

## COMPORTAMIENTO GEOQUIMICO DE LAS FORMACIONES SALINAS BAJO EL EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA IRRADIACION

C. de las Cuevas \*, L. Miralles \*, P. Teixidor \*, J. García Veigas \* y J. J. Pueyo \*

### RESUMEN

La generación de defectos cristalinos y la migración de las fases fluidas (salmueras y gases), son los efectos más relevantes de la irradiación y la temperatura sobre una formación salina, susceptible de albergar un almacenamiento de residuos radiactivos. Para determinar dichos efectos se ha puesto a punto la metodología necesaria y se ha verificado sobre muestras salinas de la mina de Sallent (Barcelona). El contenido en agua oscila entre 0,04 y 1 %. Sin embargo, la cantidad de salmuera susceptible de migrar será inferior a la total, debido a que parte de esta se encuentra en inclusiones fluidas inferiores a 100  $\mu\text{m}$ . La composición química de la salmuera, factor clave para el estudio de corrosión de contenedores, es de carácter magnésico (1,15 moles/litro) y potásico (0,31 moles/litro) en el caso de las inclusiones. El análisis de los gases presentes indica la ausencia de gases tóxicos y concentraciones muy bajas de hidrógeno y metano. Finalmente, se ha observado que la generación de defectos por irradiación, está en relación directa con la presencia de impurezas en la roca, siendo concordantes los resultados experimentales con las predicciones del modelo de Jain-Lidiard.

**Palabras clave:** Formaciones salinas, generación de calor, irradiación, salmueras.

### ABSTRACT

The production of radiation induced defects, as well as fluid migration (brine and gases), are the most relevant phenomena due to the combined effects of heat and irradiation in repositories emplaced in rock salt. In order to gain knowledge of these phenomena, laboratory experiments on samples coming from the Sallent Mine (Barcelona) have been performed. The water content ranges between 0.04 and 1.00 %. Nevertheless, smaller releases of brine are expected, since part of it is present in fluid inclusions of a size below 100  $\mu\text{m}$ . The chemical composition of the brine, which is a key issue in the study of container corrosion, is in the case of the fluid inclusions enriched in magnesium (1.15 mol/l) and potassium (0.31 mol/l). The study of the gas content reveals the absence of toxic gases and the scarcity of hydrogen and methane. Finally, the amount of radiation induced defects, which are controlled by the mineralogical composition of the rock salt, is similar to those obtained with the Jain-Lidiard model.

**Key words:** Salt formations, heat generation, irradiation, brines.

### Introducción

#### *Aspectos generales*

La sal constituye una de las litologías adecuadas para el almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad. Sin embargo, la presencia de un repositorio de residuos radiactivos en una formación salina puede dar lugar a interacciones físico-químicas

debidas a la emisión de radiación gamma y a la producción de calor.

Los procesos de interacción más importantes, en el campo próximo<sup>1</sup>, entre el residuo y la formación salina son: la migración de salmueras y gases a través del macizo rocoso, la generación de gases térmicos, radiolíticos y debidos a corrosión de los contenedores, así como la producción y acumulación de defectos cristalinos en la roca salina. Dichas interac-

\* Laboratorio de Investigación en Formaciones Salinas, Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica, Universidad Barcelona. Martí i Franques, s/n, Zona universitaria de Pedralbes, 08028 Barcelona.

<sup>1</sup> Por campo próximo se entiende la zona afectada por la presencia de los residuos, comprendiendo las barreras de ingeniería y la parte de la formación salina más próxima al contacto con los residuos.

ciones no deben afectar a la estabilidad del repositorio a largo plazo, por lo que, además de estudios en laboratorio, es recomendable la realización de ensayos *in situ* que permitan obtener datos en condiciones reales y, de este modo, verificar el efecto del emplazamiento de los residuos.

El LIFS (Laboratorio de Investigación en Formaciones Salinas) participa, en nombre de ENRESA, en el proyecto HAW (High Active Waste), auspiciado por la Comisión de las Comunidades Europeas junto a las agencias GSF (Alemania), ECN (Holanda) y ANDRA (Francia). Dicho proyecto consiste en un experimento de demostración en el que se simula un emplazamiento de residuos de alta actividad en galerías excavadas en el diapiro salino de Asse (Remlingen, Alemania). En dicho experimento, además de los objetivos relacionados con la operatividad de un repositorio, se pretende conocer el comportamiento de las formaciones salinas frente a la radiación y al calor generado por los residuos.

En esta línea y a partir de experimentos de laboratorio, el presente trabajo incide en temas como el contenido en agua en formaciones salinas y su quimismo, la presencia de gases en las mismas, así como la generación de defectos cristalinos en la sal inducidos por radiación.

#### *La fase fluida presente en las formaciones salinas*

Las formaciones salinas contienen pequeñas cantidades de fluidos (salmueras y gases) intersticiales. Las salmueras pueden encontrarse en forma de inclusiones fluidas y/o adsorbidas en los bordes de grano de la sal. Este último tipo puede ser movilizado debido al gradiente térmico originado por el emplazamiento de los residuos, y migrar a través de pequeñas fracturas y de poros intergranulares, acelerando la corrosión de los contenedores, y favoreciendo la lixiviación de los radionúclidos presentes en los residuos. Las inclusiones fluidas también pueden migrar por efecto térmico y alcanzar los bordes de grano, aumentando con ello la cantidad de salmuera intergranular. Por otra parte, la presencia de agua dentro de la sal afecta sus propiedades reológicas disminuyendo su resistencia mecánica, sobre todo a elevadas temperaturas (Roedder, 1982). Otra fuente potencial de agua en las formaciones salinas es la presencia de minerales hidratados, que pueden deshidratarse a causa de las altas temperaturas reinantes en el repositorio.

Además de las salmueras, el espacio intergranular de las rocas salinas contiene gas. Jockwer y Gross (1985) citan la presencia natural de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S,

HCl, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e hidrocarburos gaseosos. Además de éstos, pueden encontrarse en el repositorio otros gases, generados por corrosión de los contenedores metálicos, por degradación térmica de la materia orgánica presente en la roca salina, y por radiólisis, tanto de la roca como de las salmueras intersticiales.

#### *Impacto radiolítico*

En un repositorio, la radiación emitida por los residuos radiactivos es absorbida por la formación salina. La mayor parte de la energía (transmitida principalmente en forma de radiación gamma) se transforma en calor, y sólo una pequeña parte se invierte en una serie de alteraciones físicas y químicas de la roca. Si bien dichas alteraciones se localizan, de modo casi exclusivo, en los primeros 30 cm alrededor de los contenedores (Schulze, 1986), su presencia tiene implicaciones en la seguridad del repositorio, y por tanto deben de ser tenidas en consideración.

Uno de los efectos más notorios, en el caso que nos ocupa, es la susceptibilidad de la roca salina a la creación de defectos cristalinos denominados centros de color (Levy, 1983). Los iones cloruro son desplazados de su posición en la red para formar átomos intersticiales de cloro (centros H), dejando una vacancia con un electrón atrapado (centros F), tal como muestra la figura 1. Dichos defectos pueden reagruparse, dando lugar a la formación de partículas de sodio metálico de tamaño coloidal (en el caso de los centros F) y moléculas de Cl<sub>2</sub> (en el caso de la unión de dos centros H). La creación de estos defectos en cristales de halita tiene una energía asociada denominada energía acumulada. La recombinación del cloro molecular y del sodio coloidal es una reacción altamente exotérmica, por lo que caso de llevarse a cabo simultáneamente para todos los defectos presentes, implicaría un aumento brusco y notable de la temperatura en el repositorio. Según Lidiard (1979), si se libera una energía de  $6,81 \cdot 10^{-19}$  J en la recombinación de un centro F con un centro H, la energía acumulada en una sal irradiada que contiene un 1 % de sodio en forma coloidal es de 70 J/g de roca salina.

No obstante, y a partir de experimentos de laboratorio, García Celma *et al.* (1988) han descrito un proceso que puede compensar en parte el aumento de la concentración de defectos mediante la precipitación de una nueva generación de halita. Este proceso, observado en muestras salinas sometidas a presión y temperatura después de haber sido irradiadas a altas dosis, fue identificado como recristalización asistida por fluidos.

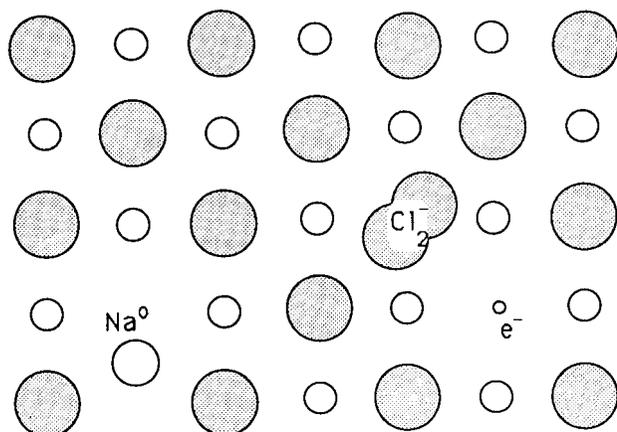


Fig. 1.—Representación bidimensional de la red de la halita conteniendo centros F(e<sup>-</sup>), centros H (Cl<sub>2</sub>) y partículas de sodio metálico (Na<sup>0</sup>).

**Metodología analítica**

Las muestras estudiadas en los ensayos de laboratorio proceden de la mina de potasa Potasas del Llobregat, S. A., localizada en Sallent (Barcelona). La fase de muestreo se realizó mediante la obtención de testigo continuo, utilizándose como fluido de perforación aire comprimido, a partir de sondeos horizontales en el nivel 323, localizado en la sal de muro del yacimiento potásico (Fm. Salina de Cardona).

El análisis del contenido en agua presente en la roca salina se ha realizado mediante termogravimetría. Para dicho análisis se toman 10 g de roca salina y se trituran en un mortero hasta obtener un tamaño de grano entre 2 y 3 mm. Se carga aproximadamente 1 g de muestra así tratada en un crisol de sílice y éste se introduce seguidamente en la termobalanza. Con objeto de evitar proyecciones de la muestra durante el calentamiento, hecho frecuente debido a la decrepitación de las inclusiones fluidas, se instala encima del crisol una doble tapadera de platino, la primera sobre la muestra y la segunda cerrando el crisol. Las condiciones de trabajo son las siguientes: intervalo de temperatura entre 20 y 450° C, velocidad de calentamiento de 5° C/min. y atmósfera de argón.

La composición química de las salmueras ha sido estimada a partir del análisis puntual de inclusiones mediante Cryo-SEM-EDS (García Veigas, 1993). Esta técnica consiste en el análisis directo de inclusiones fluidas, previamente congeladas, en el interior de un microscopio electrónico de barrido con analizador de rayos X (SEM-EDS). La muestra es sometida a congelación mediante inmersión en nitrógeno líquido y posteriormente introducida en una precámara criogénica a temperatura inferior a -150° C. Dentro de la precámara la muestra es seccionada con una cuchilla con objeto de obtener una superficie con inclusiones fluidas congeladas. Posteriormente la muestra es metalizada con aluminio, por evaporación en vacío, con el fin de hacerla conductora. Esta operación se realiza en el interior de la precámara del microscopio para evitar pérdidas de vacío o aumentos de temperatura que comportarían la sublimación de las inclusiones fluidas. Junto a la muestra se colocan varias gotas de fluidos de concentración conocida (patrones) que se utilizarán para establecer las rectas de calibrado necesarias en el análisis cuantitativo. Los electrólitos detectados mediante SEM-EDS son: Cl, SO<sub>4</sub>, Mg, K y Na.

Con el propósito de determinar cuali y cuantitativamente los gases presentes en la sal se han llevado a cabo tres estudios independientes: desgasificación a temperatura ambiente y desgasificación por efecto térmico, realizados en el laboratorio, y desgasificación *in situ*.

En el primer caso, el objetivo era determinar los gases desorbidos, a temperatura ambiente, por la roca salina. Para ello se in-

rodujeron en contenedores de vidrio varias muestras de sal cuyo peso oscilaba entre 1,5 y 2 kg. A los contenedores se les hizo el vacío y seguidamente fueron llenados de nitrógeno cromatográficamente puro a una sobrepresión de 0,2-0,3 bares. Este proceso se realizó por triplicado para cada uno de los contenedores, que se dejaron finalmente a presión atmosférica. Posteriormente, el contenido gaseoso fue analizado tras un período de 12 meses. Una vez realizado el análisis de desgasificación a temperatura ambiente, los contenedores de vidrio fueron purgados de nuevo con N<sub>2</sub>, introducidos en una estufa y sometidos a tres fases de calentamiento de tres meses de duración cada una (60° C, 100° C y 150° C).

Paralelamente al estudio de laboratorio, y con el fin de determinar la desgasificación en el propio macizo, se sellaron tres sondeos mediante obturadores (packers). Estos sondeos fueron purgados de la misma manera descrita anteriormente y se dejaron a una sobrepresión de N<sub>2</sub> de 0,5 bares. La toma de muestra de los gases presentes en los sondeos se realizó dejando fluir gas directamente en las bolsas de muestreo (Plastigas, Linde).

Las muestras de gases fueron tomadas directamente de los contenedores y de las bolsas a través de un septum con una jeringa especial para gases. Los análisis se han llevado a cabo por cromatografía de gases y la cuantificación se ha realizado utilizando el método del patrón externo. Las condiciones analíticas para el análisis de CO<sub>2</sub> e hidrocarburos gaseosos fueron: Porapak Q, 50/80 mesh, 4m \* 1/4" OD, T<sub>1</sub> 60° C t<sub>1</sub> 5 min., 12° C/min, T<sub>2</sub> 130° C t<sub>2</sub> 23 min. Gas portador: He; Detector de Conductividad Térmica (TCD). Para el análisis de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> fueron: tamiz molecular 5A, 80/100 mesh, 3m \* 1/8" OD, 60° C hold. Gas portador: Ar; detector TCD.

El estudio de defectos cristalinos generados por radiólisis se realizó sobre una treintena de muestras que habían sido irradiadas en una instalación de irradiación gamma localizada en el Centro de Estudios Nucleares de Petten (Holanda). Las muestras, previamente a la irradiación, fueron torneadas hasta alcanzar un diámetro de 24 mm y 40 mm de longitud, y posteriormente emplazadas en contenedores de acero inoxidable. La mayoría de las muestras fueron irradiadas a presiones de 200 bares con objeto de simular la presión litostática, mientras que el resto de ellas lo fueron a presión atmosférica (Huertas *et al.*, 1992). Durante los experimentos de irradiación las muestras fueron mantenidas a temperaturas de 100° C, para simular las condiciones de temperatura reinante en un hipotético repositorio. La dosis recibida por las muestras osciló entre 0,2 y 48 MGy, siendo la tasa de dosis 15 kGy/h.

La determinación de los defectos cristalinos se realizó mediante espectrofotometría de absorción UV-Vis sobre láminas delgadas translúcidas (entre 60 y 200 µm de espesor), procedentes de las

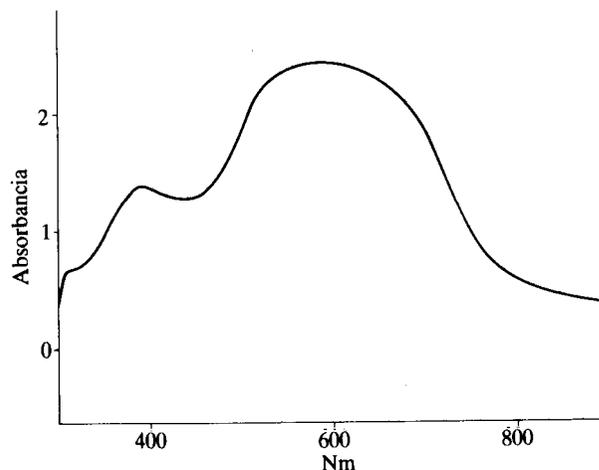


Fig. 2.—Espectro de absorción UV-Vis de una muestra salina irradiada a 16,8 MGy.

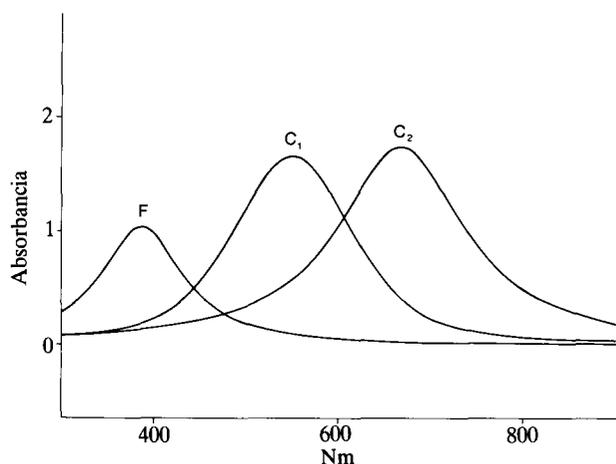


Fig. 3.—Espectro de absorción UV-Vis deconvolucionado de una muestra salina irradiada a 16,8 MGy.

muestras sometidas a irradiación. Para evitar la creación de defectos inducidos por la manipulación de las muestras se utilizó una sierra de baja velocidad y aceite de evaporación como fluido refrigerante (Rothfuchs *et al.*, 1993). La región del espectro estudiada mediante espectrofotometría fue de 300 a 900 nm. El espectro de absorción es, con frecuencia, complejo debido a la superposición de diferentes bandas de absorción, por lo que es necesaria su deconvolución. La figura 2 muestra el espectro de absorción de una muestra irradiada a 16,8 MGy mientras que la figura 3 muestra dicho espectro después de ser deconvolucionado. La banda de absorción situada sobre los 400 nm corresponde a los centros F, observándose además dos bandas que corresponden a la presencia de dos tamaños de partícula de sodio coloidal situadas a 560 nm y 630 nm.

La cantidad de centros F y partículas de sodio metálico de tamaño coloidal puede ser cuantificada a partir de los espectros de absorción aplicando la ecuación de Smakula. Esta ecuación relaciona la concentración de dichos defectos con el coeficiente de absorción (Markham, 1966; Levy y Kiersted, 1984), coeficiente que puede ser determinado a partir de la absorbancia y del espesor de la muestra estudiada.

## Resultados obtenidos

### Contenido en salmuera y su composición química

El estudio de los termogramas realizados indica que el contenido en agua del nivel salino muestreado oscila entre 0,04 y 1,00 % sobre un total de 175 muestras. La figura 4, muestra que la población estudiada tiene una distribución lognormal. La figura 5 muestra un termograma representativo del nivel estudiado que presenta tres pérdidas de peso. La primera, que corresponde a la pérdida de peso hasta 120° C, es debida a la evaporación de la salmuera intergranular. La segunda, que tiene lugar entre 300 y 350° C, corresponde a la decrepitación de inclusiones fluidas de tamaño superior a 30  $\mu\text{m}$  de lado y la tercera, a partir de 400° C, a la decrepitación de inclusiones fluidas de tamaño inferior (De las Cuevas

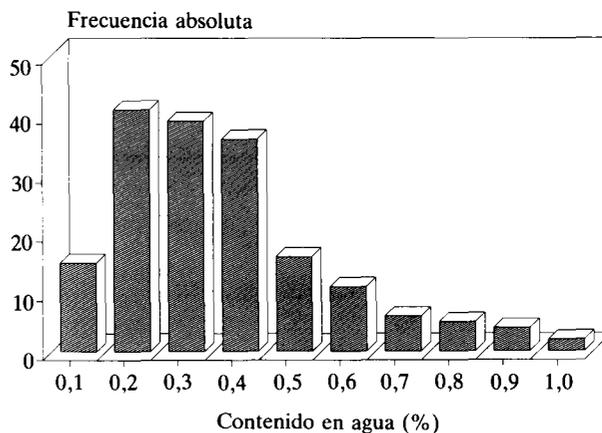


Fig. 4.—Histograma de frecuencias absolutas del contenido en agua de las muestras estudiadas.

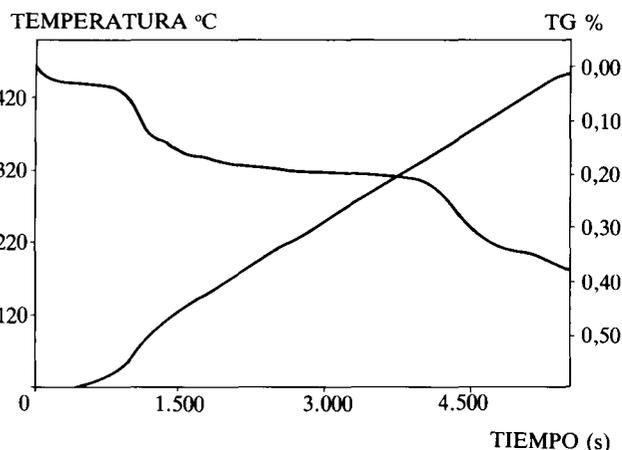


Fig. 5.—Termograma tipo de la roca salina estudiada.

y Pueyo, 1991). Dicho nivel presenta un contenido promedio de 0,32 % en agua y una desviación estándar de 0,20 %. De este 0,32 %, un 0,18 % corresponde a salmuera intergranular mientras que un 0,14 % a inclusiones fluidas intragranulares. Cabe destacar el hecho de que no se ha detectado la presencia de minerales hidratados.

Los análisis de composición de las salmueras se centraron en inclusiones fluidas de tamaño superior a 10  $\mu\text{m}$  de lado, de forma que éstas fueron susceptibles de ser analizadas mediante SEM-EDS. El análisis de 26 inclusiones mostró una gran homogeneidad en los resultados (tabla 1), hecho esperable debido a que todas las muestras analizadas correspondían al mismo nivel estratigráfico. El cálculo del balance de cargas y de los índices de saturación respec-

to a la halita, como mineral huésped, fueron utilizados como criterio externo de control de la fiabilidad de los datos analíticos.

También se analizaron 19 inclusiones fluidas sobre muestras sometidas a irradiación gamma. Los resultados (tabla 2) ponen de manifiesto que la radiólisis no altera sustancialmente la composición química de las salmueras atrapadas en las inclusiones.

*Presencia de gases en la formación salina*

En la fase del muestreo ya pudo observarse que los sondeos cortaban dos tramos salinos claramente diferenciados. El primero era de sal transparente (libre de impurezas visibles) mientras que el segundo era de sal oscura (con abundante presencia de anhídrida y arcillas). Los resultados analíticos de la desgasificación de las muestras salinas corroboraron cuantitativamente esta diferencia, por lo que estos han sido agrupados en los dos tipos anteriormente citados.

Tabla 1.—Composición, en mol/l, de las inclusiones fluidas en muestras de halita no irradiadas

Muestra	Na	Mg	K	SO <sub>4</sub>	Cl	BC	IS
41281 a.....	2,59	1,43	0,30	0,05	5,81	0,97	-0,05
41281 b.....	3,20	1,13	0,28	0,08	5,96	0,94	0,03
41281 c.....	2,87	0,90	0,30	0,10	6,16	0,80	-0,07
41281 d.....	2,77	1,03	0,31	0,07	5,76	0,87	-0,14
41281 e.....	2,63	0,93	0,31	0,01	5,98	0,86	-0,17
41281 f.....	2,91	1,27	0,42	0,08	5,98	0,83	0,02
41281 g.....	3,05	1,27	0,29	0,13	6,10	0,92	0,08
41281 h.....	2,87	0,83	0,41	0,09	5,91	0,81	-0,14
41232 a.....	2,58	1,21	0,35	0,10	5,85	0,88	-0,11
41232 b.....	2,68	1,15	0,35	0,06	5,93	0,88	-0,09
41232 c.....	2,77	1,18	0,24	0,05	5,94	0,89	-0,06
41232 d.....	2,92	1,09	0,35	0,05	6,22	0,86	0,01
41232 e.....	2,49	1,04	0,21	0,09	5,77	0,80	-0,21
41232 f.....	3,02	1,32	0,28	0,04	5,74	1,02	0,01
41232 g.....	2,87	1,07	0,33	0,07	6,04	0,86	-0,04
41091 a.....	3,20	1,96	0,30	0,12	6,60	0,80	0,12
41091 b.....	3,04	1,01	0,28	0,03	6,38	0,83	0,03
41091 c.....	3,32	1,13	0,27	0,05	6,15	0,93	0,09
41091 d.....	2,77	1,11	0,21	0,08	6,35	0,80	-0,01
41311 a.....	2,85	1,16	0,38	0,08	6,42	0,84	0,06
41311 b.....	2,96	0,92	0,33	0,04	5,76	0,88	-0,13
41111 a.....	2,84	1,18	0,35	0,04	6,26	0,87	0,02
41111 b.....	2,75	1,04	0,42	0,07	6,23	0,82	-0,04
41111 c.....	3,21	1,35	0,18	0,05	6,35	0,94	0,18
41111 d.....	3,49	0,92	0,32	0,06	6,12	0,91	0,06
41111 e.....	3,35	1,21	0,39	0,11	6,02	0,98	0,13

La variable BC representa el balance de cargas, mientras que la variable IS representa el índice de saturación.

Tabla 2.—Composición, en mol/l, de las inclusiones fluidas en muestras de halita irradiadas

Muestra	Na	Mg	K	SO <sub>4</sub>	Cl	BC	IS
2145 a.....	3,25	1,15	0,32	0,07	6,15	0,96	0,09
2145 b.....	2,86	1,39	0,26	0,07	6,25	0,96	0,10
2145 c.....	3,14	1,23	0,38	0,09	6,18	0,97	0,11
2145 d.....	3,12	1,23	0,28	0,09	6,06	0,97	0,07
2145 e.....	3,23	1,17	0,33	0,07	6,13	0,97	0,09
2145 f.....	2,96	1,29	0,29	0,08	6,15	0,96	0,07
2145 g.....	3,04	1,28	0,29	0,08	6,23	0,96	0,07
2145 h.....	2,92	1,24	0,29	0,08	6,19	0,95	0,05
2145 i.....	3,05	1,35	0,31	0,08	6,24	0,97	0,13
2145 j.....	2,98	1,22	0,32	0,09	6,22	0,95	0,10
2145 k.....	3,14	1,21	0,27	0,10	6,31	0,09	0,12
2145 l.....	2,92	1,33	0,32	0,07	6,26	0,96	0,10
2145 m.....	3,15	1,25	0,33	0,07	6,18	0,97	0,11
2145 n.....	2,76	1,29	0,28	0,09	6,27	0,93	0,04
2145 o.....	2,82	1,22	0,36	0,07	6,31	0,93	0,05
2145 p.....	3,12	1,28	0,31	0,09	6,16	0,97	0,11
2145 q.....	3,12	1,20	0,29	0,07	6,29	0,95	0,11
2145 r.....	2,97	1,19	0,32	0,10	6,32	0,93	0,08
2145 s.....	3,14	1,23	0,36	0,09	6,20	0,97	0,11

La variable BC representa el balance de cargas, mientras que la variable IS representa el índice de saturación.

Los resultados obtenidos sobre desgasificación a temperatura ambiente están expresados en la tabla 3. A partir de los mismos se deduce la existencia de una relación entre la composición mineralógica y el contenido en gases de la roca salina. Las muestras de sal oscura presentan una menor concentración en O<sub>2</sub> y mayores contenidos en CO<sub>2</sub> respecto de la sal transparente. En general se constata una relación inversa entre la concentración de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Asimismo en algunas muestras de sal oscura se han registrado cantidades analizables de CH<sub>4</sub>.

Entre los gases liberados por efecto de la temperatura (tabla 4) y hasta los 100° C, la concentración de CO<sub>2</sub> es mayor en las muestras de sal oscura que en las muestras de sal transparente. En el caso del O<sub>2</sub>, si bien se detecta un aumento considerable (aproximadamente el triple) entre 60 y 100° C, no se observan diferencias apreciables en los contenidos

Tabla 3.—Gases liberados a temperatura ambiente por las rocas salinas muestreadas (período de desgasificación 12 meses)

	Sal oscura		Sal transparente	
	Media	Rango	Media	Rango
O <sub>2</sub> .....	610	389-764	699	557-872
CO <sub>2</sub> .....	3,2	1,9-5,0	1,6	1,3-2,3
CH <sub>4</sub> .....	0,1	0,10-0,12	No detectado	

Contenidos expresados en l/m<sup>3</sup> de roca salina.

obtenidos para los dos tipos de sal. En lo referente a hidrocarburos ligeros y hasta 100° C, sólo se detectan trazas de metano en las muestras de sal oscura. A 150° C el contenido en CO<sub>2</sub>, sufre una considerable reducción en las muestras de sal oscura, mientras que por el contrario aumenta levemente en las muestras de sal transparente. En todas las muestras se han detectado cantidades medibles de metano, siendo este mayor en las muestras que presentan menor cantidad de O<sub>2</sub>. Atribuimos este incremento significativo de CH<sub>4</sub> al hecho de que a esta temperatura se produce una degradación notable de la materia orgánica presente en las muestras.

Los gases liberados *in situ*, por desgasificación del macizo salino, en tres sondeos que cortaban el nivel de sal oscura se analizaron a partir de cuatro muestreos: el primero realizado al cabo de 7 meses del sellado inicial del sondeo, el segundo al cabo de 14 meses, el tercero al cabo de 24 meses y el cuarto al cabo de 39 meses. En estos muestreos, además de los gases detectados en los ensayos de laboratorio, también se han hallado cantidades medibles de etano así como trazas de propano e H<sub>2</sub>. Se ha podido constatar que el contenido en gases aumenta durante el primer año momento en que la cantidad de los mismos se estabiliza (ver figura 6).

#### Generación de defectos cristalinos

Las láminas delgadas de las rocas salinas irradiadas a dosis inferiores a 430 kGy mantienen la misma

Tabla 4.—Gases liberados por efecto térmico a temperaturas de 60°, 100° y 150° por las rocas salinas muestreadas (el periodo de desgasificación de cada etapa es de 3 meses)

	Sal oscura		Sal transparente	
	Media	Rango	Media	Rango
O <sub>2</sub>				
(60°).....	233	131- 298	308	207- 504
(100°).....	930	704-1.182	898	767-1.172
(150°).....	850	685-1.169	756	557-1.080
CO <sub>2</sub>				
(60°).....	15,2	4,1-26,2	1,9	1,4-2,4
(100°).....	8,3	4,2-21,3	2,8	2,3-3,4
(150°).....	2,9	1,8- 4,8	4,2	3,1-5,3
CH <sub>4</sub>				
(60°).....	Trazas		No detectado	
(100°).....	Trazas		No detectado	
(150°).....	2,8	0,5- 6,9	0,6	0,3-0,9

Contenidos expresados en l/m<sup>3</sup> de roca salina.

coloración blanca inicial. Las irradiadas a dosis superiores adquieren una coloración azul, debido a la dispersión y absorción de parte del espectro lumínico, causada por la concentración de partículas coloidales de sodio dentro de la estructura cristalina. Las figuras 7 y 8 muestran respectivamente la concentración de centros F y de sodio coloidal en función de la dosis recibida.

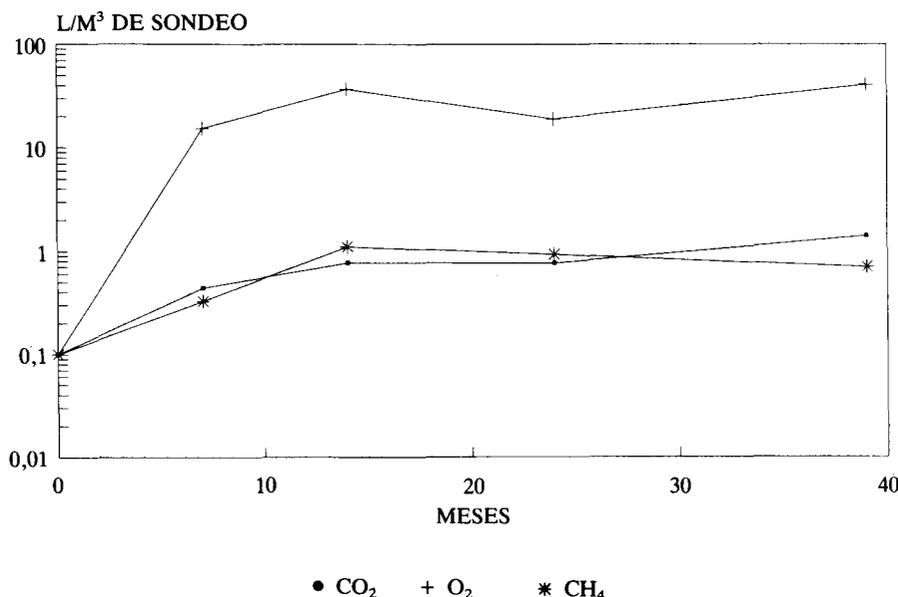


Fig. 6.—Evolución a lo largo del tiempo de la concentración de gases presentes en un sondeo, procedentes de la desgasificación del macizo salino.

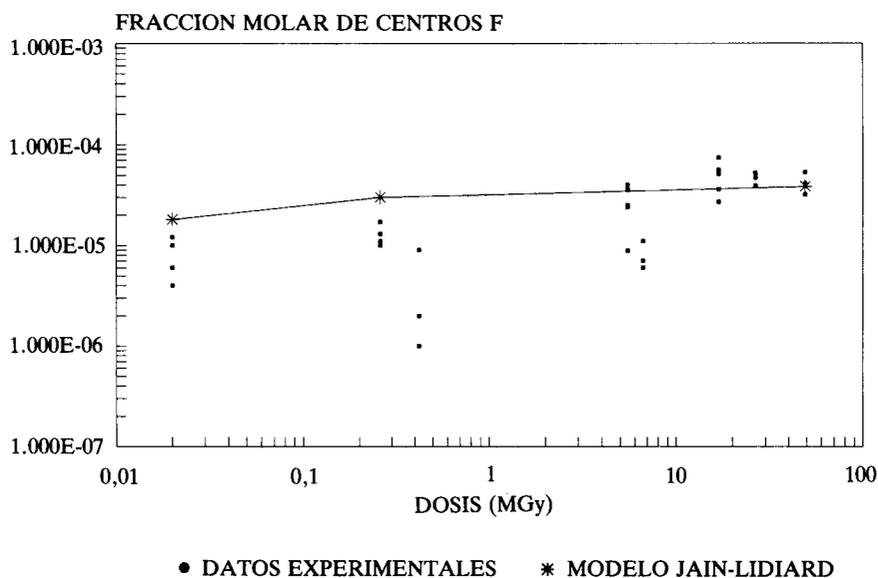


Fig. 7.—Comparación de la concentración de centros F medida experimentalmente y predicha por el modelo de Jain-Lidiard, para diferentes dosis absorbidas.

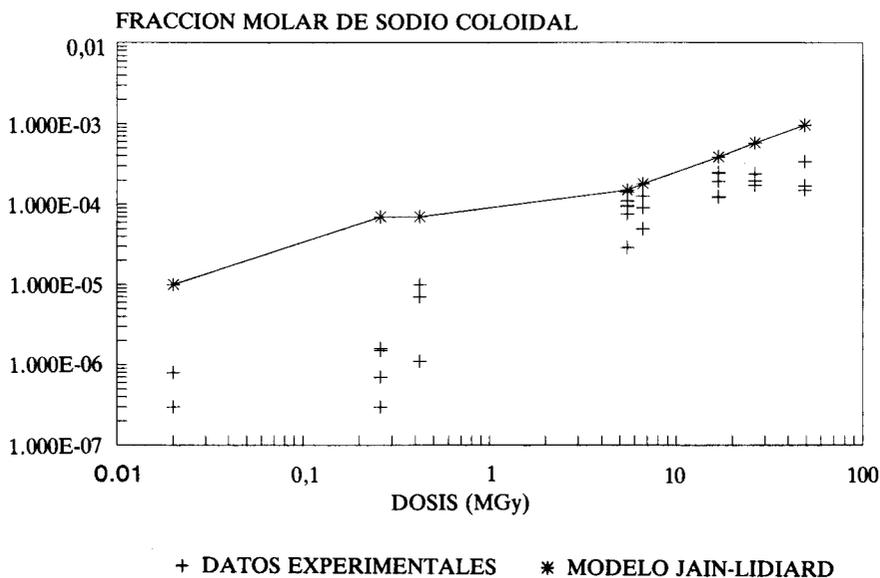


Fig. 8.—Comparación de la concentración de sodio metálico de tamaño coloidal medida experimentalmente y predicha por el modelo de Jain-Lidiard, para diferentes dosis absorbidas.

El estudio mediante microscopía óptica de las láminas delgadas de rocas irradiadas permitieron observar el crecimiento de halita blanca a lo largo de los bordes de grano de cristales de halita azul. El crecimiento de halita libre de defectos se ha explicado por procesos de disolución, difusión y precipitación en el área del borde de grano a partir de la reacción

del agua presente en el espacio poroso con el sodio coloidal concentrado en los cristales de halita (García Celma *et al.*, 1988). La composición mineralógica de la roca se revela como un control importante de los procesos de recristalización, ya que la presencia de impurezas minerales pueden dificultar en mayor o menor grado estos procesos.

### Implicaciones para un repositorio de residuos radiactivos

Las dificultades implícitas en la extrapolación de experimentos de laboratorio a condiciones reales de repositorio se deben principalmente a las limitaciones espaciales y temporales que existen. No obstante, los experimentos de laboratorio permiten simular con bastante aproximación, las posibles interacciones entre los residuos radiactivos y la roca salina.

En primer lugar la creación de un gradiente térmico en el macizo salino, causado por el emplazamiento de los contenedores de residuos radiactivos, es una causa de migración de la salmuera a través de la formación salina. Dicha migración puede llevarse a cabo de dos maneras diferentes:

a) *En forma de vapor*, a lo largo del espacio poroso intergranular, de agua procedente de la deshidratación de minerales hidratados, o bien de la evaporación de la salmuera intergranular. Su velocidad depende de los gradientes de presión y de la porosidad de la roca salina (Rothfuchs, 1986).

b) *Migración de inclusiones fluidas*, causada por procesos de disolución-precipitación debidos a la variación de la solubilidad del NaCl respecto a la temperatura (efecto Soret). Dicha migración depende del gradiente de temperatura y de la temperatura misma. Steward *et al.* (1979) estiman como factores más importantes en la movilización de inclusiones fluidas, la temperatura, el gradiente de temperatura, el tamaño de las inclusiones y la presencia de otras fases gaseosas en la inclusión. Asimismo, debido al descenso en la solubilidad del NaCl en soluciones que contienen K y Mg, las inclusiones con salmueras enriquecidas en estos electrolitos migran más lentamente que las empobrecidas. Teniendo en cuenta que los gradientes de temperatura esperados en un repositorio oscilan entre 0,2 y 1° C/cm, sólo las inclusiones mayores a 100 µm podrán migrar (Pigford, 1982). Estas migrarán a través del cristal hasta alcanzar un borde de grano, aportando su salmuera a la porosidad interconectada. Por esta razón, en las rocas salinas estudiadas, sólo parte del agua presente en inclusiones podría migrar, ya que la mayoría de las inclusiones fluidas presentan tamaños inferiores a las 100 µm.

Las salmueras atrapadas en las inclusiones fluidas son del tipo Cl-Na-Mg-K-(SO<sub>4</sub>) con contenidos promedio en K y Mg de 0,31 y 1,15 moles/litro, respectivamente. La presencia de K y Mg en la salmuera puede tener gran importancia tanto en su velocidad de migración, como en incrementar la alteración, a corto plazo, de la matriz vítrea en la que están englobados los radionúclidos (Andriambololona *et al.*, 1992).

La presencia de gases en el repositorio puede tener implicaciones en la seguridad del mismo, tanto durante la fase operacional como en su comportamiento a largo plazo. Durante la fase operacional, la concentración de gases inflamables (H<sub>2</sub> e hidrocarburos gaseosos) o tóxicos (CO y SO<sub>2</sub>) no debe exceder, en ningún caso, los límites de seguridad. En lo que se refiere al comportamiento del repositorio a largo plazo, la presencia de gases como Cl<sub>2</sub>, HCl y H<sub>2</sub>S puede generar en el mismo una atmósfera corrosiva que favorezca la degradación de los contenedores y ataque la matriz vitrificada facilitando la lixiviación de los radionúclidos. Asimismo, la presencia de grandes cantidades de gas puede conducir a un incremento de la presión en el campo próximo, pudiendo favorecer con ello la producción de fracturas que afecten al residuo, al material de relleno e incluso a la roca hospedante. Ello puede permitir la expulsión de salmueras contaminadas en contacto con los contenedores (Zuidema *et al.*, 1990).

En los sondeos *in situ*, a temperatura ambiente, no se han detectado ni una gran concentración de gases inflamables (H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>), ni una sobrepresión que pudiera favorecer la producción de fracturas que afectasen al confinamiento de los residuos. Los ensayos de laboratorio muestran una liberación de gases por desorción en el intervalo entre temperatura ambiente y 100° C. Por encima de dicha temperatura se observa la producción de CH<sub>4</sub> procedente del cracking de la materia orgánica.

Finalmente, los experimentos de irradiación pueden permitir validar modelos matemáticos que describan los procesos que tienen lugar en las rocas salinas irradiadas, tales como la formación de sodio metálico de tamaño coloidal y de moléculas de Cl<sub>2</sub>. El modelo que mejor predice en la actualidad la generación de los defectos cristalinos es el propuesto por Jain y Lidiard (1977). Las figuras 7 y 8 muestran la comparación entre los datos experimentales y los calculados por dicho modelo. Se puede observar cómo la simulación de Jain-Lidiard para la creación de los centros F da valores del mismo orden de magnitud que los datos experimentales. En el caso del sodio coloidal, y para irradiaciones con dosis superiores a 1 MGy, la simulación da valores del mismo orden de magnitud que los datos experimentales. Sin embargo, en el caso de las irradiaciones realizadas a bajas dosis, los datos experimentales son un orden de magnitud inferiores a los predichos por la simulación de Jain-Lidiard.

Los resultados obtenidos en la zona piloto de Sallent y su comparación con otras formaciones salinas demuestran que el comportamiento de la formación huésped de los residuos es en gran manera, dependiente de sus características geoquímicas. Parámetros tan importantes como composición mineralógica,

contenido en agua (De las Cuevas y Pueyo, 1991), quimismo de la salmuera (García Veigas, 1993) o contenido en gases (Huertas et al., 1992 y Rothfuchs et al., 1993) pueden ser muy variables en formaciones salinas diferentes, siendo por tanto fundamental, su control en los estudios de caracterización de formaciones favorables para el almacenamiento de residuos radiactivos.

## Referencias

- Andriambololona, Z., Godon, N. y Vernaz, E. (1992). R7T7 nuclear glass alteration in a saline medium: in situ experiments in the WIPP Project. *Appl. Geoch.*, S.1, 23-32.
- De las Cuevas, C. y Pueyo, J. J. (1991). Caracterización y cuantificación termogravimétrica de los diferentes tipos de agua presentes en formaciones salinas. *Bol. Soc. Española. Min.*, 14, 15-21.
- García Celma, A., Urai, J. L. y Spiers, C. J. (1988). *A laboratory investigation into the interaction of recrystallization and radiation damage effects in polycrystalline salt rocks*, Nuclear Science and Technology, EUR 11849 EN, 125 págs.
- García Veigas, J. (1993). *Geoquímica de inclusiones fluidas en formaciones salinas, microanálisis Cryo-SEM-EDS*, Tesis Doctoral, Univ. Barcelona, 260 págs.
- Huertas, F., Mayor, J. C. y Del Olmo, C. (1992). *Textural and Fluid Phase Analysis of Rock Salt subjected to the combined effects of Pressure, Heat and Gamma Radiation*, Nuclear Science and Technology, EUR 14169 EN, 218 págs.
- Jain, U. y Lidiard, A. B. (1977). The growth of colloidal centres in irradiated alkali halides. *Phil. Mag.*, 35, 245-259.
- Jockwer, N. y Gross, S. (1985). Natural, thermal and radiolytical gas liberation in rock salt as a result of disposal of high-level radioactive waste. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 50, 587-594.
- Levy, P. W. (1983). Radiation damage on natural rock salt from various geological localities of interest to the radioactive waste disposal program. *Nucl. Technology*, 60, 231-243.
- Levy, P. W. y Kierstead, J. A. (1984). Very rough preliminary estimate of the sodium metal colloid induced in natural rock salt by the radiations from radioactive waste canisters. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 26, 727-734.
- Lidiard, A. B. (1979). Energy stored in irradiated NaCl. *Phil. Mag.*, A, 39, 647-659.
- Markham, J. J. (1966). *F-Centers in Alkali Halides*. Academic Press Inc., 400 págs.
- Pigford, T. (1982). Migration of brine inclusions in salt. *Nucl. Technology*, 56, 93-101.
- Roedder, E. (1982). Application of studies of fluid inclusions in salt samples to the problem of nuclear waste storage. *Acta. Geol. Polon.*, 32, 109-133.
- Rothfuchs, T. (1986). In situ investigations on the impact of heat production and gamma radiation with regard to high-level radioactive waste disposal in rock salt formations. *Nucl. Technology*, 58, 256-270.
- Rothfuchs, T., Vons, L., Raynal, M., Mayor, J. C., Müller-Lyda, I. (1993): *The HAW-Project: Test disposal of highly radioactive radiation sources in the Asse Salt Mine*. Nuclear Science and Technology, EUR 14531 EN, 256 págs.
- Schulze, O. (1986). Der Einfluss radioaktiver Strahlung auf das mechanische Verhalten von Steinsalz. *Z. Dt. Geol. Ges.*, 137, 47-69.
- Steward, D. B., Jones, B. F., Roedder, E. y Potter, R. W. (1979). Summary of United States Geological Survey investigations of fluid-rock-waste interactions in evaporite environments under repository conditions. *International Symposium on the underground disposal of radioactive waste*, Helsinki, IAEA, vol. I, 335-344.
- Zuidema, P., Van Dorp, F. y Knecht, B. (1990). Production and release of gas in a L/ILW repository. *Proceedings of the Int. Symp. on the Safety Assessment of radioactive waste repositories*, NEA, París, 581-594.