

Influencia mareal en el comportamiento del uranio en un estuario afectado por drenaje ácido de mina

Laura Sánchez-López (1*), Jonatan Romero-Matos (1), Rafael Pérez-López (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (Spain)

* corresponding author: laura.sanchez@dct.uhu.es

Palabras Clave: Marea, Uranio, Ría de Huelva, Movilidad. **Key Words:** Tide, Uranium, Ría de Huelva, Mobility.

INTRODUCCIÓN

El uranio (U) es un elemento radiactivo natural que puede encontrarse en cuerpos de agua, constituyendo un problema tanto para la salud pública como para el medio ambiente debido a su elevada toxicidad y sus efectos adversos. Diversos estudios han documentado la presencia de uranio en el estuario de la Ría de Huelva, siendo los principales aportes de este elemento los ríos Tinto y Odiel, ambos gravemente contaminados por drenaje ácido de mina (AMD), así como las balsas de fosfoyesos ubicadas en la orilla del subestuario del río Tinto (Pérez-López et al., 2023). La movilidad del uranio en la Ría de Huelva está influida por la precipitación de hierro, la cual se produce durante la mezcla de agua ácida fluvial con agua marina alcalina. En particular, el U es eliminado de solución a valores de pH entre 4 y 6; sin embargo, a pH más elevados se observa un incremento en la concentración de U en la fracción disuelta (Hierro et al., 2013). El presente trabajo trata de mostrar el papel de la schwertmannita $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}]$, principal precipitado de Fe que flocula durante la neutralización del AMD en el estuario (Pérez-López et al., 2023), en la retención y/o liberación de U bajo diferentes condiciones de marea que se producen en el tránsito estuarino hasta alcanzar el Océano Atlántico.

MATERIAL Y MÉTODOS

El punto de muestreo se sitúa en el muelle de San Juan del Puerto (Huelva), en el dominio fluvial del subestuario del río Tinto (37°18'18" N, 6°51'0" W). Se realizaron dos campañas de muestreo con caudal fluvial bajo sin lluvias durante los días previos: (A) 29/03/2023 con marea muerta, y (B) 18/04/2023 con marea viva. Se tomaron muestras de agua superficial utilizando un automuestreador (Teledyne ISCO) programado con una frecuencia de una hora durante 24 horas. Las muestras se filtraron a 0,45 μm y se acidularon con HNO_3 suprapuro. Asimismo, se tomaron muestras brutas para determinar la proporción de uranio asociada al material particulado. Los análisis químicos se realizaron mediante ICP-MS. La especiación de U se obtuvo con el código PHREEQC y la base de datos llnl.dat.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En ambas situaciones mareales el pH y la conductividad eléctrica (CE) siguen el mismo patrón. Durante la pleamar, cuando hay más influencia marina, se alcanzan los valores máximos y durante la bajamar, cuando hay más influencia fluvial, los mínimos. Sin embargo, hay diferencias considerables respecto a la evolución del pH durante ambos ciclos. En marea muerta los cambios de pH son más graduales y varía entre 4,0 y 6,3; mientras que con marea viva los cambios de pH son más bruscos, alcanzándose valores más elevados comprendidos entre 4,5 y 7,7 (Fig. 1). También se observan patrones distintos de las concentraciones de U y la fracción asociada al material particulado dependiendo de la fase mareal. Con marea muerta la concentración total de U varía entre 0,2 y 1,5 ppb alcanzándose los valores más altos durante la bajamar. La proporción de U en el material particulado incrementa durante el ascenso mareal, pasando de aproximadamente un 5% a un 68%. Posteriormente, disminuye a 26-45% cuando los valores de pH superan 6,1 durante la pleamar (20:30-22:30), reduciéndose nuevamente al 5% en la bajamar (Fig.1A). Con marea viva los aportes de U durante la bajamar son similares a aquellos con marea muerta ($\approx 1,5$ ppb), no obstante, en este caso las concentraciones máximas se registraron en pleamar alcanzando 4,1 ppb. Las mayores proporciones de U particulado se registraron durante las transiciones entre bajamar y pleamar (Fig.1B). En pleamar (15:30-17:30 y 3:30-5:30) prácticamente la totalidad del U se encuentra disuelto (Fig.1B). Estas diferencias probablemente se deben a cómo afectan la proporción de agua de mar y el pH en el punto de muestreo a la especiación de U y a las propiedades

superficiales de la schwertmannita. Por un lado, la especiación de U obtenida en PHREEQC indica que a $\text{pH} < 5$ las especies dominantes de U son UO_2^{2+} y UO_2SO_4 coincidiendo con los resultados de otros estudios (Hierro et al., 2013). A pH entre 5 y 6,6 serían UOF^+ , $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ y UO_2HPO_4 . En las muestras en las que estas dos últimas especies sin carga representan más del 30%, se registran los mayores porcentajes de U asociados al material particulado. Recientes estudios indican que la formación de especies hidróxilo de U y complejadas con fosfatos favorecen la retención del U en precipitados de hierro (p.ej. Payne y Waite, 2022). Con pH superiores a 6 empiezan a aparecer especies de U carbonatadas ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ y $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$). En estas condiciones, se produce la desorción de U desde los precipitados de hierro debido a la convergencia de dos aspectos: la presencia dominante de complejos de U con carga negativa y el cambio en las propiedades superficiales de la schwertmannita al superar su punto de carga cero que pasaría a tener su superficie cargada también negativamente (Pérez-López et al., 2023). Con marea muerta en pleamar (20:30-22:30), se estima que estas especies carbonatadas representan entre el 12-28%. En cambio, con marea viva, estas especies son dominantes en pleamar (15:30-17:30 y 3:30-5:30) representando entre 50-99% del U total, y de ahí que se observe un incremento en la fracción disuelta de U con respecto a las mismas condiciones pero en marea muerta. El incremento acusado de la concentración total de U en pleamar con marea viva podría deberse al transporte de U remobilizado del material particulado aguas abajo y U procedente de la balsa de fosfoyesos sumado al de U desorbido del sedimento en el punto de muestreo.

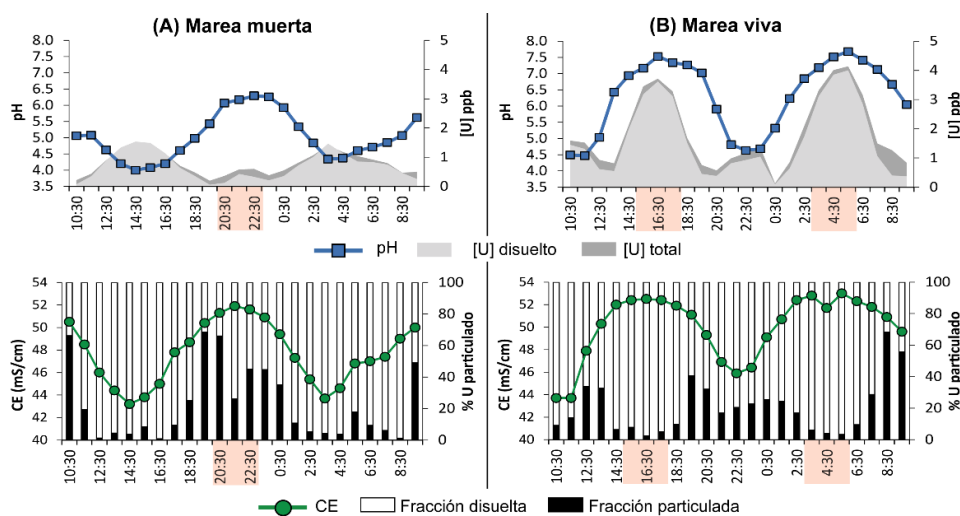


Fig 1. Evolución del pH, CE, concentración total y disuelta de U y fracción de U en el material particulado en (A) fase de marea muerta y (B) fase de marea viva en ciclos de marea. Sombreado en rojo se destacan las pleamares.

CONCLUSIONES

La movilidad del uranio en la Ría de Huelva está influenciada por las condiciones de marea. La desorción y el incremento de U disuelto son más pronunciados durante mareas vivas cuando el pH supera 6,5, el punto de carga cero de la schwertmannita se alcanza y las especies carbonatadas de U con carga negativa son mayoritarias.

AGRADECIMIENTOS

Proyectos TRAMPA (PID2020-119196RB-C21), DYNAMICO (PID2023-151504OB-I00) y CuSla2RM (PCI2024-153497) a través de MICIU/AEI/10.13039/501100011033.

REFERENCIAS

- Hierro, A., Martín, J. E., Olías, M., García, C., Bolívar, J. P. (2013): Uranium behavior during a tidal cycle in an estuarine system affected by acid mine drainage (AMD). *Chemical Geology*, **342**, 110–118. DOI: <https://doi.org/f4whz8>
- Payne, T. E., Waite, T. D. (2022): Uranium adsorption – a review of progress from qualitative understanding to advanced model development. *Radiochimica Acta*, **110**, 549–559. DOI: <https://doi.org/nnhg>
- Pérez-López, R., Millán-Becerro, R., Basallote, M. D., Carrero, S., Parviainen, A., Freydier, R., Macías, F., Cánovas, C. R. (2023): Effects of estuarine water mixing on the mobility of trace elements in acid mine drainage leachates. *Marine Pollution Bulletin*, **187**, 114491. DOI: <https://doi.org/kh87>