

Influencia de los coloides en el comportamiento del uranio en aguas procedentes del drenaje ácido de Río Tinto

/MELQUÍADES CASAS-RUIZ^{1*}, LUIS BARBERO²

(1) Departamento de Física Aplicada, CEI-MAR, Universidad de Cádiz, Puerto Real. 11510 Cádiz (España)

(2) Departamento de Ciencias de la Tierra, CEI-MAR, Universidad de Cádiz, Puerto Real. 11510 Cádiz (España)

INTRODUCCIÓN

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) constituye la mayor reserva de sulfuros metálicos masivos del mundo. En los últimos 140 años, las cuencas de los ríos Tinto y Odiel han estado expuestas a una extensa actividad minera para la obtención de pirita y otros minerales de alto valor comercial (oro, plata, etc.). La oxidación de estos sulfuros ha liberado una gran acidez (pH \approx 1-3) y elevadas concentraciones de metales y radionucleidos que pueden encontrarse tanto en sus aguas como en los sedimentos (Borrego et al., 2001, Sánchez España et al., 2005, Sainz et al., 2002, and Ketterer et al., 2011). Las aguas ácidas de los ríos Tinto y Odiel presentan concentraciones de uranio de hasta 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (6.25 Bq L⁻¹).

Los coloides son omnipresentes en las aguas procedentes de drenajes ácidos de minería (Viks et al, 1988; ; Dearlove et al., 1989; Miekeley et al., 1992). Merecen especial atención debido a su capacidad para adsorber contaminantes y, por tanto, influir en el transporte de los mismos.

La presencia de coloides en las aguas procedentes de mina se debe a la formación de oxihidróxidos e hidrosulfatos de Fe (III) y Al. Generalmente, en los drenajes ácidos el As y el Pb están fuertemente asociados a los coloides; en aguas de drenajes de minería cuasi neutras, elementos traza como As, Pb, Cu y algunas tierras raras se encuentran igualmente adsorbidos en los coloides; en el rango de pH comprendido entre 4 y 6 el U (VI) también se adsorbe en los coloides y puede mantenerse asociado a las aguas o bien puede precipitar asociado a los coloides e incorporarse a los sedimentos debido a un cambio en las propiedades físicas del agua (Zänker et al., 2003).

De esta forma, se hace necesario evaluar el porcentaje de U asociado a coloides, dado que su dinámica es bien diferente a la del U que se encuentra en la fase disuelta.

MATERIAL Y MÉTODOS

Zona de Estudio

La provincia de Huelva está atravesada de norte a sur por los ríos Tinto y Odiel. Las cuencas hidrográficas son 2300 y 720 km², respectivamente. Ambos ríos fluyen hacia el Océano Atlántico al que se incorporan como un estuario común durante los últimos kilómetros. En sus cursos superiores, ambos ríos fluyen a través de la llamada Faja Pirítica Ibérica (IBP), un gran depósito de sulfuro masivo (200 km de largo y 40 km de ancho) explotado desde tiempos anteriores a nuestra era (2700 BP), que originalmente contenía 750 millones toneladas de recursos minerales ricos en sulfuros aproximadamente.

Se recogieron muestras de agua en seis puntos de los ríos Tinto (SA-9, SA-11 y SA-13) y Odiel (SA-16, SA-19 y SA-21). Durante la recolección de muestras se midieron los parámetros físico-químicos del agua mediante una sonda multiparamétrica Hanna HI 9828. Las muestras fueron filtradas utilizando filtros de nitrato de celulosa de 0.45 μm de tamaño de poro y, en su caso, aciduladas hasta pH=2. Posteriormente fueron filtradas con filtros de 0.20 μm . Una de las muestras, SA-13, se sometió a ultrafiltración tangencial utilizando un módulo Vivaflow 200 (Sartorius Inc.) de 5000 Da para dos factores de concentración (cociente entre el volumen inicial y el volumen residual o filtrado) diferentes. Para ello se utilizaron volúmenes iniciales de 250 mL y se concentraron hasta preparar muestras con factores de concentración de 1.6 y 4.8.

Una vez obtenidas las muestras se utilizaron alícuotas de 10 mL que fueron trazadas con ²³³U (preparado a partir de un material certificado IRMM-057) y fueron sometidas a un procedimiento de separación utilizando una resina de intercambio iónico TRU (Eichrom Tech.), que garantiza una recuperación superior al 80%, para aislar en las mismas el uranio.

A continuación se midió el ²³⁴U, ²³⁸U, la concentración de U total y el cociente ²³⁴U/²³⁸U mediante ICP-MS en un sistema Thermo X Series equipado con un nebulizador ultrasónico Cetac 5000.

Se utilizaron duplicados de algunas muestras, así como material de referencia certificado como control de calidad de las medidas realizadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Concentraciones de actividad

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos para los distintos isótopos, la concentración total de uranio y el cociente de actividades ²³⁴U/²³⁸U para las muestras filtradas a 0.20 μm . Debe destacarse que no existen diferencias entre los valores obtenidos para las muestras filtradas a 0.45 μm y 0.20 μm . Las diferencias se encuentran dentro del rango de las incertidumbres de las medidas.

Puede observarse que la mayor concentración de uranio corresponde a la muestra SA-13 (aguas del drenaje ácido de la cabecera del río Tinto). Por su parte, la muestra SA-19 procedente del primer aporte ácido del río Odiel, tiene también un alto valor de concentración de uranio pero inferior en un orden de magnitud.

palabras clave: Isótopos de uranio, Ultrafiltración, Coloides

key words: Uranium isotopes, Ultrafiltration, Colloids

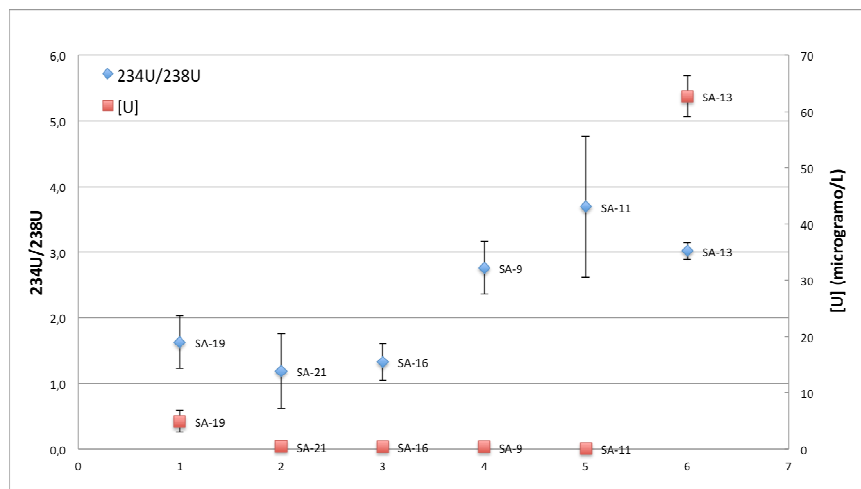


Fig. 1. Concentración total de uranio y el cociente de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para las muestras filtradas a 0.20 μm .

Se aprecia, además, que la cuenca del río Tinto presenta unos valores del cociente $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en sus aguas superiores a los valores obtenidos para las muestras procedentes del río Odiel y, en todos los casos superiores a la unidad, lo que indica que no hay equilibrio secular entre el padre de la cadena, ^{238}U , y el descendiente, ^{234}U .

La Figura 2 muestra la variación de los valores de la concentración de U y el cociente de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ correspondientes a la experiencia de ultrafiltración. Puede observarse que las muestras SA-13-RET-1 Y SA-13-RET-2, que corresponden a las muestras cuyas partículas se encuentran comprendidas entre 0.2 μm y 5 kDa presentan valores de concentración de U superiores a las muestras filtradas a 0.20 μm y las

filtradas a 5 kDa. Además aumenta a medida que lo hace el factor de concentración, cuyo valor es 1.6 para SA-13-RET-1 y 4.8 para SA-13-RET-2. El aumento de la concentración de U es del 26% y el 4% para los factores de concentración de 4.8 y 1.6 respectivamente.

Si observamos los valores para la fase disuelta (filtrada a 5 kDa) podemos apreciar que se produce una disminución en las concentraciones de uranio entre el 16 y 19%, en función del factor de concentración pero con variaciones dentro del margen de error.

Por su parte, se produce el mismo efecto en las concentraciones de actividad de ^{234}U y ^{238}U . El cociente de actividades, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, no sufre una

variación como consecuencia del crecimiento tanto de ^{234}U como de ^{238}U .

CONCLUSIONES

En la fase acuosa que contiene coloides se produce una concentración del uranio disponible en las muestras, esto hace necesario ser cautelosos cuando se pretende determinar la concentración de uranio en disolución ya que puede sobreestimarse hasta valores cercanos al 20%. Por otra parte, el U disuelto o coloidal tendrá un comportamiento característico de la fase a la que se encuentre asociado.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está financiado por la Dirección General de Investigación y Gestión del Plan Nacional de I+D+i del Ministerio de Economía y Competitividad mediante el proyecto de referencia CGL2012-32860.

REFERENCIAS

- Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L., Grande, J.A. (2001): Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel rivers estuary (SW Spain). *Environ. Geol.*, **41**, 785–796.
- Dearlove, J.P.L., Green, D.C., Ivanovich, M. (1989): *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **127**, 927–932.
- Ketterer, M., Hierro, A., Barbero, L., Olías, M., Bolívar, J.P., Casas-Ruiz, M., Baskaran, M. (2011): ^{230}Th – ^{234}U – ^{238}U disequilibria along the river catchments from the Iberian Belt (Spain) affected by acid mine drainage (AMD). *Mineralogical Abstracts, Goldschmidt 2011, Prague Czech Republic*.
- Miekeley, N., Coutinho de Jesus, H., Porto de Silveira, C.L., Degueldre, C. (1992): *J. Geochem. Explor.*, **45**, 409–437.
- Sánchez España, F.J., López-Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D.A. (2005): Acid mine drainage in the Iberian pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Appl. Geochem.*, **12**, 269–298.
- Vilks, P., Cramer, J.J., Shewchuk, T.A., Larocque, J.P.A. (1988): *Radiochim. Acta*, **44-45**, 305–310.
- Zänker, H., Richter, W., Hüttig, G. (2003): Scavenging and immobilization of trace contaminants by colloids in the waters of abandoned ore mines. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **217(1-3)**, 21-31.

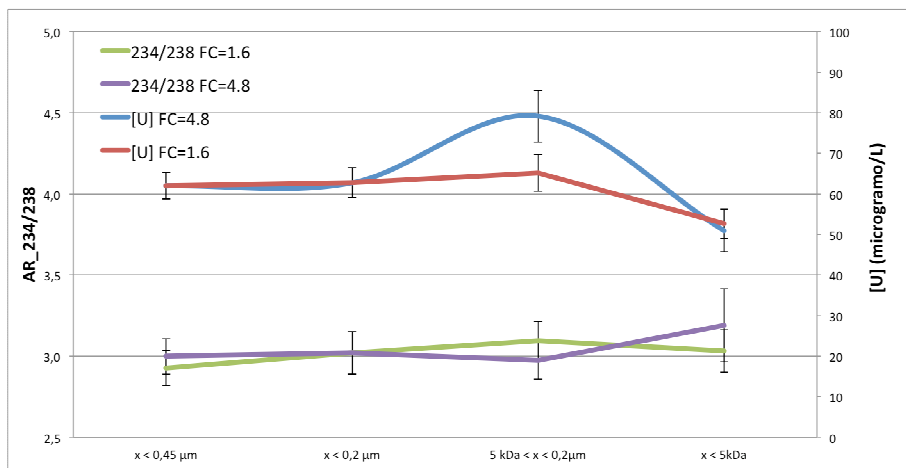


Fig. 2.- Variación de las concentraciones de actividad de ^{234}U y ^{238}U , cociente de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y concentración de U para la muestra SA-13 sometida a ultrafiltración.