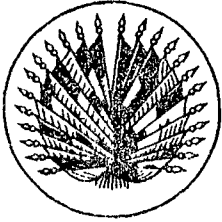


05.78.09



COMISION INTERAMERICANA DE ENERGIA NUCLEAR Y
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA DE LA REPUBLICA ARGENTINA



**CURSO LATINOAMERICANO DE CAPACITACION
PARA LA PROSPECCION Y EXPLORACION
DE YACIMIENTOS URANIFEROS**

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1978

CNEA-AC-8/78

II. YACIMIENTOS URANIFEROS

1. GEOQUIMICA DEL URANIO

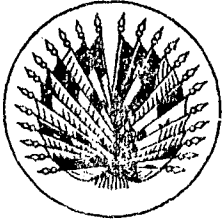
HUGO B. NICOLLI

CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS Y TECNICAS
y
COMISION NACIONAL DE ESTUDIOS GEO-HELIOFISICOS

MIRTHA A. GAMBA

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

BUENOS AIRES
OCTUBRE 1978



COMISION INTERAMERICANA DE ENERGIA NUCLEAR Y
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA DE LA REPUBLICA ARGENTINA

CURSO LATINOAMERICANO DE CAPACITACION PARA LA PROSPECCION Y EXPLORACION DE YACIMIENTOS URANIFEROS



CONFERENCIA II-1-

GEOQUIMICA DEL URANIO

HUGO B. NICOLLI

CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS Y TECNICAS

Y

COMISION NACIONAL DE ESTUDIOS GEO-HELIOFISICOS

MERTHA A. GAMBA

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

INTRODUCCION

Si bien hasta la década del 40 eran unos pocos los especialistas que se interesaban por los problemas específicos de un campo "fronterizo" entre la química y la geología, los principios básicos de la moderna geoquímica ya habían sido expuestos una veintena de años antes por Fersman, Clarke y Goldschmidt.

FERSMAN (1922) expresa que "la geoquímica estudia la historia de los elementos químicos en la corteza terrestre y su comportamiento bajo diversas condiciones termodinámicas y fisicoquímicas naturales". En tanto, CLARKE (1924) cree que "para los propósitos actuales, cada roca puede considerarse como un sistema químico en el que se realizan cambios químicos por diversos medios. Cada uno de esos cambios comprende una perturbación del equilibrio y conduce finalmente a la formación de un nuevo sistema que es estable, a su vez, bajo las nuevas condiciones. El estudio de tales cambios es el objeto de la geoquímica". Por su parte GOLDSCHMIDT (1923-1937) señala con toda precisión los propósitos de la geoquímica:

"1°) Determinar las relaciones cuantitativas de los elementos y de los núclidos* en la Tierra".

* Núclido; vocablo para referir cualquier especie atómica caracterizada por un número atómico y un número másico. En consecuencia hay tantos núclidos como isótopos de todos los elementos.

- "2°) Explicar la distribución de los elementos en las esferas geoquímicas de la Tierra, vale decir, en los minerales y en las rocas de la litósfera y en los productos naturales de todas clases".
- "3°) Descubrir las leyes que rigen las relaciones cuantitativas y la distribución de los elementos".

Aunque todas estas definiciones tienen similar significado actualmente se tiende a tomar como guía esta última. Así SIEGEL (1974) considera que, "clásicamente, la geoquímica se ocupa de los principios fisicoquímicos que influyen y/o controlan el fraccionamiento, migración, depositación* y distribución de los elementos químicos (y sus isótopos) en las varias clases de rocas que componen la corteza terrestre".

Los estudios de laboratorio sobre las relaciones fisicoquímicas en rocas sometidas a altas temperaturas y presiones, como también la consideración de datos sobre la investigación de meteoritos, ondas sísmicas, espectros de cuerpos celestes, observaciones y medidas astronómicas, ayudan al geoquímico en el estudio indirecto del interior de la Tierra y de su corteza, y permiten proponer razonables interpretaciones sobre su naturaleza física y química y sobre los procesos químicos que han tenido lugar o están activos aún.

Con el objeto de abordar más fácilmente el estudio de la distribución y dispersión de elementos químicos componentes de la Tierra, problema muy complejo, se pueden considerar varios tópicos sucesivos: la distribución primaria que tuvo lugar mientras nuestro planeta estaba en proceso de evolución antes de adoptar la conformación con que hoy lo conocemos, es decir, un núcleo, un manto y una corteza; una distribución geoquímica secundaria, que incluye la formación de rocas ígneas por procesos magmáticos, y los diversos procesos hidrotermales derivados; si dichas rocas quedan expuestas en la superficie, los fenómenos de meteorización causan una tercera distribución y dispersión de los elementos químicos; a continuación deben considerarse los procesos de formación de los sedimentos; en esta fase tienen fundamental participación los agentes físicos, químicos y biológicos superficiales; por último, todos los procesos metamórficos causan una nueva redistribución de los elementos y, en el caso extremo, los fenómenos de anatexis dan lugar a la formación de magmas a partir de rocas preexistentes, cerrándose de esta manera el ciclo.

Muchos son los factores fisicoquímicos que controlan las distribuciones citadas, entre los cuales se pueden mencionar temperatura, presión, presencia o ausencia de volátiles, condiciones de pH y Eh, solubilidad, fenómenos de formación de complejos y de hidrólisis, fenómenos de adsorción y absorción, formación de coloides, intercambio iónico, difusión, efectos biológicos, etc. Sin embargo, todos ellos controlan la tendencia a desplazar o a mantener el equilibrio químico del sistema (en el sentido dado por la definición de CLARKE (op.cit.)).

* Depositación: vocablo empleado aquí con el significado de deposición, reservando este último para procesos biológicos.

Esa tendencia depende, a su vez, de la capacidad de los elementos componentes del sistema de formar los más fuertes enlaces químicos de manera tal que dicho sistema adquiera el mínimo de energía libre, capacidad dependiente, en última instancia, del número y disposición de los electrones alrededor del núcleo.

1. FUENTES PRIMITIVAS DE LOS RADIOELEMENTOS

En la Naturaleza hay tres elementos radiactivos con significación cuantitativa: potasio, torio y uranio, en orden decreciente de abundancia. Sólo el K^{40} es radiactivo, en tanto que todos los isótopos del Th y del U lo son.

El contenido medio real de tales radioelementos no puede ser obtenido por simples mediciones directas, sino que ha sido estimado sobre la base de tres fuentes de datos: a) Análisis químicos y radimétricos de meteoritos que se consideran homologables en composición a las distintas capas de la Tierra; b) Análisis químicos y radimétricos de rocas superficiales; c) Estimación de concentraciones para el interior de la Tierra por medio del flujo térmico y datos de conductividad específica de cada roca.

Consecuentemente se han elaborado tres modelos típicos para la interpretación de la composición: un modelo meteórico, un modelo litológico terrestre y un modelo de flujo térmico.

1.1. MODELO METEORICO

Han sido analizados química y radimétricamente, diferentes tipos de meteoritos, los cuales se correlacionan con las capas más profundas de modelos de planetas sólidos indiferenciados y diferenciados, siendo el modelo diferenciado homologable a la Tierra.

El manto constituye el 67 % de la masa y el 90 % del volumen total de la Tierra (WYLLIE, 1971) y, en consecuencia, puede considerarse lo más representativo de su composición. El núcleo y la corteza representarían los extremos metálico y silíceo diferenciados, respectivamente.

Dado que no es posible conocer la composición del manto por medición directa, los petrólogos han homologado dicha composición a las condritas carbonosas del tipo I de WYLLIE (op. cit.) equivalentes a un material primordial de un planeta indiferenciado del cual la Tierra en su origen sería un representante típico.

El cuadro I muestra la variación en el contenido en K, Th y U en distintos tipos de meteoritos, los cuales han sido homologados con la composición de la corteza, el manto y el núcleo de la Tierra. Incluye además la composición radioelemental de una condrita carbonosa, homologable al material primordial de un planeta indiferenciado.

1.2. MODELO LITOLOGICO TERRESTRE

En el cuadro II se presenta un resumen de los datos recientes de composición de algunas rocas que han sido correlacionadas con las distintas capas

CUADRO I

DISTRIBUCIÓN GLOBAL DE URANIO Y TORIO

CONTENIDO EN RADIOELEMENTOS EN METEORITOS Y MODELOS DE PLANETAS SÓLIDOS

METEORITOS ⁽¹⁾	MODELO PLANETARIO ⁽²⁾																									
MODELO PLANETARIO INDIFERENCIADO																										
CONDRIITA CARBONOSA I Th = 0.03 - 0.07 ⁽³⁾ U = 0.01 - 0.02 Th/U = 3.5 K = 0.05% ⁽⁷⁾	MATERIAL PRIMORDIAL (Suponiendo la Tierra original indiferenciado) K : 0.07 ⁽⁸⁾																									
MODELO PLANETARIO DIFERENCIADO (MODELO TERRESTRE)																										
TECTITAS F.E.Th ⁽⁶⁾ : 180 F.E.U. : 234 F.E.K. = 45	<table border="0"> <tr> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">Th: 8-10; Th/U: 2-3 U : 3-5⁽⁴⁾ K : 2.27%</td> <td style="border: none;">CONTINENTAL K: 2.59%⁽⁹⁾ OCEÁNICO K: 0.72%⁽¹⁰⁾</td> <td style="border: none;">}</td> <td style="border: none;">CORTEZA</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">Th: 0.36; Th/U : 6-7 U : 0.042 0.066 K : 400 ppm</td> <td style="border: none;">SUPERIOR</td> <td style="border: none;">}</td> <td style="border: none;"></td> </tr> <tr> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">Th : 0.045, Th/U : 2-4 U : 0.015⁽⁵⁾ K : 0.22%⁽⁹⁾ 0.14%⁽¹¹⁾</td> <td style="border: none;">MEDIO K : 0.11 %</td> <td style="border: none;">}</td> <td style="border: none;">MANTO K : 0.05%⁽¹¹⁾</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">Th : 0.02, Th/U : 4 U : 0.005⁽⁴⁾ K :</td> <td style="border: none;">INFERIOR</td> <td style="border: none;">}</td> <td style="border: none;"></td> </tr> <tr> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">Th : 0.001, Th/U: 2 U : 0.00x⁽⁵⁾ 0.006⁽⁴⁾ K : 0.69 ppm</td> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;">}</td> <td style="border: none;">NÚCLEO K : 0.00%⁽⁷⁾</td> </tr> </table>	{	Th: 8-10; Th/U: 2-3 U : 3-5 ⁽⁴⁾ K : 2.27%	CONTINENTAL K: 2.59% ⁽⁹⁾ OCEÁNICO K: 0.72% ⁽¹⁰⁾	}	CORTEZA	{	Th: 0.36; Th/U : 6-7 U : 0.042 0.066 K : 400 ppm	SUPERIOR	}		{	Th : 0.045, Th/U : 2-4 U : 0.015 ⁽⁵⁾ K : 0.22% ⁽⁹⁾ 0.14% ⁽¹¹⁾	MEDIO K : 0.11 %	}	MANTO K : 0.05% ⁽¹¹⁾	{	Th : 0.02, Th/U : 4 U : 0.005 ⁽⁴⁾ K :	INFERIOR	}		{	Th : 0.001, Th/U: 2 U : 0.00x ⁽⁵⁾ 0.006 ⁽⁴⁾ K : 0.69 ppm		}	NÚCLEO K : 0.00% ⁽⁷⁾
{	Th: 8-10; Th/U: 2-3 U : 3-5 ⁽⁴⁾ K : 2.27%	CONTINENTAL K: 2.59% ⁽⁹⁾ OCEÁNICO K: 0.72% ⁽¹⁰⁾	}	CORTEZA																						
{	Th: 0.36; Th/U : 6-7 U : 0.042 0.066 K : 400 ppm	SUPERIOR	}																							
{	Th : 0.045, Th/U : 2-4 U : 0.015 ⁽⁵⁾ K : 0.22% ⁽⁹⁾ 0.14% ⁽¹¹⁾	MEDIO K : 0.11 %	}	MANTO K : 0.05% ⁽¹¹⁾																						
{	Th : 0.02, Th/U : 4 U : 0.005 ⁽⁴⁾ K :	INFERIOR	}																							
{	Th : 0.001, Th/U: 2 U : 0.00x ⁽⁵⁾ 0.006 ⁽⁴⁾ K : 0.69 ppm		}	NÚCLEO K : 0.00% ⁽⁷⁾																						
ACONDRITAS F.E.Th : 7.2 F.E.U. : 3.4																										
CONDRIITAS F.E.Th : 0.9 F.E.U. : 1.0																										
LITOSIDERITAS F.E.Th : 0.4 F.E.U. : 0.34																										
SIDERITAS F.E.Th : 0.02 F.E.U. : 0.04																										

1 - Datos de ROGERS Y ADAMS, 1969

7 - WYLLIE, 1971, p. 97

2 - Correlaciones de WYLLIE, 1971

8 - WYLLIE, 1971, p. 104

3 - Todos los valores en ppm

9 - GOLDSCHMIDT, 1954, p. 149

4 - Medio aritmética de GABELMAN, sobre datos de ROGERS Y ADAMS

10 - POLDEVAART, 1955, p. 133

5 - Informado por ROGERS Y ADAMS

11 - BIRCH, 1965

6 - F.E.U. = Enriquecimiento en uranio respecto de los contenidos en la condrita carbonosa

CUADRO II

DISTRIBUCIÓN GLOBAL DE URANIO Y TORIO
CONTENIDOS EN RADIOELEMENTOS EN ROCAS TERRESTRES

ANÁLISIS QUÍMICOS DE ROCAS				COMPILACIÓN DE DATOS E INTERPRETACIÓN						
ROCA TIPO	CONTENIDO PROMEDIO			CONTENIDO PROMEDIO		PROFUND. (Km)	CAPAS DE LA TIERRA			
	Th ppm (1)	U ppm (1)	K % (3)	K % (3)	U ppm (2)					
Arenisca	3.8	1.4	1.8				Cubierta Sedimentaria			
Esquistos	Grises	< 0.01	3.2			2.68				
	Carbonosos	11.5	53.0							
Calizo	1.2	1.9	0.63				Escudo (Basamento) Siálica (9)	Corteza Superior	Corteza.	
Riolita		5.0	4.2							
Granito	19.0	3.6	2.75			2.68				5
Fonolita, Sienita Nefelínica	17.1	6.5	5.78							
Latita, Riodacita				3.0(3)						
Granodiorita	11.0		2.53	2.4(3)						
Basamento Metamórfico Siálico	10.9	3.5	2.66	2.0(4)						
Basamento Anfibolítico	5.0	2.3	0.91							15
Basamento Granulítico	21.0	0.5				1.67				20
Basalto Alcalino	4.6	0.99	0.61							
Plateau Basáltico	1.96	0.53	0.61							
Gabro	3.84	0.84	0.58			1.10		Corteza Inferior		
Andesita	1.90	0.79	1.7					Margen Continental		
Basalto Olivínico Alcalino	3.90	0.53	0.57					Corteza Oceánica		
Basalto Tholeítico	0.50	0.14	0.65	0.33	0.2		35			
Espilita	0.26	0.22								
Anfibolita	Enriquecimiento + 400 x	Enriquecimiento + 500 x	Enriqueci- miento + 55 x 716 ppm	Moho			Superior	Manto		
Granulita Granatífera										
Eclogita										
Dunita										
Peridotita	0.05	0.01	225 ppm(8)							
Pirrolita (?)				0.11(5)	0.13(6)					
(1) Rogers y Adams, 1969 a, b	Enriquecimientos en U: 500 a Riolita 650 a Sienita		Enriquecimientos en K: 123, Peridotita a granitos 257, Peridotita a sienita		0.0913(2)	400	Manto Promedio del manto primitivo = 0.04 ppm U (2)			
(2) Gast, 1968, p.25					0.03(6)					
(3) Ronov y Yaroshevsky, 1969										
(4) Poldervaart, 1955						0.0289(2)				1500
(5) Ringwood, 1969, p.7										
(6) Clark y Ringwood, 1964										
(7) Lambert y Heler, 1967										
(8) Lambert y Heler, 1967: inclusiones										
(9) En el original: Shield Siálic Basement										

de la Tierra. Aunque una seria limitación para este método directo (estudio de la composición química y radiométrica de las rocas superficiales) es la escasa representación en la corteza de rocas típicas de las capas profundas, las fuentes de los datos para el manto son las inclusiones de peridotitas y eclogitas encontradas en "pipes" de peridotitas y kimberlitas, y para la corteza profunda las rocas volcánicas máficas y ultramáficas.

1.3. MODELO DE FLUJO TERMICO

De los tres mecanismos productores de calor durante la formación de la Tierra (acreción, fricción y radiación) posiblemente el decaimiento radiactivo sea el principal responsable del flujo térmico terrestre (GABELMAN, 1977).

Los radioelementos principales, K, Th y U, por su abundancia, son los únicos productores significativos de calor. Por lo tanto, la distribución relativa de los mismos determina la cantidad y distribución del calor tomando como base, para este propósito, el modelo meteorico según el cual la Tierra es un planeta diferenciado.

1.4. COMPARACION DE LOS MODELOS METEORICO, PLANETARIO LITOLOGICO Y DE FLUJO TERMICO

La máxima concentración de uranio en los meteoritos tiene lugar en las tectitas y casi se puede comparar con la máxima concentración en las rocas cristalinas terrestres (granitos corticales). Las concentraciones de torio alcanzan el máximo en el mismo tipo de rocas, pero el máximo meteorico es sólo la mitad del máximo terrestre. El potasio sigue el esquema del uranio, esto es, su promedio en las tectitas es aproximadamente igual al de los granitos. Aunque el potasio es más abundante en las sienitas, estas rocas no son comunes y, además, difícilmente homologables a un tipo de meteorito.

La diferencia fundamental entre los modelos meteoricos y terrestres, es que éstos exhiben una merma de los tres radioelementos en el núcleo terrestre mientras que el modelo de flujo térmico indica la presencia de cantidades sustanciales de estos elementos, y hasta sugiere un enriquecimiento en potasio (LUBIMOVA, 1969). Además, el modelo planetario litológico sugiere bajos contenidos para los radioelementos en la capa cortical oceánica y altos contenidos en la corteza continental, mientras que el flujo térmico en las cuencas oceánicas y en los continentes es aproximadamente igual o difiere en un factor no mayor de dos, a favor de estos últimos.

En el modelo meteorico, el enriquecimiento en torio, uranio y potasio en una tectita, comparada con la condrita carbonosa, tomada como material original (WYLLIE, op.cit.), es 130, 234 y 45 veces, respectivamente. En el modelo planetario litológico, el factor de enriquecimiento en torio, uranio y potasio es 400, 500 y 123, respectivamente, desde la peridotita al granito y 350, 650 y 247 desde la peridotita a la sienita nefelínica.

En términos generales, los enriquecimientos paralelos pueden indicar que el potasio, como constituyente esencial de las rocas en la corteza, fue un portador de torio y de uranio desde el manto, pero las diferencias sugieren que su papel como portador fue limitado.

Un hecho significativo es que todos los enriquecimientos ocurren en rocas donde el torio y el uranio se encuentran diseminados; en consecuencia, éstas serían concentraciones máximas de procesos magnéticos o metasomáticos, los cuales son formadores de rocas en gran escala. Los procesos sedimentarios, que pueden aumentar la concentración de los elementos radiactivos, no están incluidos en estos modelos porque no proporcionan transferencia desde la profundidad.

1.5. PRINCIPIOS QUE RIGEN EL ASCENSO Y CONCENTRACION DE LOS ELEMENTOS RADIATIVOS

Del análisis preliminar de los modelos se pueden deducir varias conclusiones significativas (GABELMAN, op.cit.):

- a) Los radioelementos se movilizaron sustancialmente en la Tierra primordial y se concentraron en la corteza por diferenciación.
- b) En parte, cada uno de los tres radioelementos ha actuado en forma independiente, como lo indican las grandes diferencias en las proporciones de concentración. Sin embargo, el potasio puede considerarse como agente de transferencia potencialmente significativo para el uranio y el torio, dada su asociación con ellos.
- c) Probablemente más de la mitad del uranio y quizás del torio, haya sido transferido a la corteza.
- d) El proceso de transferencia está incompleto, lo que implica que dicho proceso debe estar aún activo.
- e) La transferencia es más bien global que local; esto se demuestra por la similitud mundial en los contenidos litológicos.
- f) Debido a que los contenidos en radioelementos, en tipos específicos de rocas, son valores congruentes, los procesos de transferencia y concentración en un tipo determinado de roca deben estar íntimamente asociados a los procesos de génesis de dicha roca.
- g) La concentración máxima de uranio y torio en cualquier tipo de roca es del orden de las partes por millón (g/t), mientras que la concentración en los depósitos minerales se encuentran casi en el rango de las partes por cien. Esta diferencia, de tres órdenes de magnitud, sugiere que los mecanismos de concentración en los procesos formadores de rocas pueden ser bastante diferentes de los seguidos en los procesos mineralogénicos.
- h) Existen algunos tipos exóticos de rocas en donde las concentraciones de uranio y torio alcanzan el nivel de las partes por mil, por ejemplo en las carbonatitas y las sienitas; estas rocas "primarias", derivadas del manto, sugieren que la concentración de radioelementos por procesos petrogenéticos especiales también puede haber sido un proceso significativo de diferencia ción global.
- i) La tendencia del torio y del uranio a seguir a los silicatos livianos hacia la corteza, antes que a otros metales hacia el núcleo, no es normal conside ra da.

rando sus elevados pesos específicos. Este comportamiento puede atribuirse a las tendencias a volatilizarse independientemente, o a sus afinidades con el flúor, cloro y oxígeno, con los cuales forman combinaciones volátiles a menores temperaturas que otros metales del núcleo, tales como hierro y níquel.

- j) Así como la dirección del flujo térmico y, probablemente, la diferenciación elemental, la transferencia de los radioelementos es casi vertical.
- k) Si se considera que existe una igualdad de flujo térmico en los continentes y las cuencas oceánicas y que los contenidos en radioelementos de sus rocas no son iguales, es lógico pensar en un menor contenido en radioelementos en el manto debajo de la corteza continental con respecto al manto debajo de las cuencas oceánicas (ROGERS y ADAMS, 1969; von HERZEN y LEE, 1969).

Esta diferencia se explica suponiendo que, debajo de los continentes, hay un mayor espesor de manto diferenciado peridotítico residual, migrando los radioelementos hacia la corteza en efusiones basálticas o en volátiles (RINGWOOD, 1969).

1.6. LOS RADIOELEMENTOS: GENERALIDADES

El uranio, tiene número atómico 92 y peso atómico 238,03^{*}. Su peso específico es 18,7 g/cm³ y su punto de fusión está aproximadamente en 1.100°C. (KATZ y RABINOWITCH, 1951). Es un metal de color blanco níquel, menos duro que el acero, ligeramente maleable y dúctil y poco estable al aire; nunca se encuentra al estado elemental en la naturaleza. Sus estados de oxidación son +3, +4, +5 y +6, de los cuales los estados tetra y hexavalentes son los únicos presentes en los compuestos naturales.

Presenta valores de radios iónicos de 1,06 Å para U⁺⁴ (coordinación VII) y 1,08 Å para U⁺⁴ (coordinación VIII); 0,81 Å para U⁺⁶ (coordinación VI) y 0,96 Å para U⁺⁶ (coordinación VIII). Estos valores de radios iónicos son muy próximos a los del Ca⁺²: 1,08 Å (coordinación VI) y 1,20 Å (coordinación VIII); Y⁺³: 0,98 Å (coordinación VI) y 1,10 Å (coordinación VIII); y a los de las tierras raras trivalentes, por ejemplo, La⁺³: 1,13 Å (coordinación VI) y 1,26 Å (coordinación VIII); Ce⁺³: 1,09 Å (coordinación VI) y 1,22 Å (coordinación VIII); Ho⁺³: 0,98 Å (coordinación VI) y 1,10 Å (coordinación VIII); Er⁺³: 0,97 Å (coordinación VI) y 1,08 Å (coordinación VIII); Lu⁺³: 0,94 Å (coordinación VI) y 1,05 Å (coordinación VIII) (WHITTAKER y MUNTUS, 1970), de manera que el uranio es capturado frecuentemente por minerales de estos elementos (GOLDSCHMIDT, 1954).

Los compuestos del uranio hexavalente, por su potencial iónico más elevado, son químicamente más móviles que el uranio tetravalente (GOLDSCHMIDT, 1954).

El uranio reacciona fácilmente con todos los elementos no metálicos y numerosos metales tales como Hg, Pb, Cu, Fe, Ni, Mn, Co, Zn y Be.

Sus reacciones con los elementos volátiles, considerados como mineralizadores en emanaciones magmáticas y del manto, son muy importantes. A tempe

* International Union of Pure and Applied Chemistry, Compt. Rend., XXIII Conf., 177-178 (1965).

ratura ambiente se forma UF_6 y entre 200 y 400°C UF_4 . Este compuesto es soluble en soluciones de HCl a temperatura ambiente, permaneciendo en estado tetravalente. También se disuelve en una mezcla de ácido sulfúrico diluido y sílice, permaneciendo en la forma de UF_4 . Los tetracloruros de uranio se forman en reacciones de fase gaseosa a temperaturas elevadas o mediante reacciones de fase líquida a temperaturas moderadas. El tetracloruro de uranio se puede formar fácilmente a bajas temperaturas por reacción de UO_2 con cloruros orgánicos en fase gaseosa o líquida. También puede formarse UCl_4 a partir de UF_4 y $AlCl_3$ o BCl_3 (GABELMAN, *op. cit.*). Se pueden preparar fácilmente soluciones acuosas por reducción del cloruro de uranio.

El uranio tetravalente es muy móvil a elevadas temperaturas, en fases líquidas o gaseosas; en condiciones especiales, es móvil a bajas temperaturas. En esta forma tetravalente, es probable que el uranio pueda desplazarse fácilmente desde el manto a la corteza y moverse limitadamente en la misma.

Sin embargo, el uranio se desplaza mucho más fácilmente a bajas temperaturas después de la oxidación al estado hexavalente, como ión uranilo. Virtualmente, todos los compuestos de uranilo, excepto los fosfatos, vanadatos (y hasta cierto grado los arseniatos) son fácilmente solubles a bajas temperaturas. Una vez que los iones uranilo están en solución, pueden migrar a considerables distancias, siendo necesario para la fijación en el ambiente superficial, a baja temperatura, que se produzcan fenómenos de reducción.

Tres son los isótopos del uranio: U_I , U_{II} y AcU (actinouranio) cuyas respectivas masas atómicas son 238, 234 y 235. Sus abundancias relativas en los compuestos naturales son: 99,28, 0,0058 y 0,71 %, respectivamente. No se presenta un esquema de desintegración de la familia U - Ra por cuanto este tema será abordado en otra clase de este Curso.

El torio, cuyo número atómico es 90 tiene un peso atómico de 232,04*. Es un metal tetravalente, de color gris, cuyo peso específico es 11,3 g/cm³ y cuyo punto de fusión es 1845°C.

Su radio iónico es 1,08 Å (coordinación VI) y 1,12 Å (coordinación VIII) (WHITTAKER y MUNTUS, *op. cit.*), valores próximos a los del uranio y, en consecuencia, su comportamiento es similar.

Sus compuestos son similares a los del cerio tetravalente y, en los compuestos hidrolizados, a los del titanio, circonio y hafnio. En la insolubilidad de sus sales de fluoruros, carbonatos, oxalatos y fosfatos y de sus hidróxidos se asemeja a las tierras raras, elementos con los cuales está casi siempre asociado en la naturaleza. Forma iones complejos en soluciones acuosas. El cloro, bromo y yodo reaccionan fácilmente con el torio por encima de los 400°C formando los haluros respectivos. Sus hidruros y nitruros se forman por arriba de los 600°C, combinaciones en las que la presencia de flúor facilita la reacción (KIRK y OTHMER, 1955). Sus haluros son fácilmente solubles en aguas y muy móviles en forma iónica o molecular a temperaturas moderadas

* International Union of Pure and Applied Chemistry, Compt. Rend., XXIII Conf., 177-178 (1965).

y altas.

El tercer radioelemento importante, el potasio, tiene un único isótopo radiactivo, el K^{40} que está presente en los compuestos naturales en una proporción del 0,0118 % con respecto al K total.

La similitud de la mayoría de sus características químicas hace que el uranio y el torio actúen y permanezcan juntos en la naturaleza, excepto cuando el uranio se presenta con el estado de oxidación más alto que es, en general, el responsable de su eventual separación del torio en la corteza (McKELVEY, et al., 1955).

Sus muy elevados números atómicos ($90Th$, $92U$) podrían determinar que estos elementos se fraccionaran en el núcleo de la Tierra conjuntamente con el hierro y el níquel, si no fuera por el gran tamaño de sus radios iónicos, factor que hace al Th y al U incompatibles con los reticulados de los aluminio silicatos comunes que forman las rocas. Por lo tanto, en vez de entrar en estos minerales durante la diferenciación de la Tierra, el uranio y el torio tienden a concentrarse en la fase volátil junto con otros iones de gran tamaño que incluye a las tierras raras, el titanio, el niobio y el circonio, con los cuales son químicamente más compatibles. Los halógenos y otros gases (CO_2 y H_2S) también se concentran en esta fase; el flúor y el cloro se combinan con el uranio y el torio y los transportan como compuestos gaseosos. Debido a su volatilidad y a su menor peso específico la fase volátil, enriquecida en elementos radiactivos, tiende a ser expulsada del manto hacia la corteza. De este modo, en contraposición con sus elevados pesos específicos, el uranio y el torio se fraccionan hacia la corteza y por lo tanto actúan como verdaderos elementos litófilos (ROBERTSON, 1970).

Los procesos magmáticos y neumatolíticos transportan la mayor parte de los elementos radiactivos a la corteza. En los magmas y sus derivaciones hidrotermales, el uranio y el torio permanecen juntos y terminan formando parte de silicatos complejos, silicatos simples, óxidos múltiples o fosfatos, minerales en general estables y refractarios. A medida que la temperatura de formación de los minerales disminuye, tienden a formarse óxidos o silicatos más simples y ricos en uranio. Tal vez esto se deba a que la provisión de tierras raras, titanio, circonio y torio decrece con la temperatura. La uranita constituye un buen ejemplo de esta tendencia puesto que contiene torio sólo hasta la etapa mesotermal.

En los procesos neumatolíticos los elementos compatibles con los halógenos exhiben una tendencia mucho mayor a fraccionarse. Tal hecho depende de la relativa facilidad con que los elementos forman haluros, hidruros, nitruros o fluoruros gaseosos. Se sabe que el titanio, las tierras raras, el circonio, el niobio y el torio poseen una baja tendencia a la formación de compuestos gaseosos, de allí su escasez en los depósitos neumatolíticos. En consecuencia, el uranio y el torio se separan durante esta fase del proceso. Esta separación puede ser causada por la capacidad preferencial del uranio para formar compuestos gaseosos tales como el UF_6 .

Los procesos hidrotermales magmáticos sugieren que el uranio y el torio también se separan en el estado tetravalente por sus diferentes rangos

de estabilidad térmica. Así, el aporte de torio a la corteza se produce a alta temperatura y, a medida que desciende la temperatura, la cantidad de torio depositada disminuye mientras que aumenta la del uranio.

La principal razón del fraccionamiento del uranio y del torio es la oxidación del uranio al estado hexavalente (ión uranilo), ya que el torio no sufre dicha transformación. Los fluidos hidrotermales que se aproximan a la superficie a través de fracturas deberán encontrar suficiente oxígeno a profundidades todavía significativas para oxidar el uranio antes de la formación de mineral. Los iones uranilo, en oposición a los del torio, pueden así migrar mucho más lejos y llegar a introducirse en el ciclo de las aguas subterráneas mezclándose con el agua meteórica o intersticial antes de la deposición mineral.

La fijación de los iones uranilo en el ambiente superficial, requiere ciertas condiciones especiales, tales como la combinación con el fósforo o el vanadio o la reducción para su fijación al estado uranoso.

1.7. CICLO GEOQUÍMICO DEL URANIO Y DEL TORIO

Quando se considera el ciclo general (o mayor) de los radioelementos, se comprueba que los mismos cumplen procesos "rotativos" según se puede apreciar en el diagrama de la Fig. 1.1. El ciclo está dividido en dos hemisiclos: el cortical y el de la "celda de convección del manto" (GABELMAN, op. cit.).

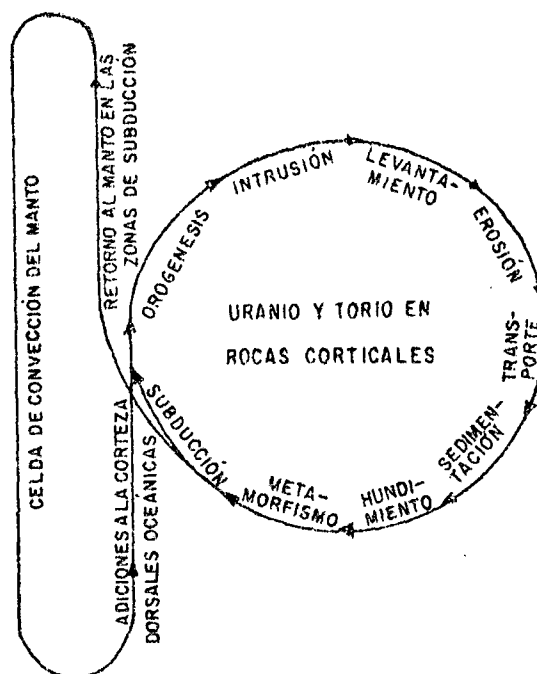


Fig. 1.1. Ciclo general de los radioelementos.

(Tomado de GABELMAN, 1977)

El hemiciclo cortical comienza con la orogénesis e intrusión de material por fusión parcial o total. En tal estado el uranio y el torio (de elevados pesos específicos) tienden a hundirse, pero como son químicamente muy activos se combinan con los halógenos y otros gases tendiendo a volatilizarse independientemente, o también se asocian al potasio (elemento portador) que se combina con los silicatos. Los iones complejos volátiles o los fluídos tienden a elevarse e intruirse aprovechando zonas de debilidad. Estos ambientes están caracterizados por altas temperaturas y presiones, escasez de oxígeno, y el uranio siempre se encuentra en el estado de oxidación tetravalente.

Una vez que se ha concretado el levantamiento, todos los agentes mecánicos, físicos, químicos y biológicos de superficie comienzan a actuar en el proceso de meteorización y de erosión. El uranio puede pasar fácilmente del estado de oxidación tetravalente al hexavalente y viceversa. Este ambiente está caracterizado por bajas temperaturas y presiones y disponibilidad de oxígeno, condiciones que prevalecen durante los fenómenos de transporte y sedimentación.

La sucesiva acumulación de sedimentos en una cuenca puede dar lugar a la etapa siguiente, de hundimiento; comenzando a actuar entonces los fenómenos de metamorfismo con los cuales se cierra el hemiciclo cortical de los radioelementos, ya que los fenómenos vinculados con la subducción cuyo mecanismo es necesario explicar implica adición de material al manto superior.

En el cuadro de expansión del fondo marino y de la tectónica global, una región de arco insular está caracterizada por una fosa oceánica profunda y por un arco de islas. Desde el borde del arco dirigido hacia la fosa, se extiende una zona de actividad sísmica con focos poco profundos; la profundidad de los mismos aumenta hacia el continente formando lo que se denomina plano sísmico inclinado o zona de subducción de Benioff, donde una placa oceánica desaparece hundiéndose por subducción (UYEDA, 1972).

Los fluidos juveniles y volátiles, silicatos derivados del manto y minerales metálicos (incluyendo torio y uranio) migran en el piso oceánico hacia el orógeno, de donde pueden ser removilizados. Parte de estos materiales pasan al océano y se "estabilizan" hasta que son extraídos por sedimentación química. Una alta proporción de fluidos y metales pueden fijarse en las capas corticales oceánicas moviéndose hacia los planos de subducción y penetrando en la corteza profunda o en el manto superior, iniciándose así el hemiciclo correspondiente a la celda de convección del manto.

Los fenómenos de convección del manto están caracterizados por la transferencia de materiales, esencialmente en estado sólido, por un mecanismo de escurrimiento de alta temperatura que responde al gradiente térmico entre el manto profundo y superficial y a los esfuerzos de cizallamiento (McKENZIE, 1968).

El material, que se desplaza según el gradiente término descendente, puede entrar en fusión parcial o por lo menos incipiente, en el extremo del gradiente de alta temperatura, constituyendo este fenómeno una importante ayuda para el escurrimiento. Debido a la baja temperatura de volatilización del uranio y del torio, estos elementos probablemente sean constituyentes importantes del fluido intersticial ya que, de acuerdo con McKENZIE (op.cit.)

"algunos elementos pesados no se encuentran como fases sólidas dentro del manto, sino como delgadas capas fluidas entre los granos"

La convección del manto ha sido relacionada con el elevado flujo térmico a lo largo de las dorsales oceánicas, así como con la compresión orogénica en los márgenes continentales. Constituye un mecanismo lógico de transferencia de grandes cantidades de uranio y torio a las zonas del manto situadas debajo de las dorsales oceánicas y de allí a la corteza, mediante elevación convectiva y vulcanismo (GABELMAN, *op. cit.*). La fusión y el magmatismo que son mecanismos asociados de transferencia reinician, en las zonas orogénicas, el hemiciclo cortical de los radioelementos.

Dos eventos de este hemiciclo, levantamiento y hundimiento, pueden marcar límites de procesos vinculados entre si y con características físico-químicas comunes. En efecto: los fenómenos de metamorfismo, subducción, orogénesis e intrusión, pueden constituir un grupo de procesos endógenos, caracterizado por ambientes con altas temperaturas y presiones, y escasez de oxígeno, donde el uranio se encuentra en el estado de oxidación +4 (ambiente hipogénico); los fenómenos de erosión, transporte y sedimentación, pueden por su parte, representar un grupo de procesos exógenos, caracterizado por bajas temperaturas y presiones, disponibilidad de oxígeno y fáciles cambios entre los dos estados de oxidación del uranio: UIV y UVI (ambiente supergénico). El límite teórico entre los ambientes característicos de uno y otro grupo estaría dado por los niveles más profundos de circulación de aguas meteóricas.

Es necesario destacar que el diagrama de la Fig. 1.1. es, por supuesto, un esquema idealizado y, en consecuencia, puede no cumplirse integralmente; pero es importante tenerlo presente para plantear correctamente cualquier problema geoquímico, cuyas características podrán ser mejor evaluadas teniendo en cuenta su ubicación dentro del ciclo mayor de los radioelementos.

2. PROCESOS DE MOVILIZACION CORTICAL DEL URANIO

En el capítulo anterior se ha considerado el ciclo general de los radioelementos y se han descrito los diversos mecanismos de concentración de los mismos en la corteza, a partir del manto.

Los temas desarrollados en el presente capítulo están relacionados con el concepto de fuente del uranio y de movilización en el hemiciclo cortical y también con las características físicas y químicas de los fluidos portadores del elemento, todo lo cual constituye una guía importante en la comprensión de los fenómenos relacionados con la migración y dispersión uraníferas.

2.1. LA FORMACION DE IONES COMPLEJOS

Algunos elementos, como Fe, Ti, Zr, U, Sb, Sc, Ag y Au, no son móviles como cationes simples en soluciones acuosas neutras en el ambiente supergénico puesto que sus sales hidrolizan fácilmente con precipitación de hidroxidos (limonita, etc) y de otros compuestos. Cuando estos cationes forman iones complejos generalmente cambian a aniones en el proceso, y sus propiedades químicas se transforman. En la mayoría de los casos sus solubilidades se incrementan, el potencial de oxidación-reducción cambia y los elementos se vuelven muy móviles.

Los procesos de la formación de complejos amplía el rango de las reacciones químicas en la zona supergénica, y muchos de los fenómenos que parecían inexplicables en los procesos de solubilización y depositación de los minerales son explicables por la química de los iones complejos.

La capacidad de los elementos para formar complejos está determinada por la estructura de las capas electrónicas de sus átomos, sus estados de oxidación y el tamaño del radio iónico, como así también por la polarización y el carácter del enlace químico. Los iones de los elementos calcófilos, con 18 electrones en la capa externa, forman más fácilmente complejos que los iones similares de los elementos litófilos. El incremento en el estado de oxidación y el decrecimiento del radio iónico, favorecen la formación de complejos y ello se refleja en la naturaleza del enlace químico.

La relación entre estado de oxidación y radio iónico se muestra en el diagrama de la Fig. 2.1. En el mismo se observa que los elementos formadores de complejos ocupan el sector medio del diagrama y tienen altos valores de potencial iónico. Los iones complejos incluyen compuestos orgánicos (ácidos orgánicos) e inorgánicos (CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; SO_4^{2-} , etc). La presencia en la naturaleza de carbonatos complejos de uranilo en la forma de minerales como swartzita, andersonita, bayleyita y schroekingerita es una prueba convincente de la migración supergénica del uranio. El torio, en cambio, no forma complejos carbonatados solubles tan fácilmente como el uranio y sus complejos son menos estables; sin embargo, únicamente ellos pueden explicar la migración del torio en la zona supergénica.

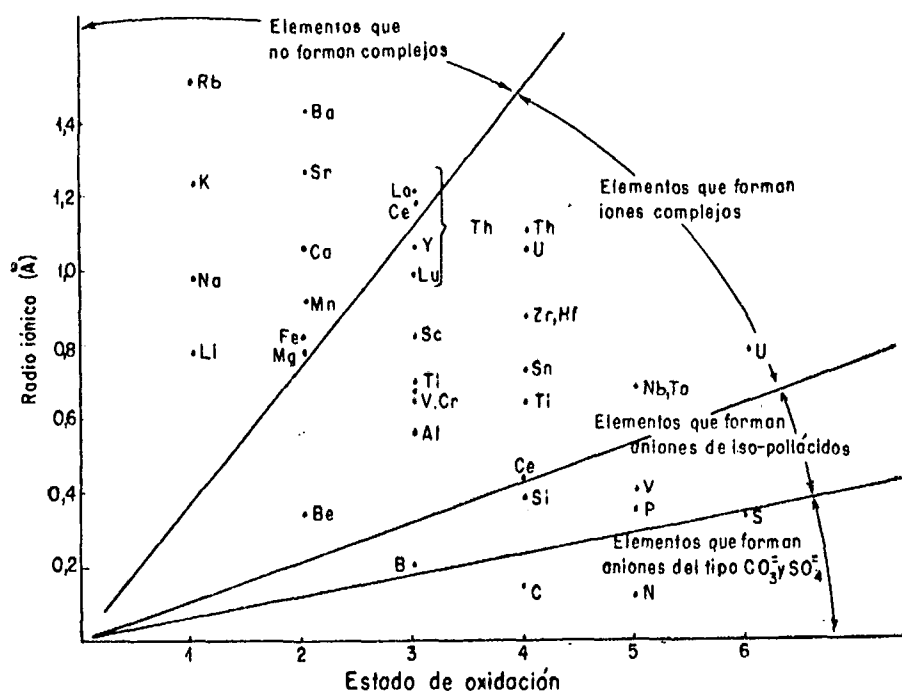


Fig. 2.1. Relación estado de oxidación-radio iónico en un diagrama de potenciales iónicos.

(tomado de SHCHERBINA, 1956)

2.2. LA QUÍMICA DE LOS PROCESOS HIDROTERMALES

La química de los procesos hidrotermales que dan lugar a depósitos de tipo 'monomineral' como los de plomo y cinc, puede homologarse a la de los procesos hidrotermales de los yacimientos uraníferos en donde el único mineral presente es la uraninita. Pero el quimismo de la uraninita es, en términos generales, más complicado y, por otra parte, los iones complejos de uranio presentes en fluidos hidrotermales son de una gran variedad, como veremos luego.

Para facilitar la comprensión del comportamiento del uranio en estos medios son útiles los diagramas pH-Eh construídos con datos termodinámico-químicos, que comenzaron a estudiarse en Estados Unidos en el década del 50, culminando con los trabajos de HOSTETLER y GARRELS (1962) y de GARRELS y CHRIST (1965), pero siempre referidos a procesos de baja temperatura (< 100°C y 1 atm. de presión). Posteriormente diversos trabajos rusos (NAUMOV y MIRONOVA, 1965; SERGEYEVA et al., 1972) y más recientemente investigadores franceses (POTY et al., 1974; LEMOINE, 1975) aportaron nuevos datos que contribuyeron al mejor conocimiento del origen de los depósitos uraníferos hidrotermales formados a temperaturas superiores a 100°C.

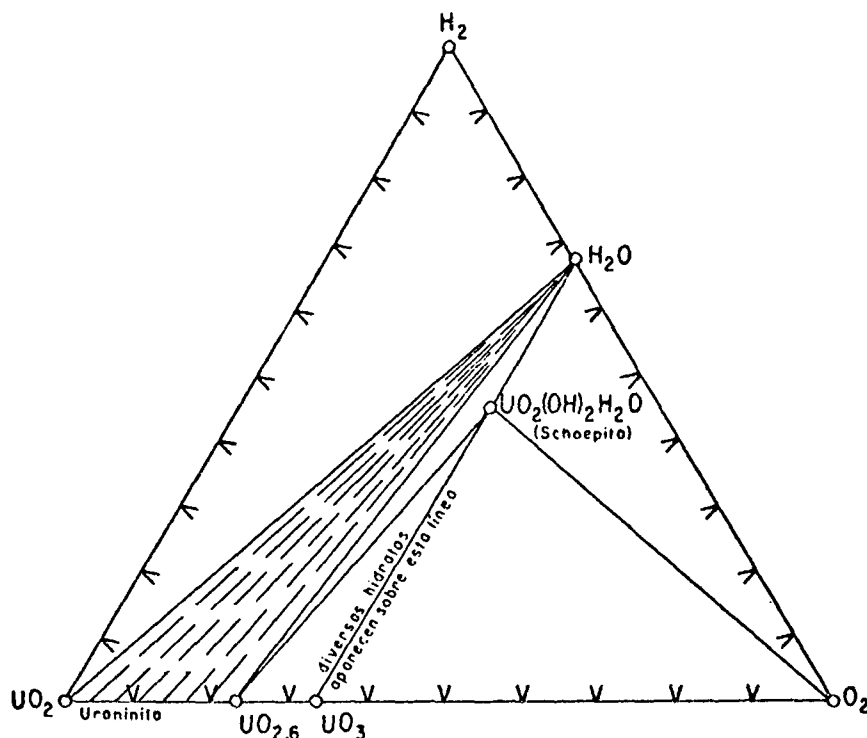


Fig. 2.2. Diagrama de composición mostrando probables relaciones entre uraninita, schoepita, agua, oxígeno e hidrógeno a 25°C y 1 atm. de presión total. Los porcentajes son moleculares.

(Tomado de HOSTETLER y GARRELS, 1962)

2.2.1. El sistema U-O₂-H₂O

La uraninita es el único mineral hipógeno de uranio presente en depósitos vetiformes. En general se presenta en partículas menores de 10⁻² mm, pero puede llegar a tamaños inferiores a 10⁻⁶ mm, reservándose para estas variedades ultrafinas el nombre de pechblenda.

La pechblenda hidrotermal puede ser bastante variable en composición (ver Fig. 2.2.) presentándose en un rango comprendido entre UO_{2,0} y UO_{2,6} y conteniendo sólo pequeñas proporciones de tierras raras y de torio.

Dentro del sistema U-O₂-H₂O, las únicas fases sólidas estables son uraninita, UO_(2+x), y schoepita, UO₂(OH)₂·H₂O, que se deshidrata espontáneamente expuesta al aire (CHRIST y CLARK, 1960). En la Fig. 2.3. se muestran los campos de estabilidad de schoepita y de uraninita estequiométrica, en función del potencial de oxidación (Eh) y del pH. En la Fig. 2.4. que representa

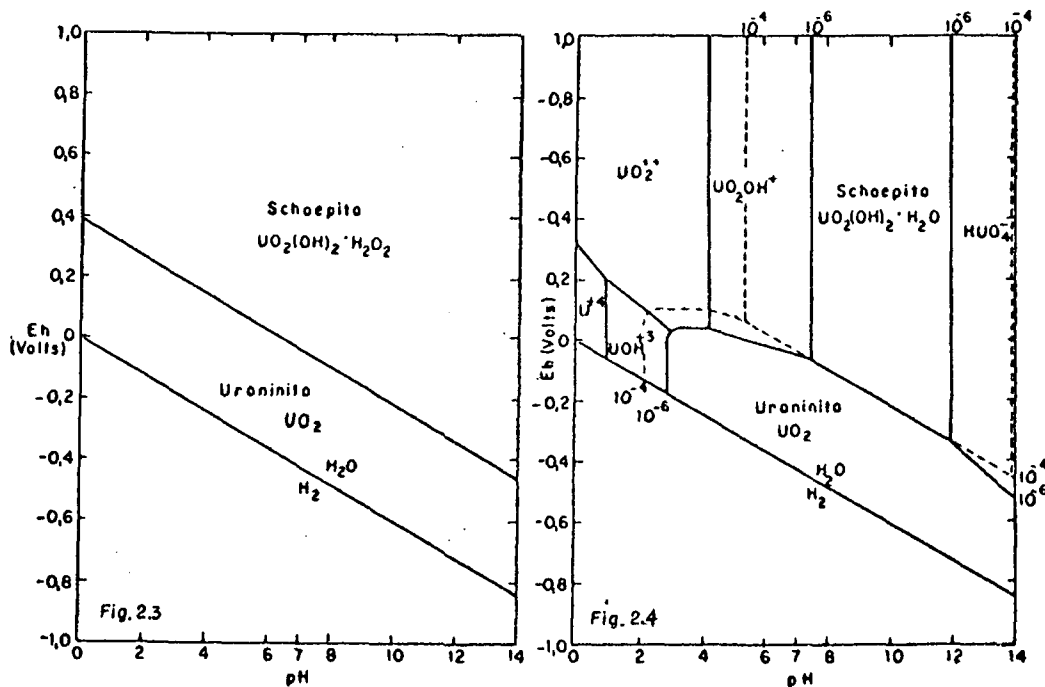


Fig.2.3.: Diagrama de equilibrio del sistema U-O₂-H₂O a 25°C y 1 atm. Los campos de estabilidad de las fases sólidas (uraninita y schoepita) están diagramados en función de la concentración del ión hidrógeno y del potencial de oxidación.

Fig.2.4.: Diagrama de equilibrio del sistema U-O₂-H₂O a 25°C y 1 atm. Los campos de estabilidad de las fases sólidas y de los iones en solución están diagramados en función de la concentración del ión hidrógeno y del potencial de oxidación. Los límites de las fases sólidas están marcados en línea llena para una actividad total de iones de uranio presentes de 10⁻⁶, y en líneas de punto para una actividad total de 10⁻⁴.

(Tomados de HOSTETLER y GARRELS, 1962)

los campos de estabilidad de los mismos minerales, pero considerando sus solubilidades respectivas, es necesario el cálculo de las actividades de todos los iones del sistema en equilibrio con cualquier fase sólida estable bajo condiciones de pH y Eh determinadas. Detalles de estos cálculos se pueden encontrar en GARRELS (1955) y en DELTOMBE (1956). Estos autores consideran sólo tres iones: UO_2^{2+} (para el estado de oxidación + 6) y U^{+4} y $U(OH)^{+3}$ (para el estado de oxidación + 4), en tanto que los datos termodinámicos para las especies de uranio hexavalente adicionales, HUO_4^- y $UO_2(OH)^+$ fueron derivados de GAYER y LEIDER (1955) y BJERRUM *et al.* (1958).

El análisis del sistema propuesto U-O₂-H₂O, muestra que el uranio es soluble en soluciones ácidas o débilmente alcalinas y que los principales iones complejos en medios ácidos son UO_2^{2+} y $UO_2(OH)^+$ (uranio hexavalente) con pequeños campos para U^{+4} y $U(OH)^{+3}$ (uranio tetravalente); en soluciones alcalinas el complejo HUO_4^- (uranio hexavalente) es el principal contribuyente.

Se puede concluir enfatizando que el agua pura es un pobre agente de transporte para el uranio, excepto a valores de pH de 5 o menos, valores a menudo incompatibles con los medios geológicos en los cuales se presentan estos depósitos uraníferos.

2.2.2. El Sistema U-O₂-H₂O-CO₂

El análisis de las aguas superficiales como así también de las aguas subterráneas, revela siempre la presencia de CO₂ disuelto en cualquiera de sus formas, con contenidos muy variables, entre 10 y 10.000 ppm, aunque corrientemente oscilan entre 100 y 300 ppm CO₂.

Esta circunstancia convierte al CO₂ de las aguas en un constituyente importante, porque incrementa mucho la solubilidad de las fases sólidas del uranio discutidas anteriormente. BULLWINKEL (1954) ha estudiado teórica y experimentalmente estos fenómenos y sus resultados han sido recopilados por HOSTETLER y GARRELS (*op. cit.*) en los diagramas reproducidos en las Fig. 2.5 y 2.6. Las fases sólidas involucradas en el sistema son uraninita, schoepita y rutherfordina (UO_2CO_3) y las especies disueltas son, además de las consideradas en el sistema anteriormente discutido, $[UO_2(CO_3)_2 \cdot 2H_2O]^{-2}$ y $[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$, complejos conocidos como UDC(*) y UTC(**), respectivamente.

El sistema U-O₂-H₂O-CO₂ puede ser considerado desde dos puntos de vista: a) abierto, con una P_{CO_2} controlada exteriormente, útil para explicar las condiciones superficiales de meteorización en las cuales la P_{CO_2} es igual a la presión parcial del CO₂ en la atmósfera, y b) cerrado, con una cantidad de CO₂ fija en el sistema, como ocurre en las aguas subterráneas, ya que el CO₂ atmosférico tiene acceso limitado a ellas, o bien con periódicas adiciones de CO₂ proporcionado por las especies portadoras del mismo que varían de acuerdo al ambiente según la caracterización dada por la relación Eh-pH (Fig. 2.7 ; 2.8; 2.9; 2.10 y 2.11).

* $[UO_2(CO_3)_2 \cdot 2H_2O]^{-2}$ anión complejo dioxo uranio dicarbonato dihidratado.

** $[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$ anión complejo dioxo uranio tricarbonato.

Comparando las figuras 2.5. y 2.6. con la 2.4. se pone de manifiesto el importante efecto del CO₂ aún a presiones parciales bajas. En tanto que en la Fig. 2.4. las grandes áreas indican los campos de estabilidad de las fases sólidas, en las figuras 2.5. y 2.6., a la inversa, las áreas mayores corresponden a las especies complejas disueltas. El campo de estabilidad de la schoepita (insoluble) es casi enteramente eliminado y la rutherfordina, que aparece como una nueva fase sólida ocupa un área menor dentro de los diagramas citados.

Se hace notar que en la Fig. 2.5. el campo de estabilidad para rutherfordina está sólo definido para una actividad total de los iones portadores de U de 10⁻⁴. Cuando la actividad alcanza el valor 10⁻⁶ no hay campo para este mineral; en consecuencia, en un ambiente de meteorización es necesario que la concentración de U sobrepase el valor 10⁻⁵ mol/litro (bajo las condiciones más favorables de pH: alrededor del valor 6) antes de que se verifiquen precipitaciones de este mineral.

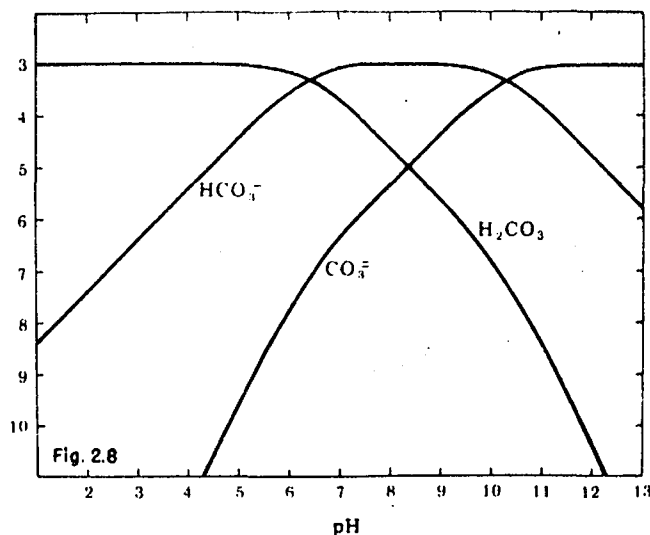
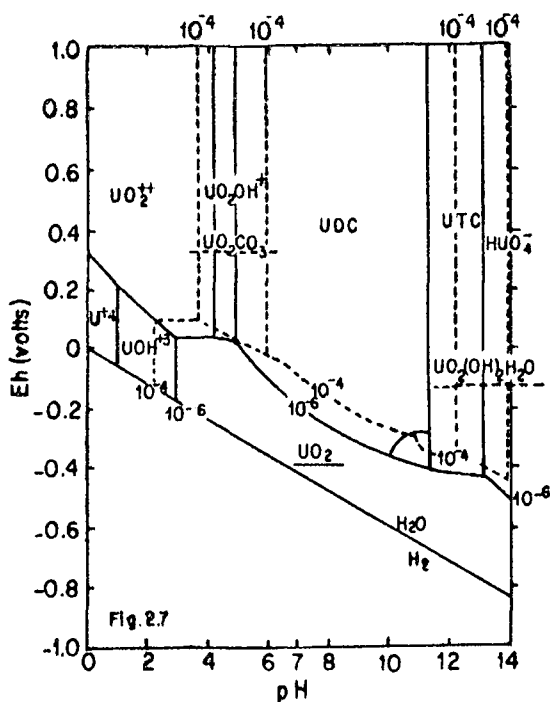


Fig.2.7.: Diagrama de equilibrio del sistema U-O₂-H₂O-CO₂ a 25°C y 1 atm. con $\Sigma \text{CO}_2 = 10^{-3}$. Límites de las fases sólidas para una actividad iónica total de 10⁻⁶ (línea llena) y 10⁻⁴ (línea de puntos).

(Tomado de HOSTETLER y GARRELS, 1962)

Fig.2.8.: Concentraciones de H₂CO₃, HCO₃⁻ y CO₃⁼ en soluciones a 25°C con concentraciones de carbonatos **totales** disueltos iguales a 0,001.

(Tomado de KRAUSKOPF, 1967)

Pasamos a los sistemas cerrados, es decir aquellos donde la cantidad total de anhídrido carbónico (ΣCO_2) puede ser considerada fija. Se llama la atención sobre la Fig. 2.7., donde la actividad de todos los iones que contienen CO_2 (incluidos UDC y UTC) es 10^{-3} ; esto corresponde sólo a 44 ppm CO_2 en solución. Todos los sólidos tienen campos muy restringidos. El pequeño campo de la rutherfordina definido sólo para el valor 10^{-4} de actividad total del U, indica condiciones muy estrictas.

Es interesante, por otra parte, la expansión del campo del UTC, a expensas del campo del UDC, bajo condiciones reductoras. La actividad del HCO_3^- aumenta con el pH (aproximadamente hasta el valor 10) y la del CO_3^{2-} también aumenta notablemente desde el valor 4 hasta el 14 (ver Fig.2.8.), esto se refleja en la relación UDC/UTC, según:

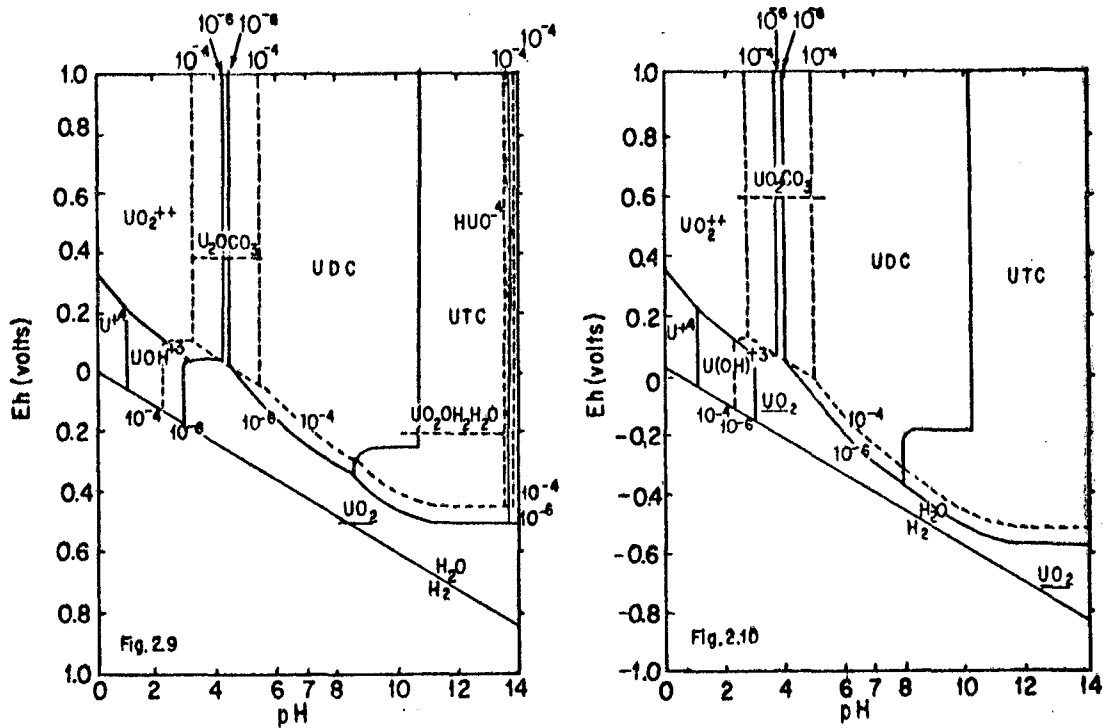
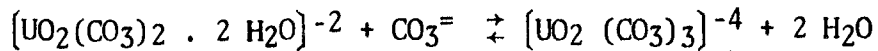


Fig.2.9.: Diagrama de equilibrio del sistema U-O₂-H₂O-CO₂ a 25°C y 1 atm., con $\Sigma \text{CO}_2 = 10^{-2}$.

Fig.2.10.: Diagrama de equilibrio del sistema U-O₂-H₂O-CO₂ a 25°C y 1 atm., con $\Sigma \text{CO}_2 = 10^{-1}$.

(Tomados de HOSTETLER y GARRELS, 1962)

la constante de equilibrio K , para esta reacción es igual a $10^{-3,8}$ (HOSTETLER y GARRELS, op. cit.).

En el diagrama de la Fig. 2.9. ($\Sigma \text{CO}_2 = 10^{-2}$) se aumentan, consecuentemente, las áreas de dominio del UDC y del UTC, especialmente; en la Fig. 2.10 ($\Sigma \text{CO}_2 = 10^{-1}$) esta tendencia se hace más fuerte.

Todas estas relaciones, dentro de un sistema cerrado, son resumidas gráficamente en la Fig. 2.11, concluyendo que el efecto más notable de la adición de CO_2 al sistema $\text{U-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ es el enorme incremento de la solubilidad del uranio.

En la discusión anterior se ha dejado deliberadamente de lado el equilibrio entre las especies carbonato, agua y grafito (útil para considerar los efectos de la materia orgánica) debido a que dichos equilibrios son generalmente irreversibles.

Quien esté interesado en ampliar este tema debe recurrir a los trabajos específicos de RICH et al. (1975), quienes desarrollan una extensa y completa discusión sobre las características de los depósitos uraníferos vetiformes, la química de los procesos hidrotermales y de la precipitación de la pechblenda, agregando los estudios sobre composición de los fluidos incluidos en los minerales de estos depósitos, sobre la base de datos termodinámico-químicos proporcionados por SERGEYEVA et al. (op. cit.) y por LEMOINE (op. cit.).

En el trabajo de SERGEYEVA et al. (op. cit.) la diferencia más importante está dada por la presencia mucho más amplia de las moléculas no disociadas del UMC(*) en soluciones neutras y débilmente ácidas. Ello muestra que el uranio en forma de carbonato puede ser transportado no sólo en medio alcalino, sino también en medio ácido.

La molécula de UMC permanece estable entre 25 y 200°C y su campo de estabilidad en solución con altas concentraciones en CO_2 se amplía con el incremento de la temperatura. El UTC, por otra parte, predomina sólo a bajas temperaturas (inferiores a 100°C) según se observa en las figuras 2.12 y 2.13.

La relación entre los campos de estabilidad indica claramente el papel geoquímico de los complejos; aquellos con menos carbonatos ligantes, incrementan su estabilidad con la temperatura en los procesos hidrotermales.

En general, el UMC predomina a valores de pH comprendidos entre 4,4 y 5,3 (SERGEYEVA, et al., op. cit.); el campo de estabilidad del UDC está comprendido entre valores de pH que varían de 5,6 a 7,1, en tanto que a valores de pH superiores a 7,2 el campo de estabilidad del UTC se amplía notablemente (RICH, et al., op. cit.).

(*) UMC: Monocarbonato de uranio, $\text{UO}_2\text{CO}_3^\circ(\text{sol.})$.

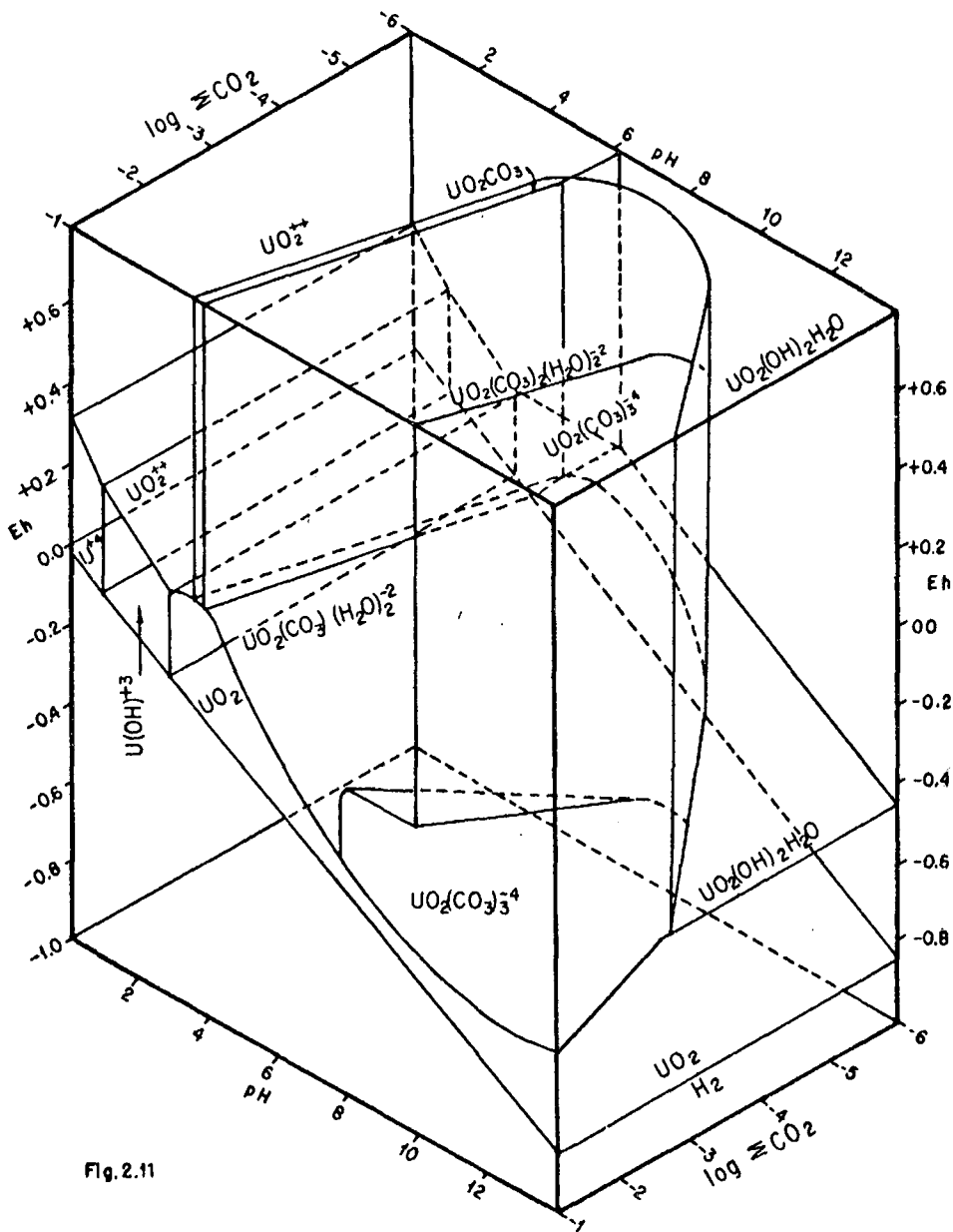
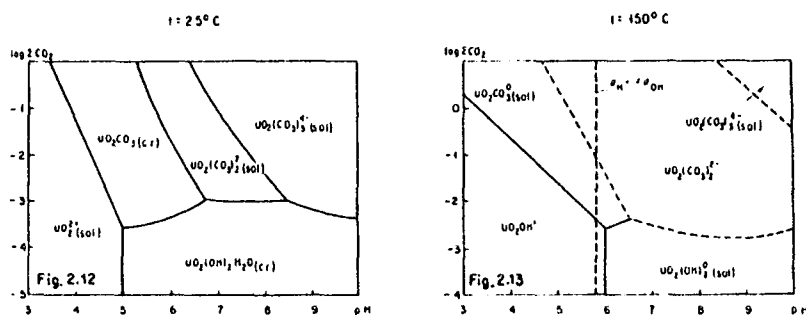


Fig. 2.11

Fig. 2.11.: Diagrama de equilibrio del sistema U-O₂-H₂O-CO₂ a 25°C y 1 atm. La tercera coordenada es CO₂. Límites de las fases sólidas para una actividad iónica total de 10⁻⁶.

(Tomado de GARRELS y CHRIST, 1965)



Campos de estabilidad de los compuestos de uranilo en soluciones carbonatadas en función del pH del medio y de la concentración de CO₂ total disuelto, para C_U = 10⁻⁴ mol/l.

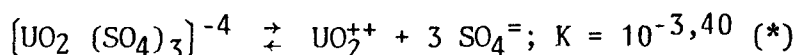
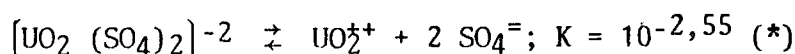
(Tomado de SERGEYEVA, et al., 1972)

2.2.3. El efecto de otros componentes

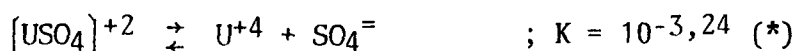
Además de los efectos debidos a la fuerza iónica normal de todos los compuestos discutidos precedentemente, la concentración del uranio en soluciones acuosas está sujeta a la influencia de otros agentes formadores de complejos, entre los que se destacan netamente los iones SO₄⁼ y F⁻.

MARSHALL (1955) determinó la solubilidad de UO₃.H₂O en ácido sulfúrico a temperaturas entre 150 y 290°C, datos que deben tenerse en cuenta al considerar procesos hidrotermales. Sin embargo, la extrapolación de esos datos a temperaturas de 25°C dan valores de pH debajo de 4, razón por la cual no es posible generalizar sus conclusiones.

No obstante se sabe que las formas complejas solubles sulfatadas son similares, en estructura, a las carbonatadas, pero de estabilidad mucho más restringida. Así pueden formarse complejos similares al UDC y UTC:

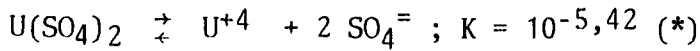
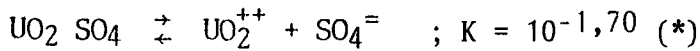


y otro complejo de U⁴⁺:



* Valores de K tomados de YATSIMIRSKII y VASIL'YEV (1959).

Las formas sólidas son:



El uranio hexavalente forma numerosos complejos con el F⁻; la relación $\text{UO}_2 : \text{F}$ varía de 1 a 6. Los campos de estabilidad de estos iones se muestran en la Fig. 2.14. Como puede observarse los iones complejos de fluoruro de uranio son estables en medio ácido pero pueden hidrolizarse en ambientes débilmente alcalinos. El complejo $[\text{UO}_2 \text{F}_6]^{-4}$ es estable hasta pH 6,7 a 25°C. De los iones tetravalentes de U se supone que el $[\text{U} \text{F}_6]^{-2}$ puede existir en soluciones acuosas, también otro complejo probablemente presente sea el $[\text{U} \text{F}_2]^{+2}$, estable hasta pH 4.

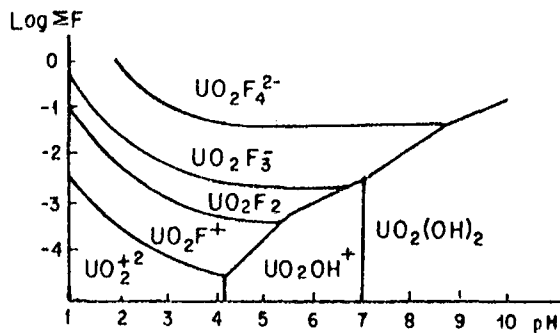


Fig.2.14.: Campos de estabilidad de los iones complejos de fluoruro de uranio en función del pH y Σ F.

(Tomado de NAUMOV, 1961)

Su aparente inestabilidad en el rango de pH característico de la mayoría de las soluciones hidrotermales sugieren que la influencia de los complejos del F⁻ y probablemente del SO₄⁼ sobre el transporte del uranio no es particularmente importante (RICH et al., op. cit.).

Si bien hay pocos datos relativos a la incidencia de la sílice en el

* Valores de K tomados de YATSIMIRSKII y VASIL'YEV (1959).

comportamiento del uranio en solución (RAFAL'SKII, 1958) se supone que su importancia es menor en estos procesos. Se ha demostrado la existencia de un complejo de silicato de uranilo-hidroxilo, $[(UO_2 \cdot OH)(SiO_3)]^-$ que es un subcoloide estable en aguas naturales neutras o débilmente alcalinas a temperaturas inferiores a 200°C (YERMOLAYEV et al., 1965).

En cuanto a los cloruros, prácticamente se los puede excluir en una discusión sobre los procesos hidrotermales.

Resumiendo: el uranio puede formar series de iones complejos. Los más estables son los de carbonato de uranilo, seguidos por los de fluoruros y finalmente por los de muy restringida estabilidad de los complejos sulfatados. Por otra parte se pueden dar iones complejos mixtos del tipo E A'n A''m, como fluo-carbonatos de uranio o sulfato-carbonatos de uranio.

2.2.4. El sistema V - O₂ - H₂O

Este sistema fue estudiado por GARRELS (1953), DELTOMBE et al. (1956) y EVANS y GARRELS (1958), de quienes se toma el diagrama de la Fig. 2.15 para una actividad iónica total de 10⁻². Se destaca que con la disminución de la actividad iónica también decrece el campo de los sólidos.

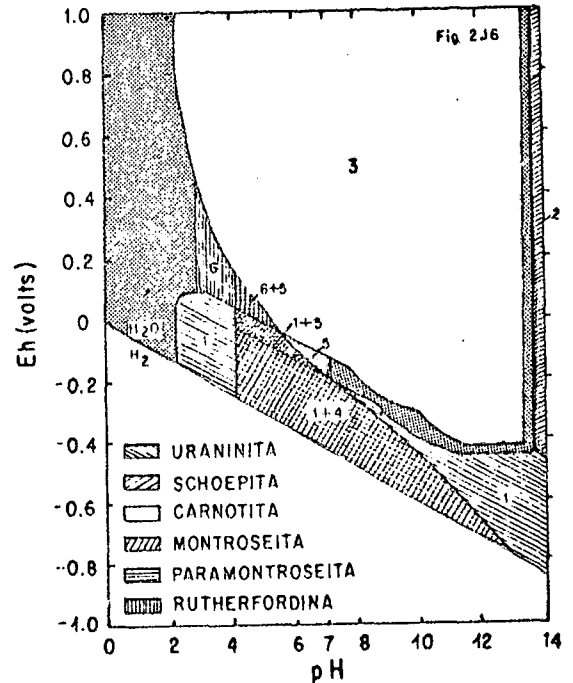
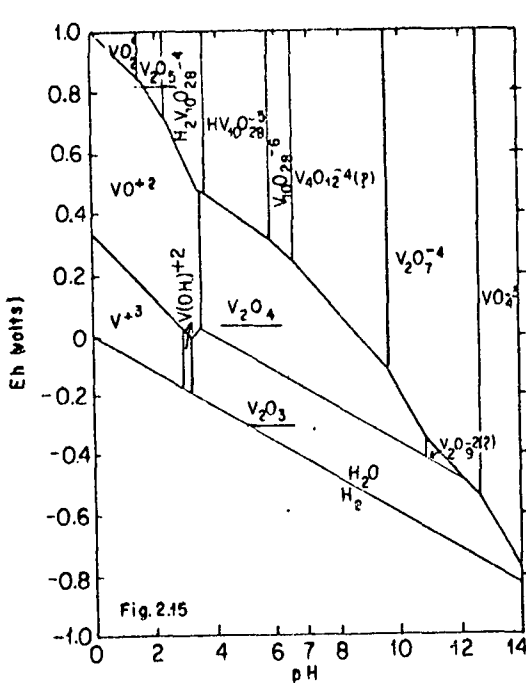


Fig.2.15.: Diagrama de equilibrio del sistema V-O₂-H₂O a 25°C y 1 atm. Límites entre fases sólidas (fórmulas subrayadas) y especies disueltas para una actividad iónica total de 10⁻².

(Tomado de EVANS y GARRELS, 1958)

Fig.2.16.: Diagrama de equilibrio del sistema U-V-K-O₂-H₂O-CO₂ a 25°C y 1 atm., con $\Sigma CO_2 = 10^{-2}$.

(Tomado de HOSTETLER y GARRELS, 1962)

2.2.5. El sistema U - V - K - O₂ - H₂O - CO₂

La adición de V y K al sistema U - O₂ - H₂O - CO₂, no produce nuevos complejos iónicos. La carnotita K₂ (UO₂)₂V₂O₈ · 1-3 H₂O, es sólo una nueva fase sólida que es prácticamente insoluble; se producen también nuevas fases sólidas solubles (ej. rauvita).

BARTON (1958) supone que el V₄O₁₂⁻⁴ es el ión causante de la precipitación de la carnotita. La experiencia se basó sobre el tiempo requerido para precipitar carnotita de una solución concentrada conteniendo K₂SO₄, NaVO₃ y Na(UO₂)(CO₃)₃, a diversos valores de pH.

La estabilidad de la carnotita, relativa a las otras fases sólidas en el sistema, es estudiada por comparación del ión común, ya sea UO₂⁺⁺ o H₂VO₄⁻, en equilibrio con cada fase sólida a un Eh y pH específicos.

En la figura 2.16 se representa el diagrama de equilibrio para el sistema U-V-K-O₂-H₂O-CO₂ a 25°C y 1 atmósfera, para $\Sigma U = 10^{-4}$, $\Sigma V = 10^{-3}$, $\Sigma K = 10^{-3}$ y $\Sigma CO_2 = 10^{-2}$ (valores más comunes en las aguas subterráneas). En el mismo se observa el enorme campo de estabilidad correspondiente a la carnotita en condiciones oxidantes a levemente reductoras y en medios levemente ácidos a fuertemente básicos.

2.3. EL AMBIENTE HIDROLOGICO DE LOS PROCESOS HIDROTHERMALES

Tradicionalmente, las soluciones hidrotermales han sido consideradas como de origen profundo. Esta explicación fue aceptable mientras la clásica hipótesis magnética-hidrotermal fue la única explicación razonable para la formación de los depósitos minerales vetiformes. La gran evidencia isotópica que se ha ido acumulando durante la última década en favor de la participación de las aguas superficiales en la génesis de depósitos de este tipo implica que las soluciones hidrotermales pueden circular en celdas convectivas y que la depositación mineral no está necesariamente confinada a la parte ascendente de tales ciclos.

La posibilidad de formación de depósitos uraníferos vetiformes "por descenso" ha sido estudiada en Francia (MOREAU, et al., 1966; BARBIER, 1974), donde numerosos depósitos vetiformes de uranio de poca extensión vertical parecen estar relacionados a la superficie de erosión hercínica. DERRY (1973), LANGFORD (1974), KNIPPING (1974), entre otros, han aplicado el modelo de las aguas meteóricas a la génesis de los depósitos vetiformes de uranio en otras partes del mundo. SMITH (1974) resumió las evidencias en favor y en contra del origen supergénico de estos depósitos.

Las siguientes características podrían definir a los depósitos vetiformes de uranio formados por procesos supergénicos y ser útiles para distinguirlos de aquellos formados por otros procesos (RICH et al., op. cit.):

- a) Extensión vertical relativamente limitada.
- b) Estrecha asociación espacial con una superficie erosional mayor.
- c) Datos mineralógicos de inclusiones fluídas y de composición isotópica que deben indicar una temperatura y una presión de formación muy baja.

- d) Datos de inclusiones fluidas que deben indicar que los fluidos mineralizantes fueron soluciones acuosas diluídas.
- e) En general, la mineralogía de la veta deberá ser simple, pero ello depende en gran parte de la composición de las rocas que fueron meteorizadas y lixiviadas.
- f) La edad del depósito mineral no debe ser mayor que la edad de la superficie erosional genéticamente relacionada.
- g) Los datos isotópicos (δD y δO^{18}) para las inclusiones fluidas deberán indicar valores de aguas meteóricas.
- h) Una fuente local para los constituyentes de las vetas deberá ser geoquímica y/o isotópicamente demostrable. De mayor importancia, por supuesto, es la presencia de una roca meteorizada rica en uranio.
- i) La morfología del cuerpo mineral deberá reflejar la formación del depósito por fluidos mineralizantes descendentes. A este respecto es interesante hacer notar que numerosas vetas uraníferas francesas se acuñan a poca profundidad.

El movimiento del fluido en los ambientes potenciales de depositación mineral es producido por fuerzas mecánicas, tal como la diferencia del gradiente hidráulico entre las áreas de recarga y de descarga, o por efectos de los gradientes térmicos sobre la densidad de las soluciones.

2.4. LA QUIMICA DE LOS PROCESOS SUPERGENICOS

En los puntos anteriores se ha presentado un panorama de factores que inciden sobre las características químicas de las soluciones portadoras de uranio en los procesos hidrotermales que dan lugar a depósitos vetiformes.

Tales factores pueden homologarse con los que determinan las características químicas de las aguas subterráneas en los procesos de lixiviación y transporte del uranio, en cuanto a pH, Eh, gases disueltos y fenómenos de formación de iones complejos. Estos conceptos ya han sido presentados en el punto referente al sistema U-O₂-H₂O-CO₂, en el cual se considera la P_{CO₂} controlada exteriormente como un medio útil para explicar las condiciones de meteorización.

Por lo tanto, todos los principios antes expuestos, excepto los considerados de alta temperatura, son aplicables a la composición química de los fluidos responsables de la movilización supergénica del uranio.

2.5. FUENTES DE URANIO LIXIVIABLE

Cuando se considera las rocas fuentes del uranio en solución se deben tener en cuenta, por lo menos, estos factores:

- ¿En qué forma está el uranio presente en la roca?

- ¿Está contenido en un mineral de donde puede ser fácilmente liberado? ¿Hay minerales que, como la biotita y la hornblenda, son inestables en condiciones de meteorización?
- ¿Está contenido en un mineral refractario de donde es prácticamente imposible separarlo para su puesta en solución? ¿Hay minerales que como el circón, la apatita u otros accesorios, no son afectados por los agentes de la meteorización?
- ¿Está presente en los espacios intersticiales?

Hay rocas particularmente favorables como fuentes de uranio lixiviable. Las rocas graníticas cumplen esta condición puesto que están relativamente enriquecidas en uranio (≈ 5 ppm U) y en su composición la proporción de minerales reductores es generalmente baja.

Los estudios experimentales de LARSEN et al. (1956) y SZALAY y SAMSONI (1973) han demostrado que el uranio hexavalente es fácilmente lixiviado de las rocas graníticas y riolíticas por soluciones ácidas diluídas. Por lo menos la mitad del contenido en uranio de las rocas graníticas es lixiviable sólo por procesos de meteorización (BARBIER y RANCHIN, 1969; BARBIER, op. cit.).

STUCKLESS et al. (1977) determinaron la composición isotópica de un testigo de perforación de Granite Mountains, Wyoming, Estados Unidos de América, donde casi el 50 % del contenido original en uranio ha sido removido (lixiviado) hasta una profundidad no menor de 400 m, hecho indicado por la deficiencia en U^{238} con respecto a sus productos hijas. El trabajo concluye definiendo como tipo de roca granítica más promisorio (o de mayor favorabilidad) al granito peralcalino, con abundante biotita y alto contenido en torio (≥ 50 ppm Th). Por otra parte, la cohesión de la roca debe ser alterada por eventos intrusivos o tectónicos, haciéndose más porosa y facilitando, en consecuencia, la circulación de las aguas subterráneas. Una roca que reúna todas estas características debe ser considerada como un granito "fértil".

Desde los trabajos de WATERS y GRANGER (1953) se han mencionado como fuentes de uranio a las rocas tobáceas. En las mismas el uranio se encuentra en los circones, está ausente o es escaso en los feldespatos y está homogeneamente distribuído en los vidrios. Se han desarrollado investigaciones para cuantificar la posible movilidad del uranio, lixivando muestras en laboratorio, para lo cual se han seleccionado tobas del Terciario relacionadas con manifestaciones uraníferas en areniscas.

SHATKOV et al. (1970) precisan que no más del 20 % del uranio está presente en los minerales accesorios, que el contenido en los fenocristales varía entre el 3 y el 8 % y que en la pasta varía entre el 70 y el 98 % del uranio total de la roca. Por su parte KOVALEV y MALYASOVA (1971) afirman que el uranio está mucho más firmemente retenido en las rocas extrusivas que en las intrusivas; en las primeras el uranio está uniformemente distribuído en el vidrio, que es un polímero y uno de los más eficientes solventes inorgánicos.

No es fácil explicar el mecanismo de lixiviación de una toba, pero es evidente que la proporción de uranio presente en las fracciones vítreas de las mismas puede ser liberado en los procesos de desvitrificación (WRIGTH, 1978)

La favorabilidad general de las rocas graníticas y tobáceas como fuentes no excluye, por supuesto, la lixiviación del uranio de otros tipos de rocas; así, las aguas expelidas por la compactación de los esquistos y otros sedimentos y aún las salmueras han sido consideradas como posibles fuentes uraníferas (ADLER, 1974).

3. PROCESOS DE FIJACION DEL URANIO

Numerosos datos geoquímicos prueban que el uranio hexavalente es transportado por soluciones hidrotermales y dado que los minerales hipógenos de los depósitos uraníferos contienen principalmente uranio tetravalente, la reducción de UVI a UIV se considera como el principal factor en la formación de yacimientos uraníferos.

La reducción del UVI con la consecuente precipitación del óxido uranoso (uraninita, pechblenda) o del silicato correspondiente (cofinita) requiere la acción de ciertos agentes a menudo componentes de las rocas encajantes, como Fe⁺⁺, S⁼ y materia orgánica, los cuales son capaces de remover el oxígeno molecular de aguas superficiales o subterráneas. Sin embargo, la mayoría de los depósitos o anomalías uraníferas no muestran una correlación directa entre contenido en uranio y contenido en sustancias reductoras. Así por ejemplo, acumulaciones de sulfuros primarios contienen cantidades insignificantes de uranio, mientras que depósitos lentiformes ricos en uranio están distribuidos en rocas que no contienen grandes cantidades de agentes reductores.

Las precipitaciones de minerales de uranio también han sido explicadas mediante otros mecanismos, tales como pérdida de CO₂ de las soluciones hidrotermales por ebullición, cambios en la temperatura y presión total, cambios en el pH e interacción catiónica debida a reacciones entre fluidos mineralizantes y roca de caja.

3.1. FENOMENOS DE REDUCCION

La comprensión del mecanismo de reducción del UVI a UIV se basa en numerosas comprobaciones del estado altamente oxidado de las rocas a través de las cuales se produjo el paso de fluidos mineralizantes y de la presencia de trazas de carbón y restos de plantas que son fácilmente identificables como agentes reductores del UVI.

Debido a que las reacciones redox son de gran importancia en la formación de depósitos del tipo "roll", como los de la cuenca de Shirley, Wyoming, Estados Unidos de América, estos procesos serán desarrollados más en detalle en el punto sobre celda geoquímica.

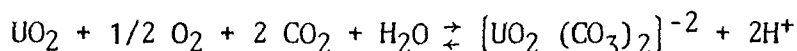
3.2. PERDIDA DE CO₂

Diversos estudios (NAUMOV y MIRONOVA, op. cit., POTY et al., op. cit.)

demuestran que las inclusiones fluidas en minerales de depósitos hidrotermales del tipo vetiforme contienen frecuentemente concentraciones apreciables de CO₂.

Los minerales depositados antes de la precipitación de la pechblenda tienen, en general, las más altas concentraciones de CO₂ mientras que en los depositados "a posteriori" los contenidos son mucho más bajos (TUGARINOV y NAUMOV, 1974). Tales observaciones llevaron a la conclusión de que la pechblenda precipitó debido al decrecimiento del contenido en CO₂, a partir de soluciones primitivamente muy carbonatadas.

Si el uranio es transportado como complejo dicarbonatado de uranilo (UDC), por fluidos hidrotermales ricos en CO₂, la reacción de equilibrio entre el fluido y la pechblenda de composición UO₂, es:



La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{a_{\text{UDC}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{UO}_2}}$$

En consecuencia, un decrecimiento de la actividad del CO₂ en el fluido, a pH y fO₂ constantes, reducirá la actividad del UDC y la pechblenda precipitará. Sin embargo es necesario que prevalezcan condiciones especiales para mantener pH y fO₂ constantes durante la pérdida del CO₂ y la precipitación del UO₂.

Una pérdida de CO₂ implica una disminución de acidez; por consiguiente la solución tenderá a hacerse más alcalina. Pero la reacción del fluido hidrotermal con la roca de caja tenderá a tamponar el pH de la solución (actuará como solución reguladora o "buffer") durante la pérdida del CO₂. Si el tamponamiento es efectivo, de la pérdida de CO₂ resultará la precipitación de UO₂.

Sin embargo, en muchos depósitos vetiformes de uranio, la alteración de la roca de caja es muy pequeña, por lo tanto parece dudoso que la reacción con ella sea un fenómeno suficientemente efectivo como para tamponar el pH durante estos procesos.

Como por otra parte existen pocos datos sistemáticos sobre el efecto del pH en la solubilidad de la pechblenda a elevadas temperaturas para evaluar con precisión su efecto en el desarrollo de los depósitos hidrotermales de uranio (RICH *et al.*, *op. cit.*), la tendencia actual en la investigación de estos procesos es la de dar la mayor importancia a las reacciones de oxidación-reducción.

3.3. EL PAPEL DE LA MATERIA ORGANICA

Numerosos autores como VINE *et al.* (1958), SZALAY (1958 y 1964), MARTIN (1962) y MARTIN CALVO (1974), realizaron diversas experiencias sobre la materia orgánica como agente fijador del uranio, estableciendo algunas premisas:

a. Cuando las soluciones uraníferas se ponen en contacto con materia orgánica de carácter húmico, la eficiencia de la asociación U-materia orgánica depende del grado de carbonización alcanzado por el material húmico (MOORE, 1954).

b. La asociación más estable se realiza cuando el material húmico se encuentra al estado de ácido (petrográficamente corresponde a turba). La fuerza de la asociación va disminuyendo con el aumento del rango de la materia orgánica llegando a ser mínima en el caso de la hulla, que se comporta prácticamente como material inerte.

c. Se ha estudiado la incidencia del pH en la precipitación del uranio por ácidos húmicos. La coagulación óptima en la producción de humatos de uranio ocurre a valores de pH entre 4 y 5; otras experiencias usando ácidos húmicos purificados provenientes de extractos de turba mostraron, como rango óptimo, el pH 5 a 6 (VINE et al., op. cit.). Por su parte los ácidos húmicos extraídos de lignitos coprecipitan con U en un rango de pH comprendido entre 4 y 5,2 (MARTIN CALVO, op. cit.)

d. En general las concentraciones de uranio económicamente explotables se asocian a la existencia de materia orgánica dispersa, con distribución esporádica e irregular, más que al estado de horizontes o de aglomeraciones masivas (MARTIN CALVO, op. cit.). BLASER (1974) destaca que la relación entre materia orgánica y uranio puede establecerse indirectamente por reducción del ion uranilo en solución acuosa, mediante el H₂S producido en un ambiente anaeróbico, como resultado de la acción bacteriana sobre la materia orgánica. Por su parte BERTHELIN (1974) enfatiza que es esencial distinguir entre acción microbiana heterotrófica, que requiere carbono orgánico para su desarrollo y acción microbiana autotrófica, que utiliza compuestos minerales como fuente de energía.

e. Sólo la materia húmica indígena y los extractos húmicos redepositados están comúnmente asociados a depósitos uraníferos, en tanto que la materia sapropélica indígena y los bitúmenes redepositados habitualmente no se encuentran asociados a uranio (VINE et al., op. cit.).

3.4. OTROS PROCESOS DE FIJACION DEL URANIO

El uranio móvil, al estado hexavalente, puede ser relativamente "estabilizado" por precipitación con arseniatos, fosfatos o vanadatos, cuyos compuestos son muy estables y característicos de climas áridos (McKELVEY et al., op. cit.). Por su parte los procesos de desecación dan lugar a carbonatos, sulfatos y silicatos de uranio, los cuales son bastante estables en las condiciones superficiales.

En caso de que el uranio sea extraído del agua de mar por las fosforitas, entra en sustitución del calcio, fenómeno que requiere algún proceso de reducción (ALTSCHULER et al., 1958); también la materia carbonosa puede extraerlo por una adsorción selectiva (CONANT y SWANSON, 1961). En ambos casos el uranio, uniformemente distribuido en esos medios, es muy estable y sólo podrá volver al ciclo de movilización por destrucción erosiva o por fenómenos de anatexis.

Hay otros agentes precipitantes, como el ion Fe⁺⁺ o los fenómenos de oxidación de azufre o de adsorción por arcillas pero, en general, se los considera de menor importancia al estudiar los fenómenos de fijación del uranio en rocas samíticas.

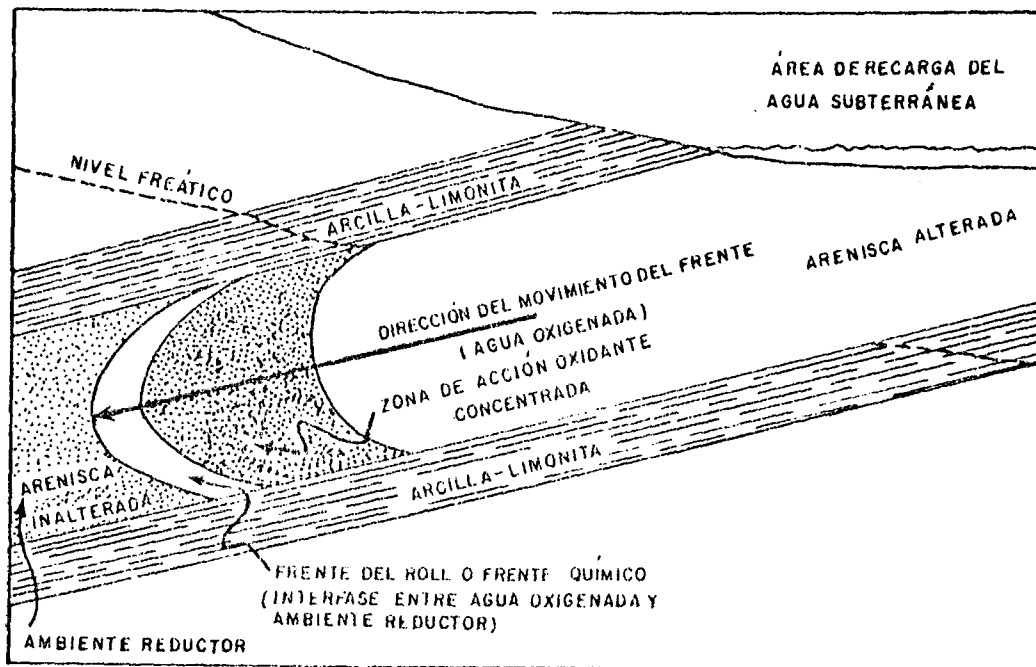


Fig. 3.1.: Corte esquemático vertical de una celda geoquímica mostrando la ubicación de los ambientes oxidante y reductor.

3.5. EL CONCEPTO DE CELDA GEOQUÍMICA

SHOCKEY *et al.* (1968) introdujeron el concepto de "celda geoquímica" para explicar los procesos que ocurren cuando aguas oxigenadas invaden arenas reducidas (carbonosas y piríticas) y se expanden para formar un cuerpo tridimensional (zona de alteración), continuo pero con límites irregulares generando cuerpos minerales asociados.

Este concepto es aplicable cuando un sistema hidrodinámico, con zonas oxidantes en sus frentes, causa sensibles cambios en el Eh, el pH, la mineralogía y los microorganismos típicos del ambiente invadido; tal concepto ha ganado una muy amplia aceptación entre los especialistas para explicar la formación de los típicos depósitos "roll" en el distrito de Wyoming, Estados Unidos de América.

Una celda bien desarrollada (Fig. 3.1.) tiene forma de lengua, con la punta en el sentido del gradiente hidrostático y elongada paralelamente al cauce. Idealmente, los frentes son convexos hacia afuera y en sección vertical la

parte final presenta forma de media luna comprimida, morfología típica como consecuencia de la velocidad del flujo a través de un horizonte de arenisca con granulometría uniforme. Las dimensiones son comparables a las de los cuerpos samíticos en los que la celda se presenta, del orden de kilómetros en sentido longitudinal y transversal y del orden de decenas a centenas de metros en espesor (RACKLEY, 1976).

Como las condiciones físicas de la sedimentación de las arenas son en general variables, la distribución de los "elementos reductantes" asociados (carbono orgánico y pirita) será también irregular. Tales irregularidades hacen que la celda adquiera formas complejas que luego inciden en la forma, extensión y continuidad de los cuerpos mineralizados resultantes. El tamaño de estos cuerpos, situados en los frentes, es pequeño en comparación con las dimensiones de la celda. Las reacciones que tienen lugar en una celda geoquímica están controladas por cambios en las condiciones físicas y químicas. En la Fig. 3.2., que es un corte vertical longitudinal de una celda, se muestra el frente de avance y las principales reacciones que tienen lugar dentro de la misma y del sedimento original no alterado.

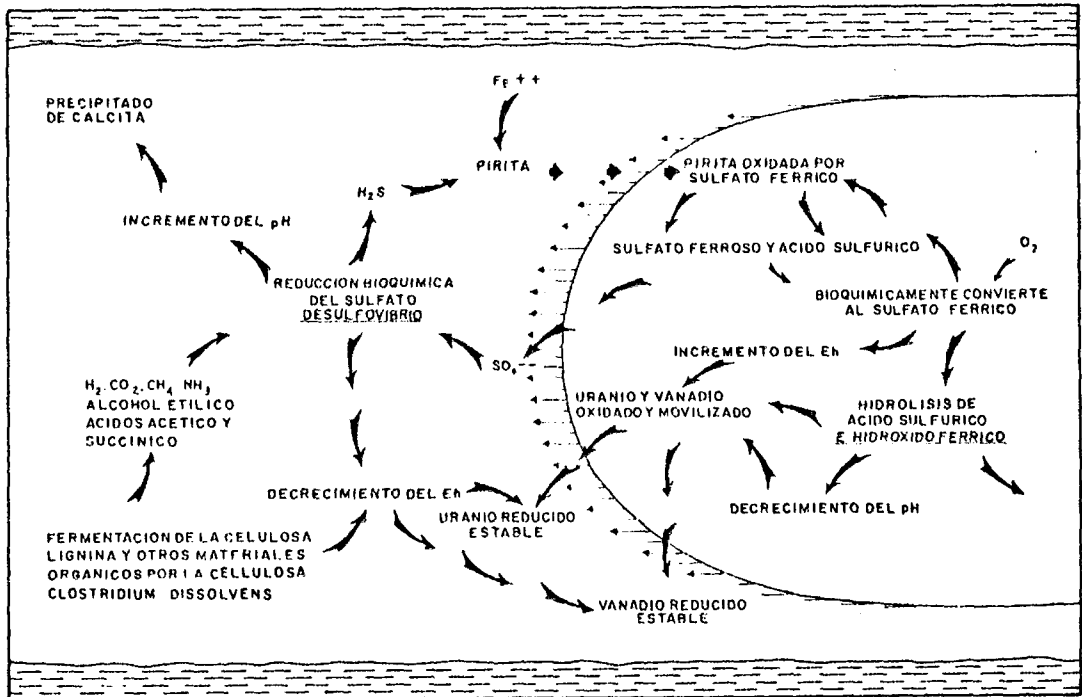


Fig. 3.2.: Probables reacciones en el avance de una celda geoquímica.

(Tomado de RACKLEY, 1976)

El lado derecho de la figura envuelto por la línea curva, representa la zona oxidante y el izquierdo la zona reductora, separadas por una zona de "interfase". Las flechas indican los sentidos de las reacciones, los productos de tales reacciones y las nuevas condiciones ambientales. La pirita y otros minerales reducidos no son móviles; la celda migra hacia ellos (en las figuras de derecha a izquierda) poniendo el área previamente reducida bajo la influencia del ambiente oxidante invasor.

El contraste entre el carácter del sedimento original, reducido, y el del sedimento alterado dentro de la celda, es una guía importantísima para la exploración de los márgenes mineralizados, los característicos rolls. Consecuentemente, las investigaciones más modernas se han orientado al estudio detallado de los procesos que tienen lugar en el interior alterado de la celda y su relación genética con los márgenes mineralizados. Estas investigaciones han probado la complejidad de los procesos, ya que una de las primeras dificultades que se debe superar es la de la localización espacial de las zonas de reacción, tales como las de oxidación y disolución por un lado, en oposición a las zonas de reducción y depositación por otro. El carácter transitorio de estas zonas de reacción, debido al desplazamiento de los frentes, incrementa notablemente las dificultades de una correcta interpretación.

Los procesos de oxidación, disolución, transporte, reducción y depositación del uranio involucran reacciones de carácter físico y químico que pueden ocurrir dentro de una corta distancia, a veces de unos pocos centímetros. La proximidad de las reacciones sugiere que existen factores adicionales de control que ejercen influencia suficiente para determinar "microambientes". La íntima asociación de estas reacciones con el carbono orgánico sugiere que las reacciones y los microambientes están controlados por procesos biológicos. Algunos de los elementos químicos biológicamente importantes sufren cambios cíclicos en su estado de oxidación como resultado de las actividades de los organismos vivos. Estos cambios cíclicos son característicos del C, O, N, S y en menor escala, H y Fe. (STANIER et al., 1963). Todos estos elementos están presentes en los márgenes de la celda geoquímica y algunos de estos cambios cíclicos en los estados de oxidación producen condiciones adecuadas para la oxidación y disolución del uranio y para su reducción y depositación ya sea a nivel de la pequeña o de la gran escala.

Los procesos de sedimentación corrientes nunca tienen lugar en un ambiente estéril, ya que por lo menos algunos microorganismos se encuentran activos. Sólo aquellos microorganismos que son favorecidos por las condiciones del medio ambiente local y temporario, se reproducen y desarrollan hasta que un cambio ambiental produce la limitación o cesación de su actividad.

Sin embargo, ciertas celdas de un tipo particular de microorganismos pueden persistir para iniciar una nueva etapa de crecimiento explosivo cuando las condiciones vuelven a ser favorables para su desarrollo. La importancia de los microorganismos en los procesos de mineralización está dada por su ubicuidad, sus altas velocidades de crecimiento y de metabolismo y su capacidad para atacar todos los compuestos orgánicos naturales (STANIER et al., op. cit.).

El papel de los microorganismos en la formación de los depósitos de uranio ha sido investigado mediante métodos bacteriológicos tradicionales por LISITSYN y KUZNETSOVA (1967) en muestras de agua de pozos artesianos que se encuentran en estratos mineralizados y por DOUROS (1967) quien trabajó con

muestras de rocas de áreas mineralizadas. Estas investigaciones revelaron la presencia de una amplia variedad de bacterias.

JENSEN (1958 y 1963), JONES y STARKEY (1962) y CHENEY y JENSEN (1966), realizaron investigaciones sobre los isótopos del azufre en los procesos bacterianos reductores del sulfato; AUSTIN (1970) presentó un informe sobre la distribución de los isótopos del azufre en los depósitos de uranio y concluyó que la estructura roll se originó como consecuencia de la acción de una población de bacterias que controló la reducción y fraccionamiento del azufre para producir H_2S . Es consenso general que las bacterias son importantes en el control fisicoquímico del ambiente en el cual aparecen depósitos uraníferos (RACKLEY et al., 1968).

GRANGER y WARREN (1969 y 1974) han propuesto un proceso donde la oxidación parcial de los minerales de sulfuro produce en el frente especies de azufre solubles inestables. Los productos finales son un agente oxidante inerte y agentes reductores activos. El principal propósito de estos trabajos es establecer un proceso que podría producir un frente de reducción, bien definido, sin la presencia de bacterias. Esta interpretación fue apoyada por CHENEY y TRAMMEL (1973) y por DAHL y HAGMAIER (1974). Si bien todos estos resultados son de suma utilidad para interpretar estos procesos, es obvio que el tema merece una investigación mayor, tanto con experiencias de laboratorio como con nuevas observaciones en los yacimientos uraníferos.

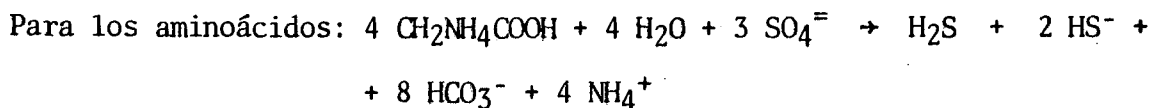
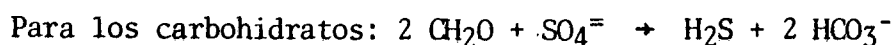
La asociación de material carbonoso con depósitos de uranio y vanadio ha sido tratada ampliamente en la literatura específica. Quien desee profundizar sus conocimientos sobre el tema, puede consultar los trabajos que se mencionan: EVERHART, 1951 a y b; McKELVEY et al., op. cit.; GRUNER, 1956 a y b; LAVERTY et al., 1963; YOUNG, 1964; ADLER y SHARP, 1967; GRUTT, 1972; HAJI-VASSILIOUS y KERR, 1973; ADLER, op. cit.; BARTHEL, 1974; MITTEMPERGHIER, 1974; WOODWARD et al., 1974; SEELAND, 1975; DICKINSON, 1976; AL-SHATEB, et al., 1977; CONNAN y CASSON, 1977).

3.5.1. Ambiente reductor

En el frente de avance de la celda geoquímica, delante de la zona oxidante, existe un área de actividad mayor dentro de los sedimentos inicialmente reducidos. Allí la cantidad de materia orgánica y pirita puede ser considerablemente mayor que en el sedimento fuera del área de influencia de la celda. Otra característica está dada por el cambio en las propiedades del material carbonoso: de vítreo (fragmentos de plantas carbonizadas que aún conservan el carácter leñoso original) a fuliginoso (masas incoherentes pero distinguibles cerca de la interfase de la zona oxidada); finalmente se produce la destrucción completa de esas masas. Estos cambios indican que el material carbonoso está siendo atacado y utilizado por la población bacteriana cuando la celda gana terreno.

Los microorganismos allí presentes son estrictamente anaerobios y caracterizan un medio con bajo potencial de oxidación-reducción. En este ambiente anaeróbico la materia orgánica es descompuesta inicialmente por fermentación. Los productos de esta fermentación (en presencia de NO_3^- , $SO_4^{=}$ ó CO_2) son oxidados posteriormente por otras bacterias.

La fermentación de la celulosa por la Clostridium cellulosa-dissolvens produce alcohol etílico, ácidos (acético y succínico), anhidrido carbónico e hidrógeno. El hidrógeno tiende a bajar el potencial redox y los otros productos son aprovechados por otras bacterias, tal como el género reductor del sulfato: Desulfovibrio. Esta bacteria utiliza el sulfato inorgánico y la materia orgánica descompuesta en los siguientes tipos de reacciones (BERNER, 1973):

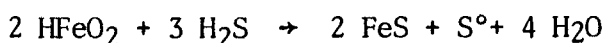


Bacterias formadoras de metano también pueden estar presentes (CHENEY y JENSEN, op. cit., LISITSYN y KUZNETSOVA, op. cit.) empleando como nutrientes compuestos inorgánicos específicos u orgánicos simples, produciendo transformación del CO₂ a metano (STANIER et al., op. cit.).

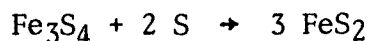
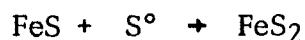
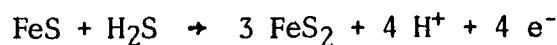
La Desulfovibrio crea un ambiente de pH 7,8 a 8,4 (JONES y STARKEY, op. cit.) y Eh entre - 200 (GERMANOV, et al., 1958) y - 500 mV (BAAS BECKING y MOORE, 1961).

Las bacterias reductoras de sulfato generalmente no seleccionan ni precipitan metales específicos sino que actúan como generadoras de H₂S que reacciona con los metales para precipitar los sulfuros minerales (ZAJIC, 1969).

La formación de pirita, FeS₂, no es un proceso directo sino que se producen sulfuros de Fe⁺² y Fe⁺³ intermedios, de acuerdo con las reacciones siguientes:



La posterior transformación en pirita, según BERNER (op. cit.), es:



La pirita, en esas condiciones (bajos potenciales redox, ausencia de oxígeno) es estable. Si la cantidad de H₂S no es suficiente, otros minerales de hierro pueden coexistir (siderita, magnetita, pirrotina, hematita y, probablemente, glauconita). Los tonos grises claros a oscuros observados en los

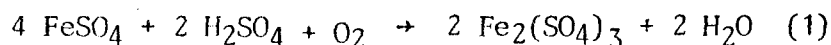
sedimentos reducidos se deben, precisamente, a la presencia de los sulfuros (oscuros) y de la materia orgánica carbonizada.

3.5.2. Ambiente oxidante

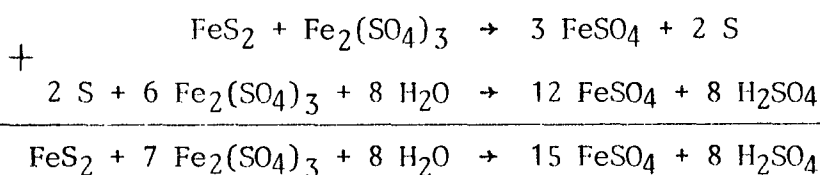
En la zona alterada, parte oxidante de la celda, que en la Fig. 3.2. se observa envuelta por la línea curva, están presentes diferentes tipos de bacterias. El límite entre esta zona y la reductora está representado por una zona de contacto (zona de interfase) que puede tener entre 1 y 8 cm de espesor.

En el ambiente oxidante la población de bacterias más activa está representada por la Thiobacillus ferrooxidans y otras relacionadas (LISITSYN y KUZNETSOVA, op. cit.) las cuales utilizan el CO₂ como única fuente de carbono y pueden desarrollarse en ambientes completamente exentos de materia orgánica. También pueden utilizar hidrógeno molecular y compuestos de nitrógeno, azufre y hierro como fuentes de energía, ya que son incapaces de utilizar compuestos orgánicos (STANIER et al., op. cit.).

La Thiobacillus puede oxidar diversos compuestos reducidos del azufre (H₂S, S, bisulfato) formando sulfato. Es característica de ambientes oxidantes con sulfuros y pH ácido. Provoca la oxidación de la pirita produciendo ácido sulfúrico con la participación del ión férrico. KUZNETSOV et al. (1963) propone la siguiente reacción:

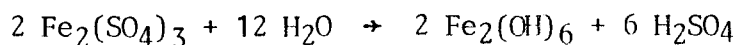


SILVERMAN (1967) indica que la oxidación bacteriana de la pirita con la participación del ión férrico tiene lugar de la siguiente manera:



El sulfato ferroso puede ser reciclado por la Thiobacillus de acuerdo a la reacción (1) o pasar a la zona reducida de la celda en donde las bacterias anaerobias la utilizan para producir H₂S y formar nuevamente pirita.

El sulfato férrico, por su parte, puede hidrolizarse y ser removido del sistema, pero produciendo más ácido sulfúrico (KUZNETSOV et al., op. cit.) de acuerdo con la siguiente reacción:



Para que las reacciones oxidantes se lleven a cabo es necesario la provisión de CO₂ desde la zona reducida de la celda y de oxígeno desde el agua invasora. Por su parte el agregado de sulfato desde la zona oxidante puede ser el único requerimiento para las reacciones reductoras.

3.5.3. Condiciones fisicoquímicas

En el frente de avance de una celda geoquímica existen grandes contrastes en el pH y Eh. El ambiente fuertemente reductor pero medianamente alcalino de las bacterias estrictamente anaerobias, géneros Clostridium y Desulfovibrio, es hostil para el crecimiento del género Thiobacillus, mientras que el bajo pH y el alto Eh del ambiente de la Thiobacillus, aerobia, es incompatible para el crecimiento de las otras dos.

La zona oxidante de la Thiobacillus es un ambiente móvil con una amplitud, en sección transversal, del orden de pocos centímetros a unos metros, controlada por la disponibilidad de nutrientes. Esta zona móvil, con condiciones oxidantes ácidas, crea un ambiente temporario favorable para la oxidación y movilización de uranio, vanadio y otros elementos. Una vez solubilizados, estos metales se mueven dentro de la parte reductora de la celda, donde vuelven a encontrar condiciones favorables para la precipitación por reducción o reacción con H₂S.

En los sedimentos, la zona reducida es prácticamente inerte desde la época de la sedimentación y diagénesis; las bacterias son inactivas hasta que se produce el avance de la zona oxidante contribuyendo con nutrientes a su activación y desarrollo. Las dos poblaciones bacterianas tienen por consiguiente una estrecha relación con el suministro de agua oxigenada.

La cantidad de material reductante (material carbonoso y piritita) parece ser, en las zonas de reacción, el factor determinante de los gradientes en pH y Eh. Corrientemente existen contactos definidos entre zonas alteradas y mineralizadas, pero en el caso de la cuenca Powder River, Wyoming, Estados Unidos de América, existe entre las dos, una zona de oxidación incompleta de amplitud y espesor variado (DAVIS, 1969; RUBIN, 1970). Esta zona, de oxidación incompleta, es de un pálido tono verde amarillento, con algunos relictos de piritita y restos carbonosos, manchas menores de limonita y hematita y algo de uranio. Se interpreta que hubo un gradiente más bajo de Eh en el frente de avance, lo que se refleja también en algunas zonas mineralizadas de bajo grado, más extensas y de menor espesor.

3.5.4. Carácter de la alteración

Aunque los procesos generales de reacción en distintas celdas geoquímicas son esencialmente los mismos, las diferencias en tipo y grado de la alteración, de un distrito minero a otro, son considerables; estas diferencias se reflejan en el color de los sedimentos afectados.

Algunos de estos colores son propios de los sedimentos, no relaciona-
dos con la mineralización uranífera ni con la alteración secundaria; por consiguiente es esencial determinar cuándo una alteración afecta a un cuerpo de arenisca pirítica carbonosa no alterada. Para ello se recurre a "minerales indicadores" de potenciales redox entre los cuales los de hierro dan los mejores diagnósticos debido a sus colores brillantes. En efecto: los minerales de Fe^{III}, hematita (rojo), goethita (amarillo) y limonita (castaño), y de Fe^{II}, siderita (blanco), vivianita (azul) y minerales arcillosos con alto contenido en Fe^{II} como nontronita (verdoso) son muy significativos (PEREL'MAN, 1967).

El pH y la concentración de sulfuros en solución, además del potencial redox, determinan los minerales de hierro presentes en un ambiente particular. Es necesario tener muy en cuenta que, cualquiera de los minerales de hierro presentes en la zona alterada, están sujetos a posteriores oxidaciones.

Algunas áreas presentan una alteración fácilmente reconocible, mientras que en otras las diferencias entre partes alteradas y no alteradas de una celda son muy sutiles. No obstante estas dificultades, existen algunos criterios (RACKLEY, 1976) que pueden utilizarse para verificar áreas alteradas:

- La zona alterada está, invariablemente, más oxidada que la no alterada.
- En muestras representativas de la zona alterada no hay material carbonoso.
- La pirita puede estar presente en la zona alterada, pero es mucho menos abundante que en la zona no alterada.
- Las manchas rojo ladrillo de hematita es el más seguro indicio de una zona alterada.
- Un observador experimentado puede caracterizar la zona alterada con pequeñas manchas verde amarillentas o rosas en arcillas, o los mismos tonos en delgados revestimientos clásticos.
- Generalmente hay poca cementación en areniscas alteradas portadoras de minerales de uranio.
- Las zonas alteradas tienen, en general, baja radiactividad, pero en los márgenes superior e inferior suelen disponerse anomalías radiactivas bien delineadas.

Mucho más difícil suele ser el reconocimiento de la alteración en los niveles aflorantes ya que ciertos tonos amarillos y castaños de estratos pirítico-carbonosos pueden ser causados por procesos de meteorización.

4. ASOCIACIONES GEOQUIMICAS

El uranio es, en general, el mejor indicador de sus propios depósitos o anomalías, pero hay otros elementos, con los cuales se presenta asociación, que pueden ser considerados como "elementos indicadores" en la caracterización de los ambientes geoquímicos.

Para comprender mejor esas asociaciones es necesario considerar dentro del ciclo geoquímico general de los radioelementos los factores metalogénicos que controlan las anomalías, siendo por esta razón útil la consideración de un esquema general como el propuesto por el Grupo de Trabajo N° VI del OIEA, el cual es discutido en el punto siguiente.

4.1. RELACION DE FACTORES METALOGENICOS Y TECTONICOS CON EL ORIGEN DE LOS DEPOSITOS DE URANIO

Existe una tendencia a correlacionar distritos o provincias uraníferas con la distribución del uranio en la corteza siálica primitiva (DARNLEY, et al., 1975). Un claro ejemplo es el de las concentraciones de uranio económicamente explotables situadas dentro del Escudo Canadiense, que se correlacionan muy bien con áreas donde el fondo ("background") es alto (DAHLKAMP, 1975).

Siguiendo esta teoría, BOWIE (1975) explica la distribución de las provincias uraníferas relacionándolas con áreas de aporte primitivo de elementos litófilos volátiles desde el manto; estas áreas se corresponden con las de adelgazamiento de las capas siálicas permitiendo un aporte continuo de los radioelementos a la corteza, fenómeno que aún debe estar vigente.

En contraste, GABELMAN (1975) explica las anomalías en la distribución del uranio relacionando sistemáticamente provincias uraníferas con estructuras tafrogénicas, es decir, sistemas de fracturas profundas que afectan al manto. De tales conceptos resulta que en el control de la distribución del uranio a escala regional hay que dar menor énfasis a los procesos magmáticos y metamórficos (que se relacionan con la orogenia), a las variaciones del fondo geoquímico de la roca y a la edad de las mismas. En cambio, hay que llamar la atención sobre la alimentación tafrogénica, a través de fallas tensionales y de desplazamiento según el rumbo a escala regional (GABELMAN, 1977).

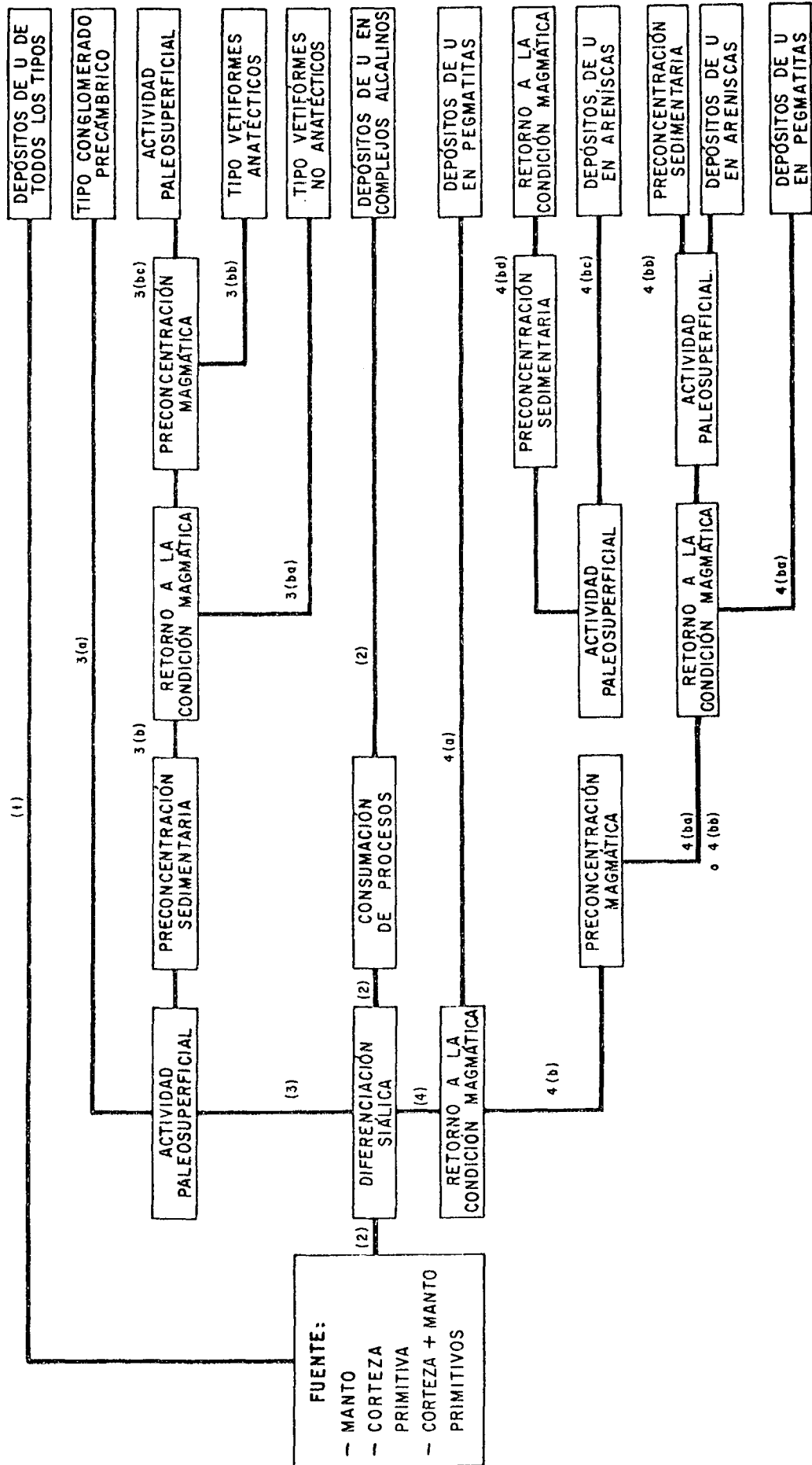
Como la exposición de las ideas precedentes puede llevar a vivas controversias, el O.I.E.A. encargó al Grupo de Trabajo N° VI la confección de un diagrama que incluya las distintas posibilidades por las cuales el uranio puede ser expelido del manto y llegar a formar concentraciones económicamente explotables en la corteza (Ver cuadro III).

En el cuadro se observa que la primera línea (1) lleva los radioelementos directamente desde el manto a los depósitos, ilustrando la teoría de Gabelman.

La segunda línea (2) lleva a una primera etapa que corresponde a la diferenciación del material siálico. Si este proceso se extiende hasta la completa separación de la fase volátil puede formarse un depósito de uranio en complejos alcalinos (por ej., Ilimaussaq: BOHSE et al., 1974).

La tercera línea es mucho más complicada. Al proceso de diferenciación del material siálico se puede agregar los procesos de meteorización que pueden llevar a una de las siguientes líneas: 3(a) esta línea lleva a la formación de conglomerados portadores de uranio teniendo en cuenta que los procesos tienen que verificarse en un intervalo de tiempo adecuado; la alterna, está dada por la línea 3(b) que indica diseminaciones de uranio en cuencas sedimentarias asociadas con esquistos negros, sedimentos fosfáticos, o samitas arcósicas (preconcentración sedimentaria). Estas cuencas sedimentarias pueden sufrir una posterior fase orogénica y, en consecuencia, ser sometidas a condiciones de alta presión y alta temperatura. Si tales condiciones no son suficientes para producir fenómenos de anatexis el uranio removilizado de los estratos sedimentarios preenriquecidos, siguiendo la línea 3(ba), puede concentrarse a partir de las soluciones dispersas encontrando trampas apropiadas; así resultan depósitos vetiformes y tipos relacionados.

CUADRO III
 MODELOS SUGERIDOS PARA EL CICLO GEOLÓGICO DEL URANIO



(TOMADO DE URANIUM GEOLOGY WORKING GROUP XI - I.A.E.A., 1976)

Si las condiciones de alta presión y temperatura antes referidas dan lugar a anatexis pueden producirse granitos muscovíticos (leucogranitos), línea 3(bb) con contenidos relativamente altos de uranio. Sin embargo, sólo los leucogranitos que han sufrido un emplazamiento diapírico y entre ellos, sólo aquellos que han presentado condiciones favorables para el desarrollo de procesos hidrotermales y deutéricos pueden generar depósitos de uranio de tipo vetiforme. Si los mencionados granitos muscovíticos ricos en uranio son sometidos a procesos de meteorización, línea 3(bc), el ciclo puede comenzar nuevamente.

La cuarta línea supone un retorno a las condiciones de anatexis parcial o total de las masas siálicas no expuestas a la meteorización. Si los procesos de diferenciación se extienden un intervalo de tiempo suficientemente largo, línea 4(a), pueden formarse pegmatitas portadoras de uranio y torio. Si la diferenciación siálica proveniente de la línea (2) es relativamente limitada, y se verifica el fenómeno de anatexis de la línea (4), el producto resultante puede ser un granito potásico que representa procesos de preconcentración magmática, línea 4(b). A partir de esta etapa pueden darse diferentes desarrollos, como ser nuevas fases orogénicas en condiciones de anatexis (4ba-4bb); si este proceso se desarrolla suficientemente puede ocurrir la diferenciación de la fase volátil con formación de pegmatitas con uranio y torio (línea 4ba). Alternativamente, si actúan los procesos de meteorización se puede generar una preconcentración de uranio en sedimentos (similar a la línea 3b) concluyendo con la formación de depósitos del tipo sedimentario (línea 4bb). Si en cambio, los procesos de meteorización actúan sobre los granitos potásicos pueden dar lugar a depósitos sedimentarios (línea 4bc), también puede seguir la línea 4(bd) para producir preconcentraciones sedimentarias (similar a los de la línea 3b) y entonces un retorno a las condiciones de anatexis puede recomenzar el ciclo.

El ciclo aquí reseñado tiene carácter preliminar y su objetivo es mostrar que los depósitos de uranio se formaron, principalmente, por una sucesión más o menos complicada de fases tectónicas y procesos paleosuperficiales.

4.2. ASOCIACION DEL URANIO CON OTROS ELEMENTOS

En la naturaleza rara vez se presentan concentraciones de un único elemento ya que, por lo general, una serie de elementos se asocian en un depósito. Ello se debe a ciertas propiedades químicas comunes que dependen esencialmente de su estructura electrónica y, por consiguiente, de su posición en la tabla periódica.

La migración y la concentración de elementos son controladas por las condiciones de Eh - pH, fenómenos de formación de complejos, reacciones de hidrólisis, fenómenos coloidales, biológicos, de absorción, de intercambio catiónico, de difusión, de solubilidad en silicatos fundidos y varios otros parámetros, a los que debe agregarse los de naturaleza mecánica como aquellos que concentran a minerales resistentes a la meteorización y causan la formación de placeres.

Debido a todos estos factores interactuantes, generalmente es difícil determinar "a priori" cuáles elementos se encontrarán asociados; pero por fortuna, existen asociaciones comunes de "elementos indicadores" en los

principales tipos de depósitos y anomalías que pueden servir como primera aproximación para la caracterización geoquímica de los ambientes en los cuales el uranio está presente (BOYLE, 1974):

a) Rocas graníticas:

Estas rocas están caracterizadas por alzas en su radiactividad y por el enriquecimiento en U, Th, Y, La, TR*, y frecuentemente P, F, Zr y Ti.

b) Pegmatitas y migmatitas:

Los principales minerales de uranio son uraninita, uranotorita, euxenita, pirocloro y fergusonita. Estos cuerpos presentan una radiactividad más alta que la normal y enriquecimientos en U, Th, Sc, Y, TR y frecuentemente Fe (hematita), Nb, Ta, Mo, Ti, Zr, Hf, P y F.

c) Vetas, filones, "pipes" y disseminaciones:

Estos depósitos pueden presentarse prácticamente en cualquier tipo de roca, pero la mayoría se encuentra en rocas graníticas, sedimentarias, gneises y esquistos. El principal mineral radiactivo es pechblenda y algunas veces cofinita. En algunos depósitos los minerales acompañantes son calcita, hematita, cuarzo, pirita, calcopirita y algunos seleniuros. Los principales elementos que se asocian son: U, Ca, Mg, Fe, S, Cu, Mo y Se. El Th y TR están presentes en concentraciones menores en contraste con las rocas graníticas y pegmatíticas.

En otros depósitos los minerales acompañantes son calcita, cuarzo, hematita, plata nativa, calcopirita, galena, blenda, arsenopirita, bismuto nativo y sulfosales. Los elementos característicos de estos depósitos son: U, Ca, Mg, Fe (hematita y pirita), S, As, Cu, Mo, Ag, Pb, Zn, Ni, Co, Bi, Sb, y Hg.

Las vetas, filones, "pipes" y disseminaciones de pechblenda están frecuentemente caracterizados por coloraciones ocres y variadas tonalidades de amarillo, naranja y verde. Los ocres consisten en diversos minerales oxidados de uranio tales como gummita y uranofano, y de hierro, cobalto, cobre y níquel.

d) Depósitos en areniscas:

En estas sedimentitas aparecen los típicos depósitos tabulares y rolls. El principal mineral de uranio es la pechblenda, frecuentemente asociado a minerales de vanadio (carnotita, tyuyamunita) o cobre. Cerca de la superficie, pueden aparecer una extensa variedad de minerales secundarios de U, V y Cu.

Los elementos característicos en estos depósitos son numerosos y diversos e incluyen U, V, Sc, TR, Be, Ga, Ge, Li, Sr, Ba, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Pb, P, As, Sb, S y Se. (BOYLE *op. cit.*).

HARSHMAN (1974) efectuó un estudio sobre la asociación de elementos en

* TR: elementos de las tierras raras.

los depósitos sedimentarios del tipo "roll" en donde destaca la presencia de U, Se, Mo, Fe como asociación principal, y cantidades subordinadas de V, Be, Cu, Co y As, mientras que el C mineral y orgánico se encuentra en cantidades variables.

FISCHER (1970) destaca en los depósitos sedimentarios del tipo "Wyoming" (rolls) la presencia de considerables cantidades de Se; en algunos lugares hay Mo y un poco de V y Cu diseminados. Para los del tipo "Meseta del Colorado" (tabulares) presenta asociaciones de U-V y Cu-U, mientras que el Se y el Mo en forma conspicua, sólo, en algunos lugares.

GABELMAN (1977) da una serie de elementos que los considera extrínsecos a la arenisca huésped. Ellos son, en cantidades mayoritarias, Ca, Fe, Mg, Ti, Ba, Mn, Sr, V, U y Mo y en cantidades minoritarias, Zr, Cu, Pb, Co, Ni, Y y Ce.

e) Conglomerados de rodados de cuarzo:

Los principales minerales de uranio son brannerita y uraninita, mientras que los elementos característicos concentrados son: U, Th, Sc, Y, La, TR, Fe, As y S; en algunos depósitos se encuentran asociados Au y Ag que pueden llegar a concentraciones comerciales.

f) Esquistos negros:

Algunos esquistos negros carbonosos están considerablemente enriquecidos en uranio y otros elementos, particularmente aquellos de carácter calcófilo, como Ag, Zn, Cu, Pb, Ni, Co, etc.

g) Fosforitas:

En algunas áreas estas rocas están enriquecidas en uranio, TR y una gran variedad de elementos, la mayoría de carácter calcófilo, tales como Ag, Pb, Zn, Cu, etc.

h) Otros:

Existen otros depósitos, menos comunes que los ya mencionados, que pueden contener uranio en cantidades significativas (BOYLE, *op. cit.*). Ellos son: depósitos de skarn y hornfels (elementos característicos asociados al uranio: Th, TR, Mo, Bi, W, Cu, Zn, etc); segregaciones y vetas de calcita-fluorita-apatita, a veces con biotita y piroxenos (enriquecimiento en U, Th, TR, P, F, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, etc); carbonatitas (Th, TR y algo de U) y carbones (BREGER, 1974) en particular lignitos (U asociado con La, TR, Y y Zn).

5. ALGUNOS ESTUDIOS SOBRE LA GEOQUIMICA DEL URANIO EFECTUADOS POR LA COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA (REPUBLICA ARGENTINA)

La aplicación correcta de los criterios sustentados en la exposición anterior puede ayudar a seleccionar la técnica más adecuada para la prospección uranífera de un área o, en otros casos, reducir notablemente la superficie a prospectar en detalle; también puede contribuir, en los trabajos de exploración de un yacimiento, mediante un aporte al mejor conocimiento de los fenómenos metalogénicos.

Consecuentemente en el presente capítulo se hace una brevísima exposición y discusión de algunos problemas geoquímicos planteados en ciertas áreas del territorio de la República Argentina y en cuya resolución la aplicación de los criterios sobre el ciclo geoquímico del uranio ha significado una contribución efectiva.

5.1. GEOQUIMICA DEL URANIO EN LAS PLUTONITAS DE LA SIERRA DE LOS GIGANTES, PROVINCIA DE CORDOBA

Es conocido el hecho de que la actividad γ crece en coincidencia con el emplazamiento de grandes unidades litológicas de composición granítica. Las técnicas de prospección basadas en la detección de la actividad γ , si bien constituyen una primera guía para el estudio de la distribución de los elementos radiactivos, puede no ser un reflejo aceptable del contenido uranífero de la roca, debido a la acción de los complejos procesos de cambio del estado de oxidación del uranio y al papel desempeñado por los productos de desintegración en el ciclo geoquímico de alteración.

Por esas razones, la idea básica que ha guiado la realización de esta investigación ha sido la de contribuir a orientar la metodología futura de prospección en el área, a través del mejor conocimiento de los principios que rigen el comportamiento de los elementos mayores y menores en las plutonitas, los cuales condicionan el medio geoquímico en el cual el uranio sufre procesos de oxidación, solubilización, transporte, precipitación, etc., alterando su distribución y relación con la radiactividad.

5.1.1. Geología del área

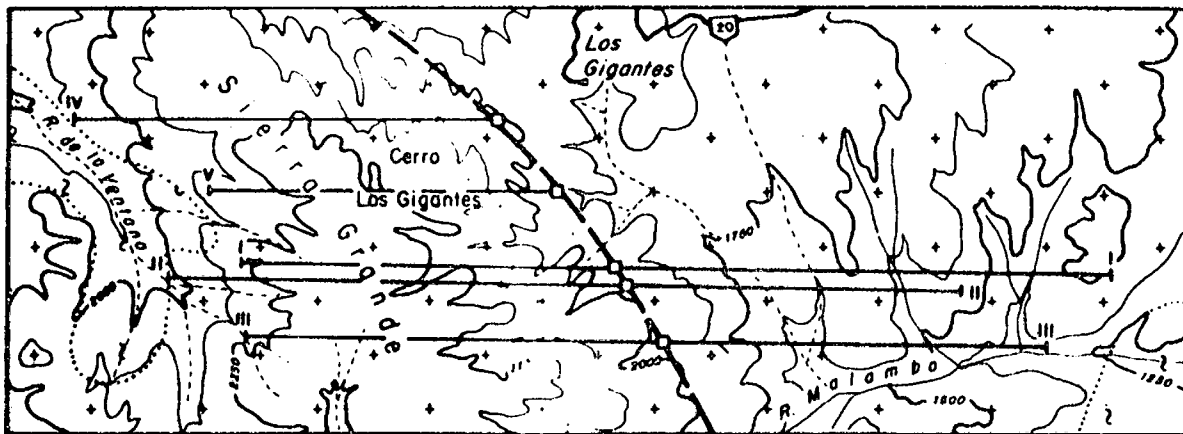
La Sierra de los Gigantes forma parte de la Sierra Grande, cordón central de la provincia de Córdoba (Fig. 5.1.). El sector estudiado en detalle abarca una superficie aproximada de 140 km².

Las rocas graníticas constituyen el elemento dominante de la región, acompañadas por un grupo de metamorfitas y otro de rocas filonianas de composición también granítica, las cuales afectan a ambos complejos. A pesar de que su aspecto y pigmentación varía dentro de ciertos límites en algunas áreas, la plutonita posee una composición casi invariablemente granítica. Los elementos metamórficos son gneisses, cuarcitas micáceas, anfibolitas y calizas cristalinas; dentro de la superficie estudiada, las rocas de este grupo ocupan los sectores oriental y occidental. El séquito filoniano de la plutonita consiste esencialmente en pegmatitas de muy variada índole, observándose también intercalaciones poco frecuentes de aplitas (NICOLLI et al., 1972 y 1975).

El relleno moderno ocupa las depresiones erosivas y cubre extensas superficies elongadas meridionalmente, situadas entre las grandes fracturas de bloque. Las líneas de investigación geoquímica se restringen exclusivamente al área granítica.

5.1.2. Las rocas graníticas

Las dataciones radimétricas efectuadas permitieron demostrar que las rocas graníticas corresponden al Paleozoico y probablemente a más de un ciclo magmático: 450 - 520 m.a., 350 - 380 m.a. y 300 - 330 m.a. (LINARES y LATORRE,



SIERRA DE LOS GIGANTES
 PROV. DE CÓRDOBA - REPÚBLICA ARGENTINA
PLANO DE UBICACIÓN Y LÍNEAS DE MUESTREO

LEVANTAMIENTO EXPEDITIVO



Fig. 5.1 (Tomado de NICOLLI et al., 1975)

1972); por su parte las metamorfitas más antiguas corresponderían a un ciclo ubicado entre los 450 y 540 m.a.

Las plutonitas poseen muy variadas características macroscópicas encontrándose granitos porfíricos, normales y aplíticos, con diversas pigmentaciones, desde claras a grisáceas y oscuras. La variedad porfírica es la más desarrollada arealmente, siguiéndole la equigranular mediana a gruesa y por último los tipos aplitoides.

Las rocas principales se caracterizan por una gran constancia en su composición, siendo sus componentes esenciales, por orden relativo de abundancia, cuarzo, microclino, plagioclasas, muscovita secundaria y biotita. El cuarzo es anhedral y posee variado grado de extinción ondulosa; el microclino se presenta en grandes fenocristales (en las variedades porfíricas), es generalmente subhedral y suele poseer numerosas inclusiones de biotita y plagioclasas; la alteración caolínica es escasa y la sericítica se presenta con variable intensidad. El feldespato no potásico es casi siempre oligoclasa con una incipiente alteración a sericita y caolín. Los componentes oscuros son esencialmente biotita con diversos grados de alteración y en algunos casos piroxeno, generalmente fresco. Los minerales accesorios son los comunes en este tipo de roca, entre los cuales merecen especial atención la apatita y el circón, ambos conspicuos portadores de uranio.

Se debe destacar las evidencias de cataclasis que presentan todas las rocas estudiadas; se observan cristales muy fracturados y en algunos casos "paquetes" de biotita flexurados.

El aporte pegmatítico, se manifiesta según tres tipos principales: el primer tipo corresponde a unidades mineralógicamente simples, carentes tanto de orientación como de límites netos con las cajas y está poco representado en el ambiente; el segundo, correspondiente a unidades tabulares, es también de composición simple; posee límites y orientaciones netas, obsecuentes al diaclasamiento; el tercer tipo, que es de pegmatitas más elaboradas y de estructuras zonadas, lleva con frecuencia berilo, minerales de litio, tantalita-columbita, wolframita, etc.

Se interpreta que en el maciso de "Achala-Los Gigantes" una intensa denudación ha arrasado con los sectores cuspidales portadores de las pegmatitas tabulares y zonadas, respetando sólo las de situación más profunda (primer tipo).

5.1.3. Tectónica

Existe en el área estudiada un sistema de fracturas subparalelas de primera magnitud relativa cuya acción conjunta estructuró el abrupto faldeo occidental de la sierra. Se trata de un juego de fallas compresivas, de rumbo general NNW-SSE y de alto ángulo, portadoras de milonitas arcillosas y de brechas de tipo muy cerrado. Las masas graníticas ocupan los peldaños más elevados.

Un segundo juego de fracturas más tardías, compresivas, y de rumbo ENE-WSW se agrega al anterior y determina con aquél una serie de estructuras diédricas.

Existen además juegos de fracturas transversales originadas por movimientos de acomodación, con evidencias de agrietamientos por descompresión, circunstancias que señalan una naturaleza tensional.

El diaclasamiento posee características propias para cada sector, pero existen juegos muy conspicuos que desempeñan un papel bien definido como controles de la penetración filónica.

5.1.4. Discusión

El análisis de los resultados de las determinaciones químicas, radiométricas y fluorimétricas, de la distribución estadística de sus valores, del cálculo de los parámetros petroquímicos de Nigli y de sus respectivas distribuciones estadísticas, conducen a la interpretación de los fenómenos geoquímicos ocurridos desde el emplazamiento de las rocas graníticas en el área (NICOLLI et al., 1972 y 1975).

En primer término se deben destacar los fenómenos postmagmáticos que afectaron a componentes esenciales y accesorios de las plutonitas. Esos fenómenos están caracterizados por la acción de soluciones de electrolitos fuertes que se traducen en procesos de microclinización o sericitización, fenómeno este último muy intenso en algunas áreas.

Por su naturaleza, estas soluciones acuosas son capaces de disolver considerables proporciones de sustancias completamente insolubles en agua pura, provocando la formación de sericita, a partir de feldespatos, con liberación de sílice. La presencia de "islas" silíceas dentro de los cristales de microclino aseveran este hecho. Cabe destacar también los fenómenos de corrosión observados en los bordes de los cristales de apatita (conspicuo portador de uranio) dando lugar a la liberación de constituyentes que pasan a las soluciones circulantes.

En tales condiciones el uranio liberado puede ser retenido en las fisuras por dichos productos de alteración, en la zona de interfase de minerales o de fragmentos rocosos, pero normalmente la mayor parte del uranio es removido por soluciones en forma de iones complejos.

La acción de los complejos carbonatados tiene gran importancia cuando circulan soluciones a bajas temperaturas (entre 150°C y temperatura ambiente), Este hecho es relevante por cuanto posibilita una intensa lixiviación de los minerales esenciales (ya alterados) de las plutonitas sólo con el aporte de aguas meteóricas. Al respecto cabe señalar que más de la mitad del uranio presente en las rocas graníticas está en los minerales esenciales. OSIPOV, *et al.* (1964), señalan que el 37,8 % del uranio total de un granito leucocrático está presente en los feldespatos.

Los resultados de las determinaciones fluorimétricas de uranio son congruentes con el hecho de que una intensa lixiviación ha afectado todo el cuerpo granítico del área ya que, considerando su distribución lognormal, la mediana estimada, 3,4 ppm U total no es un valor alto para este tipo de roca (Fig. 5.2.). Por otra parte, las líneas geoquímicas extendidas al Oeste, donde la lixiviación fue más intensa, presentan valores de la mediana aún menores; este parámetro crece hacia el Este, lugares donde circunstanciales precipitaciones del ión UO_2^{++} están controladas por la presencia del ión PO_4^{-3} (se ha observado autunita y metaautunita en forma de pátinas sobre superficies de fracturación situadas al Este de la falla principal, en la manifestación Schlagintweit).

Se debe destacar también la baja disponibilidad actual de U lixiviable en las rocas graníticas estudiadas, ya que la relación de su mediana (0,89 ppm U) con la mediana correspondiente a U total es de sólo el 26 %.

Los valores de los equivalentes radimétricos son altos, ya que alcanzan una media de 71 ppm U, con una mediana estimada en 51 ppm U; el U total representa sólo el 6,7 % del eU. Este fuerte desequilibrio es otro de los fenómenos vinculados con la lixiviación del uranio. En efecto: la extraordinaria movilidad de los compuestos de uranio contrasta con los minerales de torio, por lo general prácticamente insolubles y, por lo tanto, muy poco móviles. Los productos de desintegración de la familia del torio y de la familia del uranio-radio participan de las mismas características. Es ésa la razón por la cual, en los ciclos de oxidación, el uranio se separa de sus productos de desintegración, los cuales permanecen "in situ" como elementos residuales. En la familia uranio-radio en equilibrio, RaC y RaB representan el 83 y el 14 %, respectivamente, de la actividad gamma de la familia y tan sólo el 2,1 % corresponde a la subfamilia del uranio.

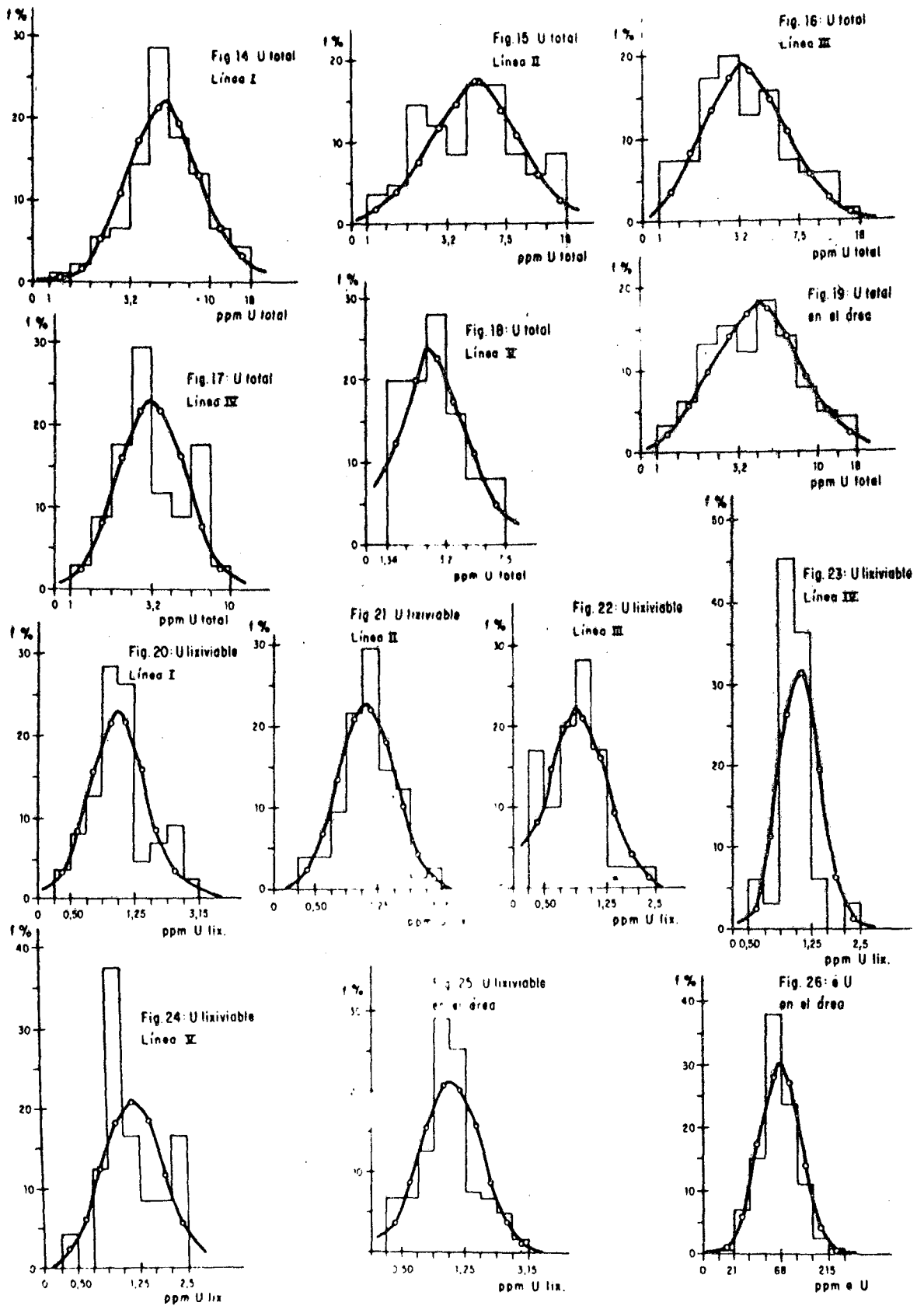


Fig. 5.2.: Distribución lognormal de uranio: Histogramas de frecuencia y curvas teóricas de densidad de probabilidad.

(Tomado de Nicolli et al, 1975)

Por último, los fenómenos tectónicos operados en el área, de los cuales resulta un notable aumento de la permeabilidad de las rocas, han facilitado la circulación de soluciones descendentes, las cuales, en las condiciones ambientales descritas, han provocado la referida lixiviación con la sola limitación dada por la magnitud del aporte de aguas meteóricas.

5.2. GEOQUIMICA DEL URANIO EN EL FALDEO OCCIDENTAL DE LA SIERRA DE COMECHINGONES Y EN EL VALLE DEL RIO CONLARA, PROVINCIA DE SAN LUIS

Este estudio consistió en una investigación geoquímica de las rocas graníticas del faldeo occidental de la Sierra de Comechingones, de los fenómenos relacionados con la lixiviación del uranio, de su transporte por las aguas subterráneas hacia el valle y de los posibles fenómenos de precipitación que pueden producirse en ciertos lugares de la cuenca sedimentaria, sobre la base de datos geoquímicos de composición y contenidos uraníferos en dichas aguas.

El esquema de trabajo comprendió una primera etapa centrada en el estudio de las rocas graníticas, una segunda etapa de elaboración de los datos proporcionados por el Convenio Argentino-Alemán de Aguas Subterráneas (C.A.A. A.S.) y una tercera etapa en la que, con el objeto de determinar con mayor precisión las posibles zonas de precipitación, se desarrollaron estudios termodinámico-químicos de los iones complejos de uranio presentes en las aguas.

5.2.1. Consideraciones geológicas

En la Sierra de Comechingones, el basamento constituye el elemento geológico predominante dentro del área en estudio. La serie precámbrica está integrada por rocas metamórficas que varían entre las de alto y mediano grado, no faltando en algunos sectores representantes de muy bajo nivel. El elemento litológico más metamorfizado es el gneissico, pero también pueden citarse, dentro de los términos con similares rangos metamórficos, las frecuentes fajas de paraañfibolitas y calizas cristalino-granulosas. Además, debe mencionarse un grupo de rocas caracterizadas por una seriación metamórfica oscilante entre términos de incipiente y un bajo grado de metamorfismo: está compuesto por esquistos sericíticos y cuarcíticos y filitas grises y verdosas. Las metamorfitas de mayor desarrollo regional son las micacitas, micacitas cuarzosas y cuarcitas micáceas de mediano a alto grado.

La naturaleza petrográfica de los emplazamientos plutónicos más conspicuos es principalmente granítica con variantes tendientes hacia adamelitas o granodioritas. Estas plutonitas y sus acompañantes filónicos (pegmatitas, aplitas y lamprófiros), corresponden al Paleozoico Inferior. La distribución de las rocas eruptivas es bastante regular dentro de los enmarcamientos oriental, meridional y occidental del valle del Conlara. En el ámbito de la Sierra de Comechingones aflora la prolongación Sudeste del batolito de Achala (provincia de Córdoba) en un tramo de unos 20 km en sentido meridiano, comprendido entre las localidades de Cortaderas y Papagayos (provincia de San Luis). Aunque existen otros afloramientos de menor extensión, el tramo mayor entre las localidades recién mencionadas, es el más interesante desde el punto de vista del estudio encarado. Está constituido por una potente masa granítica cuya composición modal oscila entre la de granitos y la de granodioritas, siendo el granito adamelítico el término más común. Se señala la existencia de pequeñas áreas en las cuales el cuarzo original ha sido completamente lixivia-

do, fenómeno que se debe a la circulación de soluciones alcalinas, y que produce una roca con valores radiométricos hasta cien veces mayor que el "background" regional (NICOLLI et al., 1976a).

En niveles superiores al conjunto anterior se encuentra, como producto de un ciclo de sedimentación, la Formación del Bajo de Veliz compuesta por conglomerados, areniscas y lutitas portadoras de abundante flora y fauna fósiles.

Como representantes del Terciario se hacen presentes las efusivas andesíticas y sus tobas y las sedimentitas calcáreas que afloran principalmente en el flanco occidental del valle, entre las localidades de Santa Rosa y Concarán.

Por último se encuentran las formaciones correspondientes a las series pleistocénica y holocénica, integradas por potentes depósitos de acarreo de gruesa sedimentación que colmatan el seno del valle y que estructuran los avances pedemontanos provenientes de los bloques oriental (Sierra de Comechingones) y occidental (Sierra de San Luis).

En el basamento de la Sierra de Comechingones pueden reconocerse cuatro secuencias tectónicas, alternativamente compresivas y tensionales, encontrándose las dos primeras relacionadas con los principales lineamientos regionales; las restantes son de validez más local. El sistema de fracturas subparalelas, de primera magnitud relativa, es de rumbo Norte-Sud, y estructuró el abrupto faldeo occidental del bloque. Un juego de fracturas de segundo orden relativo, de orientación general Este-Oeste ha estructurado algunas quebradas, como la del río Seco, situada al Norte de la localidad de Villa Larca, donde se ubica la mina de fluorita "La Estela", en la cual se encuentran importantes manifestaciones uraníferas.

5.2.2. Discusión

En la Sierra de Comechingones y en el valle del Conlara se llevó a cabo una investigación geoquímica que comprendió tres etapas:

a) En la primera parte (NICOLLI, et al., 1976a) se desarrolló un estudio geológico-tectónico ligado al comportamiento geoquímico del uranio en la Sierra de Comechingones. Con tal finalidad se realizó un reconocimiento detallado de las estructuras del área y se efectuó un muestreo en las plutonitas de dicha sierra. En dichas muestras se analizó uranio total y uranio lixiviable (en medio ácido y alcalino) y se determinó la relación ferroso/férrico.

Se evaluó el contenido en uranio sobre la base de un análisis estadístico de su distribución. De los resultados obtenidos surge una media de 3,1 ppm U (excluyendo algunos valores extremos en muestras de la mina "La Estela") con una moda y una mediana en un 2,7 ppm U. El estudio de los valores correspondientes a uranio lixiviable, en medio ácido y alcalino, denota una escasa disponibilidad actual de uranio móvil con valores medios de 0,6 y 0,7 ppm U, respectivamente.

Los tipos de alteración identificados en los feldespatos de las rocas estudiadas, junto con los valores de uranio lixiviable y las relaciones FeO/Fe_2O_3

confirman la idea sobre la circulación descendente de soluciones alcalinas carbonatadas que atacaron los minerales fundamentales constituyentes de las plutonitas. Esas soluciones han lixiviado parte del uranio contenido en la roca fresca, pudiéndose considerar a la Sierra de Comechingones como una probable fuente de aporte de uranio a los sedimentos del valle del Conlara.

b) En la segunda parte (NICOLLI, et al., 1976b) se elaboraron los datos aportados por el C.A.A.A.S. La investigación geoquímica de las aguas subterráneas del valle del Conlara comprendió un estudio sobre la distribución de sólidos disueltos, el pH y la conductividad específica, así como la caracterización de las mismas conforme con la distribución de bicarbonato. El análisis estadístico de las concentraciones de calcio, magnesio, metales alcalinos ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), bicarbonato (más $\text{CO}_3^{=}$), sulfato y cloruro disueltos permitió de terminar una composición tal que las ubica dentro del "tipo de transición M, grupo XI", en la clasificación propuesta por PAVLOV y SHEMYAKIN (1967).

Sobre la base de la distribución de los contenidos en $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{=}$, se se paró la población de valores en tres subpoblaciones, estableciéndose la mediana (17,5 meq%) y los límites correspondientes a los valores $\mu - \sigma$ (4,5 meq%) y $\mu + \sigma$ (40,5 meq%). Con estos límites se separaron cuatro grupos de valores que corresponden a otros tantos "tipos fundamentales" de las aguas circulantes en el valle (ver cuadro IV).

En el mapa de la Fig. 5.3 se ha representado la distribución areal de las aguas subterráneas caracterizadas como de "tipos 1, 2, 3 y 4". En el mismo se puede apreciar que las aguas del "tipo 1" se distribuyen en una faja en el área más próxima a la Sierra de Comechingones, es decir la zona de recarga de la cuenca. Una faja paralela a la anterior, más hacia el centro del valle, comprende la mayor parte de las muestras caracterizadas como del "tipo 2". Las muestras del "tipo 3" se distribuyen a continuación en el área próxima al curso del río Conlara. Las muestras del "tipo 4" tienen una distribución irregular, en general entre las muestras del "tipo 3". Esta distribución areal confirma los esquemas teóricos de LAAD HAGMAIER (1971) y refuerza la idea de la existencia de una verdadera zonación en la distribución de bicarbonatos, con los contenidos más altos en la zona de recarga, donde la infiltración de las aguas meteóricas, ricas en CO_2 , puede ser una de las causas de tal distribución.

Partiendo de esta idea de zonación se construyó un perfil idealizado del valle, rumbo E-W, en donde se caracterizan las aguas en cuatro "facies hidrogeoquímicas" (Fig. 5.4.) que comprende las aguas "tipo 1" (bicarbonatadas fuertes cálcicas), "tipo 2" (bicarbonatadas alcalino-cálcicas), "tipo 3" (sulfatadas alcalino-dominantes) y "tipo 4" (sulfatadas alcalino-fuertes). Con este modelo de distribución, y sobre la base de un estudio estadístico, se estimó el área correspondiente a la transición de los "tipos 2 y 3" que se denominó de interfase, donde es probable que se produzcan algunos fenómenos de precipitación del uranio.

c) En la tercera etapa, se remuestrearon las aguas subterráneas del valle con el objeto de conocer los contenidos en uranio de las mismas y los fenómenos relacionados con el transporte y precipitación del elemento, llamando la atención sobre las áreas delimitadas por las aguas de los "tipos 2 y 3" (GAMBA, 1978).

CUADRO IV

Aguas subterráneas del Valle del Conlara:

Composición media de los cuatro "tipos fundamentales"
caracterizados por la distribución de $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{=}$

Límites en la distribución estadística de $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{=}$	$\mu + 2\sigma$	$\mu + \sigma$	μ	$\mu - \sigma$	$\mu - 2\sigma$
	1	2	3	4	5
TIPO	1	2	3	4	5
Ca^{++}	23,3	19,9	11,2	7,4	
Mg^{++}	8,1	4,8	4,3	5,0	
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	18,6	25,3	34,4	37,6	
$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{=}$	44,2	28,5	9,8	3,3	
$\text{SO}_4^{=}$	3,2	14,2	28,9	34,1	
Cl^-	2,6	7,3	11,2	12,5	
$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{=}$ aniones totales	88,4%	57,0%	19,6%	6,6%	
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$ cationes totales	37,2%	50,6%	68,9%	75,2%	
pH	7,8	7,7	7,6	7,9	
Conductividad específica	229	637	2.361	4.914	
Dureza total	FH°	7,5	14,5	37,6	65,2
	DH°	4,2	8,1	21,1	36,5
<p>Los iones están expresados en meq % La conductividad específica está expresada en $\mu\text{mho/cm}$ 1 FH° equivale a 10 mg $\text{CaCO}_3/1$ 1 DH° equivale a 10 mg $\text{CaO}/1$</p>					

(tomado de NICOLLI et al., 1976b)

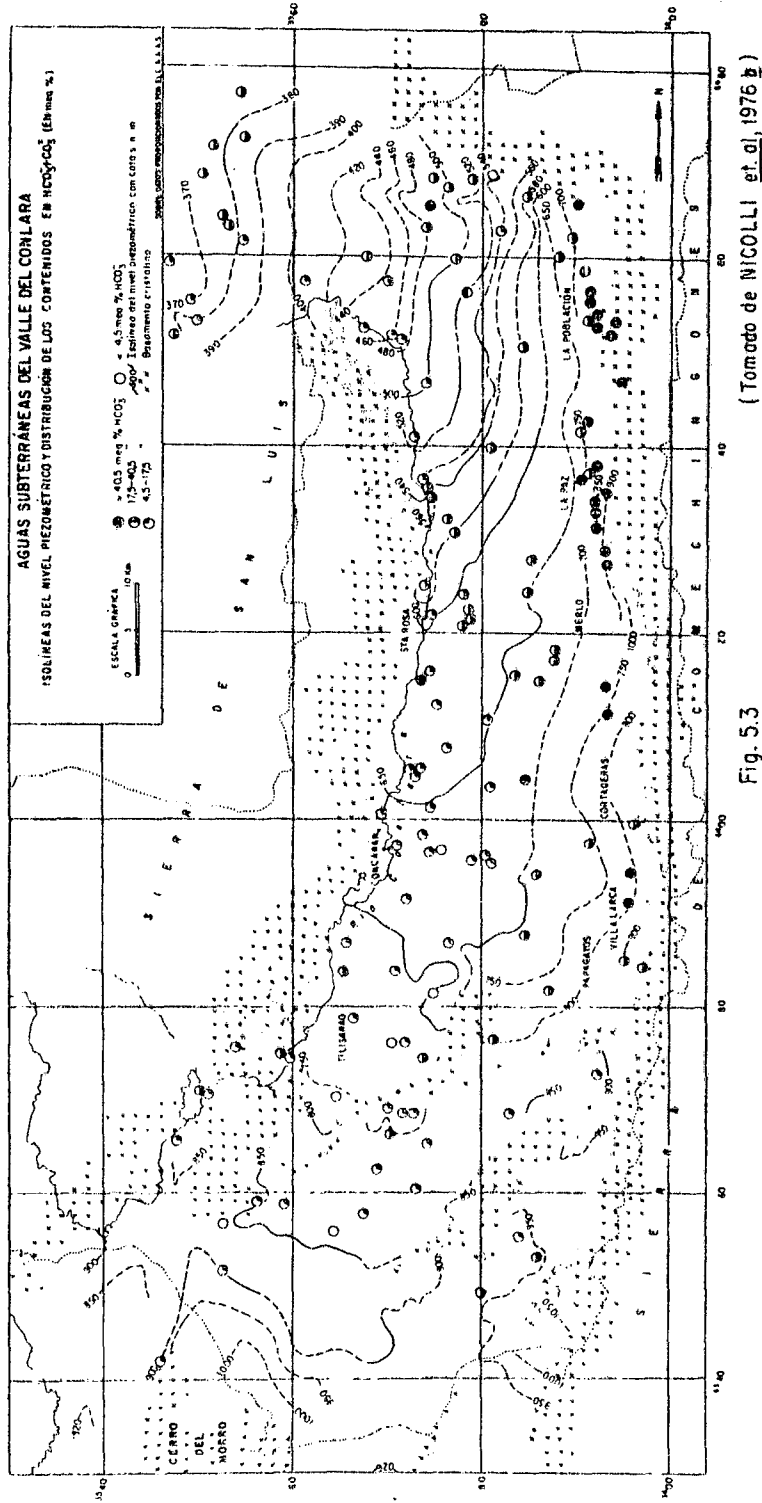
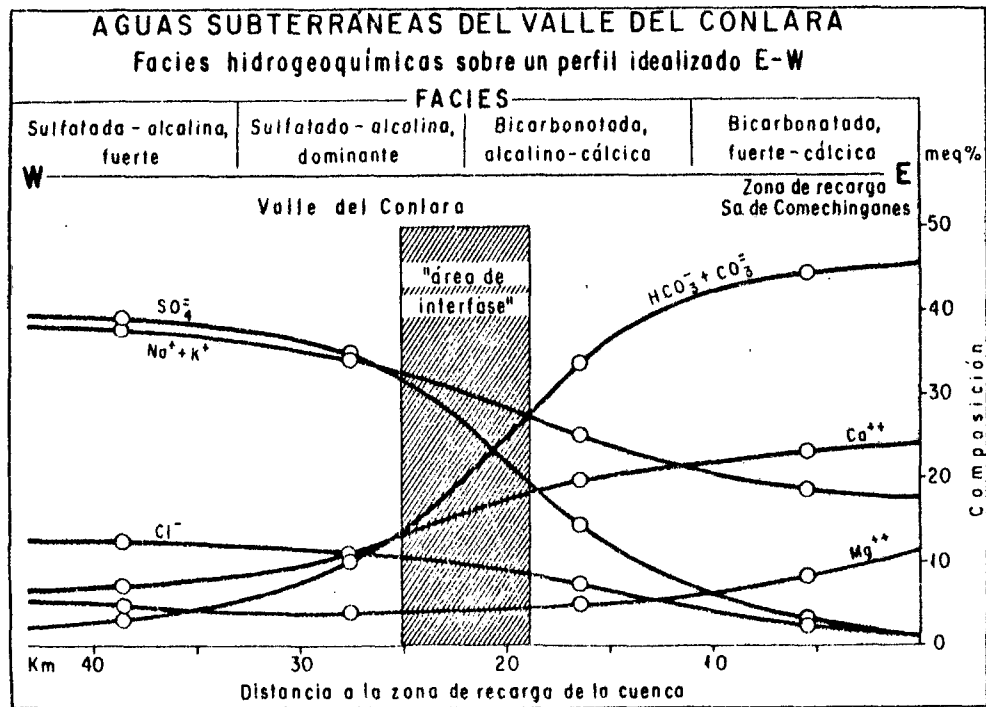


Fig. 5.3

Fig.5-4. (Tomado de NICOLLI *et. al.*, 1976 b.)

El esquema anterior, caracterizado por las cuatro facies hidrogeoquímicas, quedó totalmente confirmado, delimitándose con mayor precisión las áreas de influencia de cada una de las facies y la variación de la composición aniónico-catiónica de las aguas entre los "tipos 1 y 4" (Fig. 5.5.).

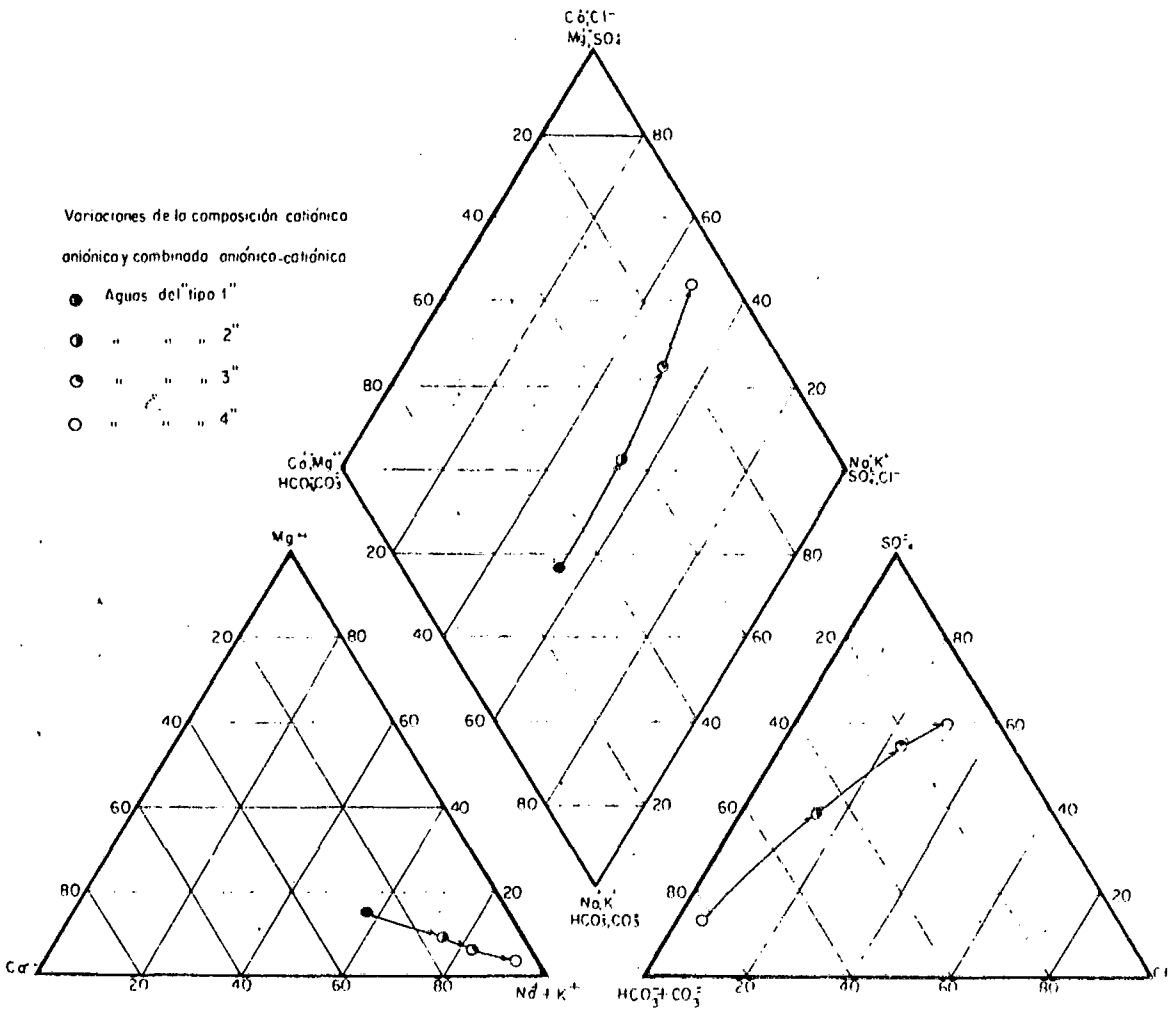
Del análisis de los contenidos en uranio de las aguas subterráneas se desprende que el valor de fondo corresponde a 3,8 ppb U y el de umbral de anomalía a 7,4 ppb U, dentro de un amplio rango que varía entre 0,21 y 187 ppb U. El 41 % de las muestras estudiadas se encuentra por encima del valor umbral y la mayor parte de los valores anómalos se ubica entre las aguas de los "tipos 3 y 4".

Para determinar las condiciones de depositación de minerales de uranio en rocas sedimentarias del valle, a partir de acuíferos, es necesario conocer la naturaleza y proporción de las formas complejas de uranio disueltas en las aguas subterráneas. Dado que su determinación directa es muy complicada, se utilizaron los datos fisicoquímicos que posibilitan el cálculo de las proporciones en las cuales los diferentes compuestos pueden estar presentes. Las constantes de disociación dadas por HOSTETLER y GARRELS (*op. cit.*) y LISITSIN (1962) facilitaron esos cálculos obteniéndose la distribución de las especies uraníferas en las aguas del valle. Los resultados demuestran que los complejos acuosos del uranio son, aún en las muestras ricas en sulfato, el dióxido de uranio dicarbonato (UDC) y el dióxido de uranio tricarbonato (UTC), los cuales comprenden más del 99 % de las especies presentes, siendo el último predominante.

Considerando que los minerales más comunes presentes en estos depósitos se

Fig.5.5

AGUAS SUBTERRANEAS DEL VALLE DEL CONLARA
 DIAGRAMA DE COMPOSICIÓN TRILINEAL MÚLTIPLE



(Tomado de GAMBA, 1978)

dimentarios suelen ser la uraninita y la carnotita, y que se cuenta con una mayor disponibilidad de datos termodinámico-químico sobre los mismos, se efectúan los cálculos de equilibrio correspondientes para conocer las posibilidades de su precipitación en el área.

Del análisis y evaluación de todos estos datos geoquímicos se pudo llegar a las siguientes conclusiones:

- Las aguas subterráneas estudiadas corren a través de sedimentitas cuartarias, son oxigenadas y portadoras de uranio y vanadio.
- Desde la zona de recarga a la de descarga se observa el incremento de la actividad de los metales alcalinos ($\text{Na}^+ + \text{M}^+$), el decrecimiento de los alcalinotérreos (Ca^{++} y Mg^{++}), el aumento de la actividad de los sulfatos y cloruros y el decrecimiento de la de los bicarbonatos; también se comprueba el fuerte incremento de la salinidad.
- El uranio es transportado fundamentalmente como complejos carbonatados, UDC y UTC, aún en aguas sulfatadas.
- El UTC es el complejo dominante debido a que su campo de estabilidad está dentro del rango de pH de la mayor parte de las aguas estudiadas; este hecho es muy importante por cuanto los valores de Eh necesarios para producir precipitación de UO_2 son menores que para el UDC.
- Los valores calculados para alcanzar el equilibrio entre las especies de uranio disueltas y uraninita y/o carnotita son mucho mayores que los obtenidos en las aguas, por lo que es necesario la presencia de mayores cantidades de uranio y/o vanadio o en su defecto, un ambiente reductor con valores de Eh mucho menores que los observados.

Finalmente, se dan las pautas para la programación de un plan de perforaciones que considere como prioritarias a las áreas delimitadas por las aguas de los "tipos 2 y 3", tratando de alcanzar los acuíferos más profundos, en los sedimentos terciarios de la cuenca, donde se den condiciones ambientales adecuadas (valores de Eh más bajos) para la precipitación de uranio o uranio-vanadio.

5.3. ALGUNOS PROCESOS GEOQUÍMICOS RELACIONADOS CON LA GENESIS DE LOS YACIMIENTOS URANÍFEROS DEL DISTRITO DE SIERRA PINTADA, PROVINCIA DE MENDOZA

Los depósitos de uranio de la Sierra Pintada, que integran al presente el distrito uranífero más importante de la República Argentina, se hallan ubicados en la provincia de Mendoza, a unos 250 km al Sur de la ciudad Capital y a unos 35 km al Oeste de la ciudad de San Rafael, dentro del departamento homónimo.

Desde 1968, año de su descubrimiento, se han realizado numerosos estudios de exploración y desde 1971 una serie de investigaciones geoquímicas, cuyos resultados han sido recogidos en algunas publicaciones (NICOLLI, 1972; NICOLLI et al., 1973), han permitido conocer con mayor exactitud algunos fenómenos relacionados con la génesis de la mineralización uranífera en el área. Una muy apretada síntesis de las mismas se desarrolla en los puntos siguientes.

5.3.1. Características geológicas

El área que contiene los depósitos conforma una estructura de braquianticlinal, de relieve suave en su parte central y escabroso en los flancos, con una altura que oscila entre 900 y 1.200 m s.n.m., dentro de la unidad morfoestructural denominada Sistema de la Sierra Pintada.

Muy sucintamente, la secuencia estratigráfica del área es la siguiente:

a) Serie La Horqueta

Constituye el basamento de la región y se le atribuye una edad devónica. Está afectado, principalmente, por una tectónica de plegamiento y petrográficamente está representado por metamorfitas de bajo grado constituidas por metasamitas finas, pizarras, filitas y esquistos sericíticos, en general inyectados por venas de cuarzo y micrograníticas que desarrollan a veces, pliegues tigmáticos.

b) Formación El Imperial

De edad carbónica, se apoya en discordancia angular sobre la Serie La Horqueta. Está afectada, principalmente, por una tectónica de bloques. Se compone de estratos marinos y continentales constituidos por ortocuarzitas, areniscas, waques, pelitas y conglomerados.

c) Grupo Cochicó

Este complejo sedimentario es el de mayor desarrollo en la región y al mismo tiempo el de mayor importancia económica desde el punto de vista de la geología del uranio, pues dentro de él se encuentran los yacimientos de interés.

Se contacta con la Formación El Imperial por discordancia angular (de bajo ángulo) o por falla. La edad es pérmica, representa una sedimentación continental y como tal la correlación formacional es complicada. Las rocas dominantes corresponden a sedimentos piroclásticos dentro de los cuales hay intercalaciones samíticas (algunas de las cuales son portadoras de uranio) y conglomeráticas. Estos sedimentos piroclásticos están constituidos principalmente por tobas cristaloclásticas dacíticas-riodacíticas de colores violáceos; se caracterizan, en general, por estratificación masiva. Los minerales accesorios más representativos son apatita y circón. Los procesos de alteración más notables corresponden a la argilización de los feldespatos y en especial de la pasita (de origen vítreo, principalmente) y los reemplazos carbonáticos de las plagioclasas que en ciertos casos pueden ser totales.

Las intercalaciones samíticas corresponden a "cuencas" aisladas. La de mayor desarrollo es aquella donde se encuentra el yacimiento "Dr. Bauliés". Estas areniscas son arcósicas (el feldespato dominante es la plagioclasa), de coloración general gris clara amarillenta, con estratificación entrecruzada muy desarrollada que hace pensar en un origen eólico. El material ligante está constituido por calcita, arcillas, sílice microcristalina, sericita, clorita y óxidos de hierro. Poseen bandeamientos de colores rojo oscuro, ocres

y verdes de óxidos de hierro. La selección es buena, variando la granulometría entre mediana y gruesa. Suelen destacarse finos estratos y láminas ricas en granos gruesos de cuarzo bipiramidal. Los elementos clásticos no muestran signos de haber sufrido mayor transporte. Por su ubicación geológica y mineralogía es evidente que se formaron a expensas, principalmente, de las tobas.

Los niveles conglomerádicos en general son polimícticos, variando su granulometría entre mediana y gruesa.

Entre sus elementos clásticos son comunes aquéllos provenientes de la Serie La Horqueta y los del mismo Grupo Cochicó, y en menor proporción de la Formación El Imperial. Algunos de estos niveles muestran estratificación de tipo torrencial. Estas evidencias junto con otras, como la presencia de paleocanales, caracterizan un ambiente de tipo fluvial. La presencia de estos niveles sefíticos indican, además, un paleorelieve significativo, del tipo de serranías.

En el área de los yacimientos "Dr. Bauliés" (sector "Tigre I") y "Los Reyunos" (sector "La Terraza") (ver Fig. 5.6.) el Grupo Cochicó está integrado por:

Formación "Yacimiento Los Reyunos" portadora de minerales de uranio y compuesta por tres miembros:

- Miembro Sefítico: constituido por fanglomerados con intercalaciones de areniscas y dos niveles piroclásticos: el inferior, conglomerádico y el superior tobáceo.
- Miembro Areniscas Atigradas: donde se alojan los depósitos uraníferos de valor económico. Es principalmente samítico con intercalaciones de niveles limoníticos y tufíticos.
- Miembro "Toba Vieja Gorda": constituido por tobas cristalinas líticas, de textura porfírica.

Formación "Arroyo Punta del Agua", integrado por sefitas y samitas de posible edad permotriásica.

d) Formación Quebrada del Pimiento

El Grupo Cochicó está cortado por manifestaciones filonianas oscuras, subverticales, de edad pérmica y con espesores variables entre las decenas de centímetros y los dos metros. Debido al grado avanzado de alteración a materiales carbonáticos y cloritas se les otorga, tentativamente, una composición basáltica.

e) Riolitas, pórfiros riolíticos y riódacíticos

Mantos, cuerpos filonianos y raíces de efusivas ácidas de edad permotriásica afloran en la zona, acompañados por pequeños cuerpos granodioríticos finos.

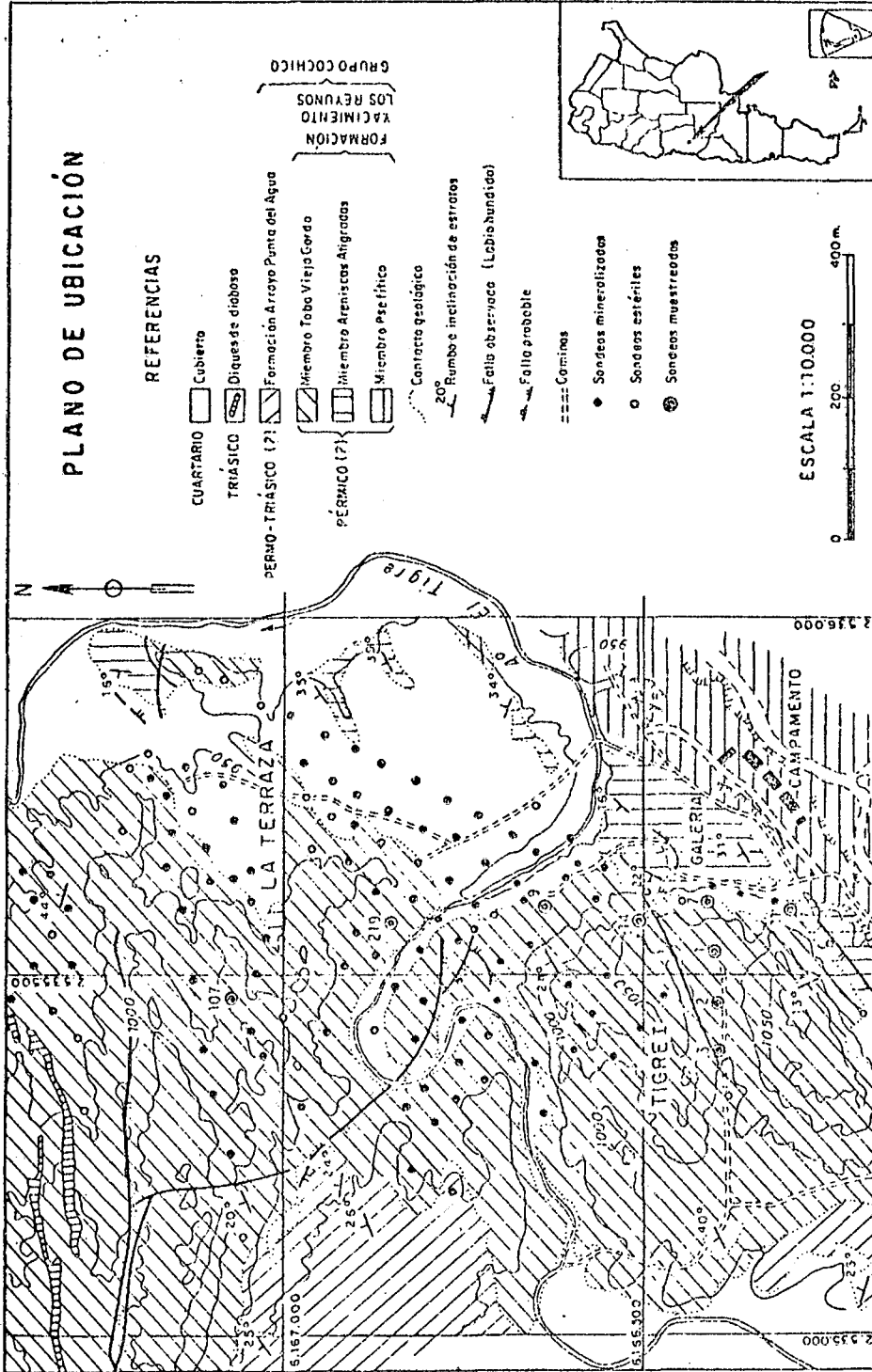


Fig. 5.6. (Tomado de NICOLLI et al., 1973)

f) Basaltos

En las vecindades de los yacimientos afloran coladas o restos de coladas de basaltos olivínicos, de edades terciaria y cuartaria, los cuales se hallan asociados a rocas travertínicas.

5.3.2. Parte Experimental

La mayor parte de las muestras estudiadas corresponden al Miembro Areniscas Atigradas, dado que es el asiento principal de la mineralización uranífera. Las distintas fases de estos estudios fueron:

a) Estudios granulométricos

De los mismos se deduce que, en general la fracción samítica oscila entre el 70 y el 85 %, la fracción limo entre el 2 y el 7 % y la fracción arcilla entre el 4 y el 12 %. La mayor parte de las muestras pueden clasificarse como areniscas de grano mediano; sólo una pequeña proporción como areniscas finas o gruesas. Se ha observado que la granulometría podría ejercer un cierto papel en el control de la mineralización uranífera, ya que se halla presente donde el sedimento tiene mala selección (no se observa una moda definida).

b) Contenido de minerales pesados y magnéticos

En general los contenidos son bajos, entre 0,10 y 0,01 % para los minerales pesados (p.e. $> 2,8 \text{ g/cm}^3$) y muy bajos para los magnéticos ($< 0,01 \%$).

c) Porosidad efectiva*

Es muy variable, entre 2,3 y 12,4 %, pero en general menor en los niveles superiores del miembro samítico, donde la proporción de carbonatos es menor. En algunos niveles se insinúa una correlación directa con los contenidos uraníferos.

d) Petrografía

A continuación se consignan algunos caracteres comunes a la mayor parte de las numerosas muestras estudiadas. En general son areniscas con alta proporción de plagioclasas ácidas, fuertemente calcitizadas (a veces completamente) y alteradas a sericita y caolín. Para calificar esta proporción tan grande de feldespato, y a pesar de que en muchos casos no se pudo establecer con seguridad la existencia de feldespatos potásicos, se denominó a varias de ellas "areniscas arcósicas" para denotar la gran proporción de aquéllos. La textura de la masa principal muestra una angulosidad muy grande en los clastos, motivo que llevó a veces a calificarlas como "brechosas". Además se nota, incluso megacópicamente, la alternancia de bandas de menos de uno y hasta dos centímetros de espesor, caracterizadas por una buena selección y redondeamiento de sus granos (casi exclusivamente de cuarzo) lo que contrasta con la masa principal. ES

* Porosidad efectiva: conjunto de poros no confinados, es decir, que se hallan en contacto mutuo y con el exterior.

tas capas se intercalan a intervalos irregulares, del orden de uno o más metros. La explicación de la presencia de estas capas podría buscarse en la variación temporal de la capacidad del agente de transporte y en el origen de los clastos.

Si bien las rocas son coherentes, la observación microscópica comprueba la fuerte alteración de los feldespatos (caolinización, sericitización). En las plagioclasas la alteración más intensa es la calcitización, la que llega a ser tan importante en algunos casos que los clastos, más que de plagioclasas, parecen ser de carbonatos.

e) Minerales de la fracción arcilla

El reconocimiento de los minerales de esta fracción se hizo por difracción de rayos X, siguiendo técnicas de calentamiento y expansión, determinando minerales de los grupos illita, caolinita, montmorillonita, y en pocos casos dickita e interestratificadas.

En algunos sectores, en especial en niveles superiores del miembro samítico, suele darse una correlación entre presencia de montmorillonita y altos contenidos uraníferos.

f) Minerales de uranio

Se observaron las siguientes especies: brannerita (aproximadamente $U_2Ti_2O_6$) como mineral principal, pechblenda y cantidades muy subordinadas de cofinita $[U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}]$; como minerales de alteración se ha encontrado uranofano $[Ca(UO_2)(SiO_3)_2(OH)_2 \cdot 5 H_2O]$ y liebigita $[Ca_2(UO_2)(CO_3)_3 \cdot 10 H_2O]$ en muy pequeñas proporciones.

Las dos primeras especies, en muestras ricas en uranio, se presentan en individuos anulares de hasta 2 mm de diámetro o en bandas de 0,2 a 1,5 mm de ancho que cementan los clastos de la roca portadora; en muestras pobres adopta formas esferulíticas o subrectangulares, de 1 a 10 micrones de diámetro, aisladas o formando asociaciones que engloban los clastos de la arenisca.

g) Minerales opacos

Se comprobó la existencia de pirita, limonita, hematita, calcopirita y covellita.

h) Análisis químicos

Se han efectuado numerosas determinaciones por U_3O_8 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , CO_2 , SO_3 , V, P, Ti, Mo, Se, As, etc.

5.3.3. Consideraciones sobre la génesis de la mineralización uranífera

Para analizar de manera objetiva algunos de los principales problemas relativos a la génesis de yacimientos uraníferos, se debe considerar sucesivamente la procedencia del uranio, el mecanismo de transporte y los fenómenos de concentración del mismo.

Cuando se hace referencia al origen o procedencia de una concentración uranífera no es de extrañar la controversia entre distintas hipótesis que pretenden explicar la "fuente" de la misma, es decir la "zona de liberación" o "sistema de expulsión" de los elementos metalógenos. Se ha señalado en el punto 2.5 la importancia de las rocas graníticas y que autorizados especialistas sostienen la idea de la introducción del uranio en el ciclo de las aguas subterráneas por fluidos hidrotermales relacionados con manifestaciones magmáticas ácidas. Pero el estudio estructural del distrito ha demostrado que no hay fallas ni juegos de diaclasas que permitan suponer la acción de soluciones hidrotermales ascendentes, sino que por el contrario las fallas desplazan al mineral, lo que signa a éstas una actuación posterior, probablemente contemporánea con la fracturación en bloques de la Sierra, producida a fines del Tercer río.

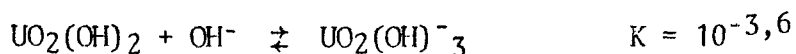
Se considera entonces que la mineralización es epigenética, teniendo como fuente principal a las tobas sobrepuestas o colaterales o intercaladas con las unidades portadoras, o a los mismos clastos de la arenisca, puesto que una buena proporción de ellos es material tobáceo. Por otra parte se ha señalado la existencia de un vulcanismo ácido de edad presumiblemente triásica, cuyo nivel radimétrico es muy superior al "background" regional. Si bien se ha comprobado que las rocas volcánicas retienen, en general, mucho más fuertemente el uranio que las rocas intrusivas, también se ha destacado en varios trabajos la posibilidad cierta de que los procesos de desvitrificación puedan liberar ese uranio (WRIGHT, *op. cit.*) ya que en algunos sectores del distrito, se ha destacado una cierta asociación entre uranio y montmorillonita, arcilla proveniente de la alteración de vidrio volcánico (NICOLLI *et al.*, 1973). Además se han efectuado determinaciones de uranio total en muestras de tobas que dan, para la mayor parte de ellas, contenidos inferiores a 2 ppm U. Estos valores son muy bajos para este tipo de rocas, señal de que procesos de lixiviación pueden haber tenido lugar a causa de los fenómenos de desvitrificación.

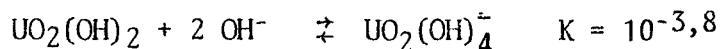
Los problemas relativos al transporte de soluciones mineralizantes pueden discutirse dentro de los siguientes términos:

- ¿En qué medio acuoso, dentro del rango posible en el ambiente estudiado, pueden desplazarse los elementos mineralizantes en una concentración razonable?
- Si la respuesta afirmativa define claramente las condiciones ambientales, ¿son compatibles tales condiciones con los factores que controlan la circulación de un acuífero a través de los poros de una roca huésped?
- ¿Qué cambios en las condiciones del medio, habitualmente gobernadas por variaciones locales en la composición de la roca huésped, pueden dar lugar a la precipitación de un mineral de uranio?

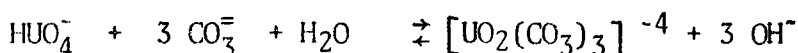
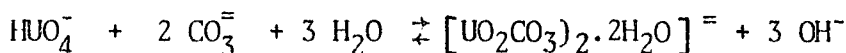
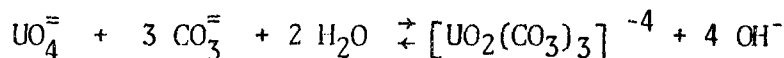
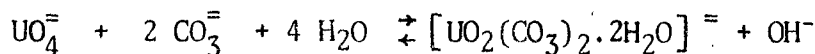
A continuación se presentan algunas características de los compuestos de uranio en solución.

El uranio al estado de oxidación +6 forma hidróxidos, en general más estables que sus óxidos respectivos. El hidróxido de uranilo es levemente soluble en soluciones ácidas o alcalinas:





Estos son los complejos diuranato y uranato, respectivamente, más comúnmente escritos en la forma HUO_4^- y UO_4^{2-} (sin H_2O). La pequeña magnitud de las constantes significa que la solubilidad toma valores apreciables sólo en el caso de soluciones fuertemente alcalinas. En cambio, la solubilidad aumenta grandemente con la presencia de CO_2 , debido a la formación de complejos carbonatados:

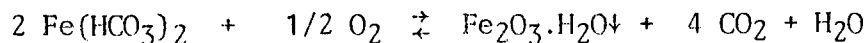
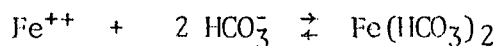


Los campos de estabilidad de los complejos así formados, UDC y UTC, ya han sido considerados en el punto 2.2.2.

A partir de las ecuaciones anteriores se calcula, por ejemplo, que una solución a pH 7 con 0,01 M de carbonato total contendría aproximadamente 10^{-4} M de UDC y en una solución libre de carbonatos, sólo 10^{-8} M de UO_2^{++} , lo que indica que, la adición de CO_2 al sistema ha hecho incrementar la solubilidad del uranio 10.000 veces.

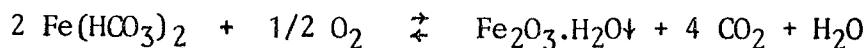
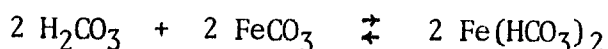
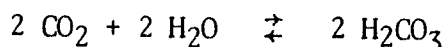
Asociado con el contenido en CO_2 debe considerarse el poder de disolución del regimen de aguas circulantes, ya que tales soluciones atacan a las rocas carbonatadas formando bicarbonato (soluble). La solubilidad de los carbonatos aumenta exponencialmente con la disminución del pH (ver Fig. 2.8).

Si hay disponibilidad de O_2 y de cationes polivalentes, se favorecen estos procesos. Por ejemplo el ion ferroso se oxida, puesto que el potencial del semiprocso correspondiente al oxígeno para el rango de pH corriente en aguas naturales corresponde a los rangos de estabilidad del ion férrico.



proceso favorecido con la precipitación de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y subsiguiente liberación de CO_2 que pasa a solución en una proporción que depende de la presión parcial de CO_2 en el medio en que ocurre la reacción. Estos procesos están íntimamente ligados con la pigmentación de las areniscas, fenómeno que discutiremos más adelante.

Del balance de moléculas de CO_2 consumidas o liberadas a lo largo del proceso analizado:



se pone en evidencia que la oxidación de Fe^{++} a Fe^{+++} libera el doble del número de moléculas de CO_2 que son consumidas.

5.3.4. Pigmentación de areniscas

Las observaciones de campo han llevado la atención hacia el hecho de que las mayores concentraciones de uranio se encuentran en ciertas zonas de las areniscas fuertemente pigmentadas con tonos rojos, pardo-rojizos y rojo-violáceos. A continuación se hacen algunas consideraciones acerca de las condiciones ambientales propicias para la formación y fijación de dichos pigmentos en "bandas" cuyos valores redimétricos y químicos por U_3O_8 son considerablemente mayores que en el resto de la arenisca.

Los colores pardo-rojizos u ocreos en areniscas se deben habitualmente a ciertos óxidos u óxidos hidratados de hierro, depositados a partir de aguas portadoras de Fe^{II} , comúnmente al estado de bicarbonato. Si bien los óxidos hidratados que se forman pueden presentar proporciones variables de agua, dichas diferencias no son significativas entre pigmentos distintos.

Son numerosos los trabajos experimentales sobre precipitación de óxidos hidratados de hierro, a partir de soluciones bicarbonatadas ferrosas. En ellos se consigna que una solución portadora de hierro, en reposo, expuesta al aire, forma simultáneamente óxidos rojos y ocreos. Los rojos se desarrollan como una pátina sobre la superficie, en tanto que los ocreos precipitan en el seno de la solución. La formación de pigmentos rojos está favorecida por el aumento del área de interfase aire-solución y la formación de ocreos por el aumento de aire disuelto en la solución.

Se ha comprobado experimentalmente que una arena mezclada con una solución de sal de hierro, expuesta al aire a 50°C, forma una arenisca sintética rojiza (HOFER y WELLER, 1947); pero una arena similar sumergida en la misma solución a la misma temperatura, da una arenisca sintética con pigmento ocre.

Estos autores manifiestan que una solución de $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ que se oxida, va produciendo una costra o pátina superficial de un pigmento castaño, mientras que en el seno de la solución se va depositando un precipitado ocre.

Las similares condiciones experimentales de formación, nos permiten homologar óxidos rojos y castaños. Estudiadas sus estructuras por difracción de rayos X da:

- Pigmento castaño: $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (lepidocrocita)

- Pigmento ocre : $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (goethita)

Normalmente γ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es inestable, descomponiéndose a γ Fe_2O_3 (maghemita, roja) y este compuesto así formado es a su vez metaestable y puede pasar a α Fe_2O_3 (hematita, roja).

Por lo tanto, es probable que los tonos pardos, castaños o rojos que se observan en areniscas conteniendo estos óxidos, sean debidos a la descomposición parcial de γ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La explicación de que la forma γ tiende a presentarse en superficie y la forma α a hacerlo a niveles más profundos, surge teniendo en cuenta dos hechos: que la presión parcial de CO_2 es, normalmente, mayor en la profundidad que en la superficie de un curso de agua, y que bajas concentraciones de CO_2 favorecen más la formación de γ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que de α $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5.3.5. Estudios con efecto Mössbauer

En muestras seleccionadas de los yacimientos "Dr. Bauliés" y "Los Reyunos" se intentó la separación por diversos métodos físicos de los pigmentos rojizos y ocres que se hallan fuertemente adheridos a los clastos de la arenisca como una fina pátina. El material seleccionado se empleó en la investigación por difracción de rayos X, pero no se logró la identificación de las especies presentes.

Por esas razones se recurrió al uso del efecto Mossbauer -espectroscopía nuclear resonante de rayos gamma libres de retroceso- técnica que proporciona información relacionada con estados de oxidación y número de coordinación del elemento que se estudia (Fe y Sn, principalmente) y en casos propicios permite la identificación de las especies presentes (GOLDANSKII y HERBER, 1968).

Se empleó un espectrómetro Mössbauer marca Elron, utilizando el modo de aceleración constante y una fuente de Co^{57} en cobre de aproximadamente 10 mCi, detectándose la radiación con un contador proporcional Reuter Stockes RSG61 de Ar. Las muestras pulverizadas se encapsularon entre discos de acrílico y las corridas se efectuaron a temperatura ambiente.

El espectro de la especie ocre (Fig. 5.7) muestra tres picos en la región paramagnética en -0,16 mm/seg, 0,52 mm/seg y 2,32 mm/seg, que pertenecen probablemente a un mineral de la serie de las cloritas (HERZENBERG, 1969; HERZENBERG y TOMS, 1966; HERZENBERG y RILEY, 1970).

La especie rojiza (Fig. 5.8) contiene superpuesto un espectro paramagnético, idéntico a la especie clara, y un espectro con estructura hiperfina magnética que posiblemente corresponda a γ Fe_2O_3 (maghemita).

Resulta llamativa la coincidencia de las intensidades relativas de los picos paramagnéticos de ambas muestras, la cual nos lleva a decir que con tienen cantidades relativas de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ similares, aunque no idénticas, siendo la muestra oscura más rica en hierro ferroso paramagnético, aún cuando no se pueda afirmar lo mismo respecto del hierro total.

5.3.6. Depositación del uranio

En un medio oxidante y aún en condiciones de suave reducción, los

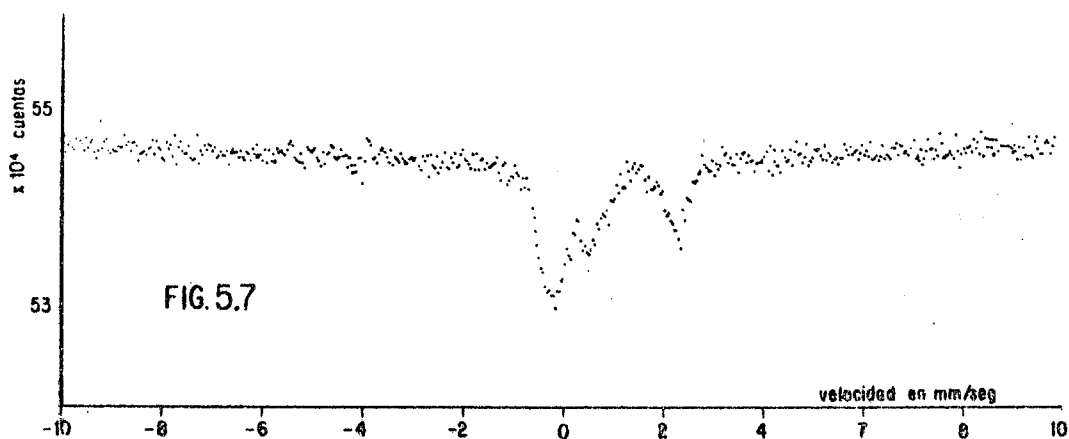


Fig. 5.7: Espectro Mössbauer de pigmentos ocres separados de la muestra ee 34.107 (yacimiento "Dr. Baulíes", sector Tigre I) a temperatura ambiente, con fuente Co^{57}/Cu .

(Tomado de NICOLLI, 1972)

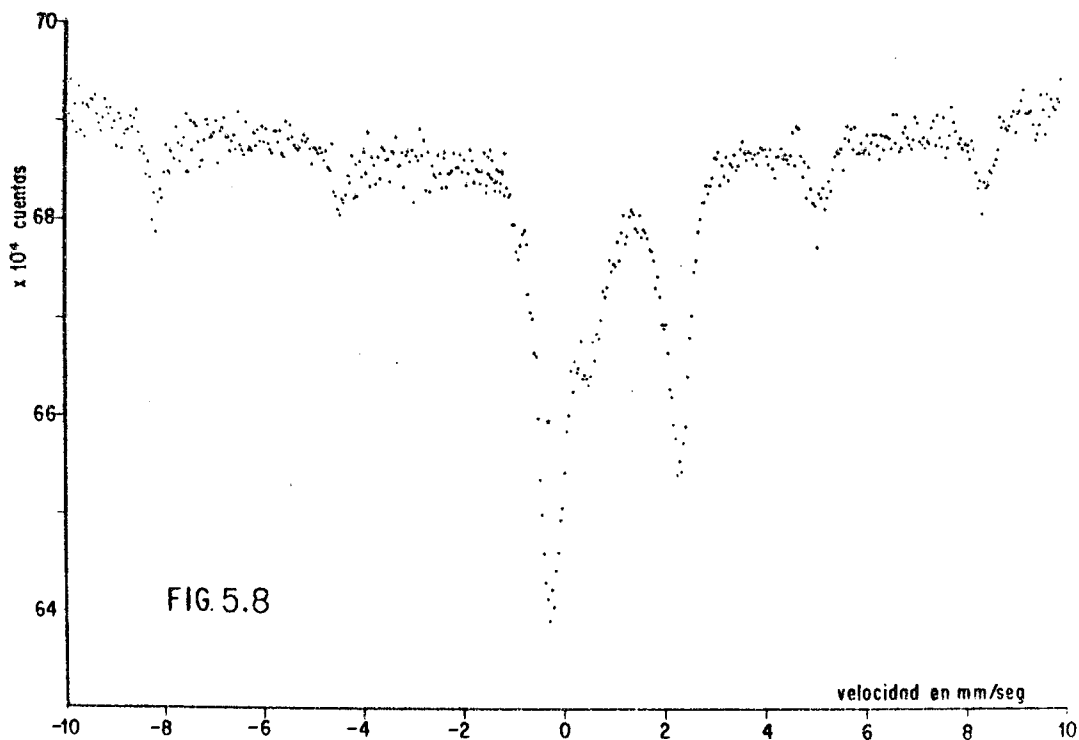


Fig. 5.8: Espectro Mossbauer de pigmentos rojizos separados de la muestra ee 34.106 (yacimiento "Dr. Baulíes", sector Tigre I) a temperatura ambiente con fuente Co^{57}/Cu .

(Tomado de NICOLLI, 1972)

complejos UDC y UTC son suficientemente estables como para ser vehículo de concentraciones considerables de U, pero cualquier cambio, por ejemplo en los valores de pH, de Eh o de las presiones parciales de CO₂ en las soluciones portadoras, puede producir descomposición de los complejos y precipitación de UO₂(OH)₂.n H₂O, que por deshidratación posterior, dará lugar a la formación de pechblenda y de otros óxidos complejos.

Tomando en consideración los fenómenos expuestos en los puntos anteriores e interpretando los resultados de los estudios sedimentológicos, petrologógicos y geoquímicos, con especial referencia al estudio de muestras por efecto Mössbauer, la explicación de los procesos que han dado lugar a las acumulaciones uraníferas del distrito de Sierra Pintada, debe buscarse en fenómenos locales de reducción en ambientes de soluciones metalógenas a bajas temperaturas.

La magnitud del proceso de reducción por liberación de S²⁻ es función del contenido en sulfuros de la roca huésped y de la posibilidad de desarrollo de bacterias. Cabe entonces la pregunta: ¿Tales bacterias encuentran el medio más adecuado para su desarrollo en zonas próximas al nivel superior del acuífero o a sus bordes, por cuanto allí la presión parcial de CO₂ es menor que en el seno del mismo?

Si la respuesta es afirmativa sería explicable la distribución de las mayores concentraciones de uranio coincidentes con los niveles de areniscas pigmentadas con tonos rojizos, pardo-rojizos y rojo-violáceos, ya que la formación de tales pigmentos se ve favorecida en dichos niveles.

Con referencia al contenido uranífero de niveles en donde predomina la variedad α Fe₂O₃.H₂O (pigmentación ocre) se debe señalar la capacidad de sorción de limonitas (goethitas) jóvenes, formadas in situ y la posibilidad de redistribución a partir de los horizontes rojizos.

Otros factores de control son la posibilidad de reducción del U^{VI} a U^{IV} por acción del Fe^{II} proveniente de cloritas (también presente en los pigmentos) y los procesos de limonitización de la pirita que libera S²⁻ provocando fuertes variaciones locales en el valor del Eh.

La intercalación en las areniscas, a modo de bandas, de horizontes con distintos pigmentos, podría interpretarse como debida a vasculaciones del nivel del acuífero. Estos fenómenos pueden complicar grandemente la interpretación del cuadro depositacional del uranio.

6. BIBLIOGRAFIA CITADA EN EL TEXTO

- ADLER, H.H., 1974. Concepts of uranium-ore formation in reducing environments in sandstones and other sediments. En: Formation of Uranium Ore Deposits. (Proc. Symp. Athens). IAEA, Vienna, 141-168.
- ADLER, H.H. y SHARP, B.J., 1967. Uranium ore rolls - occurrence, genesis, and physical and chemical characteristics. En: Guidebook to the Geology of Utah, 21, 53-77.
- AL-SHAIEB, Z., OLMSTED, R.W., SHELTON, J.W., MAY, R.T., OWENS, T.T. y HANSON, R.E., 1977. Uranium potential of Permian and Pennsylvania sandstone in Oklahoma. Bull. Am. Assoc. Pet. Geol., 61, 360-375.
- ALTSCHULER, Z.S., CLARKE, R.S., Jr. y YOUNG, E.J., 1958. Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 314-D, 45-90.
- AUSTIN, S.R., 1970. Some patterns of sulfur isotope distribution in uranium deposits. Wyo. Geol. Assoc. Earth Sci. Bull., 3, 5-22.
- BAAS BECKING, L.G.M. y MOORE, D., 1961. Biogenic sulfides. Econ. Geol. 56, 259-272.
- BARBIER, J., 1974. Continental weathering as a possible origin of vein-type deposits. Mineral. Deposita, 9, 271-288.
- BARBIER, J. y RANCHIN, G., 1969. Géochimie de l'uranium dans le massif de Saint-Sylvestre (Limousin, Massif Central français); occurrence de l'uranium géochimique primaire et processus de remaniements. Sci. de la Terre, Mem. 15, 115-157.
- BARTHEL, F.H., 1974. Review of uranium occurrences in Permian sediments in Europe with special reference to uranium mineralization in Permian sandstone. En: Formation of Uranium Ore Deposits. (Proc. Symp. Athens), IAEA, Vienna, 277-289.
- BARTON, P.B., Jr., 1958: Synthesis and properties of carnotite and its alkali analogues. Am. Mineralogist, 43, 799-817.
- BERNER, R.A., 1973. Pyrite formation in the oceans. En: Proc. Symp. Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, Tokyo, 1970. The Clarke Company, Washington D.C., 1, 402-417.
- BERTHELIN, J.R., 1974. Consideraciones sobre el papel que desempeñan las sustancias orgánicas naturales de carácter húmico en la concentración del uranio, por M. Martín Calvo. Discusión. En: Formation of Uranium Ore Deposits (Proc. Symp. Athens) IAEA, Vienna, pág. 137.
- BIRCH, F., 1965. Speculations on the earth's thermal history. Geol. Soc. America Bull., 76, 133-154.

- BJERRUM, J., SCHWARZENBACH, G. y SILLEN, L.G., 1958. Stability constants. Part II. Inorganic Ligands. Spec. Pub. N° 7. The Chemical Society, London.
- BLASER, R., 1974. Consideraciones sobre el papel que desempeñan las sustancias orgánicas naturales de carácter húmico en la concentración del uranio, por M. Martín Calvo. Discusión. En: Formation of Uranium Ore Deposits. (Proc. Symp. Athens), IAEA, Vienna, pág. 136.
- BOHSE, H., ROSE-HANSEN, J., SØRENSEN, H., STEEFELT, A., LØVBORG, L. y KUNZENDORF, H., 1974. On the behaviour of uranium during crystallization of magmas - with special emphasis on alkaline magmas. En: Formation of Uranium Ore Deposits. (Proc. Symp. Athens). IAEA, Vienna, 49-60.
- BOWIE, S. H. U., 1975. Where to prospect for uranium. En: Recognition and Evaluation of Uraniferous Areas (Proc. Tech. Comm. Meeting, Vienna, 1977). IAEA, 151-164.
- BOYLE, R.W., 1974. Elemental associations in mineral deposits and indicator elements of interest in geochemical prospecting. Geol. Surv. Canada, Paper 74-45, 40 p.
- BREGER, I.A., 1974. The role of organic matter in the accumulation of uranium. The organic geochemistry of coal-uranium association. En: Formation of Uranium Ore Deposits (Proc. Symp. Athens). IAEA, Vienna, 99-124.
- BULLWINKEL, E.P., 1954. The chemistry of uranium in carbonate solutions. Tropical Report RMO-2614. The Merrill Co., San Francisco.
- CLARK, S.P., Jr. y RINGWOOD, A.E., 1964. Some properties of the earth and other terrestrial planets (abs.). Am. Geophys. Union Trans., 45, 105.
- CLARKE, F.W., 1924. The data of geochemistry. U.S. Geol. Survey Bull. 770.
- CONANT, L.C. y SWANSON, V.E., 1961. Chattanooga shale and related rocks of central Tennessee and nearby areas. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 357, 91 p.
- CONNAN, J. y CASSON, A.M., 1977. Relationship between organic matter and uranium in a strata-bound ore accumulation (Lodeve Basin, France). Abstr. Pap. 17th Cong. Geol. Soc. S. Af., Johannesburg, 23-24.
- CHENEY, E.S. y JENSEN, M.L., 1966. Stable isotopic geology of the Gas Hills, Wyoming, uranium district. Econ. Geol., 61, 44-71.
- CHENEY, E.S. y TRAMMELL, J.W., 1973. Isotopic evidence for inorganic precipitation of uranium roll ore bodies. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 57, 1297-1304.
- CHRIST, C.L. y CLARK, J.R., 1960. Crystal chemical studies of some uranyl oxide hydrates. Am. Mineralogist, 45, 1026-1061.

- DAHL, A.R. y HAGMAIER, J.R., 1974. Genesis and characteristics of the southern Powder River basin uranium deposits, Wyoming, U.S.A. En: Formation of Uranium Ore Deposits. (Proc. Symp. Athens), IAEA, Vienna, 201-218.
- DAHLKAMP, F.J., 1975. Geochronological-metallogenetic correlation of uranium mineralization. En: Recognition and Evaluation of Uraniferous Areas (Proc. Tech. Comm. Meeting, Vienna, 1977), IAEA, 131-148.
- DARNLEY, A.G., CHARBONNEAU, B.W. y RICHARDSON, K.A., 1975. Distribution of uranium in rocks as a guide to the recognition of uraniumiferous regions. En: Recognition and Evaluation of Uraniferous Areas. (Proc. Tech. Comm. Meeting Vienna, 1977). IAEA, 55-86.
- DAVIS, J.F., 1969. Uranium deposits of the Powder River Basin. Univ. Wyo. Contrib. Geol., 8, 131-141.
- DELTOMBE, E., 1956. Comportement électrochimique de l'uranium. Rapport Technique N° 31, Centre Belge d'Etude de la Corrosion.
- DELTOMBE, E., de ZOUBOV, N. y POURBAIX, M., 1956. Comportement électrochimique du vanadium. Rapport Technique N° 29, Centre Belge d'Etude de la Corrosion.
- DERRY, D.R., 1973. Ore deposition and contemporaneous surfaces. Econ. Geol., 68, 1374-1380.
- DICKINSON, K.A., 1976. Sedimentary depositional environments of uranium and petroleum host rocks of the Jackson Group, South Texas. Journ. Research U.S. Geol. Survey, 4, 615-629.
- DOUROS, J.D., 1967. The relationship of microorganisms to uranium and other mineral deposits. U.S.A.E.C. Open-File Rep., 51 p.
- EVANS, H.T., jr., y GARRELS, R.M., 1958. Thermodynamic equilibria of vanadium in aqueous systems as applied to the interpretation of the Colorado Plateau ore deposits. Geochim. Cosmochim. Acta, 15, 131-149.
- EVERHART, D.L., 1951a. Geology of uranium deposits-a condensed version. U.S.A. E.C. Rep. RMO-732, 33 p.
- EVERHART, D.L., 1951b. Uranium deposits in sedimentary formations of Triassic and Jurassic age. Am. Assoc. Pet. Geol. Ann. Meet., St. Louis, 7 p.
- FERSMAN, A.E., 1922. La geoquímica en Rusia. Trad. Ingl. S.I. Tomkeieff, Nature 154, p. 814 (1944).
- FISCHER, R.P., 1970. Similarities, differences and some genetic problems of the Wyoming and Colorado Plateau types of uranium deposits in sandstone. Econ. Geol., 65, 778-784.
- GABELMAN, J.W., 1975. Orogenic and taphrogenic uranium concentration. En: Recognition and Evaluation of Uraniferous Areas. (Proc. Tech. Comm. Meeting, Vienna, 1977). IAEA, 109-121.

- GABELMAN, J.W., 1977. Migration of Uranium and Thorium - Exploration Significance. Studies in Geology 3. Am. Assoc. Pet. Geol., 168 p.
- GAMBA, M.A., 1978. Geoquímica del uranio en las aguas subterráneas del valle del río Conlara, provincias de San Luis y Córdoba: facies hidrogeoquímicas y estudios termodinámico-químicos relacionados con fenómenos de transporte y precipitación de UO_2 . C.N.E.A., Gerencia de Exploración, Inf. 1234, inéd.
- GARRELS, R.M., 1953. Some thermodynamic relations among the vanadium oxides and their relation to the oxidation state of vanadium ores of the Colorado Plateau. Am. Mineralogist, 38, 1251-1265.
- GARRELS, R.M., 1955. Some thermodynamic relations among the uranium oxides and their relation to the oxidation states of the uranium ores of Colorado Plateau. Am. Mineralogist, 40, 1004-1021.
- GARRELS, R.M. y CHRIST, C.L., 1965. Solutions, Minerals and Equilibria. Harper & Row, New York, 450 p.
- GAST, P.W., 1968. Upper mantle chemistry and evolution of the Earth's crust. En: The history of the earth's crust. Princeton Univ. Press. 15-27.
- GAYER, K.H. y LEJDER, H., 1955. The solubility of uranium trioxide $UO_3 \cdot H_2O$ in solutions of sodium hydroxide and perchloric acid at 25°C. Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 1448-1450.
- GERMANOV, A.N., BATULIN, S.G., VOLKOV, G.A., LISITSIN, A.K. y SEREBRENNIKOV, V.S., 1958. Some regularities of uranium distribution in underground waters. En: Proc. 2nd. U.N. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy. II, 161-177.
- GOLDANSKII, V.I. y HERBER, R.H., 1968. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Academic Press, N. York, 701 p.
- GOLDSCHMIDT, V.M., 1923. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Videnskapsselskapets Skrifter. I. Mat-naturv. Klasse, N° 3.
- GOLDSCHMIDT, V.M., 1933. Grundlagen der quantitativen Geochemie. Fortschr. Mineral. Krist. Petrog., 17, 112.
- GOLDSCHMIDT, V.M., 1937. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten. Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I. Mat.-naturv. Klasse, N° 4.
- GOLDSCHMIDT, V.M., 1954. Geochemistry. Oxford, Clarendon Press, 730 p.
- GRANGER, H.C. y WARREN, C.G., 1969. Unstable sulfur compounds and the origin of roll-type uranium deposits. Econ. Geol., 64, 160-171.
- GRANGER, H.C. y WARREN, C.G., 1974. Zoning in the altered tongue associated with roll-type uranium deposits. En: Formation of Uranium Ore Deposits. (Proc. Symp. Athens). IAEA, Vienna, 185-200.

- GRUNER, J.W., 1956a. A comparison of black uranium ore deposits in Utah, New Mexico, and Wyoming. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 300, 203-205.
- GRUNER, J.W., 1956b. Concentration of uranium in sediments by multiple migration-accretion. Econ. Geol., 51, 495-520.
- GRUTT, E.W., Jr., 1972. Prospecting criteria for sandstone-type uranium deposits. En: Uranium Prospecting Handbook. Inst. Min. Metall. Trans., London, 47-76.
- HAJI-VASSILIOUS, A. y KERR, P.F., 1973. Analytic data on nature of urano-organic deposits. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 57, 1291-1296.
- HARSHMAN, E.N., 1974. Distribution of elements in some roll-type uranium deposits. En: Formation of Uranium Ore Deposits (Proc. Symp. Athens). IAEA, Vienna, 169-183.
- HERZENBERG, C.L., 1969. Mössbauer Spectrometry as an Instrumental Technique for Determinative Mineralogy. En: Mössbauer Effect Methodology, I. Gruverman, ed., Plenum Press, vol. 5, 209-229.
- HERZENBERG, C.L. y TOMS, D., 1966. Mössbauer absorption measurements in iron containing minerals. J. Geophys. Research. 71, 2661-2677.
- HERZENBERG, C.L. y RILEY, D.L., 1970. Current Applications of Mössbauer Spectroscopy in Geochemistry. En: Developments in Applied Spectroscopy E.L. Grove, ed., Plenum Press, vol. 8, 267-291.
- HOFER, L.J.E. y WELLER, S., 1947. The nature of the iron compounds in red and yellow sandstone. Science, nov. 14, 470.
- HOSTETLER, P.B. and GARRELS, R.M., 1962. Transportation and precipitation of uranium and vanadium at low temperatures, with special reference to sandstone-type uranium deposits. Econ. Geol., 57, 137-167.
- I.A.E.A. URANIUM GEOLOGY WORKING GROUP VI., 1978. Relation of Metallogenic, Tectonic and Zoning Factors to the Origin of Uranium Deposits. En: Discussion of the Uranium Geology Working Groups IGC, Sydney, Tech. Rep. Series N° 183, Vienna, 73-80.
- JENSEN, M.L., 1958. Sulfur isotopes and the origin of sandstone-type uranium deposits. Econ. Geol., 53; 598-616.
- JENSEN, M.L., 1963. Sulfur isotopes and biogenic origin of uraniferous deposits of the Grants and Laguna districts. N.M. Bur. Min. Miner. Resour. Mem., 15, 182-190.
- JONES, G.E. y STARKEY, R.L., 1962. Some necessary conditions for fractionation of stable isotopes of sulfur by *Desulfovibrio desulfuricans*. En: Bio-geochemistry of Sulfur Isotopes - Symposium., Yale Univ., Dept. Geology, New Haven, Conn., 61-79.

- KATZ, S.S. y RABINOWITCH, E., 1951. The Chemistry of Uranium. Pt. 1: The elements, its binary and related compounds. McGraw Hill, New York, 609 p.
- KIRK, R.E. y OTHMER, D.F., eds., 1955. Thorium and Thorium compounds. En: Encyclopedia of Chemical Technology, 14, Interscience Encyclopedia, New York, 116-126.
- KNIPPING, H.D., 1974. The concepts of supergene versus hypogene emplacement of uranium at Rabbit Lake, Saskatchewan, Canada. En: Formation of Uranium Ore Deposits. (Proc. Symp. Athens), IAEA, Vienna, 531-549.
- KOVALEV, V.P. y MALYASOVA, Z.V., 1971. The content of mobile uranium in extrusive and intrusive rocks of the eastern margin of the South Minusinsk Basin. Geochem. Int. 8, 541-549. (Geokhimiya N° 7, 855-865; 1971).
- KRAUSKOPF, K.B., 1967. Introducción to Geochemistry. McGraw Hill, New York, 721 p.
- KUZNETSOV, S.I., IVANOV, M.V. y LYALIKOVA, N.N., 1963. Introduction to Geological Microbiology. McGraw Hill, New York, 252 p.
- LAAD HAGMAIER, J., 1971. The relation of uranium occurrences to groundwater flow systems. WGA Earth Sc. Bull., June, 19-24.
- LAMBERT, I.V. y HEIER, K.S., 1967. The vertical distribution of uranium, thorium and potassium in the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 377-390.
- LANGFORD, F.F., 1974. A supergene origin for vein-type uranium ores in the light of the Western Australian Calcrete-carnotite deposits. Econ. Geol., 69, 516-526.
- LARSEN, E.S., Jr., PHAIR, G., GOTTFRIED, D. y SMITH, W.S., 1956. Uranium in Magmatic Differentiation. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, 6, 240-247.
- LAVERTY, R.A., ASHWILL, W.R., CHENOWETH, W.L. y NORTON, D.L., 1963. Ore processes. N.M. Bur. Min. Miner. Resour. Mem., 15, 191-204.
- LEMOINE, A., 1975. Contribution a l'etude du comportement de UO₂ en milieu aqueux a haute temperature et haute pression. Doctoral Thesis, Université de Nancy I, France, 111 p.
- LINARES, E. y LATORRE, C.O., 1972. Nuevas edades radiométricas por el método potasio-argón, de rocas graníticas de Córdoba y San Luis. Actas V° Cong. Geol. Arg., I, 405-410, Buenos Aires (1973).
- LISITSIN, A.K., 1962. Form of occurrence of uranium in ground waters and conditions of its precipitation as UO₂. Geochemistry N° 9, 876-884 (Geokhimiya N° 9, 763-769; 1962).

- LISITSYN, A.K. y KUZNETSOVA, E.C., 1967. Role of microorganisms in development of geochemical reduction barriers where limonitization bedded zones wedge-out. Intern. Geol. Rev., 9, 1180-1191.
- LUBIMOVA, H.A., 1969. Thermal history of the earth. En: The earth's crust and upper mantle. P.J. Hart, ed. Am. Geophys. Union Geophys. Mon. 13, Natl. Acad. Sci.-Natl. Research Council Pub. 1708, 63-77.
- MARSHALL, W.L., 1955. Simplified high temperature sampling and use of pH for solubility determinations, system uranium trioxide-sulfuric acid-water. Anal. Chem., 27, 1923-1927.
- MARTIN, J., 1962. Fixation et transport de l'uranium par les substances humiques. Rapport CEA-2141.
- MARTIN CALVO, M., 1974. Consideraciones sobre el papel que desempeñan las sustancias orgánicas naturales de carácter húmico en las concentraciones del uranio. En: Formation of Uranium Ore Deposits. (Proc. Symp. Athens), IAEA, Vienna, 125-137.
- McKELVEY, V.E., EVERHART, D.L. y GARRELS, R.M., 1955. Origin of uranium deposits. Econ. Geol. 50, 464-533.
- McKENZIE, D.P., 1968. The geophysical importance of high temperature creep. En: The history of the earth's crust. R.A. Phinney, ed. Princeton Univ. Press, 28-44.
- MITTEMPERGER, M., 1974. Genetic characteristics of the uranium deposits associated with the Permian sandstones in the Italian Alps. En: Formation of Uranium Ore Deposits (Proc. Symp. Athens), IAEA, Vienna, 299-312.
- MOORE, G.W., 1954. Extraction of uranium from aqueous solution by coal and some other material. Econ. Geol. 49, 652-658.
- MOREAU, M., PUGHON, A., PUIBARAUD, Y. y SANSELME, H., 1966. L'uranium et les granites. Chron. Mines Recherche Mineral N° 350, 47-51.
- NAUMOV, G.B., 1961. Some physicochemical characteristics of the behavior of uranium in hydrothermal solutions. Geochemistry, 2, 127-147. (Geokhimiya N° 2, 115-132, 1961).
- NAUMOV, G.B. y MIRONOVA, O.F., 1965. Migration of uranium in hydrothermal carbonate solutions (according to physicochemical data). En: Problems of Geochemistry, N. I. Khitarov, ed., 2nd imp. 1970, 166-175.
- NICOLLI, H.B., 1972. Consideraciones sobre la génesis de depósitos uraníferos en areniscas: distrito de Sierra Pintada, dpto. San Rafael, provincia de Mendoza, República Argentina. Actas V° Cong. Geol. Arg., II, 223-242, Buenos Aires (1974).
- NICOLLI, H.B., CHAAR, E. y LATORRE, C.O., 1973. Características y génesis de los Yacimientos Nucleares "Dr. Bauliés" y "Los Reyunos", departamento San Rafael, provincia de Mendoza. Bol. Acad. Nac. Ciencias, Córdoba, 50, 147-166.

- NICOLLI, H. B., LUCERO, H.N. y GAMBA, M.A., 1972. Observaciones geológico-tecónicas y consideraciones sobre la geoquímica del uranio en las plutonitas de las Sierras de Los Gigantes, prov. de Córdoba, República Argentina. Actas V° Cong. Geol. Arg., II, 243-266. Buenos Aires (1974).
- NICOLLI, H. B., LUCERO MICHAUT, H.N. y GAMBA, M.A., 1976a. Geoquímica del uranio en el faldeo occidental de la Sierra de Comechingones y en el valle del río Conlara, provincia de San Luis. I. Observaciones geológico-tecónicas y distribución del uranio en plutonitas y en aguas de vertientes y de corrientes. Bol. Acad. Nac. Ciencias, Córdoba, 51, 225-242.
- NICOLLI, H. B., LUCERO MICHAUT, H.N. y GAMBA, M.A., 1976b. Geoquímica del uranio en el faldeo occidental de la Sierra de Comechingones y en el valle del río Conlara, provincia de San Luis. II. Aguas subterráneas y procesos de lixiviación, transporte y precipitación del uranio. Bol. Acad. Nac. Ciencias, Córdoba, 51, 243-264.
- NICOLLI, H.B., GAMBA, M.A., FERREYRA, R.E. y LARUMBE, F.H., 1975. Geoquímica de las plutonitas en la Sierra de los Gigantes, provincia de Córdoba, República Argentina: fenómenos relacionados con la distribución del uranio. Actas II° Cong. Ibero-Americano Geol. Econ. VI, 189-216.
- OSIPOV, D.K., ZHURAVLEV, R.S. y KOMARNITSKIY, G.M., 1964. Geochemistry of uranium in granitoids of the upper Kondoma massif (Gornaya Shoriya). Geochem. Int. 1, 340-345 (Geologiya i Geofizika, Acad. Cienc. URSS, 6, 48-57; 1964).
- PAVLOV, A.N. y SHEMYAKIN, V.N., 1967. A geochemical classification of natural waters. Geochemistry N° 4, 1159-1164. (Geokhimiya N° 12. 1482-1488, 1967).
- PEREL'MAN, A.I., 1967. Geochemistry of Epigenesis: Monographs in Geoscience. Plenum, New York, 266 p.
- POLDEVAART, A., 1955. Chemistry of the earth's crust. En: Crust of the earth. Geol. Soc. America Spec. Paper, 62, 119-144.
- POTY, B.P., LEROY, J. y CUNEY, M., 1974. Les inclusiones fluides dans les minerais des gisements d'uranium intragranitiques du Limousin et du Fores (Massif Central France). En: Formation of Uranium Ore Deposits. (Proc. Symp. Athens), IAEA, Vienna, 569-582.
- RACKLEY, R.I., 1976. Origin of Western-states type uranium mineralization. En: Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits. K. H. Wolf, ed., Elsevier Sci. Co., Amsterdam, 89-156.
- RACKLEY, R.I., SHOCKEY, P.N. y DAHILL, M.P., 1968. Concepts and models of uranium exploration. Wyo. Geol. Assoc. 20th Field Conf. Guideb. 115-124.
- RAFAL'SKII, R.P., 1958. Estudio experimental de las condiciones de transporte y deposición del uranio por las soluciones hidrotermales. II Conf. Int. Naciones Unidas sobre la utilización de la energía atómica con fines pacíficos, II, Ginebra, 161-175.

- RICH, R.A., HOLLAND, H.D. and PETERSEN, U., 1975: Vein-type uranium deposits. U.S.E.R.D.A., GJO-1640, 383 p.
- RINGWOOD, A.E., 1969. Composition and evolution of the upper mantle. En: The earth's crust and upper mantle. P.J. Hart, ed., Am. Geophys. Union Geophys. Mon. 13, Natl. Acad. Sci. Research Council Pub. 1708, 1-17.
- ROBERTSON, D.S., 1970. Uranium, its geological occurrence as a guide to exploration. En: Uranium Exploration Geology (Panel Proc. Ser.) IAEA, Vienna, 267-281.
- ROGERS, J.J.W. y ADAMS, J.A.S., 1969a. Thorium. En: Handbook of geochemistry. K. H. Wedepohl, ed. Springer Verlag, New York, 2, 39 p.
- ROGERS, J.J.W. y ADAMS, J.A.S., 1969b. Uranium. En: Handbook of geochemistry. K. H. Wedepohl, ed., Springer Verlag, New York, 2, 50 p.
- RONOV, A.B. y YAROSHEVSKY, A.S., 1969. Chemical composition of the earth's crust. En: The earth's crust and upper mantle. P.J. Hart., ed. Am. Geophys. Union Geophys. Mon. 13. Natl. Acad. Sci.-Natl. Research Council Pub. 1708, 663.
- RUBIN, B., 1970. Uranium roll front zonation in the southern Powder River basin, Wyoming. Wyo. Geol. Assoc. Earth Sci. Bull., 3, 5-8.
- SEELAND, D.A., 1975. Uranium and hydrocarbon exploration target areas suggested by Eocene stream patterns in the Wind River Basin, Wyoming. (Abst.), Econ. Geol., 70, 1329.
- SERGEYEVA, E.I., NIKITIN, A.A., KHODAKOVSKIY, I.L. y NAUMOV, G.B., 1972. Experimental investigation of equilibria in the system $UO_3-CO_2-H_2O$ in 25-200°C temperature interval. Geochem. Int., 9, 900-910 (Geokhimiya N° 11, 1340-1350, 1972).
- SHATKOV, G.A., SHATKOVA, L.N. y GUSHCHIN, Ye. N., 1970. The distribution of uranium, thorium, fluorine, chlorine, molybdenum, and niobium in liparites and acid volcanic glasses. Geochem. Int. 7, 1051-1063. (Zapiski Vses. Mineralog. Obshch., 99, 165-177, 1970).
- SHAWE, D.R., ARCHBOLD, N.I. y SIMMONS, G.C., 1959. Geology and uranium-vanadium deposits of the Slick Rock district, San Miguel and Dolores counties, Colorado. Econ. Geol., 54, 395-415.
- SHCHERBINA, V.V., 1956. Complex ions and the transfer of elements in the supergene zone. Geochemistry N° 5, 486-493.
- SHOCKEY, P.N., RACKLEY, R.I. y DAHILL, M.P., 1968. Source beds and solutions fronts. Remarks Wyo. Met. Sect. AIME, Feb. 27, 7 p.
- SIEGEL, F.R., 1974. Applied Geochemistry. J. Wiley & Sons, New York, 353 p.
- SILVERMAN, M.P., 1967. Mechanism of bacterial pyrite oxidation. J. Bacteriol., 94, 1046-1051.

- SMITH, E.E.N., 1974. Review of current concepts regarding vein deposits of uranium. En: Formation of Uranium Ore Deposits. (Proc. Symp. Athens), IAEA, Vienna, 515-529.
- STANIER, R.V., DOUDORFF, M. y ADELBERG, E.A., 1963. The Microbial World. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, N.J., 2nd. ed., 750 p.
- STUCKLESS, J.S., BUNKER, C.M., BUSH, C.A., DOERING, W.P. y SCOTT, J.H., 1977. Geochemical and petrological studies of a uraniferous granite from the Granite Mountains, Wyoming. Journ. Research U.S. Geol.Surv., 5, 61-81.
- SZALAY, A., 1958. The significance of humus in the geochemical enrichment of uranium. Proc. 2nd. U.N. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, II, 182-186.
- SZALAY, A., 1964. Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of UO_2^{+2} and other cations. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1605-1614.
- SZALAY, A. y SAMSONI, A., 1973. Investigations on the leaching of uranium from crushed magmatic rocks. En: Proc. Symp. on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, I, 261-272. También en: Geochem. Int. 6, 613-623 (1969).
- TUGARINOV, A.I. y NAUMOV, G.B., 1974. Die Migrations-und Absatzverhältnisse des Urans bei der endogenen Erzbildung. Zeits. Angew.Geo., 20, 410-413.
- UYEDA, S., 1972. Deriva de los continentes y tectónica de placas. La Recherche, N° 25, París. (Traducción R.A. Jemma; CNEA, MP/S.R. 2).
- VINE, J.D., SWANSON, V.E. y BELL, K.G., 1958. The role of humic acids in the geochemistry of uranium. Proc. 2nd U.N. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, II, 187-191.
- Von HERZEN, R.P. y LEE, W.H.K., 1969. Heat flow in oceanic regions. En: The earth's crust and upper mantle. P.J. Hart, ed., Atm. Geophys Union Geophys. Mon. 13, Natl. Acad. Sci.-Natl. Research Council Pub. N° 1708, 88-95.
- WATERS, A.C. y GRANGER, H.C., 1953. Volcanic debris in uraniferous sandstone and its possible bearing on the origin and precipitation of uranium. U.S. Geol. Survey Circ. 224, 26 p.
- WHITTAKER, E.J.W. y MUNTUS, R., 1970. Ionic radii in geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 945-956.
- WOODWARD, L.A., KAUFMAN, W.H., SCHUMACHER, O.L. y TALBOT, L.W., 1974. Strata-bound copper deposits in Triassic sandstone of Sierra Nacimiento, New Mexico. Econ. Geol., 69, 108-120.
- WRIGTH, R.J., 1978. Uranium Geology Working Group II: Sedimentary basins and sandstone-type uranium deposits. Discussion. En: Discussion of the Uranium Geology Working Groups, IGC, Sydney. IAEA. Tech. Rep. Ser. N° 183, Vienna, 19-30.

- WYLLIE, P.J., 1971. The dynamic earth. J. Wiley & Sons, New York, 416 p.
- YATSIMIRSKII, K.V. y VASIL'YEV, V.P., 1959. Konstanty Nestoykosti Kompleksnykh Soyedineniy (Constantes de estabilidad de compuestos complejos). Izd. Akad. Nauk, SSSR, Moscow.
- YERMOLAYEV, N.P., ZHIDIKOVA, A.P. y ZARINSKIY, V.A., 1965. Transport of uranium in aqueous solutions in the form of complex silicate ions. Geochem. Int., 2, 629-641.
- YOUNG, R.G., 1964. Distribution of uranium deposits in the White Canyon - Monumental Valley district, Utah - Arizona. Econ. Geol., 59, 850-873.
- ZAJIC, J.E., 1969. Microbial Biochemistry. Academic Press, New York, 330 p.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>1. FUENTES PRIMITIVAS DE LOS RADIOELEMENTOS</u>	3
1.1. MODELO METEORICO	3
1.2. MODELO LITOLOGICO TERRESTRE	3
1.3. MODELO DE FLUJO TERMICO	6
1.4. COMPARACION DE LOS MODELOS METEORICO, PLANETARIO LITOLOGICO Y DE FLUJO TERMICO	6
1.5. PRINCIPIOS QUE RIGEN EL ASCENSO Y CONCENTRACION DE LOS ELEMENTOS RADIATIVOS	7
1.6. LOS RADIOELEMENTOS: GENERALIDADES	8
1.7. CICLO GEOQUIMICO DEL URANIO Y DEL TORIO	11
<u>2. PROCESOS DE MOVILIZACION CORTICAL DEL URANIO</u>	13
2.1. LA FORMACION DE IONES COMPLEJOS	13
2.2. LA QUIMICA DE LOS PROCESOS HIDROTERMALES	15
2.2.1. <u>El sistema U-O₂-H₂O</u>	16
2.2.2. <u>El Sistema U-O₂-H₂O-CO₂</u>	17
2.2.3. <u>El efecto de otros componentes</u>	23
2.2.4. <u>El sistema V - O₂ - H₂O</u>	25
2.2.5. <u>El sistema U - V - K - O₂ - H₂O - CO₂</u>	26
2.3. EL AMBIENTE HIDROLOGICO DE LOS PROCESOS HIDROTERMALES	26
2.4. LA QUIMICA DE LOS PROCESOS SUPERGENICOS.	27
2.5. FUENTES DE URANIO LIXIVIABLE	27
<u>3. PROCESOS DE FIJACION DEL URANIO</u>	29
3.1. FENOMENOS DE REDUCCION.	29
3.2. PERDIDA DE CO ₂	29
3.3. EL PAPEL DE LA MATERIA ORGANICA	30

	<u>Pág.</u>
3.4. OTROS PROCESOS DE FIJACION DEL URANIO.	31
3.5. EL CONCEPTO DE CELDA GEOQUIMICA.	32
3.5.1. <u>Ambiente reductor</u>	35
3.5.2. <u>Ambiente oxidante</u>	37
3.5.3. <u>Condiciones fisicoquímicas</u>	38
3.5.4. <u>Carácter de la alteración</u>	38
4. <u>ASOCIACIONES GEOQUIMICAS</u>	39
4.1. RELACION DE FACTORES METALOGENICOS Y TECTONICOS CON EL ORIGEN DE LOS DEPOSITOS DE URANIO.	39
4.2. ASOCIACION DEL URANIO CON OTROS ELEMENTOS.	42
5. <u>ALGUNOS ESTUDIOS SOBRE LA GEOQUIMICA DEL URANIO EFECTUADOS POR LA COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA (REPUBLICA ARGENTINA)</u> .	44
5.1. GEOQUIMICA DEL URANIO EN LAS PLUTONITAS DE LA SIERRA DE LOS GIGANTES, PROVINCIA DE CORDOBA	45
5.1.1. <u>Geología del área</u>	45
5.1.2. <u>Las rocas graníticas.</u>	45
5.1.3. <u>Tectónica</u>	47
5.1.4. <u>Discusión</u>	47
5.2. GEOQUIMICA DEL URANIO EN EL FALDEO OCCIDENTAL DE LA SIERRA DE COMECHINGONES Y EN EL VALLE DEL RIO CONLARA, PROVINCIA DE SAN LUIS	50
5.2.1. <u>Consideraciones geológicas.</u>	50
5.2.2. <u>Discusión</u>	51
5.3. ALGUNOS PROCESOS GEOQUIMICOS RELACIONADOS CON LA GENESIS DE LOS YACIMIENTOS URANIFEROS DEL DISTRITO DE SIERRA PIN TADA, PROVINCIA DE MENDOZA	57
5.3.1. <u>Características geológicas</u>	58
5.3.2. <u>Parte Experimental</u>	61
5.3.3. <u>Consideraciones sobre la génesis de la mineraliza- ción uranífera</u>	62

	<u>Pág.</u>
5.3.4. <u>Pigmentación de areniscas</u>	65
5.3.5. <u>Estudios con efecto Mössbauer</u>	66
5.3.6. <u>Depositación del uranio</u>	66
6. <u>BIBLIOGRAFIA CITADA EN EL TEXTO.</u>	69