

Procesos de interacción agua-roca y comportamiento del uranio en el sistema granítico de El Berrocal (España)

Water-rock interaction processes and uranium behaviour in El Berrocal granitic system (Central Spain)

P. Gómez (*), M.J. Turrero (*), J. Peña (*), M.J. Gimeno (*), M.T. Crespo (**), F. Gordienko (*), B. Martínez (*), E. Reyes (***), P. Rivas (*) y M. Ivanovich (****)

(*) Instituto de Medio Ambiente, Ciemat, Avd. Complutense, 22, 28040 Madrid, España.

(**) Dirección de Tecnología, Ciemat, Avd. Complutense, 22, 28040 Madrid, España.

(***) CSIC, Estación Experimental Zaidín, Granada, España

(****) RMC- Environmental, Abingdon Oxon, Inglaterra

ABSTRACT

This work depicts a synthesis of the main water-rock interaction processes controlling the water chemistry in El Berrocal granitic pluton, emphasizing in the uranium geochemistry. An uranium-sulphide dyke controls the general characteristics of the system at the site scale. Dissolution/precipitation of calcite is the most important process in the area. Uranium concentration ranges from $4 \times 10^{-9} \text{M}$ to $8 \times 10^{-6} \text{M}$. Undersaturation with respect to most of uranium minerals occurs in the water. Adsorption processes can be considered as main mechanism of uranium retention.

Key words: *El Berrocal pluton, water-rock interaction, uranium geochemistry, hydrogeochemistry*

Geogaceta, 20 (7) (1996), 1626-1629

ISSN: 0213683X

Introducción

El estudio se ha realizado en el plutón granítico de El Berrocal que aloja una mineralización uranífera asociada a una importante zona de fracturación de dirección N100-110°E (Campos, 1993). Se trata de un granito peraluminico hipocálcico con moscovita predominante (Pérez del Villar *et al.*, 1993) y un conjunto de minerales accesorios favorables para el estudio de la migración de radionucleidos naturales. El marco de este trabajo es el Proyecto Berrocal cuyo objetivo de migración ha focalizado el área de aplicación a las inmediaciones de la mina de uranio, donde la infraestructura de galería y sondeos (Fig. 1), ha permitido estudiar la evolución en profundidad de la química de las aguas y plantear las reacciones básicas condicionantes de la interacción agua-roca y de la movilización de componentes minoritarios y trazas. Con el estudio de manantiales, extendido a toda la superficie del plutón, se ha podido acceder a zonas de descarga del sistema (Gómez *et al.*, 1995), con aguas de mayor tiempo de residencia y composición más próxima a la esperada para un agua granítica profunda.

Los criterios de representatividad y los métodos de muestreo del agua y la evaluación de la calidad analítica de los resultados químicos se describen en detalle en Turrero *et al.*, (1993) y Gómez *et al.*, (1995a).

Características generales de las aguas

El área en la que se focaliza el estudio corres-

ponde a la zona apical del plutón, topográficamente elevada (950m) que actúa como zona de recarga con fuerte gradiente hidráulico vertical y direcciones de flujos dominantes N-S y NW-SW (Guimerá *et al.*, 1995) intersectadas por la zona de fractura que aloja el dique de cuarzo mineralizado que condiciona la hidrología e incide en la química de las aguas a escala local. Los límites del plutón, en contacto con el granito de San Vicente, se encuentra a cotas cercanas a los 500m lo que favorece el afloramiento de aguas más antiguas del plutón a distancias relativamente pequeñas. En este marco se distinguen los siguientes tipos de aguas (Fig. 2):

^ Aguas sulfatadas-cálcico-sódicas, situadas inmediatamente al sur del dique y circulando a través de él. Representan un punto de descarga local de las aguas que circulan por el dique. Tienen pH ácidos (3-5.8) y a medida que se alejan del filón, fuente principal de sulfatos originados por la oxidación de las piritas, evolucionan a aguas bicarbonatadas-cálcicas. Esto apoya la hipótesis hidrogeológica de que las aguas que recargan al norte del dique circulan con flujos norte-sur atravesando, al menos en alguna porción, el dique y continuando hacia el sur. La concentración de tritio en las aguas más superficiales está entre 10.2 y 13.9 U.T. que indica tiempos de renovación entre 12 y 15 años.

^ Aguas bicarbonatadas cálcico-sódicas al norte del dique mineralizado y al sureste de la zona estudiada. Son típicas de zonas graníticas poco evolucionadas y es el grupo dominante. Estas aguas muestran una gran influencia esta-

cional y tienen contenidos en tritio que varían desde 12.8 a 3.5 U.T., es decir, desde aguas recientes, las más superficiales, hasta aguas que pueden tener edades de 100 ó 200 años, las más profundas y evolucionadas. Pertenecen a ambientes de transición en los que dominan las especies oxidadas de hierro y uranio (Fe(III) y U(VI)).

^ Aguas situadas al norte del dique, de naturaleza bicarbonatada-sódica-cálcica. La tendencia de la evolución de estas aguas con la profundidad sería de ambientes de transición hacia ambientes aislados de la atmósfera, donde los carbonatos son más estables que los sulfatos y dominan las especies reducidas de hierro y uranio (Fe(II) y U(IV)).

^ Al sur del batolito hay aguas con una composición bicarbonatada-clorurada-sódica en las que no se observan variaciones estacionales y que tienen contenidos en tritio entre 0.04 y 0.00 U.T. por lo que se han interpretado como zona de descarga del sistema con una edad entre 1000 y 5000 años.

Esta clasificación coincide con la realizada mediante el análisis de componentes principales (Fig. 3) de las composiciones químicas de todas las aguas analizadas. Los tres factores indican como la química del agua está controlada por los iones HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} y Ca^{2+} . Los miembros extremos de cada grupo de aguas son: Agua de lluvia, Agua del dique mineralizado, S13 (agua granítica de mayor grado de interacción con la roca), Manantiales de descarga del sistema y claramente diferenciados el agua muestreada en algunos manantiales situados sobre el Terciario.

Principales procesos de interacción agua-roca

El modelo de evolución geoquímica de las aguas de El Berrocal se ha realizado siguiendo los caminos de reacción que describen los diferentes grupos de aguas presentes en el plutón estudiado. La modelización de los balances de masas entre las distintas aguas ha sido realizado con el código NETPATH (Plummer *et al.*, 1991) y los resultados obtenidos se resumen en la Figura 4. Los procesos que definen la química de las aguas son: Disolución de calcita, alteración de plagioclasas, Oxidación de sulfuros y Precipitación de FeII, y en los procesos que implican un mayor grado de evolución: Reducción de sulfatos y de FeIII.

Los índices de saturación de los carbonatos que intervienen en el sistema, obtenidos con el programa WATEQ4F (Ball *et al.*, 1991), muestran como la mayor parte de las aguas se sitúan en el campo de la subsaturación respecto a la calcita aunque acercándose progresivamente al equilibrio en aquellas aguas con un mayor grado de evolución en su interacción con el granito. La disolución o estado de equilibrio de los carbonatos, predominantemente la calcita, es el proceso de interacción agua-roca esencial en la composición del agua. Algunos cationes como Fe y Zn, forman carbonatos dobles con Ca como parecen confirmarlo los equilibrios en las aguas es a veces muy importante. El ejercicio de modelización predictiva (Bruno *et al.*, 1995) realizado en determinadas aguas del macizo de El Berrocal, concluyó que la concentración de elementos traza como Sr, Ba y Mn debe estar controlados, también, por la disolución de calcita con contenidos traza en estos elementos.

En cuanto a los sulfatos, la mayor parte se encuentran subsaturados en todas las muestras excepto la baritina (y en el dique la jarosita). En el caso de la baritina las muestras de agua con poco tiempo de residencia y alto porcentaje de mezcla con aguas meteóricas, pero que han circulado por el dique, son las que presentan situaciones de equilibrio o de sobre-saturación, en congruencia con la paragénesis de la mineralización (Pelayo *et al.*, 1993). Cabe señalar que el modelo predictivo de comportamiento del bario se ajusta mejor a los valores reales si se considera la baritina como fase límite de solubilidad para aquellas aguas

Fig. 2.- Diagrama de Piper en el que se representan las aguas muestreadas en superficie y las aguas profundas. Las muestras se han agrupado de la misma forma que se explica en el texto. La flecha representa la tendencia evolutiva de las aguas que circulan a través del macizo de El Berrocal.

Fig. 2.- Representation of waters sampled in a Piper diagram waters are grouped according to the text. The arrow shows the evolution of water in El Berrocal site.

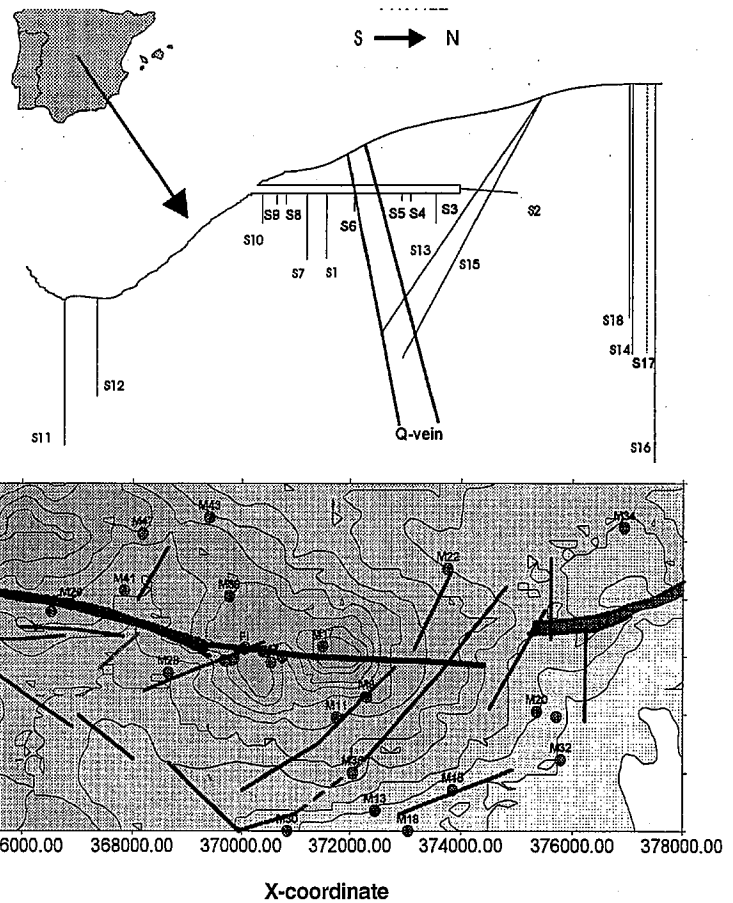
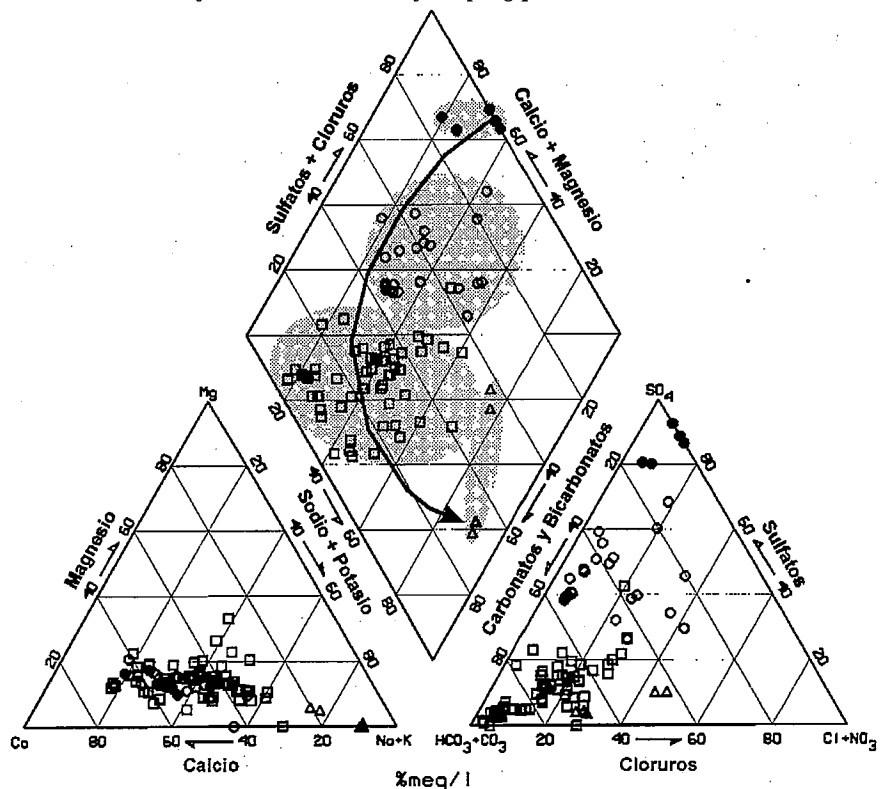


Fig. 1.- Perfil de los sondeos próximos al dique de cuarzo y planta con la topografía, principales rasgos estructurales y situación de los puntos de muestreo a nivel regional en la zona de El Berrocal.

Fig. 1.- Profil of boreholes located near the U-mine and topography with the main structural features and location of sampling points in El Berrocal site.



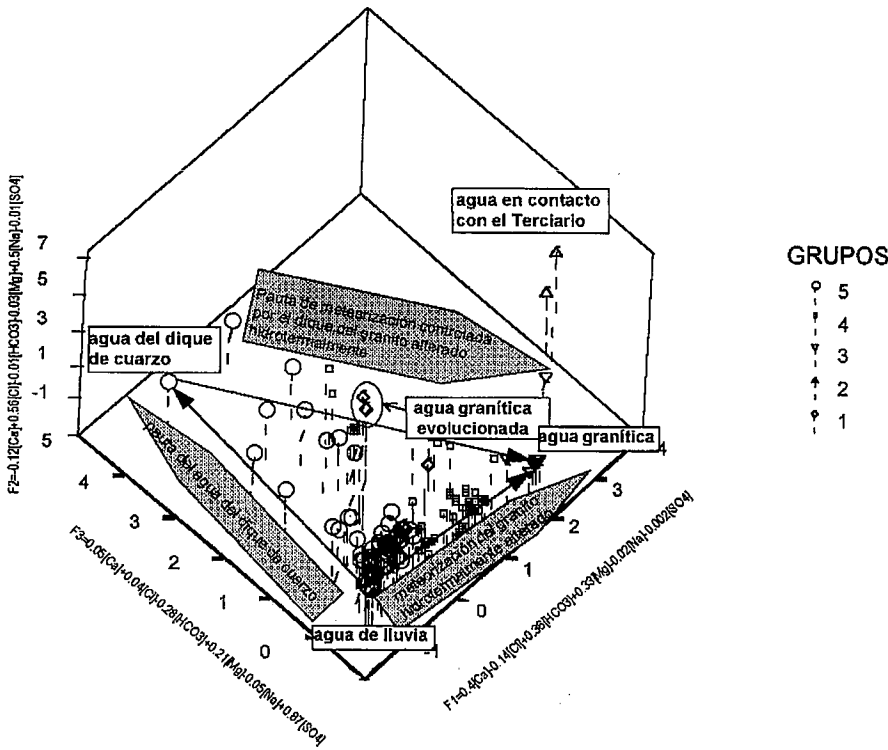


Fig. 3.- Muestras seleccionadas en un espacio delimitado por los factores obtenidos en el análisis factorial previo. La disposición de las muestras nos indica varios caminos de evolución desde el agua de lluvia inicial. Se observan también las diferencias con el agua en contacto con el Terciario y con un agua granítica más evolucionada. Los grupos se han obtenido a partir de un análisis cluster.

Fig. 3.- Three factors contries the chemical composition of witer the situation of samples show an evolution from rain witer to the most evolued framitic witer (F1) and to the Q-vein witer (F3).

influenciadas por el dique y a los carbonatos con trazas de bario para el resto de aguas, como antes se ha indicado.

Por otra parte, la oxidación de sulfuros y la formación de óxidos e hidróxidos de hierro son procesos fundamentales a escala local cerca de la zona de la mineralización de uranio.

Los caminos de reacción deducibles de la química del agua parecen indicar que la transformación de feldespatos, especialmente albita a montmorillonita cálcica es un proceso dominante en aguas de mayor grado de evolución, mientras que la caolinitización estaría más restringido a aguas someras o de renovación más rápida (Gómez *et al.*, 1995b). En términos generales se puede indicar que existe un nivel significativo de congruencia con la mineralogía de los rellenos fisurales.

En cuanto al contenido en sílice presenta ligeras variaciones en todos los sondeos exceptuando las aguas superficiales de algunos manantiales. Estas variaciones son independientes, en el caso de los sondeos, de la profundidad. Se interpreta que el valor de la está controlado por la solubilidad de la sílice amorfa y por la transformación de plagioclasas a minerales de la arcilla. En este sentido apuntan los índices de saturación de la calcedonia, cristobalita y la sílice amorfa.

Geoquímica del uranio

Las fuentes de uranio y torio para las aguas de El Berrocal son la uraninita y la torita-auerlita dispersas en el granito de referencia y los enriquecimientos secundarios de ambos elementos producidos en el granito, en el dique y en los rellenos fisurales, como consecuencia de las distintas etapas tectónicas y de alteración hidrotermal acaecidos (Pérez del Villar *et al.*, 1995). Las fases minerales que controlarían las concentraciones en régimen de equilibrio, son diversas y una proporción significativa de ellas corresponden a mineraloides complejos o asociaciones poco definidas cuyas constantes termodinámicas no se conocen. Así se puede entender la incertidumbre asociada al establecimiento de pautas de evolución y a la predicción del comportamiento de este elemento. En este sentido, se ha de señalar la aproximación realizada durante el ejercicio de modelización predictiva al establecimiento de los valores de las constantes termodinámicas de las fases coprecipitadas basado en el modelo de constantes condicionales (Stumm & Morgan, 1981)

La concentración de uranio en las aguas de El Berrocal oscila entre 4×10^{-9} M y 8×10^{-6} M. Este rango de concentraciones viene determinado por la presencia o ausencia de mineralización en el sólido y por las condiciones físico-químicas del entorno. La concentración de torio es muy inferior a la del uranio en solución.

De la aplicación del código de especiación WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) puede deducirse la evolución del sistema, representado

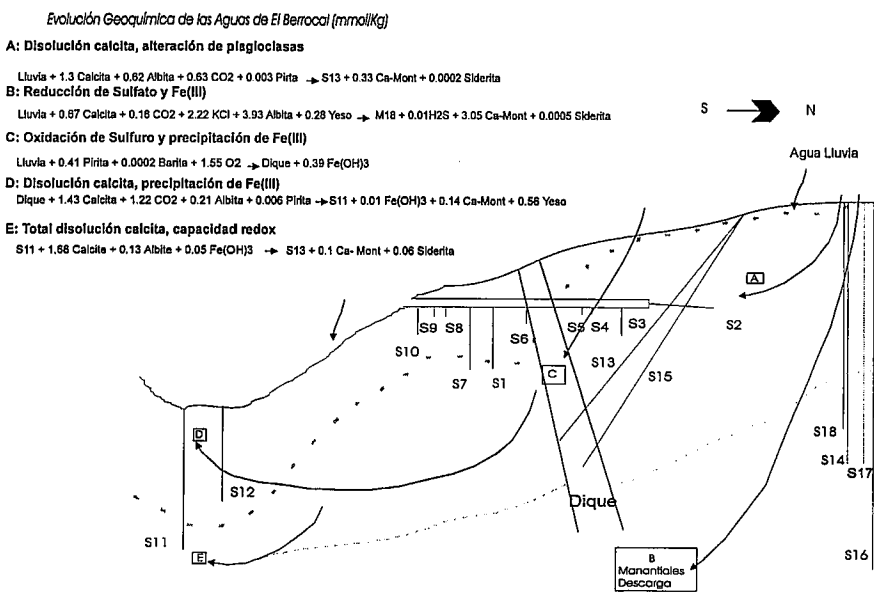


Fig. 4.- Evolución geoquímica de las aguas de El Berrocal. Modelización de balances de masas realizados con el código NETPATH (Plummer *et al.*, 1991).

Fig. 4.- Geochemical evolution of witer in El Berrocal. Mass balance modellng performed with NETPATH code (Plummer *et al.*, 1991).

en la Figura 5. Los complejos carbonatados, son las especies dominantes, evolucionando desde las fases mono a tricarbonatado a medida que aumenta el pH que, en términos generales, se hace más alcalino en zonas más evolucionadas y profundas. Esta característica general se modifica en función de las singularidades del entorno: complejos fosfatados de uranilo en el agua que percola el granito hidrotermalmente alterado al norte del dique, iones uranilo, sulfatos y fluoruros de uranilo en las aguas de percolación del dique, e hidróxidos de U(IV) en una de las zonas reducidas cortadas por los sondeos. Aunque la especiación a la que se está haciendo referencia es calculada y no analítica, cabe destacar la coherencia que presenta con la mineralogía del sistema.

A pesar de no haber podido determinar con cierto grado de certeza las fases sólidas controladoras de la solubilidad del uranio, las tendencias de los índices de saturación de la uraninita y coffinita, parecen indicar condiciones de equilibrio y sobresaturación en la zona norte del dique, lo que permite interpretar, que si no son estas especies, por las características físico-químicas del entorno, las que controlen la solubilidad del uranio, pueden existir estequiometrías similares más o menos cristalinas, de las que no se tienen constantes termodinámicas.

Los análisis isotópicos de las series de desequilibrio del U indican una relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para las aguas comprendida entre 1.11 y 3.34. La distribución espacial de estas relaciones concuerda con las diferencias respectivas en el mayor o menor grado de interacción agua-roca. En términos generales la interpretación basada en las relaciones isotópicas son congruentes con las obtenidas a partir de la modelización evolutiva del sistema en función de los parámetros físico-químicos y componentes mayoritarios. En aguas medianamente evolucionadas los tiempos de reacción del agua con el sólido deducidos mediante relaciones isotópicas varían entre 1.4 y 200 años (Ivanovich *et al.*, 1995). Los coeficientes de retardo estimados mediante la aplicación del código SUDDEEN varía entre 10^2 y 10^4 para los procesos de sorción y 10^3 a 10^6 al considerar sorción más precipitación (Ivanovich, *et al.*, 1995).

El torio se comporta de forma distinta al uranio, mientras más del 88% del uranio se moviliza como ión soluble, más del 90% del torio lo hace asociado a las partículas o fases coloidales, debido a su tendencia geoquímica de hidrolización y floculación quedando retenido entre los hidróxidos o formando mineraloides complejos sobre las fases sólidas del sistema como lo confirman las relaciones $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ de las partículas en suspensión. La concentración de ^{230}Th el agua es del orden de 10^2 - 10^4 veces inferior a la de sus progenitores. La concentración de actividad del ^{232}Th es extremadamente baja, con excepción de alguna muestra del S-16, y el ^{228}Th tiene una concentración de actividad mayor al ser generado in situ por el ^{228}Ra de mayor solubilidad.

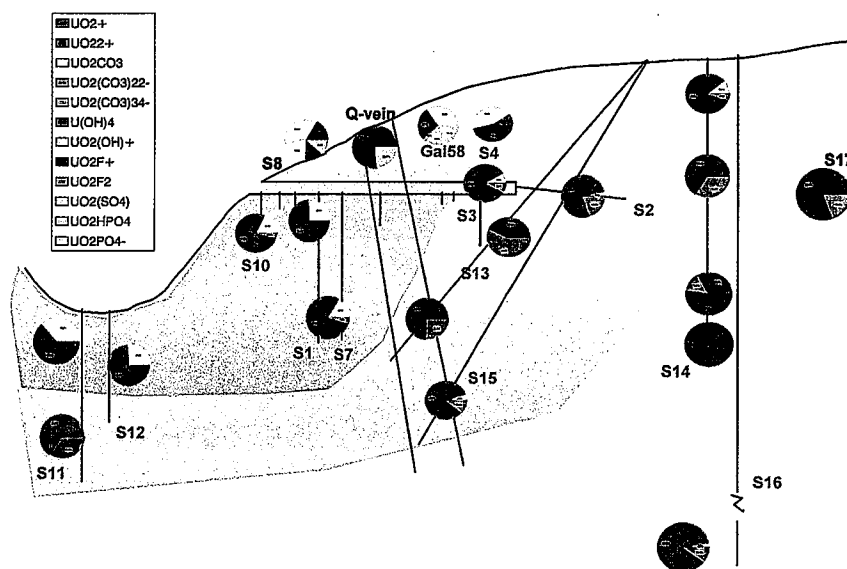


Fig. 5.- Representación de la distribución de especies de uranio (calculadas con el código WATE Q4F) en la zona próxima al dique mineralizado.

Fig. 5.- Uranium species distribution (calculated with WATEQ4F) in the U-mine of El Berrocal.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con financiación de ENRESA y la UE. Damos las gracias a todo el personal de Geología, Seguridad de Emplazamientos, Metrología y Química del CIEMAT por su colaboración en la realización de este proyecto.

Referencias

- Ball, J.W. y Nordstrom, K. (1991). User's Manual for WATEQ4F, with Revised Thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major trace, and redox elements in Natural Waters. U.S. Geological Survey, Open-File Report 91-183.
- Bruno, J., Linklater, C.M., Goldberg, J.E., Gimeno, M.J., Peña, J., Ayora, C., Delgado, J., Casas, I., y Duro, L. (1995). "El Berrocal Project, Blind Prediction Modeling". Interim Report.
- Campos, R. y Marín, C. (1993). Análisis de la fracturación del plutón de El Berrocal. EB-CIEMAT(93)56.
- 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., Fernández, J.M. (1995a): Methodologies used for water sampling and characterization at El Berrocal. EB-CIEMAT(95)18: 62pp.
- Gómez, P., Turrero, M.J. Gimeno, M.J., Peña, J., Martínez, B., Melón, A., Mingarro, M., Rodríguez, V., Gordienko, F., Hernández, A., Crespo, M.T., Ivanovich, M., Reyes, E., Caballero, E., Plata, A., Fernández, J.M. (1995b): Hydrochemical study of the El Berrocal. EB-CIEMAT(95)35: 190pp
- Guimerá, J.; Saaltink, M., Martínez, L., Gómez, P., y Carrera, J. (1995). Hidrogeología de medios fracturados de baja permeabilidad: El Berrocal, modelo conceptual. VI simposium Nacional de Hidrogeología, AEHS, Sevilla.
- Ivanovich, M., Hasler, S.E. & Chambers, A.V. (1995). Geochemical characterisation and migration studies. EB-AEA(95)1. Interim Report.
- Pelayo, M.; Pardillo, J.; Fernández, A.M.; de la Cruz, B. & Pérez del Villar, L. (1993). Mineralogy of the fracture infill materials from boreholes 13, 14, 15 and 16 in the «El Berrocal» experimental site (Gredos, Spain). Topical Report EB-CIEMAT(93)1, 21pp.
- Pérez del Villar, L., de la Cruz, B., Pardillo, J., Pelayo, M., Turrero, M.J., Gómez, P. y Rivas, P. (1993) El sistema granito-mineralización de uranio de El Berrocal como análogo natural de un almacenamiento de residuos radiactivos. *Estudios Geol.*, 49(3-4): 187-198.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1981) Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc.
- Turrero, M.J., Gómez, P. y García, M. (1993): Técnicas de caracterización hidrogeoquímica de ambientes profundos. *Estudios Geol.*, 49: 147-154.