

Procesos que afectan a la movilidad del U y otros elementos traza en entornos graníticos y a baja temperatura. Experiencias del Proyecto Berrocal

Low temperature processes affecting U mobility and other trace elements granitic. environments Lessons from the El Berrocal Project

J. Bruno Salgot.

QuantiSci (España), Parc Tecnologic del Vallés, 08290 Cerdanyola, Barcelona

ABSTRACT

The main processes affecting the retardation and mobility of U and other trace elements in the El Berrocal environment are presented and discussed. Particular emphasis is put in recent low temperature events that indicate the linkage between trace element and major component (Fe, HCO₃⁻) cycles. The results from kinetic and thermodynamic modelling calculations indicate that the initially mobilised U(IV) from the uraninites is effectively retained by interactions with Fe (III) -oxihydroxides.

Key words: Berrocal pluton, radionuclide migration/retention trace element cycling, uranium, barium, copper, lead, manganese, thorium, nickel, zinc and strontium.

Geogaceta, 20 (7) (1996), 1638-1641
ISSN: 0213683X

Introducción

El proyecto Berrocal ha tenido como objetivo primordial la caracterización y validación de los procesos que afectan la migración de radionuclidos en un medio granítico fracturado. Los objetivos y planteamientos globales se han descrito por Hernán en el inicio de la sesión de este Congreso. En intervenciones previas se ha desarrollado una amplia descripción de los principales aspectos estructurales B. de la Cruz 1996, mineralógicos y geoquímicos L. Pérez del Villar 1996, hidrogeoquímicos P. Gómez 1996 e hidrogeológicos J. Carrera 1996 y J. Guimerá 1996 del sistema en estudio. Es portanto objeto de esta presentación el describir los principales procesos que han afectado a la movilidad del uranio y otros elementos traza en el sistema del Berrocal, con especial énfasis en aquellos procesos recientes y a baja temperatura, que son los que conforman una analogía mas probable con los procesos potencialmente responsables de la movilización y retardo de radionuclidos en una geosfera granítica y fracturada. Serán por tanto objetivo de esta presentación:

- La discusión detallada de aquellos parámetros y procesos responsables de la

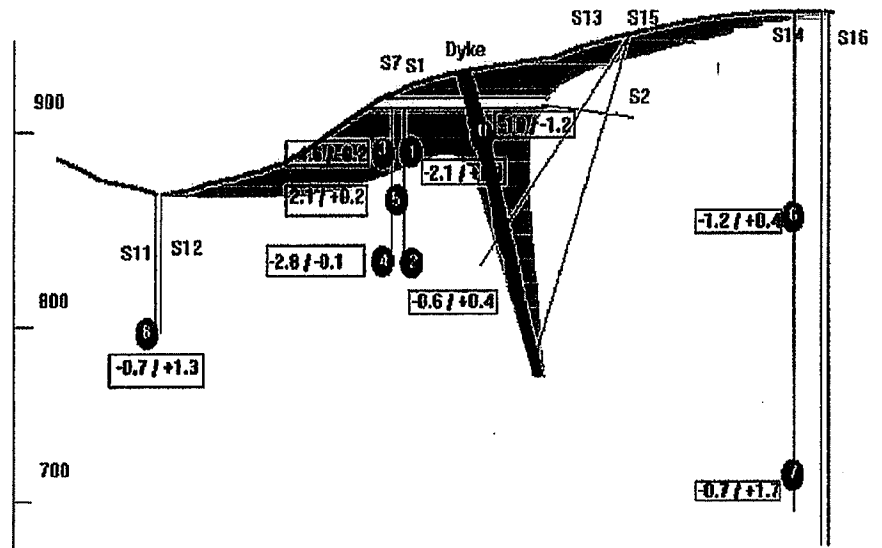


Fig. 1.- Localización de esquemática de los puntos de muestreo seleccionados en el estudio de modelización predictiva (BPM). Los índices de saturación calculados se indican para cada muestra.

migración de radionuclidos que han sido identificados en el Berrocal y son críticos a la hora de evaluar el comportamiento de un emplazamiento de residuos nucleares en medio granítico.

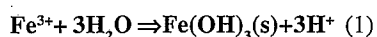
- La descripción de los trabajos realizados con el fin de probar los modelos geoquímicos utilizados para describir

desde un punto de vista termodinámico y cinético la movilidad de elementos traza en el Berrocal, haciendo especial hincapié en los procesos de co-precipitación y co-disolución que acoplan los ciclos de los elementos mayoritarios (Fe y C, principalmente) con los elementos traza.

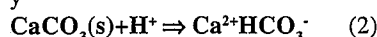
Parámetros y procesos responsables de la migración del Uranio y otros elementos traza en el Berrocal.

Con el fin de describir los principales procesos que controlan la movilidad de elementos traza es necesario conocer las principales fuentes (fases minerales primarias que contienen dichos elementos) y sumideros (fases secundarias y productos de alteración, mayormente como rellenos de fisura que contienen los elementos traza). La exhaustiva información mineralógica existente, P. del Villar op cit. nos permite detallarlo en la siguiente Tabla.1:

Como ya se ha descrito anteriormente la hidrogeoquímica reciente del Berrocal viene marcada por la discontinuidad Eh/pH del dique de cuarzo piritico P. Gómez 1996, J. Carrera 1996. La acción por las aguas de Origen meteórico en dicho dique provoca la oxidación de la pirita y la consecuente liberación de protones, sulfato y Fe(III) en disolución. Estas aguas al ir percolando interactúan con el medio granítico no alterado de mayor alcalinidad provocando la disolución de los carbonatos presentes en los rellenos fisurales, la neutralización de la acidez aportada y consecuentemente la precipitación del Fe(III) en forma de oxihidroxidos. Esto condiciona que las principales fuerzas motrices que actúan en tiempos recientes en el sistema hidrogeoquímico del Berrocal sean los dos siguientes procesos:



y



La vigencia de estos procesos es evidente al calcular los índices de saturación de los oxihidroxidos de hierro (III) y calcita en las aguas del Berrocal, que indican que los oxihidroxidos de hierro (III) están precipitando mientras la calcita se está disolviendo, inclusive en las aguas más profundas muestreadas. (ver Fig. 1).

Tanto la información mineralógica como la hidrogeoquímica indicaban un fuerte acoplamiento de la movilidad de elementos traza a los procesos (1) y (2).

Modelización geoquímica de equilibrio de los procesos de precipitación y disolución del uranio y otros elementos traza en el Berrocal.

A este respecto se han aplicado modelos de co-precipitación y co-disolución presuntamente desarrollados para el caso del uranio y otros elementos traza J. Bruno, *et al.*, 1995. La aplicación de dichos

	Fuente	Sumidero
Bario	feldespatos en el granito barita en el dique	barita witherita uranocircita carbonatos de Ba/Ca, hasta BaCO ₃ (Fracción molar estimada de Ba en los carbonatos $\chi_{Ba} = (4.9 \pm 6.8) \cdot 10^{-3}$)
Cobre	sulfuros calcopirita en el dique	torbernita seleniuros de Bi silicofosfatos de Th absorbido o coprecipitado en oxihidroxidos de Fe, Al, Mn (Fracción molar estimada de Cu asociado al Fe(III) $\chi_{Cu} = (8.4 \pm 11.2) \cdot 10^{-2}$)
Plomo	galena	oxi-hidroxidos de Mn fases mixtas de sulfuros
Manganeso	apatito illmenita biotita carbonatos de Ca-Mn en el dique	oxi-hidroxidos de Fe, Mn fases mixtas de sulfuros carbonatos de Ca- (desde calcita-Mn, kutnaorita hasta rhodocrosita) (Se estima un valor máximo para la fracción molar de Mn en carbonatos de Ca: $\chi_{Mn} < 3.8 \cdot 10^{-2}$)
Torio	torita-auerlita monacita uranotorita uraninita torianita urano-torianita no hay fuente de Th en el dique	silicofosfatos de Th, Th-U y Th-U-REE fases complejas de Ti-U-Fe-Th
Níquel	pirita en el granito calcopirita en el dique	sulfuros de Ni-Fe-Sn-Zn
Uranio	uraninita en el granito monacita circón pecblenda en el dique	pecblenda uranotilo fosfouranilita uranocircita autunita basetita torbernita silicofosfatos de U, Th-U, U-REE, y Th-U-REE oxi-hidroxidos de Fe (La fracción molar estimada de U respecto a oxihidroxidos de Fe(III)- es $\chi_U = (2.3 \pm 1.4) \cdot 10^{-3}$) absorbido en palygorskita y pirita oxidada
Zinc	esfalerita en el granito y en el dique	hemimorfita smithsonita oxi-hidroxidos de Fe, Al, Mn sulfuros de Pb-Zn-Sn-
Estroncio	apatito albita	esmectitas ?

Tabla 1. Principales fuentes y sumideros de U y elementos traza en El Berrocal.

Table 1. Main sources and sinks of U, sources and trace elements in the El Berrocal.

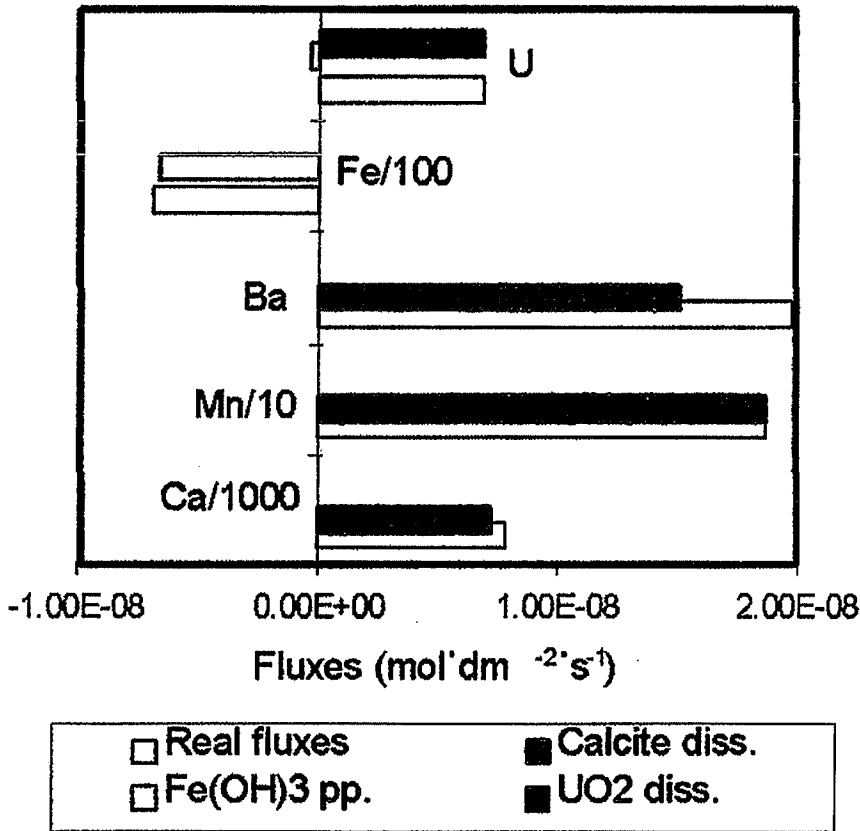
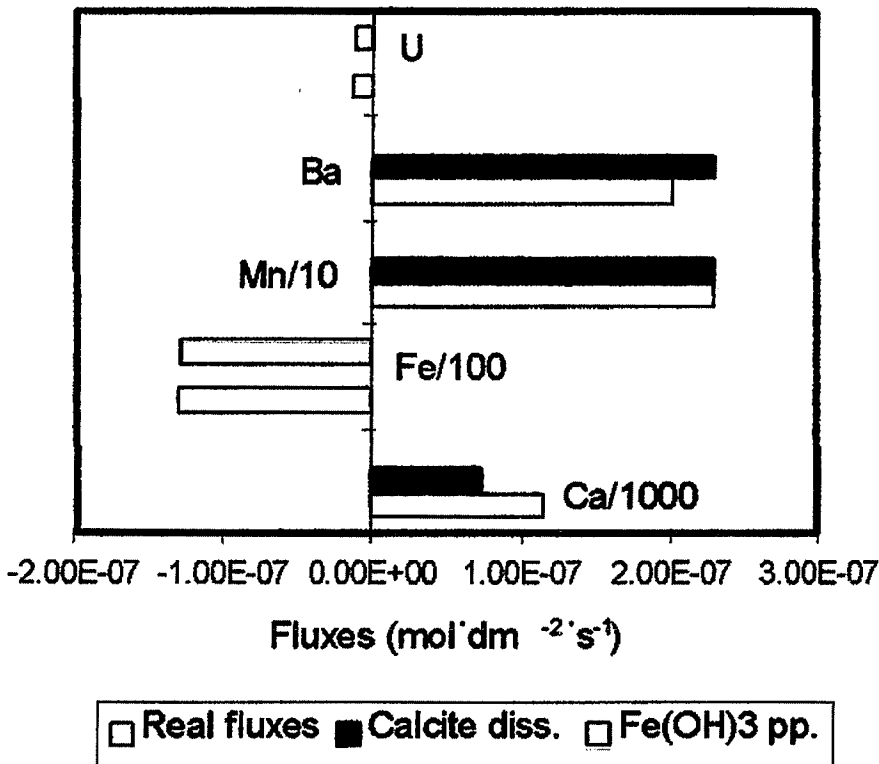


Fig. 2.- Flujos elementales observados y calculados entre los puntos de muestreo S-14 a 33 m de profundidad y S-15 a 96 m de profundidad

Fig. 2.- Observed and calculated elemental fluxes between sampling points. S-14 at 33 m depth and S-15 at 96 m de depth



modelos al Berrocal se encuentra detallada en J. Bruno y L. Duro 1994. La siguiente Tabla resume el resultado final de la aplicación de códigos geoquímicos de modelización, teniendo en cuenta el acoplamiento entre elementos traza y los elementos mayoritarios.

Siendo el sistema del Berrocal un entorno evidentemente dinámico desde el punto de vista hidrogeoquímico, con tiempos de residencia de las aguas en las distintas partes del sistema, inferiores a los 300 años, J. Guimerá 1996, se procedió a la aplicación de códigos de modelización geoquímica que permiten el tratamiento cinético de aquellas interacciones agua-roca que no han alcanzado el estado de equilibrio. Esto se hizo aplicando los códigos Steadyql y Netpath. El desarrollo de estos cálculos se detalla en J. Bruno y L. Duro 1994. Se estudiaron tres caminos de flujo que podían corresponder a los principales procesos de transporte y movilización del uranio y otros elementos traza en el Berrocal.

Los siguientes diagramas esquematizan la comparación entre los flujos elementales observados y calculados a partir de la aplicación del código Steadyql.

Conclusiones

La evolución hidrogeoquímica reciente del sistema del Berrocal viene marcada por los procesos de oxidación meteórica del dique y la posterior neutralización del exceso de acidez y oxidantes a partir de la interacción con los rellenos fisurales alcalinos del granito. Esto conforma que la precipitación de oxihidroxidos de Fe(III) y la disolución de calcitas y otros carbonatos mixtos sean las principales fuerzas motrices del sistema.

Tanto la aplicación de modelos geoquímicos de equilibrio como cinéticos corroboran el acoplamiento del uranio y elementos traza a dichas fuerzas motrices. Los principales procesos que controlan la movilidad del uranio en el entorno del Berrocal son su disolución desde el termino fuente (uraninita en granito y pechblenda en el dique) con flujos medios estimados de 0.04 moles/m² año. Dicho

Fig.3.- Flujos elementales observados y calculados entre los puntos de muestreo S-2 a 16 m de profundidad y S-13 a 64 m de ~

Fig.3.- Observed and calculated elemental fluxes between sampling points. S-2 at 16 m depth and S-13 at 64 m de depth

uranio movilizado es retenido por la co-precipitación con oxihidróxidos de hierro, siendo el flujo medio estimado de la precipitación del U de 0.01 moles/m² año. Esto corrobora la observación hecha respecto a las bajas concentraciones de uranio medidas en los puntos de descarga local del sistema del Berrocal (P. Gómez), indicando que aun en condiciones altamente desfavorables de acidez y potencial redox la movilidad del uranio se ve limitada por su asociación a los oxihidróxidos de Fe(III).

En el caso del Bario y el Manganeseo se han podido estimar flujos medios de movilización de 1 mole/m² año para Ba y de 10 mole/m² año en el caso del Mn, debido a su co-disolución a partir de la acidificación de calcitas. Dichos flujos son del orden de 100 a 1000 veces mayores que los del uranio, indicando la ausencia de procesos secundarios de retención.

Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado en su totalidad por ENRESA y ha sido posible gracias a la colaboración de todos los componentes del BPM y del grupo de Geoquímica del Proyecto.

Referencias

J. Bruno y L. Duro (1994) *Estudios Geológicos* N°. 50 pp. 411-418.
 J. Bruno, J. de Pablo, L. Duro y E. Figueroa (1995) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59 No. 20, pp. 4113-4123.
 J. Carrera (1996) Modelización Hidrogeológica en el Berrocal, presentado en este Congreso.
 B. de la Cruz (1996) Aspectos geológicos del Berrocal, presentado en este Congreso.
 P. Gómez (1996) Hidrogeoquímica del Berrocal, presentado en este Congreso.
 J. Guimerá (1996) Ensayos de trazadores en el Berrocal, presentado en este Congreso.
 L. Pérez del Villar (1996) Estudios mineralógicos y litogeoquímicos del Berrocal presentado en este Congreso.

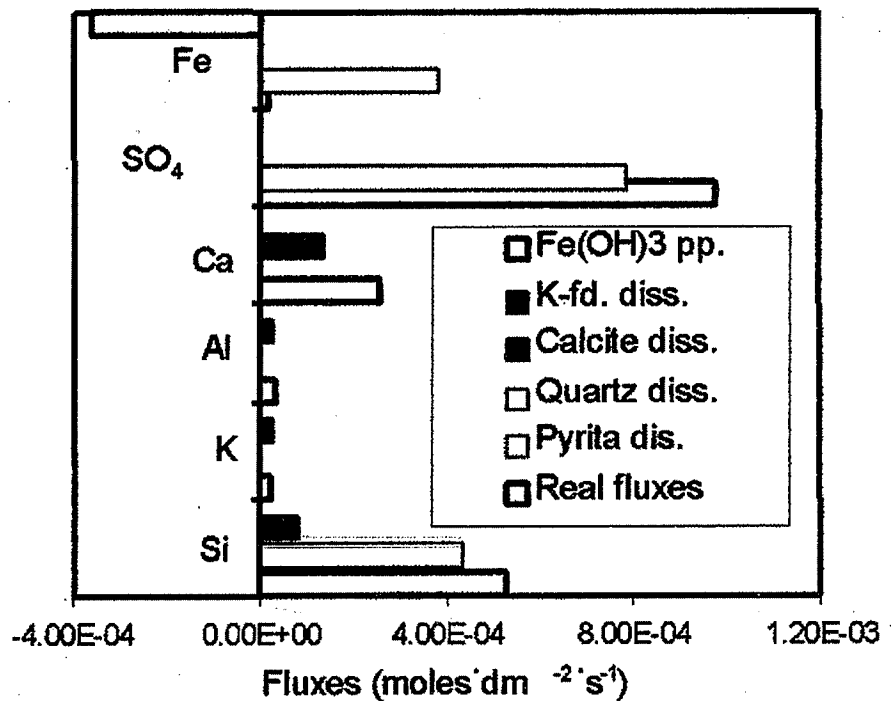


Fig. 4.- Flujos elementales observados y calculados entre los puntos de muestreo Filtración de agua de lluvia al dique de cuarzo.

Fig. 4.- Observed and calculated elemental fluxes between sampling points. Rainwater infiltration into the quartz vein.

Elemento	Resultado de la modelización termodinámica
BARIO	<ul style="list-style-type: none"> •Barita (BaSO₄) en las aguas ácidas •Witherita (BaCO₃) en aguas con mayor alcalinidad •Buen ajuste teniendo en cuenta la co-disolución de Ba_xCa_{1-x}CO₃
COBRE	<ul style="list-style-type: none"> •La co-precipitación de CuO-Fe(OH)₃ da los mejores resultados en aquellas aguas donde se ha medido cobre.
PLOMO	<ul style="list-style-type: none"> •Resultados no concluyentes, probablemente la disolución de Pb en el sistema está limitado por la fuente.
MANGANESO	<ul style="list-style-type: none"> Buen ajuste teniendo en cuenta la co-disolución de Mn_xCa_{1-x}CO₃
NÍQUEL	<ul style="list-style-type: none"> •Resultados no concluyentes.
ESTRONCIO	<ul style="list-style-type: none"> Buen ajuste teniendo en cuenta la co-disolución de Sr_xCa_{1-x}CO₃
TORIO	<ul style="list-style-type: none"> •Posiblemente limitado por la precipitación de Th(OH)₄(am)
URANIO	<ul style="list-style-type: none"> •Buen ajuste teniendo en cuenta la co-precipitación con Fe(OH)₃
ZINC	<ul style="list-style-type: none"> •Resultados no concluyentes. Posibilidad de co-disolución con Zn_xCa_{1-x}CO₃

Tabla 2. Elementos estudiados, mostrando la fase que mejor se ajusta con las concentraciones observadas en el sistema del Berrocal.

Table 2. Investigated elements showing the phase that fits best with the observed concentrations in the El Berrocal system.