report YST 88), GTK-YST, Espoo, Finland, 82 p.

Blyth, A. and Frape, S.K. (1999). *Assesment of the past thermal and chemical history of fluids at the Palmottu research site, by combining fluid inclusion and isotopic investigations of fracture calcite. The Palmottu Analogue Project.* (Technical Report 99-07), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Blyth, P.H. (1993). Metallurgy of two fragmentary archaic Greek helmets. *Hist. Metall.*, 27(1), 25-36.

Bocanegra E. and Rapaccini, A. (Ed.) (1994). *Temas Actuales de la Hidrología Subterránea.* Universidad Nacional de Mar del Plata - Consejo Federal de Inversiones.

Bodu, R., Bouzigues, H., Morin, N. and Pfiffelmann, J.P. (1972). Sur l'existence d'anomalies isotopiques rencontrées dans l'uranium du Gabon. *CR. Acad. Sci.*, 275 (Serie D), 1731-1732.

Bonhomme, M.F., Gauthier-Lafaye, F. and Weber, F. (1982). An example of lower proterozoic sediments: the Francevillian in Gabon. *Precambrian Res.*, 18, 87-102.

Boniardi, M., Garigoldi, E. And Vedani, M. (1992). Metallographic studies on an ancient roman nail. *Metall. Sci. Technol.*, 10(1), 28-38.

Bouchet, A., Boisson, J.Y., Kemp, S.J., Parnaix, J.C., Pellegrini, R. and Rochelle, C. (2001). Mineralogical and chemical effects of volcanic intrusion on three clay formations. In Maravic von, H. (Eds.) Book of Abstracts. 8th EC-

Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Bracke, G., Gauthier-Lafaye, F e Hidaka, H. (2000). Migration of REE at the natural fission reactor of Bangombé shown using fissiogenic isotope ratios. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 223-226.

Brandberg, F., Grundflet, B., Höglund, L.O., Karlsson, F., Skagius, K. and Smellie, J.A.T. (1993). *Studies of natural analogues and geological systems. Their importance to performance assessment.* (Technical Report SKB TR 93-05), SKB, Stockholm, Sweden.

Bremer, P.J. and Geesey, G.G. (1991). Laboratory based model of microbiologically induced corrosion of copper. Appl. Environ. Microbiol., 57, 1956-1962.

Bresle, A., Saers, J. and Arrhenius, B. (1983). *Studies in pitting corrosion on archaeological bronzes.* (Technical Report SKB TR 83-05), SKB, Stockholm, Sweden.

Briesmeister, J. (Ed.) (1986). MCNP. *A general Monte Carlo code for neutrom and photon transport, Version 3ª.* (Technical Report LA 7396-M), LANL, Los Álamos, USA.

Brink, T., Schoenberg, U.S., Kovach, R.L. and Ben-Avraham, Z. (1990). Uplift and a possible Moho offset across the Dead Sea transform. *Tectonophysics,* 180, 71-85.

Brondi, A. (1986). Italian activity in the field of natural analogues and natural evidence. In: Côme, B. and Chapman, N.A. (Eds.) CEC Natural Analogue Working Group. First Meeting. Brussels, Belgium, November 5-7, 1985. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 112-128.

Brookins, D.G. (1986). Natural analogues for radwaste disposal: elemental migration in igneous contact zones. *Chem. Geol.*, **55**, 337-344.

Brookins, D.G. (1987). Natural and archaeological analogues: a review. Luxembourg.

Bros, R. (1993). *Géochimie isotopique (Sm-Nd, Rb-Sr, K-Ar, U) des argiles du bassin protérozoïque de Franceville et des réacteus d'Oklo (Gabon).* Thesis Doctorale, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, France, 247 p.

Bros, R., Andersson, P., Roos, P., Claesson, S., Holm, E. and Smellie, J. (1998).

Swedish investigations on the Bangombé reactor zone U-series disequilibrium and time-scale of radionuclide mobilization processes. In: Louvat, D. and Davies, C. (Eds.) OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg, pp. 187-195.

Bros, R., Carpena, J., Sere, V. and Beltritti, A. (1996). Occurrence of Pu and fissiogenic REE in hydrothermal apatites from the fossil nuclear reactor 16 at Oklo (Gabon). *Radiochim. Acta*, 74, 277-282.

Bros, R., Gauthier-Lafaye, F., Samuel, J. and Stille, P. (1994). Mineralogy and isotope geochemistry of clays associated with reactors at Oklo (reactor 10) and Bangombé. In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 41-49.

Bros, R., Roos, P., Anderson, P., Holm, E., Griffault, L. and Smellie, J. (2000). Mobilization of fission products and 238U-series radionuclides in the Bangombé reactor zone. Migration trends and time-scale evaluation. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 227-242.

Bros, R., Turpin, L., Gauthier-Lafaye, F., Holliger, P. and Stille, P. (1993). Occurrence of naturally enrichzed 235U. The implications for Pu behaviour in natural environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 1351-1358.

Brown, F.S., Baedecker, M.J., Nissenbaum, A. and Kaplan, I.R. (1972). The early diagenesis in a reducing Fjord, Saaanich Inlet, British Columbia. III. Changes in organic constituents of sediments. *Inst. Geophys. Planet. Phys.*, 909, 1185-1203.

Brown, P.L., Haworth, A., Sharland, S.M. and Tweed, C.J. (1990). *HARPHRQ: A geochemical speciation program based on PHREEQE.* (Technical Report NSS R188), NIREX, Harwell, Oxfordshire, UK.

Brown, P.L., Haworth, A., Sharland, S.M. and Tweed, C.J. (1991). *HARPHRQ: A geochemical speciation program based on PHREEQE.* (Report), AEA-Harwell, Oxford, UK.

Brulet, R. (1990). *El sarcófago galo-romano de Tournai.* vol. 79, 76 p. Publications d'Histoire de l'Art et d'Archeologie de l'Université Catholique de Louvain.

Bruneton, P. (1993). Geological environment of the Cigar Lake uranium deposit. *Can. J. Earth Sci.*, 30, 653-673.

Bruneton, P. (1986). Geology of the Cigar Lake uranium deposit (Saskatchewan, Canada). In: Gilboy, C.F. and Vigrass, L.W. (Eds.) *Economic Minerals of Saskatchewan.* Sask. Geol. Soc. Spec. Publ., pp. 99-119.

Bruno, J. (1996). *Lessons from Oklo. A natural analogue for PA. Initial meeting of the Oklo project phase II held in Brussels. July 1996.* (Report).

Bruno, J. (1995). *Estimation of the ReDuctive Capacity (RDC) post-emplacement evolution at the Cigar Lake ore deposit. The effect of radiolysis on the satbility of uraninite.* (Internal Report), SKB, Stockholm, Sweden.

Bruno, J. (1989). A reinterpretation of the solubility product of solid uranium(IV) dioxide. *Acta Chem. Scand.*, 49, 99-100.

Bruno, J. and Casas. I. (1994). Spent fuel dissolution modellling. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 326-341.

Bruno, J. and Cera, E. (1996). *Influence of UO2/UO2.33 and Fe(II)/Fe(OH)3 redox pairs on the RDC of the Palmottu system - Methodological approach.* (Technical Report TR 96-09), Quantisci, Barcelona, Spain, 28 p.

Bruno, J. and Puigdomenech, I. (1989). Validation of the SKBU1 uranium thermodynamic data base for its use in geochemical calculations with EQ3/6. In: Lutze, V.W. and Ewing, R.C. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 127. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 887-896.

Bruno, J., Casas, I. and Puigdoménech, I. (1991). The kinetics of dissolution of UO2 under reducing conditions and the influence of an oxidized surface laye (UO2+x): Application of a continuous flow-through reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **55**, 647-658.

Bruno, J., Casas, I., Lagerman, B. and Muñoz, M. (1987). The determination of the solubility of amorphous UO2(s) and the mononuclear hydrolysis constants of uranium (IV) at 25ºC. In Bates, J.K. and Seefeldt, W.B. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management X. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 84. MRS, Warrendale, PA, USA.

Bruno, J., Cera, E. and Grivé, M. (1999b). *Uranophane solubility evolution with*

pH. The Palmottu Analogue Project. (Technical Note), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 8 p.

Bruno, J., Cera, E., de Pablo, J., Duro, L., Jordana, S., and Savage, D. (1997a). *Determination of radionuclide solubility limits to be used in SR 97. Uncertainties associated to calculated solubilities.* (Technical Report SKB TR 97-33), SKB, Stockholm, Sweden, 184 p.

Bruno, J., Cera, E., Duro, L. and Ahonen, L. (1996). *Deep groundwater redox reactions in the Palmottu uranium deposit: the role of uranium and iron in these processes.* (Technical Report POSIVA-96-24), POSIVA, Helsinki, Finland, 26 p.

Bruno, J., Cera, E., Duro, L., Rollin, C., Gimeno, M.J., Peña, J., Ahonen, L., Luukkonen, A. and Kaija, J. (1999c). *Blind prediction modelling in the Palmottu system. The Palmottu Analogue Project.* (Technical Report 99-17), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Bruno, J., Cera, E., Grivé, M., Rollin, C., Ahonen, L., Kaija, J., Blomqvist, R., El Aamrani, F.Z., Casas, I., de Pablo, J. (1999a). *Redox Processes in the Palmottu Uranium Deposit. Redox measurements and redox controls in the Palmottu System.* (Technical Report), Quantisci, Barcelona, Spain, 76 p.

Bruno, J., Cross, J.E., Eikenberg, J., McKinley, I.G., Read, D., Sandino, A. and Sellin, P. (1991). *Poços de Caldas Report No. 11. Testing of geochemical models in the Poços de Caldas analogue study.* (Technical Report SKB TR 90-20), SKB, Stockholm, Sweden, 75 p.

Bruno, J., De Pablo, J., Duro, L. and Figuerola, E. (1995b). Experimental study and modeling of the U(VI)-Fe(OH)3 surface precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochim. Cosmochim.* Acta, 59, 4113-4123.

Bruno, J., Duro, L., de Pablo, J., Casas, I., Ayora, C., Delgado, J., Gimeno, M.J., Peña, J., Linklater, C., Pérez del Villar, L. and Gómez, P. (1998). Estimation of the concentrations of trace metals in natural systems. The application of codissolution and coprecipitation approaches to El Berrocal (Spain) and Poços de Caldas (Brazil). *Chem. Geol.*, 151, 277-291.

Bruno, J., Duro, L., Linklater, C.M., Goldberg, J.E., Gimeno, M.J., Peña, J., Ayora, C., Delgado, J. and Casas, I. (1996). Testing of geochemical models for trace elements mobility. In: ENRESA (Eds.) *Characterisation and validation of natural radionuclide migration processes under real conditions of the fissured granitic environment. Topical Reports, Vol. II, Hydrogeochemistry.* (Publicación Técnica No Periódica PTNP 02/96), ENRESA, Madrid, Spain, pp. 443-557.

Bruno, J., Escalier des Orres, P., Kim, J.I., Maes, A., Marsily, G. and Wernicke, R.S. (1995a). *Radionuclide transport through the geosphere into the biosphere. Review study of the project MIRAGE.* (Final Report EUR 16489), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Brusewitz, A-M. (1986). Chemical and physical properties of Paleozoic potassium, bentonites from Kinnekulle, Sweden. *Clays Clay Miner.*, 34, 442-454.

Bruton, C.J. and Viani, B.E. (1997). Ion sorption onto hydrous ferric oxides: effect on major element fluid chemistry ar Äspö, Sweden. In: Laaksoharju, M. and Wallin, B. (Eds.) Evolution of the groundwater chemistry at the Äspö Hard Rock Laboratory. Proceedings of the second Äspö International Geochemistry Workshop, Äspö, Sweden, June 6-7, 1995. SKB, Stockholm, Sweden, pp. 21.

Buddermeier, R.W. and Hunt, J.R. (1988). Transport of colloidal contaminats in groundwater: radionuclide migration at the Nevada Test Site. *Appl. Geochem.*, 3, 535-548.

Buffle, J. (1989). Complexation reactions in aquatic systems. In: Chalmers, R.A. and Marson, M.R. (Eds.) *Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry.* Halsted Press, Chichester, UK.

Burns, P.C., Ewing, R.C. and Miller, M.L. (1997). Incorporation mechanisms of actinide elements into the structures of U6+ phases formed during the oxidation of spent nuclear fuel. *J. Nucl. Mater.*, 245, 1-9.

Buxton, G.V. and Sellers, R.M. (1977). *Coord. Chem. Rev.*, 22, 195-274.

Byers, C.D., Jercinovic, M.J. and Ewing, R.C. (1987). *A study of natural glass analogues as applied to alteration of nuclear waste glass.* (Report ANL-86-46), ANL, Argonne, IL, USA.

Cahen, L., Snelling, N.J., Delhal, J. And Vail, J.R. (1984). *The geochronology and evolution of Africa.* Claredon Press, Oxford, UK, 512-535 p.

Cama, J. and Ayora, C. (1998). Modelling the dissolution behaviour of a clayey barrier. *Miner. Mag.*, 62A, 271-272.

Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. and Lasaga, C. (2000). Smectite dissolution kinetics at 80 oC and pH 8.8. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 64, 2701-2717.

Carpéna, J. and Sère, V. (1994). Les apatites néoformées lors des réactions nucléaires dans les zones 10 et 16 d'Oklo. In: X (Eds.) 15 Reunion des Sciences de la Terre. Nancy, France. pp. 114.

Carpéna, J. and Sère, V. (1996). From the natural to the synthetic analogue: Interest of Oklo for the synthesis of stable crystalline matrices. In: Blanc, P.L.

and von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the fourth joint EC-CEA progress and final meeting. Saclay, France, June 22-23, 1995. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 225-238.

Carrera, J. (1987). State of the art of the inverse problem applied to the flow and solute transport equations. In: Custodio, E. and Gurgui, A. (Eds.) *Analytical and numerical groundwater flow and quality modeling 1987*. D. Reidel, Norwell Mass, pp. 549-583.

Carrera, J., Guimera, J., Bailey, D., Floría, E., Gómez, P., Lomba, L., Holmes, D., Klink, B., Martínez, L., Medina, A., Ortiz, I., Ortuño, F., Rogers, S., Ruiz, B., Saaltink, M., Tallos, A., Tume, P., Vives, L., Ward, R., et al. (1997). The hydrogeology of the El Berrocal site, Spain. In: Rivas, P., Hernán, P., Bruno, J., Carrera, J., Gómez, P., Guimera, J., Marín, C. and Pérez del Villar, L. (Eds.) *El Berrocal project. Characterization and validation of natural radionuclide migration processes under real conditions on the fissured granitic environment.* (Final Report EUR 17478), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 121-230.

Carrera, J., Guimerá, J., Saaltink, M., Ruiz, B., Holmes, D. and Hernán, P. (1996). Hydrogeological modeling of El Berrocal site. *Geogaceta,* **20**(7), 1630-1633.

Casas, I. and Bruno, J. (1994). Testing solubility and speciation codes. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 310-325.

Casas, I., Cera, E. and Bruno, J. (1994). Kinetic studies of natural uranium minerals for the long-term evolution of spent nuclear fuel under oxidising conditions. In: Barkatt, A. and Van Konynenburg, R. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management XVII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 333. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 521-526.

Casas, I., de Pablo, J., Giménez, J., Torrero, M.E., Bruno, J., Cera, E., Finch, R.J. and Ewing, R.C. (1998). The role of pE, pH and carbonate on the solubility of UO2 and uraninite under nominally reducing conditions. Geochim. *Cosmochim. Acta*, **62**, 2223-2231.

Cathelineau, M. et LeJarray, A. (1993). *Microfissurations et migrations fluides dans l´encaissant d´une fracture mineralisée en uranium: sondages El Berrocal 14 (EB-5) et 16 (EB-4).* (Progress Report), Univ. Exeter, UK, 40 p.

Cathles, LM. and Shea, M.E. (1992). Near-field high temperature transport: evidence from the genesis of the Osamu Utsumi uranium mine, Poços de Caldas alkaline complex. *J. Geochem. Explor.*, 45, 565-603.

Cera, E., Ahonen, L., Rollin, C., Kaija, J., Bruno, J. and Blomqvist, R. (2001). Redox processes at the Palmottu uranium deposit. In Maravic von, H. (Eds.) Book of Abstracts. 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Cera, E., Bruno, J., Grivé, M., Rollin, C., Ahonen, L., Kaija, J., Blomqvist, R., El Aamrani, F.Z., Casas, I., and De Pablo, J. (1999). *Redox processes in the Palmottu uranium deposit. The Palmottu Analogue Project.* (Report 99-19), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Chalmers, R.A. and Marson, M.R. (Ed.) (1989). *Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry.* Halsted Press, Chichester, UK.

Chambers, A.V. (1994). Use of the quasi-stationary state appoximation to determine the migration of mineral alteration zones as a natural analogue for the disturbed zone of a cementitious waste repository. In: Barkatt, A. and Van Konynenburg, R. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management XVII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 333. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 639-644.

Chambers, A.V. and Haworth, A. (1998). A natural analogue study of cement-buffered, hyperalcaline groundwaters and their interaction with a repository host rock. Phase II. In: Linklater, C. M. (Eds.) *A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock.* (Science Report S/98/003), NIREX, Harwell, Oxfordshire, UK.

Chambers, A.V., Haworth, A., Ilett, D., Linklater, C.M. and Tweed, C.J. (1998). Geochemical modelling of hyperalkaline water/rock interactions. In: Smellie, J.A.T. (Eds.) *Maqarin natural analogue study: Phase III.* (Technical Report SKB TR 98-04), SKB, Stockholm, Sweden, pp. 237-279.

Chapman, N.A. (1986). Analogue of elemental difussion over 5000 years in sediments; close but not close enough?. In: Côme, B. and Chapman, N.A. (Eds.) CEC Natural Analogue Working Group. First Meeting. Brussels, Belgium, November 5-7, 1985. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 157-159.

Chapman, N.A. (1994). Conclusions (on the Performance assessment-related modelling). In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 375-379.

Chapman, N.A., Anderson, J., Robinson, P., Skagius, K., Wene, C.O., Wiborgh, M. and Wingefors, S. (1995). *Systems analysis, scenario construction and con-*

sequence analysis definition for SITE-94. (Technical Report SKI 95-26), SKI, Stockholm, Sweden.

Chapman, N.A., McKinley, I.G., Shea, M.E. and Smellie, J.A.T. (1984). *The potential of natural analogues in assessing systems for deep disposal of high-level radioactive waste.* (Tech. Rep. KBS 84-16), SKB, Stockholm, Sweden.

Chapman, N.A., McKinley, I.G., Shea, M.E. and Smellie, J.A.T. (1991). *The Poços de Caldas project. Summary and implications for radioactive waste management.* (Technical Report SKB TR 90-24), SKB, Stockholm, Sweden.

Chapuis, A.M. and Blanc, P.L. (1994). Oklo, natural analogue for transfer processes in a geological repository: an overview. In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 9-14.

Chen, Z., Guo, Q., Zhao, Y., Xiao, F. and Zhang, J. (1998). The geochemical behavior of Iodine-129 in Uranium Deposits. *Radiochim. Acta*, **82**, 341-343.

Choppin, G., Liljenzin, J.O. and Rydberg, J. (1995). *Radiochemistry and nuclear chemistry.* 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 707 p.

Christensen, H. (1994). Oxidation by water radiolysis products. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 292-308.

Christensen, H. and Bjergbakke, E. (1982). *Radiolysis of ground water fron spent fuel.* (Technical Report SKB 82-18), SKB, Stockholm, Sweden.

Clark, I.D. and Fontes, J.-C. (1990). Paleoclimatic Reconstruction in Northern Oman Based on Carbonates from Hyperalkaline Groundwaters. *Quaternary Res.,* 33, 320-336.

Clark, I.D., Dayal, R. and Khoury, H.N. (1994). The Maqarin (Jordan) natural analogue for 14C attenuation in cementitious barriers. *Waste Manage.,* 14, 467-477.

Clark, I.D., Khoury, H.N., Salameh, E., Fritz, P., Seidlitz, H.K. and Milodowski, T.E. (1992). Origin of the Maqarin, Jordan hyperalcaline groundwaters: isotopic and geochemical evidence for in situ combustion, calcination and recarbonation of bituminous marls. In: Kharaka, Y.K. and Maest, J. (Eds.)

Proceedings of the 6th International Symposium on Water-Rock Interaction. Balkema, Rotterdam, Nederlands, pp. 1485-1489.

Clement, A. (1992). *KINDIS. A logiciel de simulation thermodynamique et cinétique des interactions solution-minéraux á temperature dinée (0-300ºC).* (Technical Report), Institut de Geologie. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Coles, D.G. and Ranspott, L.D. (1982). 106Ru migration in a deep tuffaceous alluvium aquifer, Nevada Test Site. *Science*, **215**, 1235-1237.

Collepardi, M., Marcialis, A. and Turrizani, R. (1972). Penetration of chloride ions into cement pastes and concrete. *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 534-535.

Colley, S. and Thomson, J. (1991). *Migration of uranium daughter radionuclides in natural sediments.* (Nuclear Science and Technology Report EUR 10315), CEC, Brussels, Belgium.

Colombo, V., Denti, E. and Sironi, G. (1964). A geological investigation upon the effects of ionizing radiation on hydrocarbons. J. Inst. Pet., 50, 228-237.

Côme, B. (Ed.) (1988). Natural analogues in radioactive waste disposal. A symposium. Brussels, Belgium, April 28-30, 1987. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Côme, B. and Chapman, N. (Ed.) (1987). Proceedings of the second CEC/NAWG Meeting. Interlaken, Switzerland, June 17-19, 1986. CEC, Luxembourg, Luxembourg.

Coombs, P., Gardner, S.J., Rochelle, C.A. and West, J.M. (1998a). Microbial processes under alkaline conditions. In: Linklater, C. M. (Eds.) *A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock.* (Science Report S/98/003), NIREX, Harwell, Oxfordshire, UK.

Coombs, P., Gardner, S.J., Rochelle, C.A. and West, J.M. (1998b). Natural analogue for geochemistry and microbiology of cement porewaters and cement porewater host rock/near field interactions. In: Linklater, C. M. (Eds.) *A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock.* (Science Report S/98/003), NIREX, Harwell, Oxfordshire, UK, pp. 211-240.

Cortfield M., Hinton P., Nixon T. and Pollard M. (Ed.) (1996). Preserving archaeological remains in situ conference proceedings. London, UK.

Cortial, F., Gauthier-Lafaye, F; Lacrampe-Couloume, G., Oberlin, A. and Weber,

F. (1990). Characterization of organic matter associated with uranium deposits in the Francevillian formation of Gabon (Lower Proterozoic). *Org. Geochem.*, **15**, 73-85.

Coudrain-Ribstein, A. (1988). *Transport d'éléments et réactions géochimiques dans les aquifères.* These de Docteures Sciences, Univ. Louis Pasteur (ULP), Starsbourg, France, 38 p.

Cowan, G.A. (1976). A natural fission reactor. *Sci. Am.*, 235, 36-47.

Cowan, G.A. (1978). Migration paths for Oklo reactor products and applications to the problem of geological storage of nuclear wastes. In: IAEA (Eds.) Natural Fission Reactors. Proceedings of a meeting of the technical committe. Paris, France, December 19-21, 1978. IAEA, Viena, Austria, pp. 693-699.

Cowan, R. and Ewing, R.C. (1988). Freshwater alteration of basaltic glass, Hanauma Bay, Oahu, Hawaii: a natural analogue for the alteration of borosilicate glass in fresh water. In: Apted, M.J. and Westerman, R.E. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 112. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 49-56.

Cramer, J.J. (1994a). Geology. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 14-25.

Cramer, J.J. (1986). A natural analog for a fuel waste disposal vault. In: Canadian Nuclear Society (Eds.) 2nd International Conference on Radioactive Waste Management. Proceedings of the Canadian Nuclear Society, Sept. 7-11, 1986. Canadian Nuclear Society, pp. 697-702.

Cramer, J.J. (1994b). Hydrogeochemistry. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 143-160.

Cramer, J.J. and Nesbitt, W. (1994a). Hydrologic and isotopic constraints. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 161-190.

Cramer, J.J. and Nesbitt, W. (1994b). Groundwater evolution and redox geochemistry. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 191-207.

Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Ed.) (1994a). *Final Report of the AECL/SKB*

Cigar Lake Analog Study. (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada.

Cramer. J.J. and Smellie, J.A.T. (1994b). Introduction. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 7-13.

Cramer. J.J. and Smellie, J.A.T. (1994c) Summary of results and conclusions. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 380-391.

Cramer, J.J., Sunder, S. and Taylor, P. (1994). Characterization of ore samples. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 75-83.

Cramer, J.J., Vilks, P. and Larocque, J.P.A. (1987). Near-field analog features from the Cigar Lake uranium deposit. In Côme, B. and Chapman, N. (Eds.) Proceedings of the second CEC/NAWG Meeting. Interlaken, Switzerland, June 17-19, 1986. CEC, Luxembourg, Luxembourg.

Criado A.J., Martínez J.A., García A., Bravo E., Fernandez P.and Astudillo J.F. (2000). Análogos arqueológicos de acero para la cápsula de un contenedor de residuos nucleares de alta actividad. In V congreso nacional de corrosión y protección ETSI Minas. Madrid, España. Madrid, Spain.

Crisman, D.P. and Jacobs, G.K. (1982). *Native copper deposits of the Portage Lake Volcanics, Michigan: Their implications to canister stability for nuclear waste isolation in the Columbia River Basalts beneath the Hanford Site, Washington.* (Technical Report RHO BW-ST-26 P), US-DOE, USA.

Cross, J.E. and Ewart, F.T. (1991). HATCHES-a thermodynamic database management system. *Radiochim. Acta,* **52/53**, 421-422.

Cross, J.E., Haworth, A., Lichtner, P.C., MacKenzie, A.B., Moreno, L., Neretnieks, I., Nordstrom, D.K., Read, D., Romero, L., Scott, R.D., Sharland, S.M. and Tweed, C.J. (1991). *Testing models of redox front migration and geochemistry at the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil.* (Technical Report SKB TR 90-21), SKB, Stockholm, Sweden, 79 p.

Cui, D. and Eriksen, T.E. (1999). Fracture filling minerals as uranium sinks and sources, a natural analogue study at Palmottu, Finland. *(submitted to Radiochim. Acta)*, .

Cui, D. and Eriksen, T.E. (1998). Laboratory experiments for Oklo phase II studies, (1) uraninite dissolution, U(VI) sorption and redox chemistry in water-mineral system, (2) elemental leachability sequence of Mo-Ru-Pd-Rh alloy. In: Louvat, D. and Davies, C. (Eds.) OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg, pp. 161-169.

Cumming, G.L. and Krstic, D. (1992). The age of unconformity-related uranium mineralization in the Athabasca Basin, northern Saskatchewan. *Can. J. Earth Sci.*, 29, 1623-1639.

Curtis, D.B. (1996). Radionuclide release rates from spent fuel for performance assessment modelling. In: von Maravic, H. and Smellie, J.AT. (Eds.) Proceedings of the Sixth EC Natural Analogue Working Group (NAWG) Meeting. Sante Fe, NM, USA, September 12-16, 1994. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 145-153.

Curtis, D.B., Benjamin, T., Gancarz, A., Loss, R., Rosman, R., Delaeter, J., Delmore, J.E. and Maeck, W.J. (1989). Fission product retention in the Oklo natural fission reactors. *Appl. Geochem.*, **4**, 49-62.

Curtis, D.B., Fabryka-Martin, J., Dixon, P and Cramer, J. (1999). Nature´s uncommon elements: plutonium and technetium. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 63, 275-285.

Darcy, H. (1856). *Les fontaines publiques de la Ville de Dijon*. V. Dalmont, Paris, France, 674 p.

Davis, C.W. (1926). The composition and age of uranium minerals from Katanga, South Dakota and Utah.. *Am. J. Sci.*, 11, 201.

Davis, S.N. (1963). Discussion of a paper by J. Tóth. A theory of groundwater motion in small drainage basins in Central Alberta, Canada. *J. Geophys. Res.*, 68(8), 2352-2353.

Davis, S.N., Marley, R.D. and Norris, J.R. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 5: Hydrogeological field studies.* (Final Report DOE HMIP RR 92/075), DOE-UK, London, UK, 174 p.

Dayal, R. and Eagleson, K.E. (1990). *Preliminary Report on Cement Pore Water Natural Analogue.* (Report 90-208-K), OH, Ontario, Canada.

De la Cruz, B., Hernán, P. and Astudillo, J. (1997). The El Berrocal Project. In: von Maravic, H. and Smellie, J. (Eds.) Seventh EC Natural Analogue

Working Group Meeting. Proceedings of an international workshop. Stein am Rhein, Switzerland, October 28-30, 1996. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 79-103.

Debruyn, W., Dresselaers, J. and Vermeiren, P.H. (1991). *Corrosion of container and infraestructural materials under clay repository conditions.* (Final Report EUR 13667), CEN, Belgium.

Degueldre, C. (1994). C*olloid properties in groundwaters from crystalline formations.* (Technical Report NTB 92-05), NAGRA, Wettingen, Switzerland, 95 p.

Degueldre, C., Baeyens, B., Goerlich, W., Riga, J., Verbist, J. and Stadelmann, P. (1989). Colloids in water from a subsurface fracture in granitic rock, Grimsel Test Site, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 53, 603-610.

Degueldre, C., Laaksoharju, M., Bruetsch, R., Lutz, M. (1996). Bangombé colloid study. In: Blanc, P.L. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the fourth joint EC-CEA progress and final meeting. Saclay, France, June 22-23, 1995. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 181-198.

Degueldre, C., Triay, I., Kim, J., Vilks, P., Laaksoharju, M., Miekeley, N. (2000). Groundwater colloid properties: a global approach. *Appl. Geochem.*, 15, 1043-1051.

Del Nero, M., Mignot, G. and Bontems, G. (1998). U(VI) sorption/desorption processes on clays and oxihydroxides. Experiments and modelling. In: Louvat, D. and Davies, C. (Eds.) OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg, pp. Del Nero, M., Salah, S., Miura, T., Clément, A. and Gauthier-Lafaye, F. (1999). Sorption/desorption processes of uranium in clayey samples of the Dershowitz, W., Lee, G. and Geier, J. (1991). FRACMAN version 2.3: *Interactive discrete feature data analysis, geometric modeling and exploration simulation user documentation.*

Dexter, S.C. (Ed.) (1986). Biologically induced corrosion. Proceedings of the International Conference on Biologically Induced Corrosion, Houston, USA.

Dickson, J.H., Stewart, D.A., Thompson, R., Turner, G., Baxter, M.S. Drndansky, N.D. and Rose, J. (1978). Palynology, palaeomagnetism and radiometric dating of Flandrian marine and freshwater sediments of Loch Lomond. *Nature*, 274, 548-553.

Doublet, R; Jamet, Ph. and Soubeyran, R. (1989). *Hidrogeochemistry of the Needle´s Eye site- First interpretations.* (Technical Report WR/89/55), BGS, Keyworth, Nottingham, UK, 19+app. p.

Dubessy, J., Pagel, M., Beny, J-M., Christensen, H., Hickel, B., Kosztolany, C. and Poty, B. (1988). Radiolysis evidenced by H2-O2 and H2-bearing fluid inclusions in three uranium deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1155-1167.

Duddridge, G.A., Gera, F., Grainger, P., Grindrod, P. and Lombardi, S. (1991). Gas migration through argillaceous sediments: soil gas analysis as an investigation tool. NEA Workshop on gas generation and release from radioactive waste repositories. Aix en Provence, France, September 23-26, 1991. NEA OECD, Paris, France.

Duerden, P. (Ed.) (1992). *The internation Intraval Project. Phase 1, Case 8: The Alligator Rivers Natural Analogue.* (Report X), NEA/SKI.

Duerden, P. and Airey P. (1994). *The International Alligator Rivers Analogue Project: background and results.* (Report), OECD/NEA-ANSTO, Sydney, Australia, 33 p.

Duerden, P., Lever, D.A., Sverjensky, D.A. and Townley, L.R. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 1: Summary of findings.* (Final Report DOE HMIP RR 92/071), DOE-UK, London, UK, 138 p.

Duerden, P., Roman, D., Golian, C., Nightingale, T. And Payne, T. (1988). *Radionuclide migration around ore bodies. Analogue of radioactive waste repositories.* (Report ANSTO/C72), ANSTO, Menai, Australia, 206 p.

Duffield, J.R., Xu, L. and Williams, D.R. (1988). *Chemical speciation modelling of the South Terras and Madeira Abyssal Plain natural analogue sites.* (Report DOE RW 87), DOE-UK, London, UK.

Dunn, C. (1980). The biogeochemical expression of deeply buried uranium mineralization in Saskatchewan, Canada. *Dev. Econ. Geol. Geochem. Explor.*, 437-452.

Duro, L. and Bruno, J. (1995). *How did the Cigar Lake deposit get its present composition?* (Internal Report), SKB, Stockholm, Sweden.

Duro, L. and Bruno, J. (1998). Blind prediction modelling (BPM) exercise in Oklo. In: Louvat, D. and Davies, C. (Eds.) OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg, pp. 261-275.

Duro, L., Arcos, D. and Bruno, J. (1999). Blind predictive modelling exercise in Oklo 2nd stage: Uranium in Okélobondo. In: Louvat, D. and von Maravic, H. (Eds.) Proceedings of the 2nd Oklo phase II workshop. Helsinki, Finland, June 16-18, 1998. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 397-406.

Duro, L., Arcos, D., Bruno, J., Jordana, S., Grivé, M., Pon, J., Castelier, E., Beaucaire, C., Fauré, M.H., Peña, J., Gimeno, M.J., Del Nero, M., Ayora, C., Salas, J., Ledoux, E. and Madé, B. (2000). Blind prediction modelling (BPM) exercise in Oklo. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 285-306.

Duro, L., Bruno, J., Gómez, P., Gimeno, M.J. and Wersin, P. (1997). Modelling of the migration of trace elements along groundwater flowpaths by using a steady state approach. Application to the site at El Berrocal (Spain). *J. Contam. Hydrol.*, 26, 35-43.

Eberl, D.D. and Hower, J. (1976). Kinetics of the illite formation. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 87, 1326-1330.

Eberly, P., Janeczek, J. and Ewing, R.C. (1994). Petrographic analysis of samples from the uranium deposit at Oklo, republic of Gabon. *Radiochim. Acta,* 66/67, 445-461.

Eberly, P.O., Ewing, R.C., Janecek, J. and Furlano, A. (1996). Clays at the Natural Nuclear Reactor at Bangombé, Gabon: Migration of actinides. *Radiochim. Acta,* 74, 271-275.

Edis, R., Cao, L., Cashion, J., Klessa, D., Koppi, A.J., Murakami, T., Nightingale, T., Payne, T.E., Snelling, A.A. and Yanese, N. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 8: Chemistry and mineralogy of rocks and soil.* (Final Report DOE HMIP RR 92/078), DOE-UK, London, UK, 255 p.

Ehlers, J. (1983). The glacial history of north-west Germany. In: Ehlers, J. (Eds.) *Glacial Deposits in North-West Europe.* A.A. Balkema, Rotterdam, pp. 229-238.

Einarsson, L. (1990). Kronan - underwater archaeological investigations of a 17th century man-of-war. The nature, aims and development of a maritime cultural project. *Int. J. Naut. Achaeol.*, 19, 279-297.

Eisenbud, M., Krauskopf, K., Penna Franca, E., Lei, W., Ballad, R., Linsalata, P. and Fujimori, K. (1984). Natural analogues for the transuranic actinide elements: an investigation in Minas Gerais, Brazil. *Environ. Geol. Water Sci.*, 6, 1-9.

Elders, W.A. (1987). A natural analog for near-field behavior in a high level radioactive waste repository in salt: the Salton Sea geotermal field, california, USA. In Côme, B. and Chapman, N. (Eds.) Proceedings of the second CEC/NAWG Meeting. Interlaken, Switzerland, June 17-19, 1986. CEC, Luxembourg, Luxembourg.

Emerson, D.W., Mills, K.J., Miyakawa, K., Hallett, M.S. and Cao, L.Q. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 4: Geophysics, petrophysics and structure.* (Final Report DOE HMIP RR 92/074), DOE-UK, London, UK, 125 p.

ENRESA (1994). *El Oeste de Europa y la Península Ibérica desde hace ciento veinte mil años hasta el presente. Isostasia glacial, paleografías y paleotemperaturas.* (Publicación Técnica PT 94-05), ENRESA, Madrid, Spain.

ENRESA (1996). *Aportaciones al conocimiento de la evaluación paleoclimática y paleoambiental en la Península Ibérica durante los dos últimos millones de años, a partir del estudio de travertinos y espeleotemas.* (Publicación Técnica PT 96-03), ENRESA, Madrid, Spain.

ENRESA (1997). *Evaluación del Comportamiento y de la Seguridad de un Almacenamiento Geológico Profundo en Granito.* (Publicación Técnica PT 06/97), ENRESA, Madrid, Spain, 179 p.

ENRESA (1999). *Evaluación del Comportamiento y de la Seguridad de un Almacenamiento Profundo en Arcilla. Febrero 1999.* (Publicación Técnica PT 03/99), ENRESA, Madrid, Spain, 217 p.

ENRESA (2000). *Análogos arqueológicos e industriales para almacenamientos profundos: estudio de piezas arqueológicas metálicas.* (Publicación Técnica PT 00-07), ENRESA, Madrid, Spain.

Ericson, J.E. (1980). Durability of rhyolitic obsidian glass inferred from hydration dating research. In: Northrop C.J.M. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management II. Plenum Press, N.Y., pp. 283-289.

Eriksen, T. (1996). *Radiolysis of water within a ruptured fuel element.* (Report PR U-9629), SKB, Stockholm, Sweden.

Eriksen, T. (1999). *Radiolysis of water within a ruprtured fuel element.* (Report (in prep.)), SKB, Stockholm, Sweden.

Eriksen, T.E. and Jacobsson, A. (1982). *Diffusion of hydrogen sulphide and large molecular weight anions in bentonite.* (Technical Report SKB 82-17), SKB, Stockholm, Sweden.

Eriksen, T.E., Eklund, U.B., Werme, L.O. and Bruno, J. (1995). Dissolution of irradiated fuel: a radiolytic mass balance study. *J. Nucl. Mater.*, 227, 76-82.

Eriksson, G. (1979). An alogrithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria. *Anal. Chim. Acta,* 112, 375-383.

Eriksson, G. and Hack, K. (1990). CHEMSAGE. A computer program for the calculation of complex chemical equilibria. *Metall. Trans. Bull.*, 21b, 1013-1023.

Escalier des Orres, P. (1994). Implication of Oklo studies to be used in repository assessment. In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 141-142.

Etiope, G., Lombardi, S., Duddridge, G.A., Grainger, P; Chiantore, V., Gera, F., Pensieri, R., Grindrod, P. and Impey, M. (1996). The refinement of soil gas analysis as a geological investigative technique. Conclusive results of gas migration field studies. Project on Effects of Gas in Underground Storage facilities for radiactive waste (PEGASUS Project). EUR 16746 EN. In: Haijtink, B. (Eds.) Project on Effects of Gas in Underground Storage facilities for radiactive waste (PEGASUS Project). Proceedings of a progress meeting held in Rapolano Terme (Italy), June 14-15, 1995. CEC, Brussels, Belgium, pp. 151-166.

Ewing, R.C. and Janeczek, J. (1994). Heterogeneity and alteration of uraninite from the natural fission reactor 10 at Oklo, Gabon. In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 177-178.

Fabriol, R. and Czernichowski-Lauriol, I. (1992). A new approach to geochemical modelling with an integrated simulator generation system. In: Kharaka, Y.K. and Maest, J. (Eds.) Proceedings of the 6th International Symposium on Water-Rock Interaction. Balkema, Rotterdam, Nederlands, pp. 213-216.

Fabryka-Martin, J., Curtis, D.B., Dixon, P., Rokop, D., Roensch, F., Aguilar, R. and Attrep, M. (1994). Natural nuclear products in the Cigar Lake deposit. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 268-291.

Fabryka-Martin, J.T. and Curtis, D.B. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project*

Final Report, Vol. 15: Geochemistry of 239Pu, 129I, 99Tc y 36Cl. (Final Report DOE HMIP RR 92/085), DOE-UK, London, UK, 81 p.

Falck, W.E. and Hooker, P.J. (1990). *Quantitative interpretation of Cl, Br and I porewater concentration profiles in lake sediments of Loch Lomond, Scotland.* (Technical Report WE/90/3), BGS, Keyworth, Nottingham, UK, 49 p.

Farhataziz, Rodgers, M.A.J. (1987). *Radiation Chemistry.* VCH, New York, USA.

Fayek, M. and Kyser. T.K. (1997). Characterization of multiple fluid-flow events and rare-earth-element mobility associated with formation of unconformity-type uranium deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan. *Can. Miner.,* **35**, 627-658.

Fayek, M., Janeczek, J. and Ewing, R.C. (1997). Mineral chemistry and oxygen isotopic analyses of uraninite, pitchblende and uranium alteration minerals from the Cigar Lake deposit, Saskatchewan, Canada. *Appl. Geochem.*, **12**, 549-565.

Feliu, S. and Andrade, C. (1989). *Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras. Programa temático del CSIC. Corrosión y protección de materiales.* Instituto Eduardo Torroja, Madrid, Spain.

Felmy, A.R., Girvin, D.C. and Jenne, E.A. (1984). *MINTEQ. A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria.* (Technical Report EPA 600/3-84-032), EPA, USA.

Ferguson, J. and Goleby, A.B. (Ed.) (1980). *Uranium in the Pine Creek Geosyncline.* IAEA, Vienna, Austria.

Finch, R.J. (1993). *Phase relations of the uranyl oxide hidrates.* Doctoral, New Mexico, 259 p.

Finch, R.J. and Ewing, R.C. (1989). *Alteration of natural UO2 under oxidizing conditions from Shinkolobwe, Katanga, Zaire: A natural analogue for the corrosion of spent fuel.* (Technical Report SKB TR 89-37), SKB, Stockholm, Sweden, 27 p.

Finch, R.J. and Ewing, R.C. (1991). *Uraninite alteration in an oxidising environment and its relevance to the disposal of spent nuclear fuel.* (Technical Report SKB 91-15), SKB, Stockholm, Sweden.

Fjaestad, M., Nord, A.G. and Tronner, K. (1997). The decay of archaeological copper-alloy artefacts in soil. *Metal 95*, **1**, 32-35.

Fjaestad, M., Nord, A.G., Tronner, K. Ullén, I. and Lagerslöf, A. (1996). Environmental threats to archaeological artefacts. In: XI Triennial Meeting Edimburgh. Edimburgh, UK, September, 1-6, 1996. pp. 870-875.

Font Tullot, I. (1989). *Historia del clima en España. Cambios climáticos y sus causas.* Instituto Nacional de Meteorología.

Francis, A.J., Joshi-Topé, G., Gillow, J.B. and Dodge, C.J. (1994). *Enumeration and characterization of microorganisms associated with the uranium ore deposit at Cigar Lake, Canada.* (Informal Report BNL-49737), BNL, Upton, New York, USA, 42 p.

Freeze, R.A. and Cherry, J.A. (1979). *Groundwater.* Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 604 p.

Friedlander, G., Kennedy, J.W. and Miller, J.M. (1964). *Nuclear and radiochemistry*. Wiley & Sons, New York, USA.

Furrer, G., Westall, J. and Sollins, P. (1989). The study of soil chemistry through quasi-steady-state models: I. Mathematical definition of model. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **53**, 595-601.

Galarza, G, Medina, A. y Carrera, J. (1994). *Manual del código TRANSIN III.* (Technical Report), ETSECCPB-UPC, Barcelona, Spain.

Ganor, J., Mogollsn, J.L. and Lasaga, A.C. (1995). The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 59, 1037-1052.

[Garralón, A., Gómez, P., Peña, J. and Turrero, M.J. (2000). Redox modelling and water-rock interaction processes in Bagombé waters. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 253-262.

Garven, G. and Raffensperger, J.P. (1994). A hydrogeologic analysis of uranium ore formation in proterozoic sedimentary basins. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 233-240.

Gasparrini (1978). *Koongarra Project Draft Environmental Impact Statemen, Apéndice 7;), Mineralogical and chemical study of 35 samples from a uranium*

deposit in Australia. (Report), Noranda Australia Limited, Melbourne, Australia.

Gass, I.G., Lippard, S. and Shelton, A.W. (1985). Ophiolite in Oman: The Open University Project. *Episodes,* 8(1), 13-20.

Gauthier-Lafaye, F. (1996). Introduction to the Oklo problematic. In: Blanc, P.L. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the fourth joint EC-CEA progress and final meeting. Saclay, France, June 22-23, 1995. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 5-16.

Gauthier-Lafaye, F. (1986). Les gisements d´uranium du Gabon et les réacteurs d`Oklo. Modèle métallogenétique de gîtes a fortes teneurs du Protérozoique inférieur. *Sci. Geol. Mem.,* 206.

Gauthier-Lafaye, F. and Weber, F. (1988). *Étude pétrographique des sondages SF29 et SF42 de la zone de réaction 10. Intérêt de la zone 10 comme analogue naturel.* (Technical Report), C.G.S.-C.G.A., 19 p.

Gauthier-Lafaye, F. and Weber, F. (1989). The Francevillian (Lower Proterozoic) uranium deposit of Gabon. *Econ. Geol*, 84, 2267-2285.

Gauthier-Lafaye, F. and Weber, F. (1993). Uranium hydrocarbon association in Francevillian uranium ore deposits, Lower Proterozoic of Gabon. In: Parnell, J., Kucha, H. and Landais, P. (Eds.) *Bitumens in ore deposits.* Springer-Verlag, New York, USA.

Gauthier-Lafaye, F., Holliger Ph. and Blanc P.L. (1996). Natural fission reactors in the Francevillian basin, Gabon: a review of the conditions and results of a critical event in a geological system. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 60, 4831-4852.

Gauthier-Lafaye, F., Ledoux, E., Smellie, J., Louvat, D., Michaud, V., Pérez del Villar, Oversby, V. and Bruno, J. (Ed.) (2000). *Final Report: OKLO - Natural Analogue Phase II. Behaviour of nuclear reaction products in a natural environment (The Oklo site, Gabon, Western Africa).* (Final Report EUR-X), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Gauthier-Lafaye, F., Stille, P., Bros, R. and Taieb, R. (1994). Dating of the Francevillian sedimentary series and mineralogic and isotopic (Sm, Nd, Rb, K, Ar, U, O y C) characterization of the gange of the reactors 10 and 13. Preliminary report. In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 57-65.

Gauthier-Lafaye, F., Weber, F. and Ohmoto, H. (1989). Natural fission reactors of Oklo. *Econ. Geol,* 84, 2286-2295.

Geoffroy, J. and Lissilour, J. (1975). Microscopic study of the Oklo uranium-bearing ores. In: IAEA (Eds.) The Oklo Phenomenon. Proceedings of a symposium. Libreville, Gabon, June 23-27, 1975. IAEA, Viena, Austria, pp. 132-157.

Gera, F. (1997). Natural analogue studies in Italy. In von Maravic, H. and Smellie, J. (Eds.) Seventh EC Natural Analogue Working Group Meeting. Proceedings of an international workshop. Stein am Rhein, Switzerland, October 28-30, 1996. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Gera, F., Hueckel, T. and Peano, A. (1996). Critical issues in modelling the long-term hydro-thermo-mechanical performance of natural clay barriers. *Eng. Geol.*, 41, 17-33.

Gieré, R., Williams, C.T. and Lumpkin, G.R. (1998). Crystal chemistry of natural zirconolite: implications for high-level waste incorporation in SYNROC. In: McKinley, I.G. and McCombie, C. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management XXI. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 506. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 1031-1032.

Gimeno, M. and Peña, J. (1999). *Geochemical modelling of groundwater evolution in the Palmottu natural system. The Palmottu Natural Analogue Project.* (Technical Report Technical Report 99-04).

Gimeno, M.J., Peña, J. and Pérez del Villar, L. (2001). Geochemical modelling of groundwater evolution in the Palmottu natural system. In Maravic von, H. (Eds.) Book of Abstracts. 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Gimeno, M.J., Peña, J. and Pérez del Villar, L. (2002). Geochemical Modelling of Groundwater Evolution in the Palmottu Natural Analogue System. *Chem. Geol.* (in press).

Gimeno, M.J., Ruiz, C. and Recreo, F. (2000). *Áreas de las Evaluaciones de Seguridad de los AGP susceptibles de recibir apoyo de los Análogos Naturales y Arqueológicos.* (Progress Report CIEMAT/DIAE/551/55126/09/00), CIEMAT, Madrid, Spain.

Glasbergen, P. and Wijland, G-.C. (1991). A Netherlands Natural Analogue. In: Côme, B. and Chapman, N.A. (Eds.) Proceedings of the Fourth Natural Analogue Working Group Meeting and Poços de Caldas Project Final

Workshop. Pitlochry, Scotland, June18-22, 1990. EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 233-240.

Goblet, P. (1989). *Programme METIS - Simulation d'écoulement et de transport miscible en milieu poreux et fracturé. Notice de conception au 9 février 1989.* (Rapport EMP/CIG LHM RD 89/23), EMP, Paris, France.

Goblet, P. (1981). *Modélisation des transferts de masse et d'énergie en aquifère.* Thèse Doc. Ing., EMP, Paris, France, 220 p.

GOLDER (1987). *Final report to Cigar Lake Mining Corporation on 1987 hydrogeological computer model study, Cigar Lake uranium deposit, Cigar Lake, Saskatchewan.* (Report 1987/08), Golder Associates, Landmere Lane, Edwalton, Notthingham, UK.

Golian, C., Lever, D.A., Baker, A.J., Bennett, D.G., Brandberg, F., Connell, L.D., Kimura, H., Lindgren, M., Murakami, T., Ohnuki, T., Pers, K., Read, D., Skagius, K. and Snelling, A.A. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 14: Radionuclide transport.* (Final Report DOE HMIP RR 92/084), DOE-UK, London, UK, 271 p.

Gómez, P., Turrero, M.J., Garralón, A., Ortuño, F. and Valladares, J. (1998). Hydrogeochemical characterization of Bangombé groundwater. In: Louvat, D. and Davies, C. (Eds.) OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg, pp. 215-225.

Gómez, P., Turrero, M.J.; Martínez, B.; Melón, A., Mingarro, M., Rodríguez, V., Gordienko, F., Hernández, A., Crespo, M.T., Ivanovich, M., Reyes, E., Caballero, E., Plata, A., and Fernández, J.M. (1996). Hidrogeochemical and isotopic characterisation of the groundwater from El Berrocal site, Spain. Topical Report 4. In: ENRESA (Eds.) *Characterisation and validation of natural radionuclide migration processes under real conditions of the fissured granitic environment. Topical Reports, Vol. II, Hydrogeochemistry.* (Publicación Técnica No Periódica PTNP 02/96), ENRESA, Madrid, Spain, pp. 7-358.

Goodell, P.C. (1987). *Uranium in volcanic and Volcanoclastic Rocks. Geology of the Penna Blanca uranium deposits, Chihuahua, Mexico.* (Report), AAPG, Tulsa, OK, USA, 275-291 p.

Goodwin, B.W., Cramer, J.J. and McConnell, D.B. (1989). The Cigar Lake Uranium deposit: an analogue for nuclear fuel waste disposal. In: Côme, B. and Chapman, N.A. (Eds.) CEC Natural Analogue Working Group. Third

Meeting. Snowbird, near Salt Lake City, USA, June 15-17, 1988. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 181-190.

Goodwin, B.W., McConnell, D.B., Andres, T.H., Hajas, W.C., LeNeveu, D.M., Melnyk, T.W., Sherman, G.R., Stephens, M.E., Szekely, J.G., Bera, P.C., Cosgrove, C.M., Dougan, K.D., Keeling, S.B., Kitson, C.I., Kummen, B.C., Oliver, S.E., Witzke, K., Wojciechow et al. (1994). *The disposal of Canada's nuclear fuel waste: postclosure assessment of a reference system.* (Technical Report AECL-10717), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, 684 p.

Grenthe, I. and Puigdomenech, I. (1997). Introduction. In: Grenthe, I. and Puigdomenech, I. (Eds.) *Modelling in aquatic chemistry.* OECD/NEA, Paris, France, pp. 1-33.

Grenthe, I., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C. And Wanner, H. (1989). *Chemical thermodynamics of Uranium.* (Draft Report), OECD/NEA.

Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C. and Wanner, H. (1992a). *Chemical Thermodynamics, Volume 1: Chemical Thermodynamics of Uranium.* North-Holland, Amsterdam, Holland, 1714 p.

Grenthe, I., Stumm, W., Laaksoharju, M., Nilsson, A.C. and Wikberg, P. (1992b). Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chem. Geol.*, 98, 131-150.

Grundfelt, B., Karlsson, L.G. and Winberg, A. (1995). *Geochemical evidence on groundwater turnover at Cigar Lake uranium deposit.* (Internal Report), SKB, Stockholm, Sweden.

Guimerá, J., Carrera, J., Holmes, D., Rivas, P., Tallos, P. and Bajos, C. (1993). *Preliminary analysis of the hidrogeology of El Berrocal Experimental site.* (Interim Report), ENRESA, Madrid, Spain.

Guimerá, J., Vives, L., Saaltnik, M., Tume, P., Ruiz, B, Carrera, J. and Meiers, P. (1996). Numerical modelling of pumping tests in a fractured low permeability medium. In: ENRESA (Eds.) *El Berrocal Project. Characterizarion and validation of natural radionuclide migration processes under real conditions on the fissured granitic environment. Volume IV: Hydrogeological modelling and code development.* (Topical Report PTNP 04/96), ENRESA, Madrid, Spain, pp. 7-90.

Gurban, I. (1996). Caractérisation et modélisation de l'écoulement et du transport de matière au voisinage des réacteus nucléaires naturels d'Oklo, Gabon. 194.

Gurban, I., Laaksoharju, M., Ledoux, E., Madé, B. and Salignac, A.L. (1998). *Indications of uranium transport around the reactor zone at Bangombé (Oklo).* (Technical Report SKB 98-06), SKB, Stockholm, Sweden.

Gurban, I., Ledoux, E. and Winberg, A. (1994). *Caractérisation et modélisation des migrations à distance des zones de réaction. Synthèse des investigations hydrogéologiques réalisées sur les site d'Okélobondo et Bangomé.* (Rapport EMP/CIG LHM RD 94/47), EMP, Paris, France, 57 p.

Gurban, I., Ledoux, E., Madé, B., Salignac, A.L and Winberg, A. (1996). Hydrogeology and modelling of flow and solute transport in the Okélobondo and Bangombé deposits. In: Blanc, P.L. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the fourth joint EC-CEA progress and final meeting. Saclay, France, June 22-23, 1995. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 127-167.

[Gurban, I., Ledoux, E., Madé, B., Salignac, A.L., Winberg, A., Smellie, J., Louvat, D. and Toulhoat, P. (1996). *Oklo, analogue naturel de stockage de déchets radioactifs (Phase I), vol 3: Caractérisation et modélisation des migrations à distance des zones de rèaction (sites d'Okélobondo et de Bangombé).* (Technical Report EUR 16857/3), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 177 p.

Gurban, I., Ledoux, E., Raimbault, I., Blanc, P.L. and Escalier des Orres, P. (1993). A first attempt at modelling groundwater flow and mass transport in the far field. In: von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the second joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, April 6-7, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 117-127.

Hall, M.E. (1991). A metallographic study of some irish Iron Artefacts. *Masca Res. Pap. Sci. Archaeol.*, **8**(1), 69-77.

Hallberg, R.O., Ostlund, P. and Wadsten, T. (1988). A 17th century bronze cannon as analogue for radioactive waste disposal. In Côme, B. (Eds.) CEC project Mirage - Second phase on migration of radionuclides in the geosphere. First summary progress report (1986-87). EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Hallberg, R.O., Östlund, P. and Wadsten, T. (1997). *A 17th century bronze cannon as analogue for radioactive waste disposal in Côme.* (Report EUR 11037), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 135-139 p.

Halliday, A.N., Stephens, W.E. and Harmon, R.S. (1980). Rb-Sr and O isotopic relationships in three zoned Caledonian granitic plutons, Southern Uplands, Scotland: evidence for varied sources and hybridisation of magmas. *J. Geol. Soc. Lond.*, **137**, 329-348.

Hammer, C.U., Clausen, H.B., Friedrich, W.L. and Tauber, H. (1987). The Minoan eruption of Santorini in Greece dated to 1645 B.C.?. *Nature*, **328**, 517-519.

Hart, K.P. and others (1997). Further Analysis of the Applicability of Naturally-occuring Zirconolites as Analogues for HLW Waste Matrices. In: von Maravic, H. and Smellie, J. (Eds.) Seventh EC Natural Analogue Working Group Meeting. Proceedings of an international workshop. Stein am Rhein, Switzerland, October 28-30, 1996. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 3-8.

Hart, K.P., Lumpkin, G.R., Giere, R., Williams, C.T., McGlinn, P.J. and Payne, T.E. (1996). Naturally-occurring zinconolites- analogues for the long-term encapsulation of actinides in Synroc. *Radiochim. Acta*, **74,** 309-312.

Harza (1982). *Jordan Valley Irrigation Project, Stage II.* (Final Report), Harza Overseas Engineering Co.

Haworth, A., Sharland, S.M., Tasker, P.W. and Tweed, C.J. (1988). *A guide to the coupled chemical equilibria and migration code CHEQMATE.* (Technical Report NSS R113), AEA-Harwell, Oxford, UK.

Hayon, E.J. and Allen, A.O. (1961). *J. Phys. Chem.*, **65**, 2181-2185.

Heath, M.J. (1995). *Rock matrix diffusion as a mechanism for radionuclide retardation: natural radioelement migration in relation to the microfractography and petrophysics of fractured crystalline rock.* (Technical Report EUR 15977), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Heath, M.J., Montoto, M., Rodríguez Rey, A., Ruiz de Argandoña, V.G. and Menéndez, B. (1992). Rock matrix diffusion as a mechanism of radionuclide retardation: a natural analogue study of El Berrocal Granite, Spain. *Radiochim. Acta,* 1-6.

Helgeson, H.C. (1970). A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems. *Miner. Soc. Am. Spec. Pap*., **3**, 155-186.

Helgeson, H.C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, **267**, 729-804.

Helgeson, H.C., Delaney, J.M., Nesbitt, H.W. and Bird, D.K. (1970). Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. *Am. J. Sci.*, **278**, 229.

Hellmuth, K.H. (1994). Natural analogue study on native iron. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group

meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 333-342.

Hernán, P. and Astudillo, J. (1997). The spanish natural analogue program. In: von Maravic, H. and Smellie, J. (Eds.) Seventh EC Natural Analogue Working Group Meeting. Proceedings of an international workshop. Stein am Rhein, Switzerland, October 28-30, 1996. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 185-193.

Hernández Benítez, A. (1994). *Estudios de desequilibrios isotópicos de series radiactivas naturales en un ambiente granítico: Plutón de El Berrocal (Toledo).* (Publicación Técnica PT 10/94), ENRESA, Madrid, Spain, 161 p.

Hidaka, H. (1996). Isotope evidence for the retention of fissiogenic nuclides in and around reactor zones. In: Blanc, P.L. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the fourth joint EC-CEA progress and final meeting. Saclay, France, June 22-23, 1995. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 47-58.

Hidaka, H. (1998). Isotopic analyses by using a sensitive high resolution ion micro-probe (SHRIMP) for natural analogue study of Oklo and Bangombé natural fission reactors. *Radiochim. Acta,* **82,** 327-339.

Hidaka, H. (2000). Fractionation of Ru-Tc and REE in the Oklo and Bangombé natural reactors. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 125-136.

Hidaka, H. and Holliger, P. (1994). Geochemical behaviour of fissiogenic Rb, Sr, Cs y Ba in SF84 (Zone 10). In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 167-175.

Hidaka, H., Holliger, P. and Masuda, A. (1993). Evidence of fissiogenic cesium estimated from barium isotopic deviations in an Oklo natural reactor zone. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **114**, 391-396.

Hidaka, H., Shinotsuka, K. and Holliger, P. (1993). Geochemical behaviour of 99Tc in the Oklo natural fission reactors. Radiochim. Acta, 63, 19-22.

Hidaka, H., Sugiyama, T., Ebihara, M. and Holliger, P. (1994). Isotopic evidence for the retention of 90Sr inferred from excess 90Zr in the Oklo na-

tural fission reactors: implication for geochemical behaviour of fissiogenic Rb, Sr, Cs y Ba. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **122**, 173-182.

Higgo, J.J., Falck, W.E. And Hooker, P.J. (1990). *Sorption studies of uranium in sediment-groundwater systems from the natural analogue sites of Needle's Eye and Broubster.* (Nuclear Science and Technology Report EUR 12891), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 30 p.

Hirao, Y., Aoki, S., Hirai, S. and Wakita, H. (1989). Chemical composition of corrosion products on bronze objects. Current problems in the conservation of metal antiquities. In: XIII International Symposium on the conservation and restoration of cultural property. Tokio, Japan, October 4-6, 1989. pp. 109-119.

Hitchon, B. and Wallick, E.I. (Ed.) (1984). Proceedings of the First Canadian/American conference on hydrogeology. Practical applications of Ground Water Geochemistry. Banff, Alberta, Canada, June 22-26, 1984. National Water Well Association.

Hoeve, J. and Quirt, D. (1984). *Mineralization and host rock alteration in relation to clay mineral diagenesis and evolution of the middle-Protherozoic, Athabasca Basin, northern Saskatchewan, Canada.* (Technical Report 187), Sask. Res. Council, 187 p.

Hoeve, J. and Quirt, D. (1987). A stationary redox front as a critical factor in the formation of high-grade unconfromity-type uranium ores in the Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada. *Bull. Miner.*, **110**, 157-171.

Hofmann, B.A. (1989). Geochemical analogue study in the Krunkelbach mine, Menschenschwand, Southern Germany: Geology and water-rock interaction. In: Lutze, V.W. and Ewing, R.C. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 127. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 921-926.

Hofmann, B.A. (1992). Isolated reduction phenomena in red beds: a result of pore water radiolysis?. In Kharaka, Y.K. and Maest, J. (Eds.) Proceedings of the 6th International Symposium on Water-Rock Interaction. Balkema, Rotterdam, Nederlands.

Hofmann, B.A. (1996). Natural analogues of radiolytic processes. In: von Maravic, H. and Smellie, J.AT. (Eds.) Proceedings of the Sixth EC Natural Analogue Working Group (NAWG) Meeting. Sante Fe, NM, USA, September 12-16, 1994. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 175-184.

Hofmann, B.A. (1999). *Geochemistry of natural redox fronts - a review.* (Technical Report NTB 99-05), NAGRA, Wettingen, Switzerland, 160 p.

Högfeldt, E. (1982). *Stability constants of metal-ion complexes.* (Report).

Höglund, L.O. (1987). *Degradation of concrete in a LLW/ILW repository.* (Technical Report SKB TR 86-15), SKB, Stockholm, Sweden.

Holland, H.D. (1984). *The chemical evolution of the atmosphere and the oceans.* Princeton Univ. Press, Princeton NJ, USA.

Holland, H.D., Juo, P.H. and Rye, R.O. (1995). O2 and CO2 in the Late Archaean and Early Proterozoic atmosphere. *Miner. Mag.*, **58**, 424-425.

Holliger, P. (1992). *Les Nouvelles Zones de Reaction d'Oklo: Datation U-Pb et Characterisation In-Situ des Produits de Fission a l'Analyseur Ionique.* (Note Technique DEM 01/92), CEREM, 42 p.

Holliger, P. (1994a). Source term characterization: main isotopic features and modelling of reactor zones 10 & 13. In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 15-27.

Holliger, P. (1994b). Geochemical and isotopic characterization of the reaction zones (uranium, transuranium, lead and fission products). In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 25-35.

Holliger, P. (1995). *Terme source: caractérisation isotopique, paremètres nucléaires et modélisation.* (Rapport), CEA-CCE, 70 p.

Holliger, P. and Gauthier-Lafaye, F. (1996). *Oklo, analogue naturel de stockage de déchets radioactifs (phase 1). Volume 2: Réacteurs de fission et systemes géochimiques anciens.* (Report EUR 16857/2), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 344 p.

Holliger, P., Louvat, D., Landais, P., Kruge, M. and Ruau, O. (1997). *Organic matter and uraninite from the Oklo natural fission reactors: Natural analogue of radioactive waste containing bitumen and UO2 irradiated fuel.* (Final Report EUR 17614), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 63 p.

Holmes, D.C., Pitty, A.E. and Noy, D.J. (1991). *Poços de Caldas Report No. 5. Geomorphological and hydrogeological features of the Poços de Caldas caldera and the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Brazil.* (Technical Report SKB TR 90-14), SKB, Stockholm, Sweden.

Hooker, P.J. (1991). *The geology, hydrogeology and geochemistry of the Needle's*

Eye natural analogue site. (Nuclear Science and Technology Report EUR 13434), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 30 p.

Hooker, P.J. and Chapman, N.A. (1987). *UK (United Kingdom) natural analogue co-ordinating group: first annual report.* (Report DOE RW 88.036), DOE-UK, London, UK.

Hooker, P.J., Chapman, N.A., MacKenzie, A.B., Scott, R.D. and Ivanovich, M. (1988). Natural analogues of radionuclide migration in sediments in Britain. In Côme, B. (Eds.) CEC project Mirage - Second phase on migration of radionuclides in the geosphere. First summary progress report (1986-87). EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Hooker, P.J., MacKenzie, A.B., Scott, R.D., Ivanovich, M., Ball, T.K., Basham, A.J., Bloodworth, A.J. and Roberts, P.D. (1986). *Natural analogues of radionuclide migration; reconnaisance study of sites.* (Report FLPU 86-6), BGS, Keyworth, Nottingham, UK.

Hooker, P.J., Milodowski, A.E. and Read, D. (1994). UK HMIP natural analogues project-implications for performance assesment. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 185-190.

Horowitz, A. (1979). *The Quaternary of Israel. Academic* Press, New York, USA, 394 p.

Huang, W.L., Longo, J.M. and Pevear, D.R. (1993). An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as geothermometer. *Clays Clay Miner.*, **41**, 162-177.

Hughes, F.E. (Ed.) (1990). *The Australasian Institute of Mining and Metalurgy*. Melbourne, Australia.

IAEA (1987). *A review of the use of natural analogues in performance assessment of deep underground repositories for long-lived, radioactive wastes.* (Technical Report 8000W), IAEA, Viena, Austria.

IAEA (1989). *Natural analogues in performance assessment for the disposal of radioactive wastes.* (Technical Report 304), IAEA, Viena, Austria.

IAEA (1997) The regulatory decision making in the presence of uncertainty in the context of disposal of long lived radioactive waste. third report of the Working Group on Principles and Criteria for Radioactive Waste Disposal. IAEA-TECDOC-975, Viena, Austria.

IAEA (1999). *Use of natural analogues to support radionuclide transport models for deep geological repositories for long lived radioactive wastes.* IAEA, Vienna, Austria.

IAEA (2002) Geological Disposal of Radioactive Waste. IAEA Safety Standard Series-Draft Safety Requirements DS 154, 2002.10-14 (Status: for approval, for submission to the Member States)

Idorn, G.M.and Thaulow, N. (1983). Examination of 136 years old Portland concrete. *Cem. Concr. Res.*, **13**, 739-743.

Ildefonse, P., Muller, J.-P., Clozel, B., and Calas, G. (1990). Study of two alteration systems as natural analogues for radionuclide release and migration. *Eng. Geol.*, **29**, 413-439.

Ingri, N., Kakolowicz, W., Sillen, L.G. and Warnquist, B. (1967). High-speed computers as a supplement of graphical methods. V. HALTAFALL, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures. *Talanta,* **14**, 1261-1286.

Inoue, A.T., Watanabe, N., Kohyama, N. and Brusewitz, A.M. (1990). Characterization of illitization of smectite in bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. *Clays Clay Miner.,* **38**, 241-249.

INTERA (1983). *FTRANS: A two-dimensional code for simulating fluid flow and transport of radiactive nuclides in fractured rock for repository performance assesment.* (Technical Report ONWI 426), ONWI, USA.

INTRACOIN (1984). INTRACOIN. *International nuclide transport intercomparison study. Final Report Level 1.* (Final Report SKI 84-3), SKI, Stockholm, Sweden.

Ivanovich M., Duerden, P., Payne, T., Nightingale, T., Longworth, G., Wilkins, M.A., Hasler, S.E., Edghill, R.B., Cockayne, D.J. and Davey, B.G. (1988). *Natural analogue study of the distribution of uranium series radionuclides between the colloid and solute phases in the hydrogeological system of the Koongarra uranium deposit, Australia.* (Technical Report AERE-R 12975), AEA-Harwell, Oxford, UK.

Ivanovich, M., Chambers, A.N. and Hernández, A. (1996). Rock-water interaction involving uranium and thorium isotopes in the fractures of the El Berrocal granite, Spain. Topical Report 6. In: ENRESA (Eds.) *Characterisation and validation of natural radionuclide migration processes under real conditions of the fissured granitic environment. Topical Reports, Vol. II, Hydrogeochemistry.* (Publicación Técnica No Periódica PTNP 02/96), ENRESA, Madrid, Spain, pp. 413-442.

Ivanovich, M., Longworth, G., Hasler, S.E., Gardiner, M.P. and Hernández-Benítez, A. (1992). Geochemical characterisation and migration studies. (Internal Report EB AEA(92)9), AEA-Harwell, Oxford, UK.

Iverson, W.P. (1987). Microbial corrosion of metals. *Adv. Appl. Microbiol.*, **32**, 5.

Iwatsuki, T. and Yoshida, H. (1999). Groundwater chemistry and fracture mineralogy in the basement granitic rock in the Tono uranium mine area, Gifu Prefecture, Japan- Grondwater composition, Eh evolution analysis by fracture filling minerals. *Geochem. J.*, **33**(1), 19-32.

Jamet, Ph., Lachassagne, P., Doublet, R. And Ledoux, E. (1989). *Modelling of the Needle's Eye natural analogue.* (Technical Report WE/89/64), BGS, Keyworth, Nottingham, UK, 43 p.

[Janeczek, J. (1999). Mineralogy and Geochemistry of Natural Fission Reactors in Gabon. *Rev. Miner.*, **38**, 321-392.

Janeczek, J. and Ewing, R.C. (1996). Florencite-(La) with fissiogenic REE from a natural fission reactor at Bangombé, Gabon. *Am. Miner.*, **81**, 1263-1269.

Janeczek, J. and Ewing, R.C. (1992a). Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions. *J. Nucl. Mater.*, **190**, 157-173.

Janeczek, J. and Ewing, R.C. (1992b). Structural formula of uraninite. *J. Nucl. Mater.*, **190**, 128-132.

Janeczek, J. and Ewing, R.C. (1994). Uraninite from Cigar Lake: drill cores 220 and FH-18. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 93-98.

Janeczek, J. and Ewing, R.C. (1995). Mechanism of lead release from uraninite in the natural fission reactors in Gabon. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **59**, 1917.

Jansson, M. (1995). *Water radyolisis in Cigar Lake.* (Internal Report), SKB, Stockholm, Sweden.

Jansson, M., Jonsson, M. and Eriksen, T. (1994). *Basic model of geometric dose distributions from small UO2 particles.* (Internal Report), SKB, Stockholm, Sweden.

Jarvis, N.V. and Andreoli, M.A.G. (1997). The Steenkampskraal natural analogue study and nuclear waste disposal in South Africa. In: von Maravic, H. and Smellie, J. (Eds.) Seventh EC Natural Analogue Working Group Meeting. Proceedings of an international workshop. Stein am Rhein, Switzerland, October 28-30, 1996. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 9-26.

Jefferies, N.L. (1988). Long-term solute diffusion in granitic blocks inmersed in sea water. In Côme, B. (Eds.) CEC project Mirage - Second phase on migration of radionuclides in the geosphere. First summary progress report (1986-87). EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Jeffry, B.M. (1967). Microanalyses of inclusions in irradiated UO2. *J. Nucl. Mater.*, **22**, 33-40.

Jensen, K.A. (1999). *The natural fission reactor in Gabon: mineralogy, uraninite chemistry and retardation of nuclear reaction products.* PhD. Thesis, Department of Earth Sciences, Faculty of Sciences, 8000 Aarhus C, Dinamarca.

Jensen, K.A. and Ewing, R.C. (1994). Microtexture and chemistry of unaltered uraninite in the Oklo, Okélobondo and Bangombé natural fission reactors. In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 61-91.

Jensen, K.A. and Ewing, R.C. (1998). Petrography and chemistry of the uraninites and uraninite alteration phases from the uranium-ore deposit at Bangombé. In: Louvat, D. and Davies, C. (Eds.) OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg, pp. 139-159.

Jeremy, P.L.D., Green, D.C. and Ivanovich, M. (1988). Uranium transport and the partitioning of U, Th and Ra isotopes between solid and aqueous phases in the Krunkelbach mine, Federal Republic of Germany. In: Apted, M.J. and Westerman, R.E. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 112. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 927-932.

Johnson, A.B. and Francis, B. (1980). *Durability of metals from archaeological objects, metal meteorites and native metals.* (Report PNL 3198), BPNL, USA.

Johnson, J.W., Oelkers, E.H. and Helgeson, H.C. (1992). *SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic propierties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 top 1000 ºC.* (Report), Univ. of California, Berkeley, CA, USA.

Johnson, L.H. and Shoesmith, D.W. (1988). Spent fuel. In: Lutze, W.and Ewing, R.C. (Eds.) *Radioactive waste forms for the future.* North Holland, New York, USA, pp. 635-698.

Johnson, L.H., LeNeveu, D.M., Shoesmith, D.W., Oscarson, D.W., Gray, M.N.,

Lemire, R.J. and Garisto, N.C. (1994). *The disposal of Canada´s nuclear fuel waste: the vault model for postclosure assessment.* (Report AECL-10714, COG 93-4), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada.

Kaija, J. (1998). *The hydrogeochemical database of Palmottu. The 1998 version. The Palmottu Analogue Project.* (Technical Report 99-08), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Kamineni, D.C. (1986). Distribution of uranium, thorium and rare earth elements in the Eye Dashwa Lakes Pluton: a study of some analogue elements. *Chem. Geol.*, **55**, 361-373.

Kanai, Y., Okuyama, Y., Toshihiro, S. and Sakamaki, Y. (1998). Geochemical microbehaviour of natural U-series nuclides in granitic conglomerate from the Tono Mine, central Japan. *Geochem. J.*, **32**(6), 351-366.

Kaneko K. (1989). Surface chemistry of FeOOH microcrystals. Current problems in the conservation of metal antiquities. In XIII International Symposium on the conservation and restoration of cultural property. Tokio, Japan, October 4-6, 1989.

Kaplan, M.F. (1980). Characterization of weathered glass by analyzing ancient artifacts. In: Northrop C.J.M. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management II. Plenum Press, N.Y., pp. 85-92.

Kaplan, M.F. and Mendel, J.E. (1982). Ancient glass and the safe disposal of nuclear waste. *Archaeology,* **July/Aug.**, 22-29.

Karasaki, K. (1987). A new advection-dispersion code for calculating transport in fracture networks. In: LBL (Eds.) (Annual Report LBL-22090), LBNL, Berkeley, CA, USA, pp. 55-57.

Karlsson, F. and Lagerblad, B. (1998). The Nature and Use of Cement in Repository Construction and the Relevance of the *Maqarin Analogue Study. In: Smellie, J.A.T. (Eds.) Maqarin natural analogue study: Phase III.* (Technical Report SKB TR 98-04), SKB, Stockholm, Sweden, pp. app. R-3.

Karlsson, F., Smellie, J.A.T. and Höglund, L.O. (1994). The application of natural analogues to the Swedish SKB-91 safety performance assessment. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 307-319.

Kelly, D.P. (1987). Sulphur bacteria first again. *Nature*, **326**, 830.

Kerrish, J.F. (1987). *Groundwater chemistry at Yucca Mountain, Nevada, and vicinity.* (Report LA 10929 MS), LANL, Los Álamos, USA, 118 p.

Kersting, A.B., Efurd, D.W., Finnegan, D.L., Rokop, D.J., Smith, D.K. and Thompson, J.L. (1999). Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature*, **397**, 56-59.

Kervevan, C. and Baranger, P. (1998). SCS: Specific Chemical Simulators dedicated to chemistry-transport coupled modelling: Part I. Design and construction of an SCS. *Miner. Mag.*, **62A**, 771-772.

Kettlewell, D. (1994). The Fe-O-C-S-H system. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 65-73.

Kharaka, Y.K., Gunter, W., Aggarwal, P., Perkins, E.H. and DeBraal, J.D. (1988). *SOLMINEQ.88: a computer program code for geochemical modelling of water-rock interactions.* (Report USGS 88-4227), USGS, USA.

Khoury, H.N. and Milodowski, T.E. (1992). High temperature metamorphism and low temperature retrograde alteration of spontaneously combusted marls: the Maqarin cement analogue, Jordan. In: Kharaka, Y.K. and Maest, J. (Eds.) Proceedings of the 6th International Symposium on Water-Rock Interaction. Balkema, Rotterdam, Nederlands, pp. 1515-1518.

Khoury, H.N. and Nassir, S. (1982). High temperature mineralisation in the bituminous limestone in Maqarin area-Northern Jordan. *Neues Jb. Miner. Abh.,* **144**(2), 197-213.

Khoury, H.N., Salameh, E. and Abdul-Jaber, Q. (1995). Characteristics of an unusual highly alcaline water from the Maqarin area, northern Jordan. *J. Hydrol.*, **81**, 79-91.

Khoury, H.N., Salameh, E., Clark, I.D., Fritz, P., Baijali, W., Milodowski, A.E., Cave, M.R. and Alexander, W.R. (1992). A natural analogue of high pH cement pore waters from Maqarin area of northern Jordan I: Introduction to the site. *J. Geochem. Explor.*, **46**, 117-132.

Khoury, H.N., Salameh, E., Mazurek, M. and Alexander, W.R. (1998). Geology and hydrogeology of the Maqarin area. In: Smellie, J.A.T. (Eds.) *Maqarin natural analogue study: Phase III.* (Technical Report SKB TR 98-04), SKB, Stockholm, Sweden, pp. 39-70.

Kim, J.I. (1986). Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems. Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides. In: Kim,

J.I (Eds.) *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides.* Elsevier Science, New York, USA.

Kim, J.I., Buckau, G. and Klenze, R. (1988a). Natural colloids and generation of actinide pseudocolloids in groundwater. In Côme, B. (Eds.) CEC project Mirage - Second phase on migration of radionuclides in the geosphere. First summary progress report (1986-87). EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Kim, J.I., Buckau, G., Rommel, H. and Sohnius, B. (1988b). The migration behaviour of transuranic elements in Gorleben aquifer systems: colloid generation and retention processes. In: Apted, M.J. and Westerman, R.E. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 112. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 849-854.

Klemenc S., Budic, B., Hundnik, V. and Millic, Z. (1992). The application of ICP/AES atomic emission spectrometry to the analysis of metal artefacts from late bronze age. *Vestn. Sloven. Kemi. Drustva,* **39**(4), 461-469.

Kleykamp, K. (1985). The chemical state of fission products in oxide fuels. *J. Nucl. Mater.*, **131**, 221-246.

Knight, B. (1990). A review of the corrosion of iron from terrestrial sites and the problem of post-excavation corrosion. *The Conservator,* **14**, 37-43.

Komninou, A. and Sverjensky, D.A. (1996). Geochemical modeling of the formation of an unconformity-type uranium deposit. *Econ. Geol.*, **91**, 590-606.

Konikov, L.F. and Bredehoeft, J.D. (1992). Groundwater models can not be validated. *Adv. Water Resour.*, **15**, 367-369.

Koskinen, L. and Kattilakoski, E. (1997). *Modelling of deep groundwater flow under natural conditions at the Palmottu site. The Palmottu Analogue Project.* (Technical Report SKB 97-03), SKB, Stockholm, Sweden, 31 p.

Kotzer, T.G. and Kyser, T.K. (1995). Petrogenesis of the Protherozoic Athabasca Basin, nothern Saskatchewan, Canada, and its relation to diagenesis, hydrothermal uranium mineralisation and paleohydrogeology. *Chem. Geol.*, **120**, 45-89.

Kovach, L.A., Birchard, G.F. and Ott, W.R. (1994). The Alligator Rivers Analogue Project: a regulatory perspective. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 129-134.

Krumhansl, J.L. and Stockman, H.W. (1988). Site selection criteria and preliminary results from the Valles Caldera natural analogue study. In: Flow and Transport Through Unsaturated Fractured Rock- Related to High Level waste disposal. Proceedings of Workshop IV. pp. 249-276.

Kuivamäki, A., Paananen, M. and Kurimo, M. (1993). *Bedrock structures and lithology around the Palmottu uranium deposit.* (Report 83), GSF-NWDR, Helsinki, Finland.

Kumpulainen, H., Melamed, A., Pitkänen, P., Valkiainen, M. and Manninen, P. (1992). Elemental mobility in crystalline rock around open fractures at Palmottu. In: Suksi, J. and Ruskeeniemi, T. (Eds.) *Matrix diffusion-Evidence from drill core studies at Palmottu.* (Progress Report YST 73), GSF-NWDR, Helsinki, Finland, pp. 99-110.

Laaksoharju, M. and Degueldre, C. (1999). *Palmottu colloid study. The Palmottu Analogue Project.* (Technical Report 99-05), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 18 p.

Laaksoharju, M. and Skarman, C. (1995). *Multivariate mixing and mass balance calculations of the Cigar Lake groundwaters.* (Internal Report), SKB, Stockholm, Sweden.

Laaksoharju, M. and Wallin, B. (Ed.) (1997). Evolution of the groundwater chemistry at the Äspö Hard Rock Laboratory. Proceedings of the second Äspö International Geochemistry Workshop, Äspö, Sweden, June 6-7, 1995. SKB, Stockholm, Sweden.

Laaksoharju, M., Gurban, I. and Andersson, C. (1999). *Indications of the origin and evolution of the groundwater at Palmottu. The Palmottu Analogue Project.* (Technical Report 99-03), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Laaksoharju, M., Gurban, I. and Skarman, C. (1998). *Summary of hydrochemical conditions at Aberg, Beberg and Ceberg.* (Technical Report SKB 98-03), SKB, Stockholm, Sweden.

Laaksoharju, M., Smellie, J. A.T., Nilsson, A-C and Skarman, C. (1995). *Groundwater sampling and chemical characterisation of the Laxemar deep borehole KLX02.* (Technical Report SKB 95-05), SKB, Stockholm, Sweden.

Lagerblad, B. and Trägardh, J. (1995). *Conceptual model for concrete long time degradation in a deep nuclear waste repository.* (Technical Report SKB TR 95-21), SKB, Stockholm, Sweden, 104 p.

Landais, P. (1993). *Bitumens in uranium deposits.* In: Parnell, J., Kucha, H. and

Landais, P. (Eds.) Bitumens in ore deposits. Springer-Verlag, New York, USA.

Langmuir, D. (1978). Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with application to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **42**, 547-569.

Langmuir, D. (1997). Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, 600 p.

Lasaga, A.C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, **89**, 4009-4025.

LBL (1986). (Annual Report LBL-22090), LBNL, Berkeley, CA, USA.

Le Guern, C., Baranger, Ph. and Casanova, J. (1999a). *Modelling exercise: Role of sorption processes-coupled transport modelling.* (Technical Report), BRGM, Orléans, France, 27 p.

Le Guern, C., Baranguer, Ph. and Casanova, J. (1999b). *Water-rock interactions: Experimental sorption study on fracture surfaces. The Palmottu Analogue Project.* (Report 99-08), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Lee, C.F. (1986). A case history on long-term effectiveness of clay sealant. In: Côme, B. and Chapman, N.A. (Eds.) CEC Natural Analogue Working Group. First Meeting. Brussels, Belgium, November 5-7, 1985. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 172-190.

Lemire, L.M. (1988). *Effects of high ionic strength groundwaters on calculated equilibrium concentrations in the uranium-water systems.* (Technical Report AECL 9549), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada.

Leventhal, J.S., Daws, T.A. and Frye, J.S. (1986). Organic geochemical analysis of sedimentary organic matter associated with uranium. *Appl. Geochem.,* **1**, 241-247.

Lewen, M.D. and Buchardt, B. (1989). Irradiation of organic matter by uranium decay in Alum Shale, Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1307-1322.

Liang, L., Mc Carthy, J.F., Jolley, L.W., Mc Nabb, J.A. and Mehlhorn, T.W. (1993). *Iron dynamics: transformation of Fe(II) / Fe(III) during injection of natural organic matter in a sandy aquifer.* (Technical Report Posiva 96-15), POSIVA, Hesinki, Finland.

Lichtner, P.C. (1992). Time-space continuum description of fluid/rock interaction in permeable media. *Water Resour. Res.*, **28**, 3135-3155.

Lichtner, P.C. (1996). Continuum formulation for multicomponent-multiphase reactive transport. In: Lichtner, P.C., Steefel, C.I. and Oelkers, E.H. (Eds.) *Reactive Transport in Porous Media.* Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA, pp. 1-81.

Lichtner, P.C. and Waber, N. (1992). Redox front geochemistry and weathering: theory with application to the Osamu Utsumi uranium mine, Poços de Caldas, Brazil. *J. Geochem. Explor.*, **45**, 521-564.

Liew, S.K. and Read, D. (1988). *Development of the CHEMTARD coupled process simulator for use in risk assessment.* (Technical Report DOE RW 88051), DOE-UK, London, UK.

Lindqvist, J. (1996). The use of Natural Analogues in public relations. In: von Maravic, H. and Smellie, J.AT. (Eds.) Proceedings of the Sixth EC Natural Analogue Working Group (NAWG) Meeting. Sante Fe, NM, USA, September 12-16, 1994. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 283-286.

Linklater, C. M. (Ed.) (1998). *A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock.* (Science Report S/98/003), NIREX, Harwell, Oxfordshire, UK, 301 p.

Linklater, C.M., Albinsson, Y., Alexander, W.R., Casas, I., McKinley, I.G. and Sellin, P. (1996). A natural analogue for high pH cement pore waters from the Maqarin area of northern Jordan: comparison of predicted and observed trace element chemistry of uranium and selenium. *J. Contam. Hydrol.*, **21**, 59-69.

Lippard, S.J., Shelton, A.W. and Gass, I.G. (1986). The Ophiolite of Northern Oman. *Geol. Soc. Mem.*, **11**, 177.

Liu, J. (1995). *Development and test of models in the natural analogue studies of the Cigar Lake uranium deposit.* Ph. D. Thesis, Department of chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

Liu, J. and Neretnieks, I. (1994). Some evidence of radiolysis in a uranium orebody. Quantification and interpretation. In Barkatt, A. and Van Konynenburg, R. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management XVII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 333. MRS, Warrendale, PA, USA.

Liu, J., Neretnieks, I. and Yu, J.-W. (1994). Mass transport modeling. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 342-374.

Liu, X. And Byrne, R.H. (1997). Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **61**, 1625-1633.

Lombardi, S. and Valentini, G. (1996). The Dunarobba forest as natural analogue. Analysis of the geoenvironmental factors controlling the wood preservation. In von Maravic, H. and Smellie, J.AT. (Eds.) Proceedings of the Sixth EC Natural Analogue Working Group (NAWG) Meeting. Sante Fe, NM, USA, September 12-16, 1994. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Loss, R.D., Rosman, K.J.R. and De Laeter, J.R. (1984). Transport of symmetric mass region fission products at the Oklo natural reactors. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **68**, 240-248.

Louvat, D. and Davies, C. (Ed.) (1998). OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg.

Louvat, D., Toulhoat, P. and Smellie, J. (1996). Hydrochemical characterization of Okelobondo & Bangombé aquifer systems-application to radionuclides migration. In: Blanc, P.L. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the fourth joint EC-CEA progress and final meeting. Saclay, France, June 22-23, 1995. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 111-124.

Lumpkin, G.R. and Ewing, R.C. (1989). Alpha-decay damage and annealing effects in natural pyrochlore: analogues for long-term radiation damage effects in actinide pyrochlore structure types. In: Lutze, V.W. and Ewing, R.C. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 127. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 253-260.

Lumpkin, G.R. and Mariano, A.N. (1996). Natural occurrence and stability of pyrochlore in carbonatites, related hydrotermal systems and weathering environments. In: Murphy, W.M. and Kanecht, D.A. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management XIX. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 412. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 831-838.

Lumpkin, G.R., Hart, K.P., McGlinn, P.J. and Payne, T.E. (1994). Retention of actinides in natural pyrochlores and zirconolites. *Radiochim. Acta*, **66/67**, 469-474.

Lundén, I. and Andersson, K. (1989). Modelling of the mixing of cement pore water and groundwater using the PHREEQE code. In: Lutze, V.W. and Ewing, R.C. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 127. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 949-956.

Lutze, W. and Grambow, B. (1988). The use of natural analogs in the long-term extrapolation of glass corrosion processes. In Côme, B. (Eds.) CEC project Mirage - Second phase on migration of radionuclides in the geosphere. First summary progress report (1986-87). EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Lutze, W., Marples, J.A.C. and Memenamin, T. (1990). *Repository systems simulation test compilation and evaluation of the results for the salt option. Granite option. Clay option.* (Report EUR 12544), CEC, Brussels, Belgium.

MacKenzie, A.B., Scott, R.D., Linsalata, P., Miekeley, N., Osmond, J.K. and Curtis, D.J. (1991). *Poços de Caldas Rep.7. Natural radionuclide and stable element studies of rock samples from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil.* (Technical Report SKB 90-16), SKB, Stockholm, Sweden.

MacKenzie, B., Witton, A.N., Shimmield, T.M., Jemeielita, R.A., Scott, R.D. and Hooker, P.J. (1989). *Natural decay series radionuclide studies at the Needle´s Eye natural analogue site, II, 1989-1991.* (Technical Report WE/91/37), BGS, Keyworth, Nottingham, UK.

Made, B. (1993). *STELE, modèle couplé chimie-transport. Concepts et notice d'utilisation.* (Rapport EMP/CIG LHM RD 93/60), EMP, Paris, France, 258 p.

Madé, B., Ledoux, E., Ayora, C. and Salas, J. (2000a). Coupled chemical transport modelling of uranium around the reaction zone at Bangombé (Oklo, Gabon). In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 307-322.

Madé, B., Ledoux, E., Salignac, A.L., Le Boursicaud, B. and Gurban, I. (2000b). Modélisation du transport réactif de l'uranium autour du réacteur nucléaire naturel de Bangombé (Oklo, Gabon). *CR. Acad. Sci.*, **331**, 587-594.

Maeck, W.J., Spraktes, F.W., Tromp, R.L. and Keller, J.H. (1975). *Le Phénomène Oklo. Analytical results, recommended nuclear constants and suggested correlations for the evaluation of Oklo fission product data.* (Report), IAEA, Viena, Austria, 319-339 p.

Mallinson, L.G. and Davies (1987). *A historical examination of concrete.* (Report EUR 10937), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 309 p.

Malow, G. and Ewing, R.G. (1980). Nuclear waste glasses and volcanic glasses: a comparison of their stabilities. In: Northrop C.J.M. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management II. Plenum Press, N.Y., pp. 315-322.

Maravic von, H. (Ed.) (2001). Book of Abstracts. 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Marcos, N. (1996). *The Hyrkkölä native copper mineralization as a natural analogue for copper canisters.* (Technical Report POSIVA-96-15), POSIVA, Helsinki, Finland, 38 p.

Marcos, N. and Ahonen, L. (1999). *New data on the Hyrkkölä U-Cu mineralization: the behaviour of native copper in a natural environment.* (Technical Report POSIVA 99-23), POSIVA, Helsinki, Finland, 78 p.

Marín, C. and Campos, R. (1992). *Structural study of Experimental Station El Berrocal (Toledo, Spain).* (Progress Report), CIEMAT, Madrid, Spain.

Marín, C., Campos, R., Pérez del Villar, L. and Pardillo, J. (1996). Geology of the *El Berrocal site, Spain. Topical Report 1. In: ENRESA (Eds.) El Berrocal Project. Characterizarion and validation of natural radionuclide migration processes under real conditions on the fissured granitic environment. Volume I: Geological studies.* (Topical Report PTNP 01/96), ENRESA, Madrid, Spain, pp. 7-300.

Marmont, S. (1987). Ore deposit models. Unconformity-type uranium deposits. *Geosci. Can.,* **14**, 219-229.

Marsily, G. (1990). Calculation tools. In: *MIRAGE Program. Second Phase on Migration of Radionuclides in the Geosfere. Third (and final) summary progress report (work period 1989).* (Report EUR 12858 EN), CEC.

Mathieu, R. (1999). *Reconstitution des paléocirculations fluides et des migrations élémentaires dans l'environnement des réacteurs nucléaires d'Oklo (Gabon) et des argilites de Tournemire (France).* Thèse, INPL, Nancy, France.

Mathieu, R. and Cuney, M. (1998). Space-time evolution of fluid circulations in the Franceville basin and around Oklo-Okélobondo and Bangombé nuclear reactor zones (Gabon). In: Louvat, D. and Davies, C. (Eds.) OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg, pp. 111-121.

Mathieu, R., Cuney, M., Cathelineau, M., Gauthier-Lafaye, F., Zetterström, L., Michaud, V. and Pourcelot, L. (2000). Fluid paleocirculations reconstruction and LREE-U-Zr-P-Pb mobility in the Franceville basin and around Oklo natural reaction zones (Gabon). In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic,

H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 3-16.

Mattson, E. (1983). *Corrosion resistance of a copper canister for spent nuclear fuel.* (Report SKB TR 83-24), SKB, Stockholm, Sweden.

Mavrogenes, J.A. and Bodnar, R.J (1994). Hydrogen movement into and out of fluid inclusions in quartz: experimental evidence and geological inmplications. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **58**, 141-148.

McKenzie, A.B., Scott, R.D., Linsalata, P. and Miekeley, N. (1992). Natural decay series studies of the redox front system in the Poços de Caldas uranium mineralization. *J. Geochem. Explor.*, **45**, 289-322.

McKinley, I.G. (1989). *Applying natural analogues in predictive performance assessment.* (Internal Report), NAGRA, Wettingen, Switzerland.

McKinley, I.G. and Alexander, W.R. (1992). A review of the use of natural analogues to test performance assesment models of a cementitious near-field. *Waste Manage.*, **12**, 253-259.

McKinley, I.G. and Alexander, W.R. (1996). The uses of natural analogue input in repository performance assessment: An overview. In: von Maravic, H. and Smellie, J.AT. (Eds.) Proceedings of the Sixth EC Natural Analogue Working Group (NAWG) Meeting. Sante Fe, NM, USA, September 12-16, 1994. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 273-283.

McKinley, I.G. and Frick, U. (1989). Swiss natural analogue research. In: Côme, B. and Chapman, N.A. (Eds.) CEC Natural Analogue Working Group. Third Meeting. Snowbird, near Salt Lake City, USA, June 15-17, 1988. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 104-109.

McKinley, I.G., Bath, A.H., Berner, U., Cave, M. and Neal, C. (1988). Results of the Oman Analogue Study. *Radiochim. Acta,* **44/45**, 311-316.

Mcneil, M. and Little, B. (1992). Corrosion mechanisms for copper and silver objects in near-surface environments. *J. Am. Inst. Conserv.*, **31**(3), 355-366.

Medina, A. y Carrera, J. (1996). Coupled estimation of flow and solute transport parameters. *Water Resour. Res.*, **32**, 3063-3076.

Meijers, H.J.M., Abelskamp, K.A.N., Leenheer, R. and Kars, H. (1997). Conservation and restoration of archaeological material in the Netherlands with special regard to metal objects. *Metal 95*, **1**, 127-131.

Mènager, M.-T., Petit, J.-C and Brocandel, M. (1992). The migration of radionu-

clides in granite: a review based on natural analogues. *Appl. Geochem.*, **1**, 217-238.

Menet, C., Ménager, M.T. and Petit, J.C. (1992). Migration of radioelements around the new nuclear reactors at Oklo: Analogies with a High-Level Waste Repository. *Radiochim. Acta,* **58**, 395.

Menet-Dressayre, C. (1992). *Étude du comportement géochimique des radioéléments et de leurs descendants autour des réacteurs naturels 10 et 13 d'Oklo (Gabon). Application au stockage des déchets de haute activité.* Thèse Doctorale, Univ. Paris XI, Orsay, France, 191 p.

Menet-Dressayre, C. and Ménager, M. (1994). Migration of radioelements around the new nuclear reactors at Oklo: petrological and geochemical results. In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 37-44.

Meyer, F.M., Drennan, G.R., Robb, L.J., Cathelineau, M., Dubessy, J. and Landais, P. (1991). Conditions of Au-U mineralisation in Witwatersrand reef. In: Pagel, M. and Leroy, J.L. (Eds.) *Source, transport and deposition of metals.* A.A. Balkema, Rotterdam, Holland, pp. 681-684.

Michaud, V. (1998). Synthesis of existing information on the Oklo basin geology: Questions and prospects. In: Louvat, D. and Davies, C. (Eds.) OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg, pp. 27-48.

Miekeley, N., Coutinho de Jesus, H., Porto da Silveira, C.L., Linsalata, P., Morse, R. and Osmond, J.K. (1991). *Natural series radionuclide and rare-earth element geochemistry of waters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil.* (Technical Report SKB 90-17), SKB, Stockholm, Sweden.

Miekeley, N., Coutinho de Jesus, O., Porto da Silveira, C.L. and Degueldre, C. (1992b). Chemical and physical characterization of suspended particles and colloids in waters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil. *J. Geochem. Explor.,* **45**, 409-437.

Miekeley, N., Coutinho de Jesus, O., Porto da Silveira, C.L., Linsalata, P. and Morse, R. (1992a). Rare earth elements in groundwaters from the Osamu Utsumi mine and the Morro do Ferro analogue study sites, Poços de caldas, Brazil. *J. Geochem. Explor.,* **45**, 365-387.

Mihok, L. (1991). Archaeometallurgical research in Czechoslovakia in 1989. *Archeomaterials,* **5**(1), 111-115.

Miller, C.W. and Benson, L.V. (1983). Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogeneous system: model development and application. *Water Resour. Res.*, **19**, 381-391.

Miller, J.D.A. (1981). Metals. In: Rose, A.H. (Eds.) *Economic Microbiology.* Academic Press, New York, USA.

Miller, J.M. and Taylor, K. (1966). Uranium mineralization near Dalbeattie, Kirkudgbrightshire. *Bull. Geol. Surv. G. B.*, **25**, 1-18.

Miller, W.M. (1996). Archaeological materials as natural analogues for the geological disposal of radioactive waste. In Cortfield M., Hinton P., Nixon T. and Pollard M. (Eds.) Preserving archaeological remains in situ conference proceedings. London, UK.

Miller, W.M. and Chapman, N.A. (1995). Postcards from the past: archaeological and industrial analogues for deep repository materials. *Radwaste Mag.*, **2**, 32-42.

Miller, W.M., Alexander, R., Chapman, N., McKinley, I. and Smellie, J. (1994). *Natural analogue studies in the geological disposal of radioactive wastes.* Elsevier, Amsterdam, Netherlands, vol. 57, 395 p.

Miller, W.M., Alexander, R., Chapman, N., McKinley, I. and Smellie, J. (2000). *Geological disposal of radioactive waste and natural analogues. Lessons from Nature and archeology.* Pergamon, Amsterdam, vol. 2, 316 p. Waste Management Series.

Milodowski, A.E. (Ed.) (1992). (Internal Report NIB 92-50), NAGRA, Wettingen, Switzerland.

Milodowski, A.E. et al. (1998). A natural analogue study of the *Maqarin hyperalkaline groundwaters. III* A further study of hyperalkaline plume/host rock interaction. In: Smellie, J.A.T. (Eds.) Maqarin natural analogue study: Phase III. (Technical Report SKB TR 98-04), SKB, Stockholm, Sweden.

Milodowski, A.E., Basham, I.R., Hyslop, E.K. and Pearce, J.M. (1991). *The uranium source-term mineralogy and geochemistry at the Broubster natural analogue site, Caithness.* (Topical Report EUR 13280), CEC, Brussels, Belgium.

Milodowski, A.E., George, I.A., Bloodworth, A.J. and Robins, N.S. (1985). *Reactivity of Ordinary Portland Cement (OPC) grout and various lithologies*

from the Harwell Research Site. (Report FLPU 85-15), BGS, Harwell, Oxfordshire, UK.

Milodowski, A.E., Hyslop, E.K., Khoury, H.N. and Salameh, E. (1998). Site description and field sampling programme. In: Linklater, C. M. (Eds.) *A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock.* (Science Report S/98/003), NIREX, Harwell, Oxfordshire, UK, pp. 10-47.

Milodowski, A.E., Pearce, H.M., Hyslop, E.K., Hughes, C.R., Inglethorp, S.D.J., Strong, G.E., Wheal, N., MacKenzie, A.B., Karnland, O. and Khouty, H.N. (1998). Mineralogy and Petrology. In: Linklater, C. M. (Eds.) *A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock.* (Science Report S/98/003), NIREX, Harwell, Oxfordshire, UK, pp. 70-145.

Molinero, J. (2000). *Testing and validation of numerical models of groundwater flow, solute transport and chemical reactions in fractured granites: A quantitative study of the hydrogeological and hydrochemical impact produced by the construction of the Äspö URL (Sweden).* Tesis Doctoral, ETSICCP. Universidade da Coruña, A Coruña, Spain.

Montenegro, L., Samper, J. and Delgado, J. (1997). *Síntesis de las propiedades de las principales cadenas radiactivas para su implementación en los códigos de transporte reactivo.* (Progress Report Informe Técnico nº 2), UDC, A Coruña, Spain, 61 p.

Moorey, P.R.S. (1991). Review of old world archaeometallurgy: Proceedings of the International Symposium "Old world archaeometallurgy". *Archaeomaterials*, **5**(1), 117-119.

Moulin, V. and Vilarem, J.P. (1994). Analysis of waters from the Oklo reactor area: preliminary results on the content of organic substances and colloids. In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 101-116.

Müller-Vonmoos, M., Kahr, G. and Madsen, F.T. (1994). Intercrystalline swelling of mixed layer illite/smectite in K-bentonites. *Clay Miner.,* **29**, 205-213.

Müller-Vonmoos, M., Kahr, G., Bucher, F. and Madsen, F.T. (1990). Investigation of Kinnekulle K-bentonite aimed at assessing the long-term stability of bentonites under repository conditions. *Eng. Geol.*, **28**, 269-280.

Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Yanese, N., Sato, T., Kimura, H., Sekine, K., Edis, R., Koppi, A.J., Klessa, D.A., Conoley, C., Nagano, T., Nakashima, S. and Ewing, R.C. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 9: Weathering and its effects on uranium redistribution.* (Final Report DOE HMIP RR 92/079), DOE-UK, London, UK, 138 p.

Murakami, T., Ohnuki, T., Isobe, H. and Sato, T. (1997). Mobility of uranium during weathering. *Am. Miner.*, **82**, 888-889.

Murphy, W.M. and Pearcy, E.C. (1996). Natural analog support for undersaturated transport modelling using data from the Akrotiri archaeological site. In: Murphy, W.M. and Kanecht, D.A. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management XIX. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 412. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 817-822.

Murphy, W.M., Pearcy, E.C., Green, R.T., Prikryl, J.D., Mohanty, S., Leslie, B.W. and Nedungandi, A. (1997). A test of the long-term, predictive, geochemical transport modelling at the Akrotiri archaeological site. *J. Contam. Hydrol.*, **29**, 245-279.

Murphy, W.M., Picket, D.A., Pearcy, E.C. and Turner, D.R. (2001). Peña Blanca data in source term and performance assesment models for Yucca Mountain. In Maravic von, H. (Eds.) Book of Abstracts. 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

NAGRA (1992). *A natural analogue study of the Maqarin hyperalkaline groundwaters. I. Source term description and thermodynamic database testing.* (Technical Report NTB 91-10), NAGRA, Wettingen, Switzerland, 240 p.

NAGRA (1994a). *Kristallin-I. Safety Assessment Report.* (Technical Report NTB TR 93-22), NAGRA, Wettingen, Switzerland, 396 p.

NAGRA (1994b). *Endlager für schwach-und mittelaktive Abfälle (Endlager SMA)-Bericht zur Langzeitsicherheit des Endlagers SM A am Standort Wellenberg.* (Technical Report NTB 94-06), NAGRA, Wettingen, Switzerland.

Nagy, B. (1993). Kerogens and bitumens in Precambrian uraniferous ore deposits: Witwatersand, South Africa; Elliot Lake, Canada and the natural fission reactors, Oklo, Gabon. In: Parnell, J., Kucha, H. and Landais, P. (Eds.) *Bitumens in ore deposits.* Springer-Verlag, New York, USA.

Nagy, B. (1996). Heterogeneous composition and texture of the Oklo and Bangombé natural fission reactors. In: Blanc, P.L. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the fourth joint EC-CEA progress and

final meeting. Saclay, France, June 22-23, 1995. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 169-179.

Nagy, B., Gauthier-Lafaye, F., Holliger, P., Mossman, D., Leventhal, J., Rigali, M. and Parnell, J. (1993). Role of organic matter in the Proterozoic Oklo natural fission reactors, Gabon, Africa. *Geology*, **21**, 655-658.

Naish, C.C., and Balkwill, P.H. (1991). *The anaerobic corrosion of carbon steel in concrete: Final reportfor work commissionied jointly by the Commission of the European Communities and United Kingdom.* (Report NSS/R273), NIREX, Harwell, Oxfordshire, UK.

Naudet, R. (1991). *Oklo: des Réacteurs Nucléaires Fossiles. Étude Physique.* Collection du Commisariat à l`Energie Atomique, Paris, France, 695 p.

Navrátil, O., Hála, J., Kopunec, R., Macásek, F., Mikulaj, V. and Leseticky, L. (1992). *Nuclear Chemistry*. Ellis Horwood-Prentice Hall, 389 p.

NEA OECD (1986). *Extracts from the OECD/NEA chemical thermodynamic database, supplied by H. Wanner.* (Report), NEA OECD, Paris, France.

NEA OECD (1991). *Disposal of Radioactive Waste: Review of Safety Assessment Methods.* NEA OECD, París, France.

NEA OECD (1996). *Survey of Thermodynamic and kinetic databases.* (Task Group Report NEA NSC DOC(96)27), NEA OECD, Paris, France.

NEA OECD (1997). *Lessons Learnt from Ten Performance Assessment Studies.* OECD Nuclear Energy Agency, París, France, 129 p

NEA OECD (1999). Confidence in the Long-term Safety of Deep Geological Repositories. Its Development and Communication. NEA-OECD, Paris, France, 79 p.

Neal, C. and Stanger, G. (1983). Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **66,** 315-320.

Neall, F.B., Baertschi, P., McKinley, I.G., Smith, P.A., Sumerling, T.J. and Umeki, H. (1994). *Kristallin-I - results in perspective.* (Technical Report NTB 93-23), NAGRA, Wettingen, Switzerland, 120 p.

Needham, R.S. and Stuart-Smith, P.G. (1980). Geology of the Alligator Rivers uranium field. In: Ferguson, J. and Goleby, A.B. (Eds.) *Uranium in the Pine Creek Geosyncline.* IAEA, Vienna, Austria, pp. 233-257.

Negrel, P. and Casanova, J. (1999). *Strontium and boron isotopic characterisation of the Palmottu hydrosystem.* (Technical Report SKB 99-03), SKB, Stockholm, Sweden.

Nesbitt, H.W. (1997). Estimation of the thermodynamic properties of Na- Ca- and Mg-beidellites. *Can. Miner.*, **15**, 22-30.

Nesbitt, H.W., Kettlewell, D. and Cramer, J.J. (1992). SPECIATE, a spread-sheet-based speciation program for aqueous radionuclides. In: Kharaka, Y.K. and Maest, J. (Eds.) Proceedings of the 6th International Symposium on Water-Rock Interaction. Balkema, Rotterdam, Nederlands, pp. 237-238.

Neuilly, M., Bussac, J., Frèjacques, C., Nief, G., Vendryes, G. and Yvon, J. (1972). Sur l'existence dans un passé reculé d'une réaction en chaîne naturelle de fissions, dans le gisement d'uranium k'Oklo (Gabon). *CR. Acad. Sci.,* **275**, 1847-1849.

Nightingale, T.J. (1988). *Mobilisation and redistribution of radionuclides during weathering of a uranium orebody.* MSC Thesis, Universidad de Sidney, Australia.

Niini, H., Blomqvist, R. Kuivamäki, A., Vesterinen, M., Tuokko, T. and Hakkarainen, V. (1993). *Deep groundwater flow at Palmottu.* (Report GSFR 83), GSF-NWDR, Helsinki, Finland.

Noranda Australia Limited (1978). *Koongarra project draft environmental impact statement, 3 volumes.* Noranda Australia Limited, Australia.

Nordman, H.. and Rasilainen, K. (1999). *Migration modelling exercise of the Palmottu project-PA approach. The Palmottu Analogue Project.* (Technical Report 99-18), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 47 p.

Nordstrom, D.K., McNutt, R.H., Puigdoènech, I., Smellie, J.A.T. and Wolf, M. (1992). Groundwater chemistry and geochemical modelling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi mine and the Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *J. Geochem. Explor.*, **45**, 249-287.

Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H.M., Jones, B.F. and Parkhurst, D. (1990). Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. In: Melchior, D.C. and Basset, R.L. (Eds.) *Chemical Modeling of Aqueous Systems II.* pp. 398-413.

Nordstrom, D.K., Puigdomènench, I. and McNutt, R.H. (1991). *Geochemical modelling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil.* (Technical Report SKB TR 90-23), SKB, Stockholm, Sweden, 31 p.

Noy, D.J. (1982). *The development of computer programs for the three dimensional*

analysis of groundwater and mass transport. (Report ENPU 82-15), Rep. Inst. Geol. Sci..

Noy, D.J. (1990a). *The application of NAMMU to the Needle's Eye natural analogue site.* (Technical Report WE/90/27), BGS, Keyworth, Nottingham, UK.

Noy, D.J. (1990b). *The application of NAMMU to the Broubster natural analogue site.* (Technical Report DOE RW 90.076), DOE-UK, London, UK, 12 p.

Ochiai, Y., Yamakawa, M., Takeda, S and Harashima, F. (1989). A natural analogue study on Tono uranium deposit in Japan. In: Côme, B. and Chapman, N.A. (Eds.) CEC Natural Analogue Working Group. Third Meeting. Snowbird, near Salt Lake City, USA, June 15-17, 1988. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 126-138.

Olivella, S. (1995). *CODE_BRIGHT Manual (not published).* (Report), ET-SECCPB-UPC, Barcelona, Spain.

Ollila , K. and Ahonen, L. (1998). *Solubilities of uranium for TILA-99.* (Report POSIVA 98-13), POSIVA, Helsinki, Finland.

Osmond, J.K., Cowart, J.B. and Ivanovich, M. (1983). Uranium isotopic disequilibrium in groundwaters as an indicator of anomalies. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **34**, 283-308.

Oversby, V.M. (2000). Oklo Natural Analogue Project, Phase II. Performance Assessment Applications. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 391-400.

Oversby, V.M. (1996). *Criticality in a high level waste repository. A review of some important factors and an assessment of the lessons that can be learned from the Oklo reactors.* (Technical Report SKB TR 96-07), SKB, Stockholm, Sweden, 56 p.

Paananen, M. and Blomqvist, R. (Ed.) (1994). *The Palmottu Natural Analogue Project, Preliminary hydrogeological model of Palmottu.* (Technical Report YST 88), GSF-NWDR, Helsinki, Finland, 82 p.

Papelis, C., Hayes, K.F. and Leckie, J.O. (1988). (Civil Eng. Report 306), Stanford Univ. Dept., USA.

Pardillo, J. and Marín, C (1992). *El Berrocal project. Fracture analysis at boreholes S13, S14, S15, S16.* (Interim Report EB CIEMAT 93-1), CIEMAT, Madrid, Spain.

Parkhurst, D.L. (1995). *User's guide to PHREEQC, a computer program for speciation,reac-tion-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations.* (Tecnical Report USGS R-95-4227), USGS, USA, 143 p.

Parkhurst, D.L., Plummer, L.N. and Thorstenson D.C. (1982). *BALANCE, a computer program for calculating mass trans-fer for geochemical reactions in groundwater.* (Technical Report USGS R-82-14), USGS, USA, 29 p.

Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. and Plumer, L.N. (1980). *PHREEQE, a computer program for geochemical calculations.* (Technical Report USGS R-80-96), USGS, USA, 193 p.

Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. and Plummer, L.N. (1985). *PHREEQE-A computer program for geochemical calculations.* (Technical Report USGS WRI 80-96), USGS, USA.

Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. and Plumer, L.N. (1990). *PHREEQE, a computer program for geochemical calculations.* Revised by J.V. Tisaranni & P.D. Glynn. (Technical Report USGS R-80--96), USGS, USA, 193 p.

Parneix, J.C. (1992). Effects of hydrotermal alteration on radioelement migration from a hypothetical disposal site for high level radioactive waste: Example from the Auriat granite, France. *Appl. Geochem*., **1**, 253-268.

Parneix, J.C., Mènager, M.T., Trotignon, L. and Petit, J.C. (1988). Hydrotermal alteration in the Auriat Granite (Massif Central, France). Analogy with a radwaste disposal. In Côme, B. (Eds.) CEC project Mirage - Second phase on migration of radionuclides in the geosphere. First summary progress report (1986-87). EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Parnell, J., Kucha, H. and Landais, P. (Ed.) (1993). *Bitumens in ore deposits.* Springer-Verlag, New York, USA.

Pate, S.M; McKinley, I. G. and Alexander, W.R. (1994). Use of Natural Analogue Test Cases to Evaluate a New Performance Assesment TDB. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. Appendix 1.

Payne, T.E., Edis, R., Herczeg, A.L., Sekine, K., Seo, T., Waite, T.D. and Yanase, N. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 7: Groundwater chemistry.* (Final Report DOE HMIP RR 92/077), DOE-UK, London, UK, 185 p.

Payne, T.E., Edis, R., Herczeg, A.L., Sekine, K., Seo, T., Waite, T.D. and Yanase, N. (1994). The chemistry and isotopic composition of Koongarra groundwaters. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 65-70.

Pearcy, E.C. and Murphy, W.M. (1991). *Geochemical natural analogs. Literature Review.* (Technical Report CNWRA 90-008), CNWRA, San Antonio, TX, USA, 128 p.

Pearcy, E.C., Prikril, J.D., Murphy, W.M. and Leslie, B.W. (1994). Alteration of uraninite from the Nopal I deposit, Peña Blanca District, Chihuahua, Mexico, compared to degradation of spent nuclear fuel in the proposed US high-level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada. *Appl. Geochem.*, **9**, 713-732.

Pearson, F.J. Jr. and Berner, U. (1991). *Nagra thermochemical data base - I. Core data.* (Technical Report NTB 91-17), NAGRA, Wettingen, Switzerland, 70 p.

Pearson, F.J. Jr., Berner, U. and Hummel, W. (1992). *Nagra thermochemical data base - II. Supplemental Data 05/92.* (Technical Report NTB 91-18), NAGRA, Wettingen, Switzerland, 250 p.

Pedersen, K. (1995). *The role of microbes in the Cigar Lake uranium deposit.* (Internal Report), SKB, Stockholm, Sweden.

Pedersen, K. and Haveman, S. (1999). *Analysis of diversity and distribution of microorganisms in Palmottu groundwater and evaluation of their influence on redox potential and radionuclide migration. The Palmottu Analogue Project.* (Report 99-24), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Pelayo, M., Pérez del Villar,L. and Cozar, J.S. (1996). Caracterización mineralógica y geoquímica de los rellenos de fracturas del macizo de El Berrocal (Sierra de Gredos) en relación con los procesos de migración/retención de los radionucleidos naturales. *Bol. Geol. Min.*, (107), 75-89.

Pellegrini, R., Horseman, S., Kemp, S., Rochelle, C., Boisson, J.-Y., Lombardi, S., Bouchet, A. and Parneix, J.C. (1999). *Natural analogues of thermo-hydro-chemical and thermo-hydro-mechanical response.* (Report EUR 19114), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Pellegrini, R., Lombardi, S., Rochelle, C., Boisson, J.Y. and Parneix, J.C. (2001). Thermal effects of clay barrier materials: Stress related effects. In Maravic

von, H. (Eds.) Book of Abstracts. 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Penrose, W.R., Polzer, W.L., Essington, E.H., Nelon, D.M. and Orlandini, K.A. (1990). Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 228-234.

Peña, J. and Gimeno, M.J. (1997). 3-D *Model of the Palmottu site fractured medium.* (Internal Report CIEMAT/IMA/540/54C20/02/97), CIEMAT, Madrid, Spain.

Peña, J., Gimeno, M.J.,García, M., Vela, A. and Gil R. (1998). Application of the MPATH code for the simulation of a redox front movement and a weathering profile in the reactor zone of Bangombé (Gabón). In EURESCO (Eds.) Characterisation of Reactive Transport in Natural Systems, Book of Abstracts. European Research Conference on "Geochemistry of Crustal Fluids, Crete, Greece, May 22-27, 1998.

Peña, J., Turrero, M.J., Gómez, P., Garralón, A., Duro, L., Arcos, D. and Bruno, J. (2000). Water-Rock Interaction Processes in Okélobondo. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 245-252.

Percival, J. (1990). *Clay mineralogy, geochemistry and partitioning of uranium within the alteration halo of the Cigar Lake uranium deposit, Saskatchewan, Canada. PhD. Thesis, Carleton University, Ottawa, Canada.*

Percival, J. (1994). Clay mineralogy and geochemistry. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study*. (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 51-64.

Pérez del Villar, L. and Pardillo, J. (1992). *Lithological map of El Berrocal Experimental site.* (Report), CIEMAT, Madrid, Spain.

Pérez del Villar, L., Cózar, J.S., Pardillo, J., Pelayo, M., Campos, R., Labajos, M.A. and Asensio, B. (2000). Mineralogical characterization of fracture fillings in the far field of the Bagombé natural nuclear reactor (Gabon): Implications on the migration/retention processes involving natural radionuclides and other analogue elements. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop

on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 179-198.

Pérez del Villar, L., De La Cruz, B., Caballero, E., Cózar, J., Crespo, M.T., Delgado, A., Galán, M.P., Jiménez, A., Marín, C., Núñez, R., Pardillo, J., Pelayo, M., Reyes, E., Rivas, P. and Hernán, P. (1996). *The litogeochemistry of the El Berrocal site, Spain.* (Task Group Report TGR 3), CIEMAT, Madrid, Spain.

Pérez del Villar, L., De la Cruz, B., Pardillo, J., Cózar, J.S. and Ménager, M.T. (1994). U distribution in relation to the mineralogical and geochemical characteristics of the granite from El Berrocal U mine (Spain). In: 4th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere. Charleston, SC, USA. December 12-17, 1994. pp. 363-375.

Pérez del Villar, L., De la Cruz, B., Pardillo, J., Cózar, J.S., Pelayo, M., Marín, C., Rivas, P., Reyes, E., Caballero, E., Delgado, A., Núñez, R., Crespo, R.T. and Galán, M.P. (1996). Lithogeochemical characterization and evolutive model of *El Berrocal Site; Analogies with a HLRWR. In: ENRESA (Eds.) El Berrocal Project. Characterizarion and validation of natural radionuclide migration processes under real conditions on the fissured granitic environment. Volume I: Geological studies.* (Topical Report PTNP 01/96), ENRESA, Madrid, Spain, pp. 303-487.

Pérez del Villar, L., De la Cruz, B., Pardillo, J., Pelayo, M., Rivas, P. and Astudillo, J. (1993). El sistema granito-mineralización de Uranio de El Berrocal como análogo natural de un almacenamiento de residuos radiactivos. *Estud. Geol.*, **49**(3-4), 187-198.

Pérez, I., Casas, I., de Pablo, J., Duro, L. and Bruno, J. (2000). Dissolution studies of Oklo uraninite samples. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 111-124.

Peterson, S.R., Hostetler, C.J., Deustch, W.J. and Cowan, C.E. (1987). *MINTEQ user´s manual.* (Report NUREG CR-4808 PNL-6106), PNNL, Richland, Wa, USA.

Petterson, C. (1992). *Properties of humic substances from groundwater and surface waters.* Ph.D. Dissertation, Linköping University, Sweden.

Petterson, C., Allard, B., Ephraim, J. and Vilks, P. (1994). Humic substances in the groundwater from the Cigar Lake area. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T.

(Eds.) Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study. (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 243-254.

Piboule, M. and Amossé, J. (2000). Comportement des platinoïdes dans le réacteur d'Okélobondo (République du Gabon). In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 199-221.

Picket, D.A. and Murphy, W.M. (2001). Uranium chemistry and isotopy in waters and rocks at Peña Blanca. In Maravic von, H. (Eds.) Book of Abstracts. 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Pinto Coelho, P. (1988). Element distribution across veins in the East Bull Lake Gabbro Anortosite layered intrusion, Algoma district, Ontario- An Evaluation of matrix diffusion. In Côme, B. (Eds.) CEC project Mirage-Second phase on migration of radionuclides in the geosphere. First summary progress report (1986-87). EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Pitkänen, P. et al. (1999). *Interpretation of groundwater evolution at Palmottu. The Palmottu Analogue Project.* (Technical Report 99-22), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Pitkänen, P., Kaija, J., Blomqvist, R., Smellie, J.A.T., Frape, S.K., Laaksoharju, M., Negrel, P. and Karhu, J. (2001). Hydrogeochemical interpretation of groundwater at Palmottu. In Maravic von, H. (Eds.) Book of Abstracts. 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Pitty, A.F. (1998). Geomorphology of the *Maqarin area. In: Smellie, J.A.T. (Eds.) Maqarin natural analogue study: Phase III.* (Technical Report SKB TR 98-04), SKB, Stockholm, Sweden, pp. 71-103.

Plummer, L.N. (1984). Geochemical Modeling: A comparison of forward and inverse methods. In: Hitchon, B. and Wallick, E.I. (Eds.) Proceedings of the First Canadian/American conference on hydrogeology. Practical applications of Ground Water Geochemistry. Banff, Alberta, Canada, June 22-26, 1984. National Water Well Association, pp. 149-177.

Plummer, L.N. (1992). Geochemical modeling of water-rock interaction. Past, present, future. In: Kharaka, Y.K. and Maest, J. (Eds.) Proceedings of the 6th International Symposium on Water-Rock Interaction. Balkema, Rotterdam, Nederlands, pp. 23-33.

Plummer, L.N., Jones, B.F. and Truesdell, A.H. (1976). *WATEQF. A FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters.* (Report USGS 76-13), USGS, USA, 61 p.

Plummer, L.N., Parkhurst, D.L. and Thorstenson, D.C. (1983). Development of reaction models for groundwater systems. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **47**, 665-686.

Plummer, L.N., Prestemon, E.C. and Parkhurst, D.L. (1991). *An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along flow path.* (Report USGS 91-4078), USGS, USA.

Plummer, L.N., Prestemon, E.C. and Parkhurst, D.L. (1994). *An interactive code (NETPATH) for modelling NET geochemical reactions along a flow PATH-version 2.0.* (Report USGS 95-4169), USGS, USA.

Pourcelot, L. and Gauthier-Lafaye, F. (1998). Impact of surface weathering conditions at the Oklo natural reactors on the behaviour of fission products. In: Louvat, D. and Davies, C. (Eds.) OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg, pp. 181-186.

Priest, A. and Harris, D. (1997). *Increasing the design life of welded tubular piles. Properties and in-service performance.* (Report EUR 17853), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Puigdomenech, I. (1983). *INPUT, SED and PREDOM computer programs drawing equilibrium diagrams.* Ph.D, Stockholm.

Puigdoménech, I. and Bruno, J. (1991). *Plutonium solubilities.* (Technical Report SKB 91-04), SKB, Stockholm, Sweden.

Pusch, R. and Karnland, O. (1988). *Geological evidence of smectite longevity: The Sardinian and Gotland cases.* (Technical Report SKB TR 88-26), SKB, Stockholm, Sweden, 60 p.

Pusch, R. and Madsen, F.T. (1995). Aspects on the illitization of the Kinnekulle bentonites. *Clays Clay Miner.*, **43**, 261-270.

Pusch, R., Börgesson, L. and Erlström, M. (1987). *Alteration of isolating properties of dense smectite clay in repository environments as exemplified by seven pre-Quaternary clays.* (Technical Report SKB TR 87-29), SKB, Stockholm, Sweden.

Pusch, R., Takahase, H. and Benbow, S. (1998). *Chemical processes causing ce-*

mentation in heat-affected smectite. The Kinnekulle bentonite. (Technical Report SKB TR 98-25), SKB, Stockholm, Sweden.

Pytte, A.M. and Reynolds, R.C. (1989). The thermal transformation of smectite to illite. In: Naeser, N.D. and McCullloh, T.H. (Eds.) *Thermal History of Sedimentary Basins.* Springer-Verlag, New York, USA, pp. 133-140.

Quejido, A.J., Pérez del Villar, L., Fernández, M., Crespo, M.T. and Cózar, J.S. (2000). Mineralogical, chemical and isotopic characterization of fissioned uraninite from Bangombé natural reactor (Gabon): Evidence of the retention capacity of the UO2 matrix for some fissiogenic products. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 137-154.

Quennell, A.M. (1958). The structural and geomorphic evolution of the Dead Sea rift. *Quart. J. Geol. Soc. Lond.*, **114,** 1-24.

Raffensperger, J.P. (1993). *Quantitative evaluation of the hydrologic and geochemical processes involved in the formation of unconformity-type uranium deposits.* Ph.D. Dissertation, The Johns Hopkins Univ., Baltimore, Maryland, 679 p.

Raffensperger, J.P. and Garven, G. (1995a). The formation of unconformity-type uranium ore deposits. 1. Coupled groundwater flow and heat transport modeling. *Am. J. Sci.*, **295**, 581-636.

Raffensperger, J.P. and Garven, G. (1995b). The formation of unconformity-type uranium ore deposits. 2. Coupled hydrochemical modeling. *Am. J. Sci.*, **295**, 639-696.

Raimbault, L. and Peycelon, H. (1996). The Oklo analoge study. Reconstruction of hidrothermal stages using trace-element geochemistry of minerals. In: Blanc, P.L. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the fourth joint EC-CEA progress and final meeting. Saclay, France, June 22-23, 1995. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 55-64.

Raimbault, L., Peycelon, H. and Blanc, P.L. (1996). Characterization of near- to far-field ancient migrations around Oklo reaction zones (Gabón) using minerals as geochemical tracers. *Radiochim. Acta,* **74**, 283-287.

Räisänen, E. (1986). *Uraniferous granitic veins in the Svecoffenian schist belt in Nummi Pusula, Southern Finland.* (Report TC 571), IAEA, Viena, Austria, 12 p.

Raloff, J. (1990). The colloid threat. *Sci. News,* **17**, 169-170.

Ramaekers, P. (1981). *Hudsonian and helikian basins of the Athabasca Region, nothern Saskatchewan, Canada.* (Technical Report), Sak. Res. Council, 187 p.

Rasilainen, K. and Suksi, J. (1992a). *On the quantitative interpretation of uranium series desequilibria (in Finnish).* (Research Notes 1404), VTT, Espoo, Finland, 14 p.

Rasilainen, K. and Suksi, J. (1992b). Modelling of uranium series data at Palmottu. In: Suksi, J. and Ruskeeniemi, T. (Eds.) *Matrix diffusion-Evidence from drill core studies at Palmottu.* (Progress Report YST 73), GSF-NWDR, Helsinki, Finland, pp. 111-117.

Rasmunsen, J.D., Cunningham, C.G., Steven, T.A., Rye, R.O. and Romberger, S.B. (1984). Origin of hydrotermal uranium vein deposits in the Marysvale volcanic field, Utah. In: IAEA (Eds.) Proceedings of a technical commitee meeting,. El Paso, TX, USA, April, 1984. IAEA, Viena, Austria, pp. 317.

Rasmussen, B., Glover, J.E. and Alexander, R. (1989). Hydrocarbon rims on monazite in Permian-Triassic arenites, northern Perth basin, Australia - pointers to the former presence of oil. *Geology,* **17**, 115-118.

Rasmussen, B., Glover, J.E. and Foster, C.B. (1993). Polymerisation of hydrocarbons by radioactive minerals in sedimentary rock: diagenetic and economic significance. In: Parnell, J., Kucha, H. and Landais, P. (Eds.) *Bitumens in ore deposits.* Springer-Verlag, New York, USA.

Rayment, D.L. And Pettifer, K. (1987). Examination of durable mortar from Hadrian's wall. *Mater. Sci. Technol.*, **3**, 997-1004.

Read, D. (1989). *Geochemical modelling of the Broubster natural analogue site, Caithness, Scotland.* (Technical Report EUR 12342 EN), CEC, Brussels, Belgium, 54 p.

Read, D. (Ed.) (1991). (Report DOE HMIP RR 91-003), DOE-UK, London, UK.

Read, D. (1994). *Chemval-2 project. Report of Stage 1: status of six technical areas.* (Topical Report EUR 15161), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 236 p.

Read, D. and Broyd, T.W. (1988). Verification and validation of predictive computer programs describing the near and far-field chemistry of radioactive waste disposal systems. *Radiochim. Acta,* **44-45**, 407-415.

Read, D. and Broyd, T.W. (1989). *Chemval Project. Report of Stage 1: Verification of speciation models.* (Topical Report EUR 12237), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 364 p.

Read, D. and Hooker, P.J. (1989). The speciation of uranium and thorium at the Broubster natural analogue site, Caithness, Scotland. In: Lutze, V.W. and Ewing, R.C. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 127. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 763-770.

Read, D., Bennett, D.G., Hooker, P.J., Ivanovich, M., Longworth, G., Milodowski, A.E. and Noy, D.J. (1991). The migration of uranium into peat rich soils at Broubster, Caithness, Scotland. In MIGRATION'91 (Eds.) 3rd International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinide and Fission Products in the Geosphere (Migration'91). MIGRATION-91, Jerez de la Frontera, Spain, October 1991.

Read, D., Bennet, D.G., Hooker, P.J., Ivanovich, M., Longworth, G., Milodowski, A.E. and Noy, D.J. (1993). The migration of uranium into peat-rich soils at Broubster, Caithness, Scotland, UK. *J. Contam. Hydrol.*, **13**, 291-308.

Read, D., Broyd, T.W. and Come, B. (1990). The CHEMVAL Project-An international study aimed at the verification and validation of equilibrium speciation and chemical transport models. In NEA-OECD (Eds.) Proceedings of A symposium on validation of geosphere flow and transport models. Stockholm, Sweden, May 14-17, 1990. NEA-OECD and SKI, Paris, France.

Read, D., Ruskeeniemi, T., Rasilainen, K., Blomqvist, R., Kaija, J. and Paananen, M. (1999). *Experimental database for the migration modelling exercise at Palmottu: Phase 2. The Palmottu Natural Analogue Project.* (Technical Report 99-10), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 21 p.

Reyes, E., Caballero, E., Delgado, A., Cortecci, G., Pérez del Villar, L. and Pelayo, M. (1995). Carbonatos fisurales del batolito de El Berrocal (Sierra de Gredos): estudio isotópico. In: IV Congreso de Geoquímica de España. Soria, 1995. pp. 8001-8009.

Rimstidt, J.D. and Barnes, H.L. (1980). The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **44**, 1683-1699.

Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Reeve, K.D., Levins, D. and Ramm, E.J. (1988). Synroc. In: Lutze, W.and Ewing, R.C. (Eds.) *Radioactive waste forms for the future.* North Holland, New York, USA, pp. 495-564.

Robbiola, L. and Hurtel, L.P. (1997). Standard nature of the passive layers of buried archaeological bronze. The example of two roman half-length portraits. *Metal 95*, **1**, 109-117.

Roberson, H.E. and Lahann, R.W. (1981). Smectite to illite conversion rates: effects of solution chemistry. *Clays Clay Miner.*, **29**, 129-135.

Roberts, P.D., Ball, T.K., Hooker, D.J. and Milodowski, A.E. (1989). A uranium geochemical study at the natural analogue site of Needle´s Eye, SW Scotland. In: Lutze, V.W. and Ewing, R.C. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 127. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 933-940.

Rodwell, W.R. (Ed.) (2000). *Research into gas generation and migration in radioactive waste repository systems.* (Progress Report EUR 19133), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Rodwell, W.R., Harris, A.W., Horseman, S.T., Lalieux, P., Müller, W., Ortiz, L. and Pruess, K. (1999). *Gas migration and two-phase flow through engineered and geological barriers for a deep repository for radioactive waste.* (Report EUR 19122), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Roger, J.J. and Le Carlier de Vesud, C. (1994). Modelling heat and fluid transfers during natural nuclear reaction in the Oklo uranium deposit (Gabon). In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 63-76.

Romero, L., Moreno, L. and Neretnieks, I. (1991). *Modelling of the movement of the redox front in the uranium mine in Poços de Caldas, Brazil.* (Technical Report SKB TR 90-39), SKB, Stockholm, Sweden.

Rouzaud, J. (1979). *Étude structurale de matières carbonées associées à des minéralisations uranifères.* Thèse, Orléans, France, 108 p.

Ruskeeniemi, T. (1999). *Mineralogical and geochemical database of the Palmottu site. The Palmottu Natural Analogue Project.* (Technical Report 99-03), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 13+8 p.

Ruskeeniemi, T., Lindberg, A., Pérez del Villar, L., Blomqvist, R., Suksi, J., Blyth, A. and Cera, E. (2001). Uranium mineralogy with implications for mobilisation of uranium at Palmottu. In Maravic von, H. (Eds.) Book of Abstracts. 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Ruskeeniemi, T., Nissinen, P. and Lindberg, A. (1999). *Mineralogical characterisation of major water-conducting fractures in boreholes R302, R318, R332, R335, R373, R384, R388, R389 and R390. The Palmottu Natural Analogue Project.* (Technical Report 99-06), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Russo, R.C. (1987). (Report EPA 600/3-87/012), EPA, Athens, Georgia, USA.

Saaltink, M., Benet, I. and Ayora, C. (1997a). EXCHANGE, *Fortan code for solving reactive transport of solutes. User´s guide.* (Report), UPC-CSIC, Barcelona, Spain, 90 p.

Saaltink, M., Benet, I. and Ayora, C. (1997b). RETRASO, Users's guide. (Report), UPC-CSIC, Barcelona, Spain, 97 p.

Saaltink, M.W., Ayora, C. and Carrera, J. (1998). A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water Resour. Res.*, **34**(7), 1649-1656.

Salah, S., Gauthier-Lafaye, F., Del Nero, M. and Bracke, G. (2000). The FB formation: Mineralogy of the pelites and description of the weathering profile. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 75-90.

Salas, J. and Ayora, C. (1999). *Migration modelling exercise at Palmottu: Phase 2. Progress Rep.The Palmottu Natural Analogue Project.* (Technical Report 98-09), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Salas, J., Ayora, C. and Bitzer, K. (2000a). The redox control of groundwater around the Okélobondo uranium deposit (Gabon): 1D reactive transport modelling. *J. Geochem. Explor.,* **69-70**, 189-193.

Salas, J., Ayora, C., Madé, B. and Ledoux, E. (2000b). Reactive transport modeling around the Okélobondo uranium deposit (Oklo, Gabon). In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 333-348.

Salas, J., Bitzer, K. and Ayora, C. (2000c). Origin and genesis of the Oklo uranium ore deposits (Gabon): results from a basin scale fluid flow modelling. *J. Geochem. Explor.*, **69-70**, 165-171.

Salignac, A.L. (1998a). *Notice conceptuelle d'utilisation du modèle HYTEC-2D.* (Rapport CIG/EMP-LHM/RD/97/92.), EMP, Paris, France.

Salignac, A.L. (1998b). *Transport multi-espèces et réactions géochimiques en acuifère: développement et validation du modèle couplé HYTEC-2D.* Thèse Doctorale, Ecole des mines de Paris, Paris, France.

Samper, J. (1986). *Statistical characterization of hydrochemical, isotopic and hydrological data from aquifers.* Tesis Doctoral, Univ. Arizona, Tucson, Arizona, USA.

Samper, J. (1994). Modelos de acuíferos. In: Bocanegra E. and Rapaccini, A. (Eds.) *Temas Actuales de la Hidrología Subterránea.* Universidad Nacional de Mar del Plata - Consejo Federal de Inversiones, pp. 79-101.

Samper, J. y García-Vera, M.A. (1993). BALAN-10. *Programa para la realización de balances hidrológicos. Manual del usuario.* (Report), ETSECCPB-UPC, Barcelona, Spain, 66 p.

Samper, J., Delgado, J. Montenegro, L. y Molinero, J. (1999). Modelos numéricos para la gestión de la calidad y contaminación de las aguas subterráneas: estado del arte y ejemplos. In: Samper, J., Sahuquillo, A., Capilla, J.E. and Gomez, J.J. (Eds.) *La contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente.* ITGE, Madrid, Spain, pp. 576-583.

Samper, J., Delgado, J., Juncosa, R. y Molinero, J. (1997). *Thermo-hydro-geochemical modeling of the mock-up FEBEX experiment.* (Technical Report FEBEX 70-ULC-M-02), UDC, A Coruña, Spain.

Samper, J., Sahuquillo, A., Capilla, J.E. and Gomez, J.J. (Ed.) (1999). *La contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente.* ITGE, Madrid, Spain.

Samper, J., Vallecillo, M.A. and García, M.A. (1996). Tratamiento matemático de la superficie freática en perfiles verticales: comparación de alternativas. *Av. Geofís. Geod.,* **1**, 367-379.

Sanchez del Junco, A., Moreno, D.A., Ranninger, C., Ortega-Calvo, J.J. and Sainz-Jiménez, C. (1992). Microbial induced corrosion of metallic antiquities and works of art: a critical review. *Int. Biodeter. Biodegr.*, **29**(3-4), 367-375.

Sato, C., Ochiai, Y. and Takeda, S. (1987). Natural Analogue Study of Tono Sandstone Type Uranium Deposit in Japan. In Côme, B. and Chapman, N. (Eds.) Proceedings of the second CEC/NAWG Meeting. Interlaken, Switzerland, June 17-19, 1986. CEC, Luxembourg, Luxembourg.

Savage, D. (Ed.) (1995). *The scientific and regulatory basis for the geological disposal of radioactive waste.* John Wiley & Sons.

Savage, D. (1998). A natural analogue study of the Maqarin hyperalkaline groundwaters. III A further study of hyperalkaline plume/host rock interaction. In: Smellie, J.A.T. (Eds.) *Maqarin natural analogue study: Phase III.* (Technical Report SKB TR 98-04), SKB, Stockholm, Sweden.

Savage, D. and Duerden, S. (1997). Zeolite occurrence, stability and behaviour: a contribution to Phase II of the Jordan Natural Analogue Project. In: von Maravic, H. and Smellie, J. (Eds.) Seventh EC Natural Analogue Working Group Meeting. Proceedings of an international workshop. Stein am Rhein, Switzerland, October 28-30, 1996. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 39-58.

Savary, V. (1995). *Histoire thermique et conditions rédox des zones de réactions d'Oklo (Gabon).* Thèse Doctorale, Univ. H. Poincaré, Nancy, France, 270 p.

Savary, V. and Pagel, (1996). Paleothermal history in the Oklo region and redox evolution in the nuclear reactor zones. In: Blanc, P.L. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the fourth joint EC-CEA progress and final meeting. Saclay, France, June 22-23, 1995. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 65-74.

Savary, V. and Pagel, M. (1994). Redox conditions and thermal history in reactors 10 and 16. In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 51-62.

Savary, V. and Pagel, M. (1991). The effects of water radiolysis on local redox conditions in the Oklo, Gabon, natural fission reactors 10 and 16. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **61**, 4479-4494.

Scharff, W. and Huesmann, I.A. (1997). Accelerated decay of metal soil finds due to soil pollution. *Metal 95*, **1**, 17-20.

Schorscher, H.D. and Shea, M.E. (1991). *The regional geology, mineralogy and geochemistry of the Poços de Caldas, alkaline caldera complex, Minas Gerais, Brazil.* (Technical Report SKB TR 90-10), SKB, Stockholm, Sweden, 36 p.

Schweingruber, M. (1981). *Lösslichkeits-und Speciationsberechnungen für U, Pu und Th in näturlichen Gründwassern. Theorie, thermodynamische Dateien und erste Anwendungen.* (Technical Report NTB 81-13), NAGRA, Wettingen, Switzerland.

Schweingruber, M. (1983). *Actinide solubility in deep groundwater-estimates for upper limits based on chemical equilibrium calculations.* (Technical Report NTB 83-24), NAGRA, Wettingen, Switzerland.

Schweizer, F. (1991). Bronze objects from lake sites: From patina to "biography". In: Conservation and scientific research. Symposium of Ancient & Historic Metals, November, 1991. J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, pp. 33-48.

Seo, T. and Yoshida, H. (1994). Natural Analogue Studies of the Tono Uranium deposit in Japan. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 179-184.

Seo, T., Edis, R. and Payne, T.E. (1994). A study of colloids in groundwaters at the Koongarra uranium deposit. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 71-76.

Sère, V. (1996). *Géochimie des mineraux néoformés à Oklo (Gabon), histoire géologique du bassin d'Oklo: une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs.* Thèse Doctorale, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris1996, 226 p.

Sère, V., Carpéna, J and Kienast J.R. (1994). Du zircon néoformé lors des réactions nucléaires d'Oklo. In X (Eds.) 15 Reunion des Sciences de la Terre. Nancy, France.

Shanbhag and Choppin, G.R. (1981). Binding of uranyl by humic acid. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **43**(12), 3369-3372.

Shea, M. (1984). Uranium migration at some hydrothermal veins near Marysvale, Utah: a natural analog for waste isolation. In: McVay, G.L. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 26. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 227-238.

Shea, M. (1998). *Hydrologic, thermal and chemical processes related to fracture controlled hydrotermal water-rock interaction.* Ph.D. Thesis, University of Chicago, USA.

Shea, M. (1986). Performance assesment input: Marysvale natural analog study. In: Côme, B. and Chapman, N.A. (Eds.) CEC Natural Analogue Working Group. First Meeting. Brussels, Belgium, November 5-7, 1985. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 160-163.

Shi, P., Saxena, S. and Eriksson, G. (1993). *Thermodynamic models, methods and databases used in studying geochemical processes in hydrothermal systems.* (Internal Report), SKB, Stockholm, Sweden.

Shi, P., Saxena, S. and Smellie, J.A.T. (1993). *Thermodynamic simulation of base-*

ment fluids in the origin and evolution processes of the Cigar Lake uranium deposit. (Internal Report), SKB, Stockholm, Sweden.

Shi, P., Saxena, S., Eriksson, G. and Fullerton-Batten, R.C. (1996). *CHEMGEO handbook.* (Report), GTT-Technologies, Aachen, Germany.

Shigeo, A. (1987). Conservation of excavated iron objects in Japan. Recents advances in the conservation and analysis of artefacts. In: Jubilee Conservation Conference. University of London. Institute of Archaeology. Summer School Press, London, UK, pp. 93-96.

Shoesmidt, D.W. and Sunder, S. (1991). *An eletrochemistry based model for the dissolution of (UO2).* (Technical Report SKB 91-63), SKB, Stockholm, Sweden.

Shoesmidt, D.W. and Sunder, S. (1992). The prediction of nuclear fuel (UO2) dissolution rates under waste disposal conditions. *J. Nucl. Mater.*, **190,** 20-35.

Short, S.A. (1998). Ion exchange resin studies of speciation in Maqarin groundwaters. In: Linklater, C. M. (Eds.) *A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock.* (Science Report S/98/003), NIREX, Harwell, Oxfordshire, UK, pp. 64-69.

Sidle, W.C., Sayala, D. and Steinborn, T. (1985). Natural analogues in evaporites for the interpretation of mineralogical and geochemical variations in a nuclear waste repository system. *EOS*, **66**, 1153.

Skagius, K. and Wingefors, S. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 16: Application of scenario development methods in evaluation of the Koongarra analogue.* (Final Report DOE HMIP RR 92/086), DOE-UK, London, UK, 60 p.

Skårman, C., Degueldre, C., Laaksoharju, M., Thomas, B., Tohler, L. (1998). Bangombé colloid study. In: Louvat, D. and Davies, C. (Eds.) OKLO Working Group. Proceedings of the first joint EC-CEA workshop on the OKLO-natural analogue Phase II project. Sitges, Spain, June 18-20, 1997. CEE, Luxembourg, Luxembourg, pp. 227-243.

SKB (1999a). *Deep repository for spent nuclear fuel. SR 97. Post-closure safety.* (Technical Report SKB TR 99-06), SKB, Stockholm, Sweden.

SKB (1999b). *SR 97. Processes in the repository evolution. Background report to SR 97.* (Technical Report SKB TR 99-07), SKB, Stockholm, Sweden.

SKB (1992). *SKB 91-Final disposal of spent nuclear fuel. Importance of the bedrock for safety.* (Technical Report SKB TR 92-20), SKB, Stockholm, Sweden.

SKI (1991). *SKI Project-90. 2 vols.* (Technical Report SKI TR 91/23), SKI, Stockholm, Sweden.

SKI (1996). *SKI SITE-94. Deep repository performance assessment project. 2 vols.* (Technical Report SKI R 96/36), SKI, Stockholm, Sweden, 305-660 p.

Smellie, J.A.T. (Ed.) (1998). *Maqarin natural analogue study: Phase III.* (Technical Report SKB TR 98-04), SKB, Stockholm, Sweden, 400 p.

Smellie, J.A.T. and Karlsson, F. (1996). *A reappraisal of some Cigar Lake issues of importance to performance assessment.* (Technical Report SKB 96-08), SKB, Stockholm, Sweden, 93 p.

Smellie, J.A.T. and Karlsson, F. (1999). The use of natural analogues to assess radionuclide transport. *Eng. Geol.*, **52**, 193-220.

Smellie, J.A.T., Blomqvist, T., Frape, S.K., Pitkänen, P., Ruskeeniemi, T., Suksi, J., Casanova, J., Gimeno, M.J. and Kaija, J. (2001). Paleohydrological implications for long-term hydrogeochemical stability at Palmottu. In Maravic von, H. (Eds.) Book of Abstracts. 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Smellie, J.A.T., Grundfelt, B. and Karlsson, F. (1999). Natural Analogue (NA) Approach: have they provided quantitative data applicable to in repository Performance Assessment (PA) and contributed to a better public perception of radioactive waste disposal?. In Euradwaste 99 (Eds.) Euradwaste '99 (Radioactive waste management strategies and issues). Luxembourg, November 15-18, 1999.

Smellie, J.AT., Karlsson, K. and Alexander, W.R. (1997a). Natural analogue studies: Present status and performance assessment implications. *J. Contam. Hydrol.*, **26**, 3-17.

Smellie, J.A.T., Winberg, A. and Karlsson, F. (1993). Swedish activities in the Oklo natural analogue project. In: von Maravic, H. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the second joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, April 6-7, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 131-141.

Smellie, J.A.T., Winberg, A. and Karlsson, F. (1997b). Swedish activities in the Oklo natural analogue project. In: von Maravic, H. and Smellie, J. (Eds.) Seventh EC Natural Analogue Working Group Meeting. Proceedings of an international workshop. Stein am Rhein, Switzerland, October 28-30, 1996. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 131-141.

Smith, R.M. and Martel, A.E. (1976). *Critical Stability Constants.* Plenum Press, New York, USA.

Snelling, A.A. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 2: Geologic setting.* (Final Report DOE HMIP RR 92/072), DOE-UK, London, UK, 118 p.

Snelling, A.A. (1980). *A geochemical study of the Koongarra uranium deposit, Northern Territory, Australia.* PhD Thesis, Univ. Sydney, Sydney, Australia.

Snelling, A.A. (1990). Koongarra uranium deposits. In: Hughes, F.E. (Eds.) *The Australasian Institute of Mining and Metalurgy.* Melbourne, Australia, pp. 807-812.

Soubeyran, R., Ledoux, E. and de Marsily, G. (1988). *Modélisation du transfert d"analogues' naturels.* (Progress Report LHM RD 88/11), EMP, Paris, France, 42 p.

Spahiu, K. And Bruno, J. (1995). *A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises.* (Technical Report SKB TR 95-35), SKB, Stockholm, Sweden, 80 p.

Stambolov, T. (1985). *The corrosion and conservation of metallic antiquities and work of arts.* CL Publication of the Metallurgical Society of AIME, New York, USA, 46-47 p.

Stanger, G. (1986). *The hydrogeology of the Oman Mountains.* PhD. Thesis, Open University, 572 p.

Steadman, J.A. (1986). *Archaeological concretes as analogues.* (Technical Report EUR 10671), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 165-171 p.

Steefel, C.I. and Lichtner, P.C. (1994). Diffusion and reaction in rock matrix bordering a hyperalkaline fluid-filled fracture. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **58**, 3595-3612.

Steefel, C.I. and Lichtner, P.C. (1998). Multicomponent reactive transport in discrete fractures: II. Infiltration of hyperlakaline groundwater at Maqarin, Jordan, a natural analogue site. *J. Hydrol.*, **209**, 200-224.

Steefel, C.I. and Van Cappellen, P. (1990). A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: the role of nucleation, precursors and Ostwald ripening. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **54**, 2657-2677.

Stein, G. (1952). *Discuss. Faraday Soc.*, **12**, 227-234.

Stephens, W.E., Whitley, J.E., Thirlwall, M.F. and Halliday, A.N. (1985). The

Criffel zoned pluton: correlated behaviour of rare earth element abundances with isotopic systems. *Contrib. Min. Petrol.*, **89**, 226-238.

Stevenson, D.R. (1989). *A review of conceptual and numerical models of natural groundwater movement in Athabasca sandstone and basement rocks around Cigar Lake uranium deposit.* (Internal Report Unpublished), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada.

Stille, P., Gauthier-Lafaye, F. and Louvat, D. (2000). REE migration in groundwaters close to the natural fission reactor of Bangombé (Gabon). In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 263-272.

Stroes-Gascoyne, S., Francis, A.J. and Vilks, P. (1994). Microbial research. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 261-266.

Suksi, J. (1999). *Low 234U/238U activity ratios in rock as an indicator of oxygen penetration- observations at Palmottu. The Palmottu Natural Analogue Project.* (Technical note for discussion and comments), SKB, Stockholm, Sweden.

Suksi, J. (1998). *USD results of uranophanes. The Palmottu Natural Analogue Project.* (Technical Note), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, 1 p.

Suksi, J. and Ruskeeniemi, T. (1992). *Matrix diffusion-Evidence from drill core studies at Palmottu.* (Progress Report YST 73), GSF-NWDR, Helsinki, Finland.

Suksi, J. and Tuominen, I. (1991). *Uranium adsorption in fractures.* (Technical Report TST 73), GSF-NWDR, Helsinki, Finland.

Suksi, J., Juntunen, P. and Ervanne, H. (1999a). *Study of natural uranium sorption and fixation. The Palmottu Natural Analogue Project.* (Technical Report 99-25), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Suksi, J., Juntunen, P., Ervanne, H. and Ruskeeniemi, T. (1999b). *Study of uranium migration between fracture and rock matrix. The Palmottu Natural Analogue Project.* (Technical Report 99-26), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Sunder, S. and Cramer, J. (1994). XPS studies on uranium ore from Cigar Lake.

In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 84-92.

Sunder, S., Cramer, J.J. and Miller, N.H. (1992). X-ray photo-electron spectroscopy study of uranium minerals from the from Cigar Lake uranium deposit. In: Sombret, C.G. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management XV. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 257. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 449-457.

Sunder, S., Taylor, P. and Cramer, J.J. (1988). XPS and XRD studies of uranium rich minerals from Cigar Lake, Saskatchewan. In: Apted, M.J. and Westerman, R.E. (Eds.) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 112. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 465-472.

Sverjensky, D.A. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 12; Geochemical modelling of present-day groundwaters.* (Final Report ISBN 0-642-59938-6), DOE/HMIP/RR/92/082, London, UK, 70 p.

Sverjensky, D.A. (1994). Geochemical modelling of present-day groundwaters. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 101-106.

Sverjensky, D.A., Bennett, D.G. and Read, D. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 11: Geochemical modelling of secondary uranium ore formation.* (Final Report DOE HMIP RR 92/081), DOE-UK, London, UK, 51 p.

Swedish Corrosion Research Institute (1983). *Corrosion resistance of a canister for spent nuclear fuel.* (Report SKB TR 83-24), SKB, Stockholm, Sweden.

Takahase, H. and Benbow, S. (1998). Nonisothermal modelling of geochemical evolution in the Kinnekulle bentonite layer. Mathematical modelling and simulation. In: Pusch, R., Takahase, H. and Benbow, S. (Eds.) *Chemical processes causing cementation in heat-affected smectite. The Kinnekulle bentonite.* (Technical Report SKB TR 98-25), SKB, Stockholm, Sweden.

Tanaka, Y., Miyakawa, K. and Kawanishi, M. (1992). Three-dimensional saturated flow at a local scale. In: Townley, L.R., Barr, A.D., Braumiller, S., Kawanishi, M., Lever, D.A., Miyakawa, K., Morris, S.T., Raffensperger, J.P., Smoot, J.L., Tanaka, Y. and Trefry, M.G. (Eds.) *Alligator Rivers Analogue*

Project Final Report, Vol. 6: Hydrogeological modelling. (Final Report DOE HMIP RR 92/076), DOE-UK, London, UK, pp. 97-104.

Tauveron, N., Castelier, E. and Madé, B. (2000). Generation and Transport of in situ Generated Radionuclides at Bagombé. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 349-370.

Tazioli, G.S. and Zuppi, G.M. (1997). Hydrogeology-Water system. The origin, evolution and geochemical characteristics of flluid phases. In: Valentini, G., Lombardi, S., Bozzano, F. and Scarascia Mugnozza, G. (Eds.) *Analysis of the geo-environmental conditions as morphological evolution factors of the sand-clay series of the Tiber valley and Dunarobba forest preservation.* (Report EUR 17479), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 107-139.

Thompson, J.L. (1984). *Laboratory and field studies related to the radionuclide migration project.* (Report LA 10372 PR), LANL, Los Álamos, USA.

Thompson, N.G., Beavers, J.A. and Durr, C.L. (1992). *Pitting, galvanic and long term corrosion studies on candidate alloys for the tuff repository.* (Report), USNRC Columbus Technologies, Washington, USA.

Thomson, J., Colley, S., Higgs, N.C., Hydes, D.J., Wilson, T.R.S. and Sorensen, J. (1987). Geochemical oxidation fronts in North East Atlantic distal turbidites and their effects in the sedimentary records. In: Weaver, P.P.E. and Thomson, J. (Eds.) *Geology and geochemistry of abbysal plains.* Geological Soc. of London, London, UK.

Torstenfelt, B., Andersson, K., Allard, B. and Olofsson, U. (1982). Difussion measurements in compacted bentonite. In: Topp, S.V. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management, IV. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 6. MRS, Warrendale, PA, USA, pp. 295-302.

Toulhoat, P., Gallien, J.P. and Hénoret, P.L. (1994). Far field hydrogeochemistry in the Oklo reactor area (Gabon). In: von Maravic, H. and Blanc, P.L. (Eds.) Oklo Working Group. Proceedings of the third joint EC-CEA progress meeting. Brussels, Belgium, October 11-12, 1993. CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 81-99.

Townley, L.R. (1987). *AQUIFEM-N: A multi-layered finite element aquifer flow model. User's manual and description.* (Report).

Townley, L.R. (1994). Hydrogeological modelling of the Koongarra site. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working

Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 57-62.

Townley, L.R., Barr, A.D., Braumiller, S., Kawanishi, M., Lever, D.A., Miyakawa, K., Morris, S.T., Raffensperger, J.P., Smoot, J.L., Tanaka, Y. and Trefry, M.G. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 6: Hydrogeological modelling.* (Final Report DOE HMIP RR 92/076), DOE-UK, London, UK, 133 p.

Toyoda, S., Komuro, K., Sato, K., Ikeya, M. and Yoshida, H. (1998). ESR and CL observed in quartz grains from uranium deposits: implications for uranium migration in natural hydrogeological environments. *Radiochim. Acta*, **82**, 331-334.

Träghardh, J. and Lagerblad, B. (1998). *Leaching of 90-years old concrete mortar in contact with stagnant water.* (Technical Report SKB TR 98-11), SKB, Stockholm, Sweden.

Trefry, M.G. and Townley, L.R. (1992). Three dimensional saturated flow at a regional scale. In: Townley, L.R., Barr, A.D., Braumiller, S., Kawanishi, M., Lever, D.A., Miyakawa, K., Morris, S.T., Raffensperger, J.P., Smoot, J.L., Tanaka, Y. and Trefry, M.G. (Eds.) *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 6: Hydrogeological modelling.* (Final Report DOE HMIP RR 92/076), DOE-UK, London, UK, pp. 85-96.

Treiman, A.H. and Essene, E.J. (1983). Phase equilibria in the system CaO-SiO2-CO2. *Am. J. Sci.*, **283A**, 97-120.

Trotignon, L., Michaud, V. and Louvat, D. (2000). Application of the Oklo Natural Analogue Study to Nuclear Waste Disposal Model, Testing and Development. In: Louvat, D., Michaud, V. and von Maravic, H. (Eds.) Oklo working group. Proceedings of the third and final EC-CEA workshop on Oklo-Phase II [CD-ROM]. Cadarache, France, May 20-21, 1999. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 401-408.

Turrero, M.J., Gómez, P., Melón, A., Adell, A., Ivanovich, M. and Gardiner, M.P. (1996). Sampling and characterisation of colloids in groundwaters from the El Berrocal site, Spain. Topical Report 5. In: ENRESA (Eds.) *Characterisation and validation of natural radionuclide migration processes under real conditions of the fissured granitic environment. Topical Reports, Vol. II, Hydrogeochemistry*. (Publicación Técnica No Periódica PTNP 02/96), ENRESA, Madrid, Spain, pp. 359-409.

Tweed, C.J. and Milodowski, A.E. (1994). An overview of the Maqarin Natural Analogue Project-A natural analogue study of a hyperalkaline cement groundwater system. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 203-209.

Tylecote, R.F. (1983). The behaviour of lead as a corrosion resistant medium undersea and in soils. *J. Archaeol. Sci.*, **10**, 397-409.

Tylecote, R.F. (1977). Durable materials for seawater: the archaeological evidence. *Int. J. Naut. Archaeol. Underw. Explor.*, **6**, 269-283.

U.S. DOE (1998). *Viability assessment of a repository at Yucca Mountain.Total System Performance Assessment. Vol. 3.* (Report), US-DOE, NTIS, Springfield, VA, USA, 523 p.

Valentini, G., Lombardi, S., Bozzano, F. and Scarascia Mugnozza, G. (Ed.) (1997). *Analysis of the geo-environmental conditions as morphological evolution factors of the sand-clay series of the Tiber valley and Dunarobba forest preservation.* (Report EUR 17479), EC-NST, Luxembourg, Luxembourg.

Van der Lee, J. (1993). *CHESS, another Speciation and Surface Complexation computer code.* (Rapport LHM RD 93/39), EMP, Paris, France.

Van der Lee, J. (1997a). *HYTEC-1D, un modèle couplé hydro-géochimique de migration de pollutants et de colloides.* (Rapport LHM RD 97/02), EMP, Paris, France.

Van der Lee, J. (1997b). *Modélisation du comportement géochimie et du transport des radionucléides en présence de colloïdes.* (Rapport), EMP, Paris, France.

Van Krevelen, D.W. (1961). *Coal.* Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Van Orden, A.C. (1989). Corrosion mechanisms relevant to high level waste repositories. *Eng. Geol.*, **26**, 331-349.

Velde, B. and Brusewitz, A.M. (1982). Metasomatic and non-metasomatic low-grade metamorphism of Ordivician meta-bentonites in Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **46**, 447-452.

Videla, H.A. (1991). Corrosión microgiológica. *Corros. Prot. Met.*, **1**, 117-135.

Vieno, T. and Nordman, H. (1996). *Interim report on safety assessment of spent fuel disposal TILA-96.* (Interim Report POSIVA 96-17), POSIVA, Helsinki, Finland.

[Vieno, T., Hautojärvi, A., Raiko, H., Ahonen, L. and Salo, J.P. (1992). *TVO-92 safety analysis of spent fuel disposal.* (Report YJT 94-21), YJT, Helsinki, Finland.

Vilks, P. (1994). Colloids. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 219-241.

Vilks, P., Cramer, J.J., Bachinski, D.B., Doern, D.C. and Miller, H.G. (1993). Studies of colloids and suspended particles, Cigar Lake uranium deposit, Saskatchewan, Canada. *Appl. Geochem.*, **8**, 605-616.

Vira, J. (1996). Natural analogues for canister performance. In: von Maravic, H. and Smellie, J.AT. (Eds.) Proceedings of the Sixth EC Natural Analogue Working Group (NAWG) Meeting. Sante Fe, NM, USA, September 12-16, 1994. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 163-174.

Vogel, P. (1990). *TRACK - A particle tracking routine for SUTRA: a manual for its use.* (Report), BDR, Hanover, Germany.

Von Maravic, H. (Ed.) (1993). Migration of Radionuclides in the geosphere. MIRAGE Project, Third Phase. Proceedings of the Progress Meeting. Brussels, Belgium, October 7-8, 1993. EC NST, Luxembourg, Luxembourg.

Voss, C. (1984). *SUTRA - A finite-element simulation model for saturated-unsaturated, fluid-density-dependent groundwater flow with energy transport or chemically-reactive single-species solute transport.* (Technical Report USGS Report 84-4369), USGS, USA.

Vuorinen, U., Kulmala, S., Hakanen, M., Ahonen, L. and Carlsson, T. (1998). Solubility database for Tila-99. (Technical Report POSIVA 98-14), POSIVA, Helsinki, Finland, 117 p.

Waber, N. (1992). The supergene thorium-rare earth deposit at Morro do Ferro, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *J. Geochem. Explor.*, **45**, 113-157.

Waber, N., Schorscher, H.D. and Peters, T. (1992). Hydrothermal and supergene uranium mineralization at the Osamu Utsumi mine, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *J. Geochem. Explor.*, **45**, 53-112.

Waite, T.D., Payne, T.E. and Sekine, K. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 13: Uranium sorption.* (Final Report DOE HMIP RR 92/083), DOE-UK, London, UK, 106 p.

Watkins, N.D., Sparks, R.S.J., Sigurdsson, Huang, T.C., Federman, A., Carey, S. and

Ninkovich, D. (1978). Volume and extent of the Minoan tephra from Santorini Volcano: new evidence from deep-sea cores. *Nature,* **271**, 122-126.

Weber, F. (1968). (Report), Serv. Carte Géol. Als. Lorr, France, 328 p.

Weres, O., Yee, A. and Tsao, L. (1982). Equations and type curves for predicting the polymerization of amorphous silica in geothermal brines. *Soc. Pet. Eng. J.*, **3**, 9-16.

West, J.M., Coombs, P., Gardner, S.J. and Rochelle, C.A. (1995). The microbiology of the Maqarin site, Jordania natural analogue for cementitious radioactive waste repositories. In Murakami, T. and Ewing, R.C. (Eds.) Scientific Basis For Nuclear Waste Management XVIII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 353. MRS, Warrendale, PA, USA.

West, J.M., Vialta, A. and McKinley, I.G. (1991). *Poços de Caldas Report No. 10. Microbiological analysis at the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil.* (Technical Report SKB 90-10), SKB, Stockholm, Sweden.

Westall, J.C., Zachary, J.L. and morell, F.M.N. (1976). *MINEQL-A computer programme for the calculation of chemical equilibrium composition in aqueous systems.* (Technical note 18), MIT, MA, USA.

White, W.S. (1968). *The native-copper deposits of northern Michigan. Ore deposits of the United States of 1933-1967.* Ridge JD, New York, USA, vol. 1, 303-325 p. American Institute of Mining and Metallurgy and Petroleum Engineers.

Wieland, E., Wehrli, B. and Stumm, W. (1992). The coordination chemistry of weathering: III. A generalisation of the dissolution rates of minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **52**, 1969-1981.

Wilson, T.R.S., Thompson, J., Colley, S., Hydes, D.J., Higgs, N.C. and Sorensen, J. (1985). Early organic diagenesis: the significance of progressive subsurface oxidation fronts in pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 811-822.

Wilson, T.R.S., Thomson, H., Hudges, D.J., Colley, S., Culkin, F. and Sorensen, J. (1986). Oxidation fronts in pelagic sediments: diagenetic formation of metal-rich layers. *Science*, **232**, 972-975.

Winberg, A. and Stevenson, D. (1994). Hydrogeological modellling. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (Eds.) *Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study.* (Tech. Rep SKB TR 94-04), AECL, Pinawa, Manitoba, Canada, pp. 104-142.

Wingefors, S. (1994). Performance assessment and validation aspects of the Alligator Rivers Analogue Project. In: von Maravic, H. and Smellie, J.A.T. (Eds.) Fifth CEC Natural Analogue Working Group meeting and Alligator Rivers Analogue Project (ARAP) final workshop. Proc. of an international workshop. Toledo, Spain, October 5-9, 1992. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 31-36.

Winkler, H.G.F. (1976). *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. 4th ed., Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Wolery, T.J. (1992a). *EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0).* (Technical Report), LLNL, Livermore, CA, USA, 246 p.

Wolery, T.J. (1992b). T*he EQ3/6 package overview and installation guide (v. 7.0).* (Lab. Report UCRL MA-110662PT-I), LLNL, Livermore, CA, USA.

Wolery, T.J. (1983). *EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations.* (Technical Report UCRL 53414), LLNL, Livermore, CA, USA.

Wolery, T.J. and Daveler, S.A. (1992a). *EQ3/6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: theoretical manual, user`s guide, and related documentation.* (Report UCRL MA-110662 PT IV), LLNL, Livermore, CA, USA.

Wolery, T.J. and Daveler, S.A. (1992b). *EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0).* (Technical Report), LLNL, Livermore, CA, USA, 338 p.

Wolery, T.J., Jackson, K.J., Bourcier, W.L., Bruton, C., Viani, B.E., Knauss, G. and Delany, J.M. (1990). Current status of the EQ3/6 software package for geochemical modeling. In: Melchior, D.C. and Basset, R.L. (Eds.) *Chemical Modeling of Aqueous Systems II.* pp. 104-116.

Wollemberg, H.A. and Flexer, S. (1986). Contact zones and hydrotermal systems as analogues for repository conditions. *Chem. Geol.*, **55**, 345-359.

Wyrwoll, K.-H. (1992). *Alligator Rivers Analogue Project Final Report, Vol. 3: Geomorphology and palaeoclimatic history.* (Final Report DOE HMIP RR 92/073), DOE-UK, London, UK, 138 p.

Yanase, N., Payne, T.E. and Sekine, K. (1995a). Groundwater geochemistry in the

Koongarra ore deposit, Australia (I): Implications for uranium migration. *Geochem. J.,* **29**, 1-29.

Yanase, N., Payne, T.E. and Sekine, K. (1995b). Groundwater geochemistry in the Koongarra ore deposit, Australia (II): Activity ratios and migration mechanisms of uranium series radionuclides. *Geochem. J.*, **29**, 31-54.

Yanase, N., Sato, T., Iida, Y. and Sekine, K. (1998). Distributions of uranium-series radionuclides in rock and migration rate of uranium at the Koongarra Uranium Deposit, Australia. *Radiochim. Acta*, **82**, 319-325.

Yoshida, H. (1997). The use of Japanese Natural Analogue Studies for P.A.. In: von Maravic, H. and Smellie, J. (Eds.) Seventh EC Natural Analogue Working Group Meeting. Proceedings of an international workshop. Stein am Rhein, Switzerland, October 28-30, 1996. EC NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 205-211.

Yoshida, H., Kodama, K. and Ota, K. (1994). Role of Microscopic Flow-Paths on Nuclide Migration in Sedimentary Rocks. A Case Study from the Tono Uranium Deposit, Central Japan. *Radiochim. Acta*, **66-67**, 505-511.

Yusa, Y; Kamei, G. and Arai, T. (1991). Some aspects of natural analogue studies for assessment of long-term durability of engineered barrier materials. Recent activities at PNC Tokai Japan. In: Côme, B. and Chapman, N.A. (Eds.) Proceedings of the Fourth Natural Analogue Working Group Meeting and Poços de Caldas Project Final Workshop. Pitlochry, Scotland, June18-22, 1990. EC-NST, Luxembourg, Luxembourg, pp. 215-232.

Yusaf, R. (1990). *RIPP2. Programer's Handbook.* (Internal Report NIB 90-40), Nagra, Wettingen, Switzerland.

Yusaf, R. and Hamilton, E. (1992). *Ripp 2 User Manual.* (Technical Report Series NTB), NAGRA, Baden, Switzerland.