

Deducción estadística de la incidencia del ambiente físico-químico en la génesis del yacimiento de uranio «El Lobo», Don Benito (Badajoz)

Por J. TENA (*) y E. MINGARRO (**)

RESUMEN

El análisis estadístico de asociaciones y regresiones entre los parámetros ley - Eh - pH, determinados en muestras pertenecientes a un yacimiento de uranio, han permitido diferenciar cinco agrupaciones muestrales distintas con una probabilidad mayor del 99 por 100. El análisis comparativo con las ecuaciones teóricas de NERNST para la relación Eh - pH en el sistema uranio-agua permiten identificar los estados estables o metaestables de las formas U^{4+} y U^{6+} en cada una de las agrupaciones muestrales definidas y en el conjunto del yacimiento. Como resultado final, se obtienen precisiones sobre la génesis y evolución del yacimiento.

ABSTRACT

Associative and regressional statistic analysis for the clarke - Eh - pH parameters determined on samples from an uranium ore deposit has permitted the identification of five different sample groups and discrimination with more than 99 per 100 probability. The comparative analysis with the NERNST teoric equations for the Eh - pH relation on the uranium-water system permit considerations of the stable or metastable species of U^{4+} and U^{6+} on every one of the defined sample groups and the ore accounted. The final conclusion is a better knowledge of the genesis and evolution of this ore.

INTRODUCCION

El yacimiento de uranio conocido como «El Lobo» u «Hoya del Lobo» se sitúa en la aureola de metamorfismo de contacto del plutón granodiorítico de la Haba-Magacela, al sur de Don Benito, y su litología se acomoda a la secuencia típica de gran parte de Extremadura, con la trilología granitoides-cuarcitas-pizarras y recubrimiento de rañas pliocuaternarias. El yacimiento arma en pizarras y cuarcitas, con predominio de las primeras, en el borde del contacto con el granito.

La mineralogía de las pizarras corresponde a un metamorfismo térmico de bajo grado sobreimpuesto a otro dinamotérmico, distinguiéndose esquistos andalucíticos, biotíticos, moscovíticos, biotítico-andalucíticos, moscovítico-andalucíticos, filitas mosqueadas y corneanas. Las cuarcitas y

el conjunto de pizarras de los diferentes tipos constituyen una alternancia continua de estratos, en general de poca potencia, y con pasos laterales graduales e insensibles que dificultan la definición de una columna litológica generalizada.

Las rocas granitoideas están en contacto mecánico con los metasedimentos por falla inversa en unas zonas y normal en otras, y presentan texturas muy variadas, desde la porfídica con grandes fenocristales de feldespatos, turmalinas, etcétera, a las aplíticas y microgranudas, pasando por la holocristalina granuda con grano medio o grueso.

Los resultados obtenidos en la prospección e investigación del yacimiento (RAMÍREZ, E., 1969; PLAZA, J., 1971-1974) plantearon serias dudas en cuanto al posible condicionamiento de la mineralización por las características intrínsecas de la roca de caja. El estudio de R. SOLA (1974) mostró de forma coherente la relación existente entre la forma y ubicación del yacimiento actual y la superposición de sucesivos ciclos erosivos, la si-

(*) Departamento de Petrología. Facultad de Ciencias. Zaragoza.

(**) Laboratorio de Mineralogía. Junta de Energía Nuclear. Madrid.

tuación de la penillanura extremeña y la fosilización de los metasedimentos por las rañas.

Estos dos hechos, uno positivo (buena correlación entre los datos geomorfológicos y la ubicación del yacimiento) y otro negativo (aparente independencia entre las características de la roca de caja y la mineralización), nos ha hecho suponer que en la concentración del primitivo uranio disperso ha sido fundamental la acción de las aguas meteóricas oxidantes y el ambiente reductor de las filitas encajantes.

Como comprobación de la hipótesis se decidió efectuar un estudio de las correlaciones entre ley pH - Eh (*) sobre muestras recogidas en diferentes niveles de las zonas mineralizadas y de la roca de caja estéril, constituyendo la exposición de resultados el objeto de esta publicación.

METODOLOGIA

Como medio objetivo de trabajo se utilizó un tratamiento estadístico con ordenador de los parámetros Eh, pH y contenido en U_3O_8 determinados sobre muestras del yacimiento, siendo el primer paso la identificación y diferenciación de las posibles agrupaciones muestrales mediante un análisis CLUSTER.

El óptimo de asociación entre muestras con la máxima diferenciación entre agrupaciones, se ha alcanzado con los datos transformados por aplicación de la función $y=L(X)$, utilizando el coeficiente de Imbrie, $\cos \Theta$, y ponderando. De este modo se han diferenciado cinco agrupaciones muestrales, de las cuales cuatro se sitúan en la zona de ambiente oxidante y transicional reductor-oxidante, a las que llamamos A, B, C y D, y una en zona netamente reducida, a la que denominamos E.

Identificadas las muestras agrupadas en cada población se observa que su localización se ajusta, en líneas generales, a la representación esquematizada en la figura 1. Las escasas excepciones que se han encontrado a esta distribución responden fundamentalmente a cuarcitas y pizarras muy arenosas, cuyas características físico-químicas serán resultado de la interacción de las suyas propias con las de las rocas del entorno

(*) Los valores del potencial de oxidación-reducción se expresan en milivoltios en todo el desarrollo del trabajo.

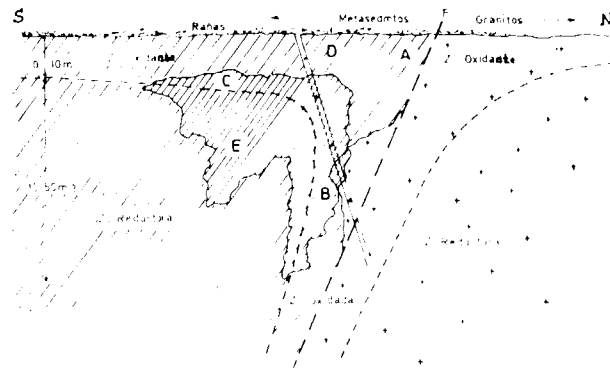


Figura 1.—Corte esquemático en dirección aproximada N-S del yacimiento «El Lobo», con indicación de la situación correspondiente a las agrupaciones muestrales diferenciadas estadísticamente.

o de las aguas para las que constituyen la vía principal de circulación.

Los estadísticos correspondientes al conjunto muestral y a cada una de las agrupaciones muestrales son los de la tabla 1, en la que se expresa la media \bar{x} desviación típica s y coeficiente de variación, $cv=s/\bar{x}$. Hay que resaltar la gran acidez del medio, que en ocasiones toma valores tan pequeños que sitúa las muestras fuera de las condiciones consideradas como normales en los medios naturales ($pH=4-9$); esta extrema acidez consideramos que puede ser producida por la alteración de los abundantes sulfuros (piritas), identificados en gran cantidad prácticamente en todas las litologías presentes.

Los valores obtenidos para los estadísticos se ajustan a condiciones que cabe esperar según la ubicación de las agrupaciones muestrales indicadas en la figura 1, en cuanto que:

- La agrupación A es la más oxidada, con pH muy bajo y conteniendo muy poco uranio, características que indudablemente se deben a su situación, próximas a la superficie y por tanto con una intensa lixiviación por aguas meteóricas.
- La agrupación B, de leyes máximas, está también muy oxidada y tiene un pH inferior a la media del universo muestral. Las muestras se sitúan siempre próximas a fallas, fracturas, diaclasas, etc., en zonas de gran

TABLA 1
Estadísticos correspondientes al Universo Muestral y a cada una de las agrupaciones

	\bar{x}	s	cv
Universo muestral			
pH	3,81	1,11	0,29
Eh	474,73	299,23	0,30
U_3O_8	0,29	0,48	1,04
Agrup. A			
pH	3,19	0,46	0,14
Eh	590,83	45,81	0,07
U_3O_8	0,80	0,26	0,33
Agrup. B			
pH	3,41	0,73	0,21
Eh	552,30	62,73	0,11
U_3O_8	0,27	0,06	0,21
Agrup. C			
pH	3,42	0,63	0,18
Eh	525,45	146,31	0,02
U_3O_8	0,18	0,27	0,17
Agrup. D			
pH	4,35	1,23	0,28
Eh	472,35	122,45	0,25
U_3O_8	0,05	0,03	0,53
Agrup. E			
pH	5,82	0,77	0,13
Eh	-255,0	81,85	0,23
U_3O_8	0,13	0,32	1,29

circulación de aguas, pero a las que llegan tras haber atravesado previamente otras más superiores y que por tanto serán portadoras de elevadas concentraciones de uranio en formas diversas de disolución. Al alcanzarse las zonas de más bajo pH el uranio disuelto precipitará, bien por sobrepasarse el producto de solubilidad en las nuevas condiciones, bien por haberse alcanzado una barrera físico-química de cualquier otro tipo.

- Las agrupaciones C y D, de características semejantes en cuanto a Eh y pH, sólo se diferencian por el contenido en uranio. Por su ubicación en la estructura general del yacimiento debemos suponer que se corresponden, bien con zonas no mineralizadas inicialmente y en las que sólo en procesos muy posteriores ha podido concentrarse un poco de uranio (agrupación C), o bien no hubo precipitación o fue lixiviado (agrupa-

ción D), de forma análoga a lo ocurrido en la agrupación A.

- Por último, la agrupación E corresponde a las que suponemos zonas de precipitación y concentración primaria, con pH ácidos, aunque no tanto como en las agrupaciones anteriores, Eh negativos, y con contenidos de uranio próximos a la media del universo muestral. Responde litológicamente a las pizarras organógenas, sin ningún tipo de alteración importante y a las que suponemos fuente original de uranio disperso y zona de concentración posterior del uranio lixiviado de otras partes del yacimiento y vehiculado por las aguas meteóricas.

El grado de definición de cada una de las agrupaciones muestrales respecto a todas las demás se ha testificado mediante un análisis multivariante con la función discriminante de Mahalanobis, con la que, además, hemos obtenido el aporte de uno de los parámetros al valor del discriminante a la distancia generalizada D^2 .

Los resultados obtenidos han mostrado que la probabilidad asociada a la diferenciación ha sido en todos los casos mayor del 99 por 100, alcanzándose en la mayoría el 100 por 100. En cuanto al porcentaje de aporte de cada parámetro al discriminante, hay que señalar que tal como era de esperar dados los valores de las medias y desviaciones respectivas, el Eh es el parámetro característico de la agrupación E con aportes a la diferenciación con el resto de agrupaciones, que nunca es inferior al 50 por 100. El pH alcanza su valor máximo como parámetro significativo en la comparación de las agrupaciones C y D con 35,48 por 100, y de B-D con 26,15 por 100. Las agrupaciones A y B se diferencian exclusivamente en el contenido en U_3O_8 , con un aporte a la diferenciación del 90,41 por 100, por lo que podemos suponer que mientras una está enriquecida (A), la otra está lixiviada o en período de lixiviación (B).

Como el objetivo buscado es la relación existente entre el contenido de uranio y los parámetros Eh y pH, hemos efectuado una correlación entre parámetros mediante un programa de regresión múltiple escalonada. Primero se analizó el conjunto del Universo muestral y posteriormente cada una de las agrupaciones muestrales definidas, obteniéndose los resultados de las tablas 2 y 3.

TABLA 2
Coeficientes de correlación entre parámetros

Coefficiente de correlación	Universo muestral	A	B	C	D	E
U ₃ O ₈ —pH	—0,31	—0,20	—0,20	—0,08	—0,47	0,75
U ₃ O ₈ —Eh	0,34	—0,17	0,08	—0,04	—0,26	—0,82
Eh—pH	—0,67	—0,35	—0,48	—0,75	—0,67	—0,85

TABLA 3
Rectas de regresión

Universo muestral	U ₃ O ₈ =—0,212728+0,00097 Eh U ₃ O ₈ =0,141236 —0,05171 pH+0,00066 Eh Eh=808,8142 —76,2224 pH	P=0,9974 P=0,5080 P=1,00
Agrup. A	U ₃ O ₈ =—0,716287+0,1748 pH+0,00164 Eh Eh=701,015732 —34,97854 pH	P=0,42 P=0,70
Agrup. B	U ₃ O ₈ =0,336399 —0,01739 pH Eh=695,195381 —41,83649 pH	P=0,38 P=0,92
Agrup. C	U ₃ O ₈ =0,228869 —0,012118 pH —0,00005 Eh Eh=1120,456553 —173,60802 pH	P=0,11 P=0,99
Agrup. D	U ₃ O ₈ =0,005202+0,01221 pH Eh=164,612968 —67,05021 pH	P=0,96 P=0,99
Agrup. E	U ₃ O ₈ =—0,647758 —0,00186 Eh+0,06073 pH Eh=271,90869 —90,45643 pH	P=0,99 P=0,99

?=Probabilidad asociada.

A la vista de los resultados obtenidos para el Universo muestral, podemos decidir que es el Eh el parámetro que regula el comportamiento físico-químico del conjunto del yacimiento. Efectivamente, no sólo en la correlación de Eh con pH se alcanzan valores máximos de probabilidad cuando se consideran estos dos parámetros exclusivamente (cosa que era de esperar dada la relación lineal expresada genéricamente por la ecuación de Nernst), sino que para la recta de regresión del uranio obtenemos la máxima probabilidad (P>0,99) cuando se establece la relación con Eh, descendiendo hasta lo que podemos considerar mínimo coeficiente aceptable (P>0,50) si se hace intervenir el pH.

Los resultados de la tabla 3 muestran la baja correlación entre el contenido en uranio y los parámetros Eh y pH en las muestras de todas las poblaciones correspondientes a las zonas oxi-

dadas, mientras que la correlación es buena para la agrupación situada en ambiente reductor. Esto puede indicar en principio que la presencia del uranio en las zonas oxidadas se deberá a condiciones de depósito diferentes a las que regulan su existencia en la zona reducida, o bien que lo que realmente está ocurriendo es que una primitiva mineralización ligada a un ambiente reductor está movilizándose por el cambio hacia condiciones ácidas y oxidantes, en cuyo caso su presencia en ambientes oxidados quedará restringida a los minerales preformados y aún no lixivados, o a redepositos posteriores en un estado de oxidación más elevado.

Si establecemos una relación entre los coeficientes de correlación obtenidos para cada agrupación muestral y la localización en el yacimiento (que condiciona unos determinados aspectos de lixiviación) vemos que:

a) La agrupación A, la más somera y oxidada, y a la que suponemos sometida a intensa lixiviación, tiene coeficientes de correlación muy pequeños.

b) La agrupación B, que como hemos indicado tiene el máximo contenido en uranio, corresponde a seguras vías de circulación de aguas y por tanto la cantidad de uranio presente no estará en relación con las características físico-químicas de la roca sino más bien con la capacidad de disolución y precipitación de las aguas circulantes y, en definitiva, de la posibilidad de que se sobrepase en un momento determinado el producto de solubilidad.

c) La agrupación C, para la que hemos supuesto una ausencia inicial de mineralización, el contenido en uranio actual será debido a contaminación por aguas circulantes procedentes de la superficie y se caracteriza por tener los coeficientes de correlación U₃O₈-Eh-pH más bajos, mientras que la correlación Eh-pH es buena, corroborando la supuesta lixiviación.

d) Para la agrupación D habíamos supuesto que no hubo mineralización o ha sido lixiviada. De aquí que los coeficientes de correlación, aún siendo mayores, no alcanzan a ser significativos.

e) Es en la agrupación E donde se comprueba que existe una buena relación entre el uranio y el Eh y en menor proporción con pH, por lo que debemos suponer que son éstos los condicionantes de la mineralización principal.

Idénticas conclusiones pueden obtenerse de la observación de las rectas de regresión, con órdenes de probabilidad crecientes desde la agrupación A hasta E, y con relaciones que condicionan el contenido en uranio con el pH en todas ellas, excepto para la agrupación E, donde influye mucho más el Eh.

Para estudiar las posibles formas de uranio en el yacimiento se han proyectado las agrupaciones obtenidas en los diagramas Eh-pH de relación uranio-agua (A. TALLOS, 1970), y se ha efectuado un análisis comparativo entre las ecuaciones obtenidas en el tratamiento estadístico y las teóricas deducidas de la ecuación de Nernst.

En principio, a partir de la observación de los gráficos de los campos de estabilidad de las diferentes agrupaciones muestrales (fig. 2), y puesto que el pH no se sitúa para ninguna muestra del

Universo Muestral por debajo del valor 1,16, podemos asegurar la inexistencia de formas U⁴⁺ en solución en cualquier punto del sistema.

Es en la agrupación E donde la ecuación obtenida estadísticamente se corresponde en su coeficiente angular con la teórica que define campos de estabilidad de fases sólidas, tanto en el estado U⁴⁺ como U⁶⁺. Como los límites de su campo de estabilidad y la recta de relación Eh-pH se sitúan en el campo correspondiente al uranio tetravalente (formas U(OH)³⁺, UO₂), podemos asegurar que existen formas estables de minerales tetravalentes en esta agrupación muestral.

La ecuación correspondiente a la agrupación A se aproxima en su coeficiente angular a la teórica obtenida como límite de dominios de estabilidad de fases sólidas en formas U⁴⁺ y U⁶⁺, pero

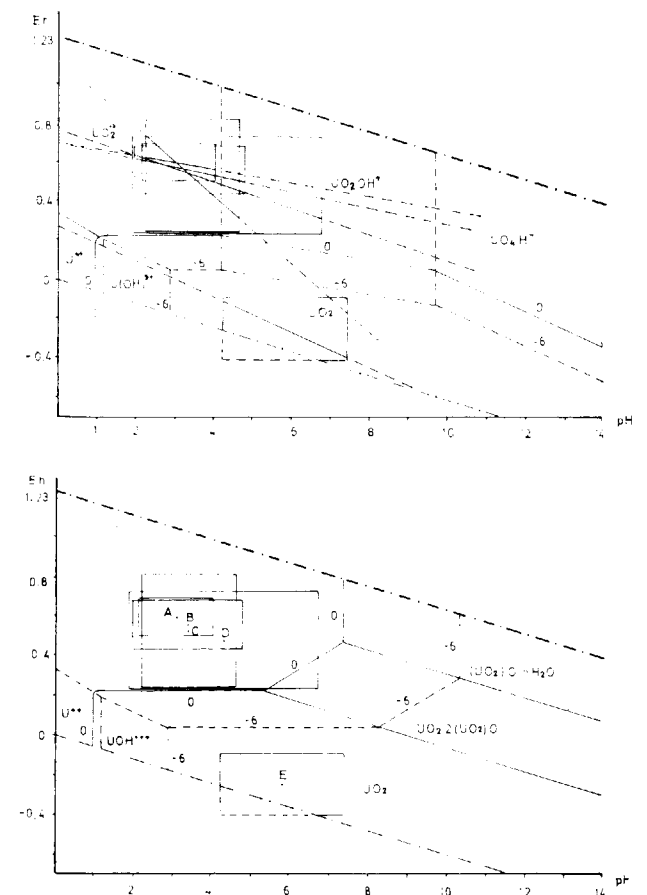


Figura 2.—Situación de las agrupaciones muestrales definidas en los diagramas Eh-pH (para el sistema U-H₂O, TALLOS, 1970) y localización de las rectas de regresión.

como su campo de estabilidad se sitúa (aun en el caso extremo de $U_{6+}^{4+} = 1$) siempre en el dominio de las formas oxidadas, debemos suponer que solamente podrán ser estables minerales de uranio hexavalente.

Las muestras correspondientes a la agrupación B presentan un coeficiente angular que también se asemeja un poco al de la ecuación teórica de equilibrio para fases sólidas, pero está bastante alejada de las condiciones de equilibrio, por lo que las posibles fases minerales serán de U^{6+} y en todo caso estarán en equilibrio metaestable.

También, y por la misma razón, sólo serán posibles formas metaestables de U^{6+} en la agrupación D, y especialmente en la C, cuyo coeficiente angular es el que está en mayor disconformidad con cualquiera de las teóricas. Sólo serán posibles aquí formas en netas condiciones de no equilibrio.

CONCLUSIONES

El estudio estadístico cuyo desarrollo ha quedado reflejado en los puntos anteriores nos ha servido para obtener un mejor conocimiento del yacimiento y apoyar de forma objetiva las siguientes conclusiones:

1) Se ha alcanzado la definición de cinco agrupaciones muestrales independientes, cuatro correspondientes a un ambiente de transición y una en reductor, cuya ubicación se ha observado corresponde a zonas bien definidas dentro del conjunto del yacimiento.

2) Con el estudio de coeficientes de correlación entre parámetros y cálculos de rectas de regresión hemos obtenido que el uranio sólo mantiene una estrecha relación con el Eh en la agrupación correspondiente al ambiente reductor, mientras que la relativa independencia entre los parámetros, obtenida para las muestras de las zonas más oxidadas, induce a pensar en la incidencia de agentes extraños al litotopo que imponen sus caracteres físico-químicos, y que nosotros suponemos es la inundación por aguas meteóricas circulantes.

3) La síntesis comparativa efectuada entre los coeficientes de correlación y las rectas de regresión obtenidas, con la ubicación de las agrupaciones muestrales en la morfología del yacimiento, nos permite asegurar que en la actualidad éste está sometido a condiciones oxidantes por percolación de aguas meteóricas y que se encuentra por tanto fuera de las condiciones de equilibrio y en período de lixiviación.

4) La localización en los diagramas Eh - pH de las muestras analizadas nos señala que en las zonas más profundas, dominio de filitas organógenas que proporcionan un ambiente netamente reductor (agrupación E), se pueden encontrar formas de equilibrio de U^{4+} , o, en el caso de que la concentración de uranio sea muy pequeña ($< 10^{-6}$), podrán darse formas estables de U^{6+} .

5) En las zonas oxidadas por percolación de aguas meteóricas, solamente en dominios restringidos (las correspondientes a las agrupaciones muestrales A, y en menor grado, B) pueden ser estables las formas U^{6+} . Fuera de estos dominios, y especialmente para el caso de las agrupaciones C y D, todas las formas serán metaestables y el uranio se presentará como disoluciones saturadas de U^{6+} con paso del estado tetravalente al hexavalente por lixiviación de formas sólidas.

Todo lo anterior avala la hipótesis de que el proceso concentrador de la mineralización uranífera está condicionado por disolución y transporte del uranio y reprecipitación posterior en la superficie o zona de separación entre el ambiente oxidante y el reductor, o cuando se alcance la sobresaturación y se sobrepase el producto de solubilidad. La formación del yacimiento sería en cierto modo semejante a los conocidos yacimientos de tipo «roll», pero con la salvedad de que mientras éstos se tipifican en areniscas s.l. y como proceso formativo, aquí se trata de pizarras y nos encontraríamos en realidad en un paso intermedio para la lixiviación total de un «yacimiento» (en sentido estricto, una anomalía positiva generalizada) originalmente constituido por formas dispersas en filitas organógenas.

BIBLIOGRAFIA

MARTÍN CALVO, M.: *Notas sobre la mineralogía del uranio y sus yacimientos*. Informe interno. J. E. N., Lab. Mineralogía. Madrid (1975).

MINGARRO, E.: *Consideraciones sobre la génesis de los yacimientos uraníferos*. I. Notas y Comunicaciones del IGME, 73, 171-199 (1964).

MINGARRO, E.: *Consideraciones sobre la génesis de los yacimientos uraníferos*. II. Inst. Inv. Geol. de la Dip. Prov. Barcelona, 21, 51-73 (1967).

MINGARRO, E., y MARTÍN, C.: *Los yacimientos uraníferos en las pizarras paleozoicas de Ciudad Rodrigo. Sobre la posible existencia de nuevas mineralizaciones*. Informe J. E. N., 207-SIG/16 (1969).

PLAZA, J. M.: *Informes diversos de circulación interna en la J. E. N.* Madrid y comunicaciones personales (1971-1974).

RAMÍREZ, E.: *Estudio geológico de los yacimientos uraníferos «Mesa de Poyato» y «Hoya del Lobo», La Serena (Badajoz)*. Bol. Geol. y Min., 80, 547-563 (1969).

RECREO, F.; SOLÁ, R., y TENA, J. M.: *Determinación de ciclos geomorfológicos mediante análisis estadístico. Aplicación a la zona de Don Benito (Badajoz)*. Bol. Geol. y Min., 91 (4), 32-41 (1980).

RECREO, F.; SOLÁ, R., y TENA, J. M.: *El análisis de paelorreliques en la prospección metalogénica*. Resúmenes 26.º Congreso Int. Geol., París (1980).

SOLÁ, R.: *Un ensayo de aplicación de los acontecimientos geomorfológicos al análisis metalogénico*. Trabajo para optar al grado de Licenciado en Ciencias Geológicas. Facultad de Ciencias Geológicas, Madrid (1972).

TALLOS, A.: *Síntesis de los arseniatos de uranio y cálculo de sus estabildades*. Tesis de licenciatura. Fac. de C. Geológicas. Madrid (1970).

TALLOS, A., y TENA, J. M.: *Memoria sobre una introducción a la geología de la zona de El Lobo (Don Benito, Badajoz)*. Informe interno, J. E. N., Madrid (1970).

TENA, J. M.: *Análisis estadístico de las formaciones uraníferas del yacimiento de El Lobo, en Don Benito (Badajoz)*. Tesis Doctoral. Fac. de C. Geológicas. Madrid (1977).

Recibido: Febrero de 1983.