

APLICACION DE LA MODELIZACION GEOQUIMICA PREDICTIVA A UN SISTEMA NATURAL: EL BERROCAL

J. Bruno * y L. Duro *

RESUMEN

La toma de decisiones en gestión medioambiental requiere la utilización de modelos más o menos sofisticados, con el fin de representar el comportamiento de sistemas naturales y de ingeniería. Estos modelos son de tipo predictivo y se basan en nuestro conocimiento interpretativo de la Naturaleza. En el caso de la gestión de residuos nucleares, tales predicciones se extienden a períodos de tiempo de 1.000 a 10.000 años.

Con el objetivo de afianzar nuestra confianza en las posibilidades de utilizar modelos de predicción del comportamiento geoquímico de los futuros emplazamientos de residuos nucleares, se estudian sistemas naturales que reflejan procesos y/o materiales de dichos emplazamientos. Estos estudios se engloban bajo el nombre de Análogos Naturales. Dentro de tales estudios se ha procedido a la comprobación de modelos geoquímicos que describen la especiación acuosa y la solubilidad de elementos traza, tales como U, Th, Sr, etc., cuya movilidad es crítica para evaluar el comportamiento de los emplazamientos de residuos nucleares. Estos ejercicios de modelización predictiva se conocen con el nombre de Ejercicios de Modelización Ciega, y pretenden simular la potencial modelización de solubilidades y especiación en el entorno de un emplazamiento.

En este artículo presentamos la metodología de los ejercicios de predicción, así como algunos resultados del ejercicio realizado dentro del proyecto de El Berrocal. El ejercicio de modelización se dividió en dos etapas. En la primera de ellas, los modeladores solamente tenían información sobre los elementos mayoritarios hallados en las aguas. En la segunda etapa, se facilitó información acerca de la mineralogía del macizo.

El ejercicio rindió unos resultados muy interesantes. Los participantes extrajeron conclusiones concordantes entre sí, tanto en la primera etapa del ejercicio como en la segunda.

Las fases puras que escogieron como limitantes de la solubilidad en la primera etapa fueron mayoritariamente coincidentes, así como la especiación de los cationes traza en disolución.

En la segunda etapa, contando con la información mineralógica, la concordancia fue mayor, puesto que los participantes partían todos de la misma información en cuanto a la mineralogía existente en el sistema. Con dicha información fue posible eliminar minerales no caracterizados y minimizar así el grado de incertidumbre de las predicciones. Por otro lado, la utilización de modelos de codisolución y coprecipitación para algunos de los metales traza permitió predecir su comportamiento de forma más acertada que asumiendo fases puras de tales traza. El ejercicio permitió esclarecer diferencias entre las distintas bases de datos, así como entre las bases de cálculo de los tres diferentes programas de modelización geoquímica utilizados (EQ3NR, HARPHRQ y PHREEQE), demostrando su eficiencia como práctica comparativa entre distintos procedimientos de modelización.

Asimismo, quedó patente su eficiencia para predecir el comportamiento de varios metales traza en un entorno geológico bien caracterizado.

De los resultados mostrados en este artículo, podemos inferir que las concentraciones de uranio se predicen más adecuadamente asumiendo la formación de fases mixtas de uranio(VI) con minerales de hierro(III) que considerando fases puras del metal traza.

Por otro lado, las concentraciones de bario predichas son ligeramente superiores a las reales si asumimos la disolución congruente de una fase mixta de bario con calcita. Este resultado es de extrema utilidad cuando deseamos realizar una evaluación del riesgo medioambiental. Ocurre exactamente lo mismo en cuanto a otros metales traza se refiere, como el Mn y el Sr.

Palabras clave: Modelización geoquímica, predicción ciega, especiación, coprecipitación, uranio, hierro, elementos traza, Berrocal.

* Intera (España). Parc Tecnològic del Vallès. 08290 Cerdanyola del Vallès.

ABSTRACT

Environmental management decisions require the use of models with varying degree of sophistication to represent the evolution of natural and engineering systems. These models are of a predictive kind and they are based on our interpretative knowledge of Nature. In the case of Nuclear Waste Management the predictions may involve periods of time between 1,000 to 10,000 years.

In order to build up our confidence in the possibilities of using the models to predict the geochemical behaviour of the future repository systems, we study natural systems than reflect processes and/or materials used in the repositories. These studies are known as Natural Analogues. We have undertaken, within these investigations the checking of geochemical models to describe the aqueous speciation and the solubility of trace elements, i.e. U, Th, Sr... The mobility of these elements is critical to assess the behaviour of nuclear waste repositories. These tests are known as Blind Predictive Modelling exercises and attempt to simulate the modelling of radionuclide solubilities and speciation in a repository environment. We will attempt to present the methodology of these BPM exercises, as well as, some preliminary results within the El Berrocal project.

The blind predictive exercise was divided into two stages. In the first stage, the modellers had information on the major metals found in the site. In the second stage additional information about mineralogy was given.

The results obtained were very encouraging. The agreement among the different participants was good in both stages of the exercise.

In the first stage, the pure solid phases chosen, as well as the speciation of the trace metals in solution was coincident in all cases.

In the second stage, the agreement was better, because of the possibility to neglect solid phases not characterized in the site. On the other hand, the application of coprecipitation and codissolution approaches led better results in the prediction of the concentrations of the trace metals in solution.

The exercise was extremely efficient in discerning the differences between the distinct databases and geochemical codes used (EQ3NR, HARPHRQ and PHREEQE).

It can be seen in the paper that the concentrations of uranium in solution are more accurately predicted when using the formation of a mixed solid phase of U(VI) and Fe(III) than assuming a pure U(VI) solid phase.

On the other hand, the concentrations of Ba predicted are slightly higher than the actual ones if assuming a congruent codissolution of a mixed solid phase of Ba with calcite. This is a very useful result when trying to assess the environmental risk. The same results are obtained when predicting the concentration of other trace metals, such as Mn and Sr.

Key words: *Modelling geochemistry, blind prediction, speciation, coprecipitation, uranium, iron, trace elements, Berrocal.*

Introducción

La toma de decisiones en gestión medioambiental requiere la utilización de modelos más o menos sofisticados, con el fin de representar la evolución de los sistemas naturales y/o de ingeniería que se quieren estudiar.

Nuestro conocimiento de la evolución de sistemas naturales ha seguido siempre el desarrollo de modelos interpretativos de los fenómenos a estudiar. Sin embargo, la necesidad de evaluar el impacto de las decisiones que se tomen respecto a gestión medioambiental conlleva la utilización de modelos predictivos.

Esto es particularmente crítico en la aplicación de modelos geoquímicos para estudiar la evolución de potenciales emplazamientos de residuos nucleares. En dicho caso los períodos de tiempo que se deben cubrir son de 10.000 a 1.000.000 de años.

En la tabla 1 se muestran las principales diferencias entre la modelización geoquímica interpretativa y la modelización predictiva.

Con el objetivo de afianzar nuestra confianza en las posibilidades y limitaciones de los modelos geo-

Tabla 1.—Comparación diferenciativa de los modelos geoquímicos interpretativos y predictivos

	Modelización geoquímica interpretativa	Modelización geoquímica predictiva
<i>Escala de tiempo (años)</i>	10 ⁻⁹ -presente	presente-10 ⁶
<i>Tipo de modelo</i>	Iterativo	No iterativo
<i>Características</i>	Depende del desarrollo científico y construye paradigmas	Depende de los modelos interpretativos y utiliza los paradigmas

químicos de orden predictivo se estudian procesos y/o materiales relacionados con los futuros emplazamientos de residuos nucleares. A dichos estudios se les conoce bajo el nombre genérico de Análogos Naturales. Dentro de dichos estudios se ha procedido a comprobar el comportamiento de modelos geoquímicos que describen la solubilidad y especiación acuosa de elementos de traza de importancia como: U, Th, Sr, Ni, etc., cuya movilidad es crítica para evaluar el comportamiento de los emplazamientos de residuos nucleares.

Estos ejercicios de modelización predictiva se conocen bajo el nombre de Ejercicios de Modelización Ciega (BPM, en su acepción inglesa), y pretenden simular la modelización de solubilidades y especiación en el entorno de un emplazamiento. El objetivo de este trabajo es presentar la metodología de los ejercicios de predicción, así como algunos resultados seleccionados dentro del proyecto de El Berrocal. Haremos especial hincapié en la definición de solubilidades de elementos traza a partir de fases individuales y teniendo en cuenta la asociación de dichos elementos traza al ciclo de los elementos mayoritarios, especialmente la disolución/precipitación de oxihidróxidos de Fe(III) y la precipitación/disolución de la calcita.

Se ha realizado un ejercicio de validación del modelo de predicción ciega (BPM, Blind Prediction

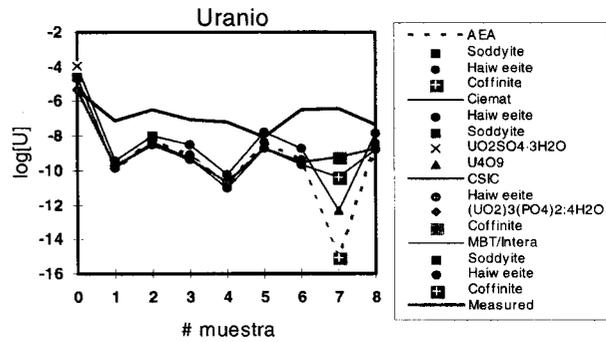


Fig. 1.—Determinación de las fases puras limitantes de la solubilidad del uranio en las aguas seleccionadas. Primera etapa.

Modelling) aplicando su fundamento a los análisis del macizo del Berrocal. Para ello se contó con la colaboración de diversas entidades que participaron en dicha validación (AEA, Ciemat, CSIC, MBT e Intera).

Metodología

El ejercicio se dividió en dos etapas.

1. En la primera etapa se pidió a los participantes que evaluaran la fase limitante de la solubilidad de los elementos traza en las aguas subterráneas problema. Para ello se les facilitó

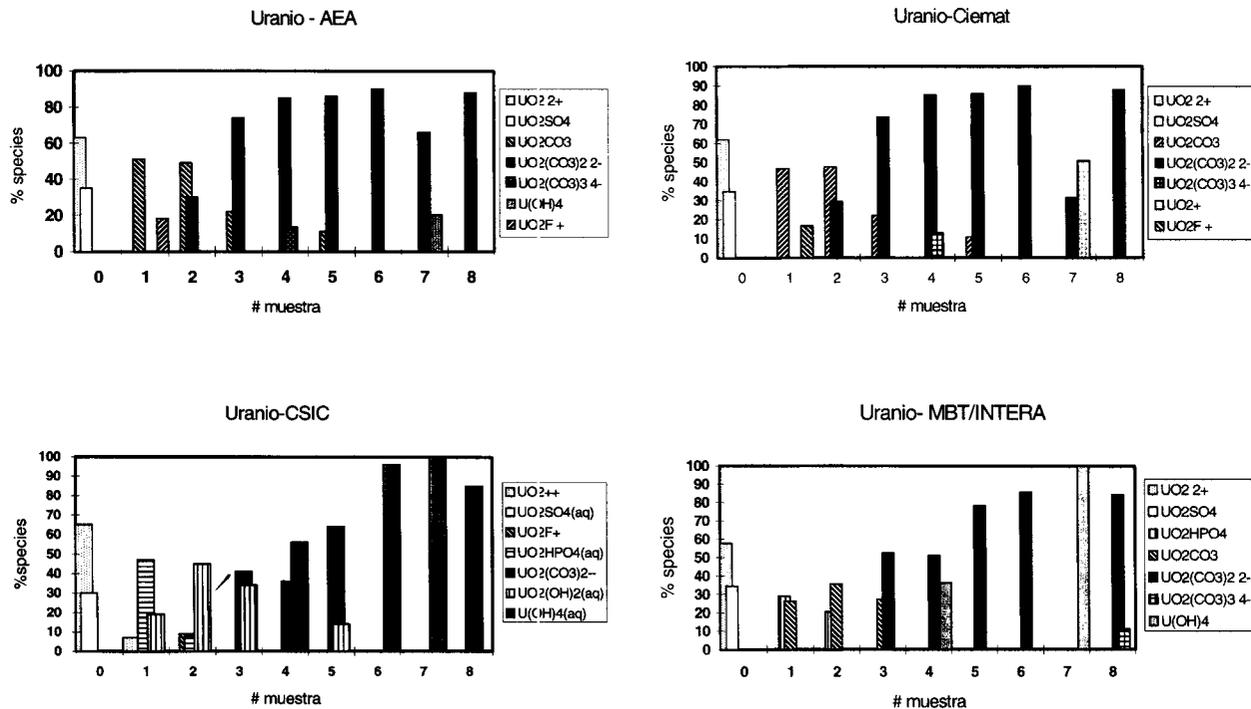


Fig. 2.—Especiación del uranio en disolución. a) Resultados de AEA. b) Resultados del Ciemat. c) Resultados del CSIC. d) Resultados de MBT-Intera.

Tabla 2.—Análisis de las aguas seleccionadas en El Berrocal (log de la concentración en mol · dm⁻³)

P. muestra	pH	pe	Alcal. (ppm CaCO ₃)	log [Ca]	log [Na]	log [K]	log [Si]	log [Cl]	log [S]	log [P]	log [U]*	log [Ba]*
0	3,7	9,87		-3,62	-3,55	-4,59	-3,32	-3,77	-3,18	-7	-6,34	-6,54
1	5,9	7,28	11	-3,26	-3,44	-4,25	-2,37	-3,81	-3,13	-7	-7,10	-6,44
2	5,9	8,11	19	-3,01	-3,28	-4,13	-3,04	-3,87	-2,94	-7	-6,46	-5,93
3	6,7	4,68	42	-3,28	-3,22	-4,29	-2,80	-3,87	-3,27	-7	-7,08	-5,86
4	7,4	-0,52	99	-3,07	-3,13	-3,88	-2,27	-3,74	-3,52	-7	-7,17	-5,80
5	6,4	2,53	74	-3,07	-3,19	-4,41	-2,96	-3,94	-3,18	-7	-8,08	<-5,84
6	6,8	1,72	73	-3,51	-3,22	-4,36	-3,03	-3,97	-4,51	-7	-6,51	-6,66
7	6,7	-3,38	134	-3,43	-3,28	-4,25	-2,91	-3,95	-5,41	-7	-6,39	-6,54
8	7	3,69	246	-2,97	-3,28	-4,55	-2,94	-3,99	-4,68	-7	-7,34	-6,18

* Esta información no se les facilitó a los participantes hasta el final del ejercicio de predicción.

información sobre el análisis de elementos mayoritarios en dichas aguas, así como las condiciones de pH, potencial redox y otros parámetros necesarios para realizar los cálculos (tabla 2). Sin embargo, no se les distribuyó información ni sobre la mineralogía del macizo, ni sobre las concentraciones de elementos traza determinados.

Los participantes utilizaron para el ejercicio dos programas de modelización geoquímica: PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980), o su versión actualizada HARPHRQ (Brown, 1991), combinándolo con la base de datos termodinámicos HATCHES (Cross, 1989); y el programa EQ3NR, utilizando en este último caso la base de datos LLNL, incorporada en dicho programa.

A continuación se expone la metodología seguida en esta primera etapa:

— En primer lugar, se supuso una concentración de elemento traza de 1 ppb, determinando la fase sólida que presentaba un índice de saturación más alto. En el caso del Ciemat, se pudieron introducir todos los elementos traza a la vez en el mismo input del programa, debido a la mayor capacidad de la unidad de cálculo utilizada. En los otros casos, los cálculos se realizaron independientemente para cada uno de los elementos traza en cuestión. Teóricamente, el sólido que presente un índice de saturación mayor será el que controle la concentración de elemento traza en disolución, es decir, será la fase sólida termodinámicamente más estable en las condiciones experimentales.

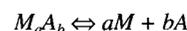
— Posteriormente, se calculó la solubilidad de este mineral, es decir, la concentración de elemento traza que obtendríamos en un sistema en equilibrio con dicho sólido.

— También se calculó la especiación del elemento traza en disolución.

2. En la segunda etapa del ejercicio, se facilitó información adicional a los participantes, poniendo a su disposición la caracterización mineralógica del macizo, así como el porcentaje de elemento traza asociado a alguno de los minerales mayoritarios. Se les pidió que realizaran una estimación de las concentraciones de los elementos traza en disolución teniendo en cuenta esta nueva información, y se sugirió que utilizaran modelos de coprecipitación/codisolución en el caso de considerarlo oportuno, dada la existencia de fases mixtas. Los modelos de coprecipitación y codisolución utilizados se detallan a continuación:

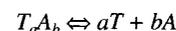
— Modelo de coprecipitación: Asumimos la precipitación de una fase sólida cuyo catión mayoritario, *M*, ha sido sustituido en una fracción determinada, *χ*, por un catión traza, *T*.

De esta forma, podemos definir una constante de solubilidad para el catión mayoritario a partir del equilibrio de solubilidad:



$$K_M^0 = \frac{[M]^a \cdot [A]^b}{\{M_a A_b\}}$$

Para el elemento traza, el equilibrio será:



$$K_T^0 = \frac{[T]^a \cdot [A]^b}{\{T_a A_b\}}$$

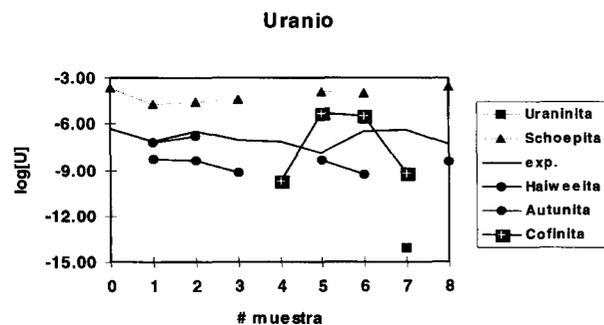


Fig. 3.—Fases sólidas limitantes de la solubilidad de uranio en los distintos puntos de muestra. Resultados de la segunda etapa, contando con la información mineralógica.

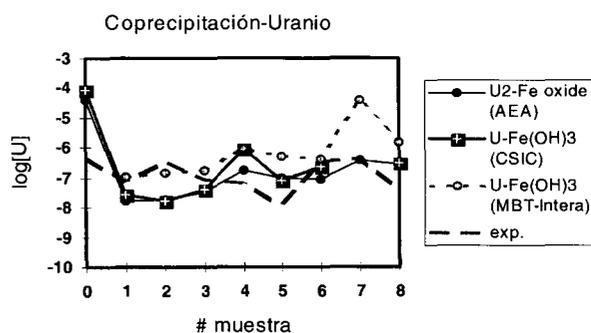


Fig. 4.—Modelo de coprecipitación de uranio con óxidos e hidróxidos de hierro.

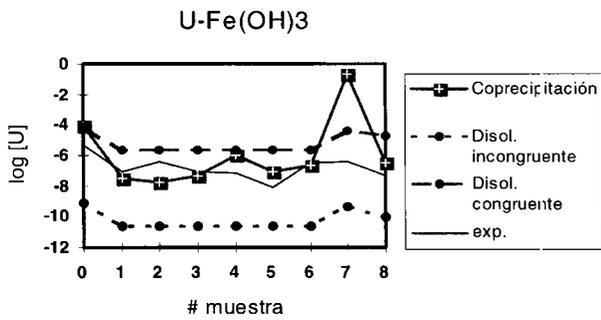


Fig. 5.—Comparación entre los modelos de coprecipitación y codisolución de uranio.

puesto que T es un elemento traza, podemos asumir que la actividad del sólido traza $\{T_{c}A_b\}$ será aproximadamente igual a su fracción molar en el seno del sólido: χ , por lo cual

$$K_T^0 = \frac{[T]^a \cdot [A]^b}{\chi}$$

de forma que podemos definir una nueva constante $K_T^* = K_T^0 \cdot \chi$, llamada constante de solubilidad condicional.

En este modelo se utiliza K_T^* para calcular la concentración de T en disolución.

— Modelo de codisolución: En el caso de considerar codisolución *congruente*, la concentración de T en disolución se relacionará con la concentración de M por el mismo factor de proporcionalidad que los relaciona en el seno del sólido, es decir, la fracción molar de T. De esta forma: $[T] = \chi \cdot [M]$.

Asumiendo una disolución *incongruente*, introducimos un factor de retardo en la disolución de T con respecto a M. Dicho factor lo deducimos a partir de los equilibrios de solubilidad de los sólidos puros expuestos anteriormente:

$$[T] = [M] \cdot \left(\frac{K_T^0 \cdot \chi_T}{K_M^0} \right)^{1/a} = [M] \cdot \left(\frac{K_T^*}{K_M^0} \right)^{1/a}$$

Una vez recopilados todos los resultados obtenidos por los distintos participantes, se comprobaron las predicciones con las concentraciones reales de elementos traza determinadas en las aguas problema.

En el presente trabajo se exponen algunos de los resultados obtenidos por los distintos grupos en este ejercicio de BPM, concretamente se expondrán los correspondientes al uranio y al bario.

Resultados y discusión

Uranio

Fases puras limitantes de la solubilidad propuestas en la primera etapa

En la figura 1 pueden observarse las distintas fases que controlan la solubilidad del uranio propuestas por los distintos grupos en la primera etapa del ejercicio de predicción ciega.

Podemos observar que existe un acuerdo mayoritario en cuanto a la solubilidad del uranio, escogien-

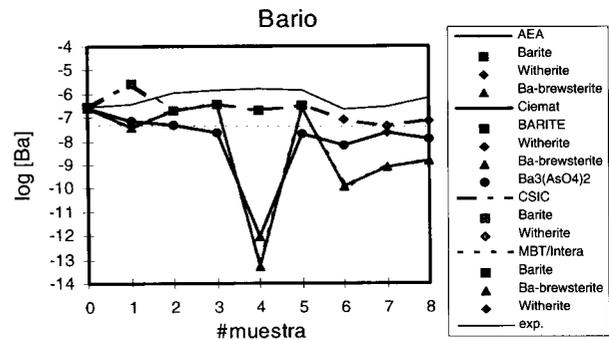


Fig. 6.—Determinación de las fases puras limitantes de la solubilidad de bario en las aguas seleccionadas. Primera etapa.

do, prácticamente en todos los puntos de muestra, la misma fase limitante. Eligieron la Haiweeita para las muestras 3, 4, 5, 6 y 8. En el punto de muestra n.º 7, se observa la mayor discrepancia entre ellos, ya que AEA, MBT-Intera y el CSIC consideraron la Coffinita como fase limitante de la solubilidad, mientras que el Ciemat optó por U_4O_9 . En esta muestra vemos que, a pesar de que el CSIC, MBT-Intera y AEA proponen la misma fase sólida, existe una discrepancia importante entre los tres. La diferencia observada entre el CSIC y MBT-Intera se debe a la distinta constante de solubilidad utilizada ($\log K = -8,04$ y $-8,28$, respectivamente), y la discrepancia entre estos dos grupos y AEA está causada por la distinta metodología utilizada en el cálculo, ya que los dos primeros equilibraron el agua con la Coffinita, y AEA utilizó la opción de ir añadiendo uranio al sistema hasta llegar al equilibrio con el mineral. De hecho, la aproximación utilizada por AEA representaría más adecuadamente el equilibrio, ya que mantiene constantes todas las demás variables, es decir, la concentración de todos los demás elementos en disolución, mientras que la metodología utilizada por el CSIC y MBT-Intera provoca que las concentraciones de silicio vengán determinadas por el equilibrio de la Coffinita. En cualquier caso, las solubilidades predichas se encuentran, en todos los puntos de muestra, por debajo de las concentraciones de uranio analizadas, lo cual no es aconsejable a la hora de realizar una evaluación del riesgo medioambiental, ya que el riesgo estimado sería menor del real, y nos proporciona indicios de la probabilidad de que la fase limitante de la solubilidad del uranio no se trate de una fase pura.

Especiación del uranio en disolución

En las figuras 2.a) a 2.d) se ha representado la especiación de uranio obtenida por cada uno de los

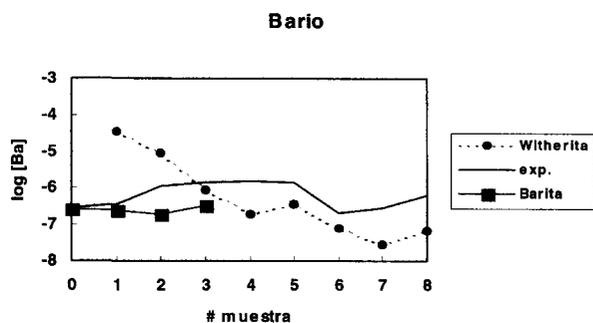


Fig. 7.—Determinación de las fases puras limitantes de la solubilidad de bario en las aguas seleccionadas. Resultados de la segunda etapa.

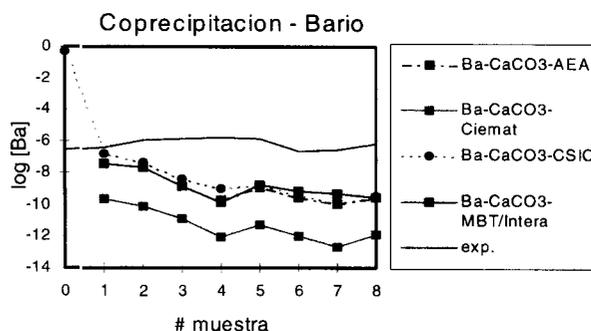


Fig. 8.—Modelo de coprecipitación de bario con carbonato de calcio. Resultados obtenidos por los distintos grupos.

grupos participantes. Podemos observar una concordancia general de los resultados. En la muestra 0 (correspondiente al muestreo del filón) se proponen como especies mayoritarias, en todos los casos, el UO_2^{2+} y el UO_2SO_4 , debido a las características de pH ácido que presenta el punto de muestra. Por otro lado, observamos también que la especiación viene dominada por complejos de uranio(VI), uranilo, en todos los puntos de muestra excepto en el n.º 7, donde se proponen complejos de uranio con un grado de oxidación menor: $\text{U}(\text{OH})_4$ o bien UO_2^+ , debido al potencial redox más reductor medido en este punto.

A medida que aumenta la alcalinidad del medio, en los puntos de muestra 3 a 8 (exceptuando el 7 por sus características reductoras), podemos ver cómo los complejos mayoritarios pasan a ser los carbonatos de uranilo.

Tal y como muestran las gráficas, se observan discrepancias menores entre la especiación propuesta por el CSIC y la del resto de los grupos. Esto puede ser debido a la distinta base de datos que dicho grupo utilizó (el programa EQ3NR junto con la base de datos LLNL) frente a la base de HATCHES combinada con HARPHRQ o con PHREEQE que utilizaron el resto de los grupos.

Fases puras limitantes de la solubilidad propuestas en la segunda etapa

En la figura 3 podemos observar las fases puras propuestas una vez conocida la información mineralógica. El análisis mineralógico indicó que el uranio se encontraba originalmente en forma de uraninita, alterada a óxidos de uranio, autunita, óxidos mixtos de uranio y torio, silicatos de uranio y calcio, aparte de hallarse también asociado a oxihidróxidos de hierro.

Así, vemos que se propusieron óxidos de ura-

nio(VI) como la schoepita, que rinde unas concentraciones de 2 a 3 órdenes de magnitud superiores a las determinadas experimentalmente, y también óxidos con grados de oxidación menores para el uranio, como la uraninita en el caso de la muestra 7, cuyas características reductoras, como ya se ha comentado anteriormente, provocan la inestabilidad de los óxidos de uranio(VI).

Por otro lado, también se propusieron silicatos de uranio, con o sin presencia de calcio en la red cristalina, como la Haiweeita o la Coffinita, así como la Autunita, un fosfato mixto de uranio(VI) y estroncio que parece predecir con alto grado de exactitud la concentración de uranio en las muestras 1 y 2, que, por otro lado, son las que presentan concentraciones de Sr más altas.

Tal y como podemos observar, la información mineralógica permite desestimar la presencia de fases que no hayan sido caracterizadas, como es el caso de la Sodyita o de los fosfatos simples de uranilo que habían sido propuestos en la primera etapa de la modelización.

Aplicación de modelos de coprecipitación y codisolución

En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos utilizando el modelo de coprecipitación. La fracción molar de uranio asociada a óxidos de hierro, facilitada por los análisis mineralógicos, es de $(2,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$. Las diferencias entre las concentraciones calculadas por los distintos grupos se deben a las distintas fases de uranio-hierro consideradas.

En la figura 5 se muestran los resultados utilizando los modelos de codisolución congruente, incongruente y coprecipitación. Podemos observar que la disolución incongruente predice concentra-

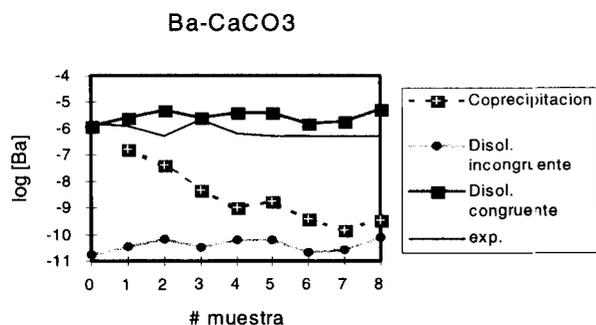


Fig. 9.—Comparación entre los modelos de coprecipitación y codisolución de bario con carbonato de calcio.

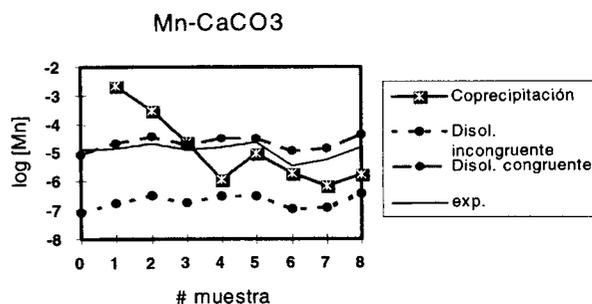


Fig. 10.—Comparación entre los modelos de coprecipitación y codisolución de manganeso.

ciones muy por debajo de las obtenidas experimentalmente, en el caso de la disolución congruente las estimaciones son superiores a las concentraciones reales, mientras que la coprecipitación se mueve en un rango de concentraciones similar a las medidas, excepto en el caso de la muestra 7, debido a que en este punto el potencial redox es reductor, y la fase que limitaría la solubilidad no sería de uranio(VI), sino que poseería un grado de oxidación inferior.

Bario

Fases puras limitantes de la solubilidad propuestas en la primera etapa

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6. En este caso, vemos que las fases propuestas por MBT-Intera y AEA coinciden en todos los puntos de muestra, mientras que el CSIC se decanta por fases que proporcionan una concentración de bario más alta, como la Witherita, y el Ciemat propone un arsenato de bario como fase limitante de la solubilidad. La diferencia entre las predicciones del CSIC en la muestra 4 y el resto de los grupos es debida a que la base de datos utilizada por dicho grupo no contiene el mineral Babrewsterita, por lo cual proponen la Barita como fase limitante de la solubilidad. Por otro lado, el hecho de que el Ciemat proponga el arsenato de bario se debe a que, como ya hemos comentado, trabajaron considerando todos los elementos traza a la vez, metodología imposible para el resto de los grupos. Observamos que las concentraciones de bario analizadas en las muestras siguen una tendencia más próxima a las predicciones del CSIC, que propone la Barita y la Witherita como fases limitantes.

La especiación del bario es unánime por parte de todos los grupos, con el 100 % de metal presente en forma de Ba²⁺.

Fases puras limitantes de la solubilidad propuestas en la segunda etapa

Los resultados obtenidos en la segunda etapa del ejercicio se muestran en la figura 7. Aquí podemos ver que los grupos se decantan por la barita en las muestras que presentan menor alcalinidad, proponiendo la Witherita a medida que la alcalinidad aumenta. En este caso, la información mineralógica facilitó las predicciones puesto que se caracterizó Barita. También se habían observado carbonatos de bario puros y mixtos, sustituyendo este catión al calcio en la red del carbonato de calcio.

Aplicación de modelos de coprecipitación y codisolución

En la figura 8 se muestran las predicciones de los distintos grupos utilizando un modelo de coprecipitación. Se asumió la formación de una fase mixta de CaCO₃ con una fracción molar de Ba igual a $(4,9 \pm 6,8) \cdot 10^{-3}$. Podemos observar que la concordancia entre los grupos es muy buena, excepto en el caso del Ciemat, que predijo concentraciones de dos órdenes de magnitud menores que el resto los grupos, debido a la distinta constante de solubilidad asumida para el carbonato de bario. Por otro lado, el acuerdo con los análisis de las aguas revela que los cálculos predicen concentraciones por debajo de las observadas.

En la figura 9, se han representado los cálculos de disolución congruente, incongruente y coprecipitación. Vemos que, al igual que ocurría en el caso de uranio, la disolución incongruente predice concentraciones muy por debajo de las observadas. Por otro

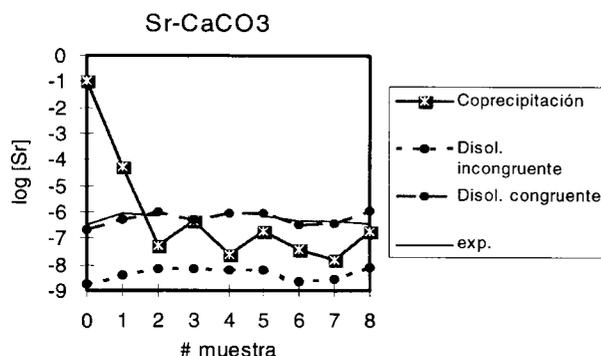


Fig. 11.—Comparación entre los modelos de coprecipitación y codisolución de estroncio.

lado, la disolución congruente parece ser la que más se aproxima a los análisis de las aguas, prediciendo concentraciones ligeramente superiores a las analizadas, lo cual representa una aproximación muy útil para la evaluación del riesgo medioambiental.

Otros metales

En la figura 10 se estudian los cálculos de coprecipitación y codisolución en el caso del *manganeso*. Se asumió su coprecipitación con carbonatos de calcio (en una fracción molar de

$3,8 \cdot 10^{-2}$. Podemos observar que la disolución congruente sigue la evolución de los análisis de las aguas, prediciendo concentraciones ligeramente superiores a las observadas. Ocurre lo mismo con el *estroncio* (fig. 11).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por Enresa. Se agradece la cooperación de los diversos grupos integrantes del ejercicio de modelización predictiva de El Berrocal.

Referencias

- Brown, P. L., Haworth, A., Sharland, S. M. y Tweed, C. J. (1991). HARPHRQ: A geochemical speciation program based on PHREEQE. Theoretical Studies Department, Radwaste disposal division B4234.2. Hornwall Laboratory, Didcot Oxon OX110RA.
- Cross, J. E. y Ewart, F. T. (1989). HATCHES - A thermodynamic database management system. *Proceedings of the Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere*.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. y Plummer, L. N. (1980). PHREEQE. A computer program for geochemical calculations. U.S. Geological Survey. *Water Resources Investigations*, 80-96.

Recibido el 28 de abril de 1994
Aceptado el 14 de noviembre de 1994