

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIHUAHUA**

**FACULTAD DE ZOOTECNIA Y ECOLOGÍA**

**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

---



**FRACCIONAMIENTO DEL URANIO Y OTRAS ESPECIES QUÍMICAS EN LA FASE  
COLOIDAL DEL AGUA SUPERFICIAL**

**POR:**

**M.C. ZIURY KARINA ORTIZ CABALLERO**

**TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR IN PHILOSOPHIA CON ÁREA MAYOR EN MANEJO DE RECURSOS NATURALES**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE  
CHIHUAHUA

Fraccionamiento del uranio y otras especies químicas en la fase coloidal del agua superficial. Tesis presentada por Ziury Karina Ortiz Caballero como requisito parcial para obtener el grado de Doctor in Philosophia, ha sido aprobada y aceptada por:

Ph. D. Carlos Ortega Ochoa  
Director de la Facultad de Zootecnia y Ecología

Ph. D. Felipe Alonso Rodríguez Almeida  
Encargado del Despacho de la Secretaría de Investigación y Posgrado

D. Ph. Agustín Corral Luna  
Coordinador Académico de Posgrado

Dra. Marusia Rentería Villalobos  
Presidente

5 - Diciembre - 2017

Fecha

Comité:

Dra. Marusia Rentería Villalobos  
Dra. María Elena Montero Cabrera  
Dra. Leonor Cortés Palacios  
Dr. Eduardo Santellano Estrada  
Dr. Gilberto Sandino Aquino De los Ríos

© Derechos Reservados  
ZIURY KARINA ORTIZ CABALLERO  
DIRECCIÓN: PERIFÉRICO FRANCISCO  
R. ALMADA KM. 1, CHIHUAHUA,  
CHIH., MÉXICO C.P. 31453  
DICIEMBRE 2017

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a mis asesoras de tesis la Doctora Marusia Renteria Villalobos y la Doctora María Elena Montero Cabrera por el apoyo brindado, gracias por sus enseñanzas, paciencia y comprensión. También es importante agradecer de manera muy especial a CONACYT por el sustento económico para poder realizar y terminar mi Doctorado.

Quiero agradecer a mis padres el Sr. Carlos Cabrera Moran y la Sra. Basilia Caballero Duarte, sin ustedes no estuviera escribiendo estas palabras, gracias porque en cada momento me apoyaron tanto emocional como económicamente. A mi madre que gracias a ella estoy aquí, porque tú eres el ser más maravilloso de todo el mundo, a mi Padre porque con sus consejos fue más fácil quitar obstáculos de mi camino, a alcanzar mis metas sabiendo que jamás encontraré la forma de agradecerles su constante apoyo y confianza; sólo espero que comprendan que mis ideales, esfuerzos y logros han sido también suyos e inspirados en ustedes, los amo y los admiro.

De manera muy especial quiero agradecer a mis hermanas Nuvia Lizette Ortiz Caballero y Yuridia Ortiz Caballero por estar conmigo en cada momento y animarme a seguir adelante porque ustedes alegran mi vida con sus ocurrencias, muchas gracias las amo mucho. A mis sobrinos Itzel, Carlitos, Abdely, Itzia y Fer por ser parte importante de mi vida, los amo. Quiero agradecer a mis familiares Irma Cabrera, Laura Cabrera, Nacha Moran y Daniela Aguilar porque día con día me motivan a seguir adelante con sus ánimos y sus consejos, gracias por hacerme parte de su familia.

Agradezco de manera muy especial a mis amigos y compañeros José Pérez, Gerardo Méndez Zamora, Víctor Aguilar, Obed Gutiérrez y Karla Chacón, que juntos vivimos muchas experiencias buenas e inolvidables, a mi amiga y compañera Magaly Cabral Lares porque a lo largo de nuestros años estudiantiles estuvimos juntos apoyándonos y quitando cada obstáculo que se nos presentaba y cumpliendo cada una de nuestras metas,

Le doy gracias a Dios todo poderoso que me ha conservado con vida, con salud, me ha guiado y cuidado hasta hoy porque me permitió concluir satisfactoriamente este posgrado y me presenta los medios para que pueda seguir adelante con mis sueños

## **CURRICULUM**

La autora nació el 7 de septiembre de 1985 en la ciudad de Hidalgo del Parral, Chih, México.

2004-2009                      Estudios de Licenciatura en Ingeniería Química, en el Instituto Tecnológico de Parral, Chih, México.

2010- 2012                    Estudios de la Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental, en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (Cimav), Chih, México.

2012- 2015                    Estudios de Doctorado en Recursos Naturales en la Facultad de Zootecnia y Ecología, de la Universidad Autónoma de Chihuahua.

## RESUMEN

### FRACCIONAMIENTO DEL URANIO Y OTRAS ESPECIES QUÍMICAS EN LA FASE COLOIDAL DEL AGUA SUPERFICIAL

POR:

M. C. ZIURY KARINA ORTIZ CABALLERO

Doctor in Philosophia en Producción Animal

Secretaría de Investigación y Posgrado

Facultad de Zootecnia y Ecología

Universidad Autónoma de Chihuahua

Presidente: Dra. Marusia Rentería Villalobos

En los sedimentos, las concentraciones de los contaminantes pueden llegar a aumentar progresivamente; además, los compuestos tóxicos son altamente dependiente de la especiación física y/o químicas en los ecosistemas acuáticos. El objetivo de este trabajo fue determinar el fraccionamiento y distribución de las concentraciones de uranio y otras especies químicas, mediante su caracterización en las fases coloidal y disuelta del agua superficial de las represas El Granero y San Marcos. En las represas, fueron establecidos puntos de muestreo aleatoriamente. En ambas represas en cada punto de muestreo se tomaron 50 L de agua de superficie y 50 L en la zona profunda. Además, se recolectó 1 L de agua para el análisis fisicoquímico y fueron medidos *in situ* la temperatura (°C), sólidos disueltos totales (SDT) y potencial redox (Eh). Las muestras de 1 L se les determinó las especies químicas disueltas (aniones y cationes), mientras que las muestras de 50 L fueron sometidas a un proceso de ultrafiltración para la separación de las fracciones coloidal y disuelta del agua. En

ambas fracciones se utilizaron técnicas espectrométricas para caracterización: ICP-OES para la determinación de elementos mayoritarios y traza y espectrometría alfa para la determinación del uranio isotópico, DRX para determinación de minerales, MEB para caracterización morfológica y elemental semicuantitativa, finalmente ICP-MS para la determinación cualitativa de compuestos orgánicos. Como resultado se determinó que en la represa El Granero no se observaron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) para ninguno de los parámetros fisicoquímicos por zona. En la represa San Marcos presentaron diferencias ( $P > 0.05$ ) en ambas zonas. También, los coloides mostraron concentraciones de elementos mayoritarios Ca, Mg y Fe. En El Granero, los coloides mostraron concentraciones de Ca y Mg. además, la concentración del  $^{238}\text{U}$  varió entre 48 y 91 Bq/kg, mientras que el  $^{234}\text{U}$  estuvo entre 4 y 253 Bq/kg. En San Marcos, los contenidos de Uranio isotópico en la fracción disuelta oscilaron entre 7.5 y 37 Bq/L para el  $^{238}\text{U}$ , y de 13 y 49 mBq/L para el  $^{234}\text{U}$ . Los contenidos de Uranio isotópico en la represa Granero de la fracción disuelta oscilaron entre 64 y 74 mBq/L para el  $^{238}\text{U}$  y 158 y 167 mBq/L para el  $^{234}\text{U}$ . En las muestras de la represa San Marcos y Granero se observaron las siguientes especies: Halita, Carbonato de Sodio, Calcita. Los compuestos encontrados en la mayoría de las muestras son de cadenas largas de carbonos aminas, amidas, ácidos carboxílicos.

## **ABSTRACT**

### **DETERMINATION OF URANIUM IN THE COLLOIDAL PHASE OF SURFACE WATER**

**BY:**

**ZIURY KARINA ORTIZ CABALLERO**

The concentrations of the pollutants can grow progressively; besides, the toxic compounds are highly dependent on the physical and chemical species of the aquatic ecosystems. The objective of this work was determining the fractionation and distribution of uranium and other chemical species, by their characterization in the colloidal and dissolved phases of surface water of the El Granero and San Marcos reservoirs. In the waters, sampling points were randomly set according to water flow, length and their tributaries, mainly. In both reservoirs at each sampling point, 50 L of surface water and 50 L were taken in the deep zone. In addition, 1 L of water was collected for the physicochemical analysis of each point and the temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), total dissolved solids (SDT) and redox potential (Eh) were measured in situ. Once in the laboratory, the dissolved chemical species (anions and cations) were determined in the 1 L samples, while the 50 L samples were subjected to a filtration process to obtain suspended particulate matter. The ultrafiltration technique was used for the separation of the colloidal and dissolved fractions from the water under study. In both fractions spectrometric techniques were used for the characterization: plasma optical spectrometry for the determination of major elements and alpha spectrometry for the determination of isotopic uranium. In the colloidal fraction X-ray diffraction was used for mineral determination, scanning electron microscopy for semi-

quantitative morphological and elemental characterization and, finally, gas chromatography coupled to a mass spectrometer for the qualitative determination of Organic compounds. As a result, it was determined that no significant differences were observed in the El Granero reservoir ( $P > 0.05$ ) for any of the physicochemical parameters per zone (superficial and deep). On the contrary, in the San Marcos dam the concentrations of alkalinity,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  were different ( $P > 0.05$ ) in both zones. Also, in the San Marcos reservoir the colloids showed concentrations of Ca, Mg, and Fe. Whereas, in El Granero the colloids showed concentrations of Ca and Mg, and low contents of Fe. the elements with the highest concentration in colloids from the San Marcos dam was  $\text{Sr} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Li} > \text{Pb} > \text{Mo} > \text{Ti} > \text{As} > \text{Ni} > \text{V}$ , while in colloids from El Granero  $\text{Sr} > \text{Li} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Mo} > \text{V} > \text{Ti} > \text{Cr}$ . San Marcos, the contents of isotopic Uranium oscillated between 7.5 - 37 mBq/L for the  $^{238}\text{U}$ , and 13 - 49 mBq/L for the  $^{234}\text{U}$ . The contents of isotopic uranium in the Granero reservoir ranged from 64 - 74 mBq/L for  $^{238}\text{U}$  and 158 - 167 mBq/L for  $^{234}\text{U}$ . The colloidal material has dimensions up to 67.1  $\mu\text{m}$  in length, this suggests the formation of agglomerates after the ultrafiltration of the samples. The following species were observed in the suspended matter samples: Halite ( $\text{NaCl}$ ), Sodium Carbonate ( $\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2$ ), Calcite ( $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ). Sodium Carbonate ( $\text{Na}_3\text{CO}_2(\text{SO}_4)_2$ ), Calcite ( $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ), Halite ( $\text{NaCl}$ ), Sodium Sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) were observed in El Granero. The organic compounds found in most samples are long carbon chains (N-tridecyl), amines (1,7-dihydro-2-amino), amides (butanamide), carboxylic acids (octadecanoic acid), esters (2 propenoic acid, N-tridecyl ester, etc.) With the above described, it was possible to obtain the distribution, fractionation and

speciation of isotopic uranium, as well as other chemical species present in suspended particulate matter.

## CONTENIDO

	Página
RESUMEN.....	v
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE CUADROS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
INTRODUCCIÓN.....	1
REVISIÓN DE LITERATURA.....	4
Materia Orgánica en el Agua Superficial.....	5
Materia Orgánica Disuelta (MOD).....	5
Substancias Húmicas (SH).....	6
Tamaño de Partícula Coloidal.....	7
Técnicas para la Obtención de Coloides.....	7
Estudios Realizados en la Caracterización de MOD.....	8
Elementos Traza y su Caracterización.....	9
La Radiactividad Ambiental.....	10
Partículas Ionizantes.....	11
Fuentes de Radiación Ionizante.....	13
El Uranio como Fuente Radiactiva.....	15
Caracterización de Radioisótopos en el Estado de Chihuahua....	16
Modelos Matemáticos.....	17
MATERIALES Y MÉTODOS.....	21
Ubicación del Área de Estudio y Muestreo.....	21

Muestreo Experimental.....	23
Acondicionamiento de las Muestras.....	25
Metodologías de Caracterización.....	25
Análisis fisicoquímico.....	25
Métodos de digestión y determinación de metales con ICP-OES.....	27
Análisis microscopia electrónica de barrido (MEB).....	27
Análisis de difracción de rayo X (DRX).....	27
Método de digestión y análisis para elementos radiactivos.	28
Pre-concentración de actínidos mediante hidróxido férrico.	28
Determinación del Coeficiente de Distribución Kd.....	30
Caracterización de Compuestos Orgánicos en Coloides.....	30
Análisis Estadístico de los Datos.....	31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
Parámetros Fisicoquímicos <i>in situ</i> .....	32
Calidad del Agua .....	34
Parámetros fisicoquímicos .....	34
Metales y Metaloides en el ICP-OES.....	40
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	46
Difracción de Rayos X (DRX).....	49
Elementos Radiactivos.....	49
Resultados del Coeficiente de Distribución kd.....	57
Caracterización de la Fase Orgánica Coloidal.....	57

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	66
LITERATURA CITADA.....	69
ANEXO 1.....	75
ANEXO 2.....	78
ANEXO 3.....	80
ANEXO 4.....	82

## LISTA DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Parámetros fisicoquímicos medidos en SM y GR, así como el análisis de medias $\pm$ error estándar realizado por zona (S y P) y por represa (SM y GR).....	33
2	Resultados obtenidos de calidad de agua para la represa SM y GR (mg/L), así como el análisis de medias de mínimos cuadrados $\pm$ error estándar realizado por zona (S y P) y por represa (SM y GR).....	36
3	Elementos mayoritarios y traza (mg/kg) en la fase coloidal de la represa SM, así como el análisis de Medias de cuadrados mínimos $\pm$ error estándar realizado por zona (S y P).....	41
4	Elementos mayoritarios y traza (mg/kg) en la fase coloidal de la represa GR, así como el análisis de comparación de medias $\pm$ error estándar realizado por zona (S y P).....	43
5	Elementos mayoritarios y traza en la fase disuelta de la represa GR, así como el análisis de Medias de cuadrados mínimos $\pm$ error estándar realizado por zona (S y P).....	44
6	Concentración de actividad del $^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}$ en coloides, Y y RI en agua de la represa GR.....	53
7	Concentración de actividad del $^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}$ , Y y RI en el agua permeada de las represas GR y SM.....	55
8	Coeficiente de distribución (kd, L/kg) para las especies químicas encontradas en el material coloidal respecto de la fase disuelta en GR.....	58
9	Características para los coloides y fracción disuelta del agua de las represas SM y GR.....	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Requisitos de protección para diversas radiaciones ionizantes.....	12
2	Series o Familias Radiactivas.....	14
3	Ubicación de la represa El Granero y el establecimiento de los puntos de muestreo.....	22
4	Localización de los puntos de muestreo en la Presa San Marcos.....	24
5	Proceso de acondicionamiento de las muestras.....	26
6	Espectro de muestra de sedimento coloide de la represa San marcos medida en MEB.....	47
7	Dimensiones de las partículas coloidales presentes en la represa San Marcos .....	48
8	Contenido elemental en partículas coloidales de San Marcos.....	50
9	Composición mineralógica de coloides en la represa San Marcos.	51
10	Composición mineralógica de coloides en la represa Granero.....	52
11	Espectro de componentes orgánicos de la muestra 1S en la represa de San Marcos.....	59
12	Espectro de componentes orgánicos de la muestra 1P en la represa San Marcos.....	60
13	Espectro de componentes organicos de la muestra 1 superficial en la represa de San Marcos.....	61
14	Espectro de componentes orgánicos de la muestra 1 profundo en la represa de San Marcos.....	62

## INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de agua para el abastecimiento humano es una problemática tanto para las autoridades como para la humanidad. Lo anterior es debido a su explotación irracional provocando su escasez y que disminuyendo su calidad por alteraciones físicas, químicas y biológicas. Debido a esto, el hombre ha establecido un control estricto en la calidad del agua (Metcalf y Eddy, 1972). Por otro lado, se sabe que el agua es el disolvente universal debido a sus características intrínsecas y que es el recurso de mayor importancia. El agua está compuesta por diferentes especies químicas disueltas y material particulado suspendido, los cuales provienen de diferentes fuentes naturales o antropogénicas.

Por otra parte, el material derivado de la erosión de suelos es transportado a los ríos por suspensión (Viers *et al.*, 2009). Las partículas finas de los sedimentos suspendidos dependen de los flujos del agua, las condiciones geomorfológicas y edafológicas de las zonas donde el agua es captada. Además, el tamaño de partícula de los sedimentos suspendidos determina su grado de arrastre de los sedimentos, su transporte y deposición (Pavanelli y Bigi, 2005).

Estas partículas son considerados macropartículas y macromoléculas (Guo *et al.*, 1996), con un tamaño de 1 a 1000 nm son llamados coloides y están formados principalmente por materia orgánica e inorgánica (Takala y Manninen, 2006; Chabaux *et al.*, 2008; Pédrot *et al.*, 2008; Stolpe *et al.*, 2010). Los coloides inorgánicos y orgánicos juegan un papel importante en la movilización de elementos traza en suelo y agua (Pédrot *et al.*, 2008); los coloides son principalmente de naturaleza orgánica y tienen una gran afinidad con los

elementos traza (Guo *et al.*, 1996). Éstos son afectados por fenómenos de adsorción/desorción, la precipitación y las reacciones redox (Wang *et al.*, 2009).

Algunos de los métodos para caracterizar los coloides del agua son la filtración o ultrafiltración. La ultrafiltración es la técnica más usada para obtener la separación y concentración de coloides de volúmenes naturales de agua. Esta técnica es un proceso a presión forzada que separa macromoléculas, basadas en las dimensiones del poro de la membrana de ultrafiltración. El peso molecular final de una membrana de ultrafiltración cruzada (UFC) dada, es usualmente definido como el tipo más pequeño de la masa molecular por el cual la membrana exhibe un 90% de rechazo (Belzile *et al.*, 2005; Belzile y Guo, 2006; Guo *et al.*, 2009; Stolpe *et al.*, 2010). En el caso de los elementos traza, éstos son caracterizados por varias técnicas, siendo la espectrometría de masas la más utilizada (ICP-MS/OES) (Viollier *et al.*, 2000; Stolpe *et al.*, 2010; Kaasalainen y Stefánsson, 2012).

Ejemplo de especies químicas disueltas es el Uranio (U). La solubilidad que presenta depende principalmente del pH y potencial óxido-reducción (Eh). Así, en condiciones de reducción el U tiene valencia +4, formando iones insolubles, mientras que en condiciones de oxidación cambia a +6, especie en la cual es completamente soluble.

No obstante, los métodos radiométricos como centelleo líquido y espectrometría alfa son usados comúnmente para la determinación de radioisótopos. El centelleo líquido combinado con disolventes selectivos proporciona información rápida de la concentración total de la actividad de uranio. Estas técnicas brindan información fiable de los radioisótopos y las relaciones

isotópicas. La mayoría de estos métodos son afectados por la salinidad de las muestras de agua, por lo tanto, se necesita de una preparación previa de la muestra para no afectar la calidad de los espectros y los rendimientos químicos (Jobbágy *et al.*, 2009).

Con base en lo anterior, el objetivo de este trabajo fue determinar el fraccionamiento y distribución de uranio y otras especies químicas, mediante su caracterización en las fases coloidal y disuelta del agua superficial de las represas El Granero y San Marcos.

## REVISIÓN DE LITERATURA

Durante los últimos 100 años, el agua se ha convertido en una fuente importante de suministro en todo el mundo para usos domésticos, agrícolas e industriales. Las aguas subterráneas han sido inmunes a la contaminación por un largo tiempo, sin embargo, la calidad del agua ha empeorado en muchas regiones, con consecuencias graves y su descontaminación es un proceso muy lento, debido al tiempo de residencia (Dubinchuk *et al.*, 1989).

Los sedimentos removidos por la erosión física son transportados como material suspendido tanto en aire como en agua y en la mayoría de los ríos los materiales disueltos y los suspendidos representan una fuente de información sobre la historia de los materiales desde su origen hasta su transporte a través del agua (Tosiani *et al.*, 2004). En los sedimentos, las concentraciones de los contaminantes pueden llegar a aumentar progresivamente en dirección a una corriente, que después de un largo periodo y en algún punto lejano a la entrada de dichos contaminantes, alcanzarán una concentración máxima. Por lo tanto, los sedimentos pueden ser una fuente de contaminación para los cuerpos de agua, aunque éstos se encuentren lejos de la fuente original de contaminación.

La biodisponibilidad de compuestos tóxicos es altamente dependiente de la especiación física y /o químicas en los ecosistemas acuáticos. En la columna de agua se rige por las fases químicas presentes, incluyendo sólidos inorgánicos (por ejemplo, arcillas, sílicas, oxihidróxidos de hierro o de manganeso), y por macromoléculas orgánicas (por ejemplo, sustancias húmicas, polisacáridos y proteínas).

## **Materia Orgánica en el Agua Superficial**

En el agua superficial se encuentran varias clases de la materia orgánica natural (MON), que van desde de los residuos de la pared celular de microorganismos hasta los polisacáridos y proteínas, así como los ácidos húmicos y fúlvicos. Zumstein y Buffle (1989) demostraron que es posible la discriminación entre la materia orgánica derivada de suelos (pedogenética) y materia orgánica derivada del agua (acuagénica) mediante la combinación de mediciones directas de absorbancia UV, fluorescencia y carbono orgánico disuelto (COD).

La materia orgánica tiene un papel importante en el ciclo del carbono, en la solubilización de contaminantes traza y en los procesos biogeoquímicos de otros elementos en medios acuáticos, relacionado con las fracciones de alto peso molecular (APM) de la materia orgánica disuelta (MOD); por ejemplo, la materia orgánica coloidal (MOC > 1kDa), es un componente activo dentro de la masa (bulk) de la MOD. (Gou *et al.*, 1997). El carbono disuelto y coloidal en agua puede ser importante para controlar el destino, transporte y bioavaliación para algunos metales traza y orgánicos en contaminantes ambientales (Guo *et al.* 2000).

### **Materia Orgánica Disuelta (MOD)**

La materia orgánica disuelta (MOD) y coloidal tienen un papel importante en el ciclo del carbono; donde los coloides pueden tener un mejor impacto en la distribución y destino de muchos elementos traza (Guo *et al.*, 1994; Guo *et al.*, 2004). Los coloides inorgánicos y orgánicos juegan un papel importante en la movilización de elementos traza en suelo y agua (Pédrot *et al.*, 2008), por otra

parte, los coloides son principalmente de naturaleza orgánica y tiene una gran afinidad con elementos traza (Guo *et al.* 1996).

La fracción disuelta de la materia orgánica y el carbono orgánico disuelto (COD) en medios acuáticos, representan el más grande reservorio orgánico de carbono activo en la biósfera. Así la MOD es caracterizada analíticamente estimando la concentración del carbono orgánico disuelto (Hestir *et al.*, 2015). El COD puede clasificarse en dos formas: la fracción no húmica (biomoléculas conocidas como lípidos, carbohidratos, polisacáridos, aminoácidos, proteínas, ceras y resinas); y la fracción húmica (substancias orgánicas, biogénicas, heterogéneas, caracterizadas por su alto peso molecular, y por ser de color amarillo a negro (McDonald *et al.*, 2004).

### **Substancias Húmicas (SH)**

Las sustancias húmicas (SH) se dividen en tres componentes, de acuerdo a su solubilidad, como ácidos húmicos (AH), fúlvicos (AF) y huminas (AHn); terminología adoptada para la materia orgánica acuática (Janoš, 2003; McDonald *et al.*, 2004; Pantano *et al.*, 2012). Los AH son definidos como la fracción no soluble en el agua bajo condiciones ácidas ( $\text{pH} < 2$ ), pero llega a ser soluble a pH más altos; a menudo se refieren a las fracciones de alto peso molecular, con pesos estimados en un rango de 1500 a 500 Da en corrientes de agua, y de 50000 a 500000 Da en sólidos. Los AF son las fracciones que son solubles en condiciones de bajo pH y son referidas a pesos moleculares moderados de 600 a 1000 Da en corrientes y 1000 a 5000 Da en sólidos (Malcom,

1990). La AHn es definida como la fracción que no es soluble en agua a ningún valor de pH (McDonald *et al.*, 2004).

Según Zumstein y Buffle, 1989, del 50 al 80 % total de Carbono Orgánico podría atribuirse a sustancias húmicas pedogenéticos (dependiendo de la temporada), principalmente ácidos fúlvicos; mientras que el Carbono Orgánico restante corresponde a polisacáridos derivados acuagénicamente.

### **Tamaño de Partícula Coloidal**

Las propiedades de un sistema disperso son controladas por el tamaño de partícula de la fase dispersa; cuando la partícula es menor a 10 nm, el sistema es referido como homogénea. Si el tamaño de partícula está en un rango de 1 a 1000 nm son referidos como dispersiones coloidales (Takala y Manninen, 2006; Chabaux *et al.*, 2008; Stolpe *et al.*, 2010). Las partículas coloidales pueden ser grandes moléculas, moléculas coloidales o clúster de varias moléculas llamadas micelas coloidales (Guo *et al.*, 1996). Así, el término coloide es cualquier material suspendido en un líquido donde la suspensión no aparenta separarse en un periodo de tiempo prolongado (Takala y Manninen, 2006).

### **Técnicas para la Obtención de Coloides**

La ultrafiltración de flujo cruzado es una de las técnicas más satisfactorias para obtener la separación del material suspendido principalmente de coloides de volúmenes naturales de agua. Esta técnica es un proceso a presión forzada que separa macromoléculas, basadas en la en las dimensiones del poro de la membrana de ultrafiltración. Una desventaja convencional es el punto muerto de filtración, la obstrucción de la membrana durante la UFC es enormemente reducida por el fluido de flujo cruzado. El valor de peso molecular final de una

membrana de UFC dada es usualmente definido como el tipo más pequeño de la masa molecular por el cual la membrana exhibe un 90% de rechazo. Otra desventaja en la técnica de separación donde únicamente la MOD absorbida es detectada (por ejemplo, la cromatografía de exclusión por tamaño y la fraccionado de flujo a campo abierto), una variedad principal de variables biogeoquímicas pueden ser medidas en las fracciones acorde el bajo y alto peso molecular obtenida de la Filtración de flujo cruzado (FFC) (Guo *et al.*, 1996; Gou *et al.*, 1997; Belzile *et al.*, 2005; Belzile y Guo, 2006; Guo *et al.*, 2009; Stolpe *et al.*, 2010).

### **Estudios Realizados en la Caracterización de MOD**

Green *et al.* (2014) compararon la eficiencia en la determinación de la cantidad de MOD en muestras de agua mediante resonancia magnética nuclear (RMN). Las muestras analizadas fueron en superficie a 21 m y profunda 674 m. Encontraron cantidades superiores a 75 % de materia orgánica disuelta en las muestras de superficie y profundas.

Zhang *et al.* (2014) utilizaron ósmosis inversa y la RMN fue usada para cuantificar la composición y constituyentes de MOD (Belzile *et al.*, 2005). Sus resultados indicaron que el factor de concentración fue un punto crítico para evaluar el rendimiento. La MOD de agua dulce tuvo mayor contenido de alquilos y carbonos aromáticos pero menor contenido de alcoxilo y carboxilo que la MOD marina; estos autores indicaron que el cambio en el tamaño de partícula involucra modificaciones en la MOD durante el movimiento de las corrientes del río al océano.

Rodríguez *et al.* (2014) caracterizaron las sustancias húmicas, usando técnicas fluorescentes mediante los análisis del índice fluorescente y el parámetro  $\lambda_{0.5}$ . Las muestras mostraron dos picos principales máximos en la intensidad fluorescente: uno en la región ultravioleta y centrado con valores de 230/437 nm, y el otro en la región visible, centrada en 335/460 nm. El análisis presentó un alto número de bandas que sugiere estructuras complejas más grandes y un alto grado de polidispersión. Fueron obtenidas buenas correlaciones entre la RMN y técnicas fluorescentes.

Balch y Guéguen (2015) estudiaron el coeficiente de difusión y peso molecular de la MOD y sustancias húmicas por fraccionado de campo abierto. Las MODs tuvieron un coeficiente de difusión de 2.48 a  $5.31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , y en particular las sustancias húmicas,  $3.48\text{-}6.05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Concluyeron que la influencia del peso molecular en la movilidad de la MOD ayudaría a entender y desarrollar técnicas en los gradientes sobre la difusión, la tasa y la movilidad de los contaminantes asociados con la MOD en medios acuáticos.

### **Elementos Traza y su Caracterización**

Los elementos traza están acumulados en suelo, debido a que los minerales ofrecen una gran superficie específica para la absorción de estos componentes. El material derivado de la erosión de suelos es transportado a los ríos por suspensión y los elementos traza contenidos en esta en el material particulado son transportados sobre las áreas continentales y finalmente llega a los océanos (Viers *et al.*, 2009); los elementos traza son afectados por la adsorción/desorción y la precipitación, así como la co-precipitación y reacciones óxido-reducción (Wang *et al.*, 2009).

Los elementos traza son caracterizados por varias técnicas; una de las más comunes y ampliamente usadas es la espectrometría de masas (Viollier *et al.*, 2000; Stolpe *et al.*, 2010): espectrometría de masas de plasma inductivamente acoplado (ICP-MS).

### **La Radiactividad Ambiental**

La radiactividad es un resultado natural de los procesos de la formación de los elementos por reacciones nucleares. Consiste en la descomposición espontánea de los núcleos atómicos, acompañada de la emisión de radiación ionizante. El desarrollo de la tecnología, especialmente el uso de la energía nuclear, los procesos como la fusión y la fisión, tanto en la producción de energía, la fabricación de armas y pruebas nucleares ha dado lugar a la contaminación ocasional del medio ambiente por la radioactividad.

Un radioisótopo es un átomo con un núcleo inestable (Mehta, 2005); todos los elementos tienen al menos un isótopo radiactivo (L'Annunziata, 2003). La composición elemental del planeta tierra incluye a las llamadas series radiactivas naturales del uranio, con semivida de alrededor de  $4.5 \times 10^9$  años. Las series del uranio aún no están en equilibrio radiactivo. Por ello un número de radioisótopos naturales ocurren de manera natural debido a su semivida mayor que la edad de la tierra (Valkovic, 2000).

Los materiales radiactivos son sustancias que emiten radiación ionizante, en su tendencia para llegar a la estabilidad nuclear. Las radiaciones ionizantes tienen suficiente energía para crear partículas cargadas, es decir, iones, por la eliminación de un electrón cargado negativamente de un átomo (Christensen *et*

*al.*, 2014). Existen diferentes tipos de radiaciones, los cuales serán descritos a continuación (Figura 1).

### **Partículas Ionizantes**

Una partícula alfa consta de 2 protones y 2 neutrones y tiene una carga de  $+2$ . Es muy ionizante con otros átomos y deposita su energía rápidamente a través de su trayectoria lineal (Valkovic, 2000). Las partículas alfa son emitidas por átomos de elementos tales como el Uranio y Radio. La radiación alfa se puede detener completamente por una hoja de papel o por la capa superficial fina de nuestra piel. Sin embargo, si se tienen en el cuerpo los materiales emisores alfa al inhalar, comer o tomar, pueden exponer a los tejidos internos directamente, por lo tanto, causar más daño biológico (Christensen *et al.*, 2014).

Una partícula beta es idéntica a un electrón; pueden penetrar más allá que las partículas alfa y pueden penetrar la piel humana en los tejidos subcutáneos; de igual manera pasan a través de 1-2 centímetros de agua. Por lo tanto, las partículas beta pueden ser un peligro interno o externo. Una hoja, incluso de plástico, puede proteger a los humanos de la mayoría de las partículas beta (Valkovic, 2000; Christensen *et al.*, 2014).

Los rayos gama y los rayos X son fotones o energía electromagnética pura que no tienen masa de reposo. Por esa razón, no son muy eficientes en la creación de ionización en la materia y son mucho más penetrantes que las partículas alfa y beta. En general, los rayos gama, en función de su energía, pueden pasar a través el cuerpo humano, pero puede ser atenuadas significativamente por paredes de hormigón o plomo (Valkovic, 2000; Christensen *et al.*, 2014).

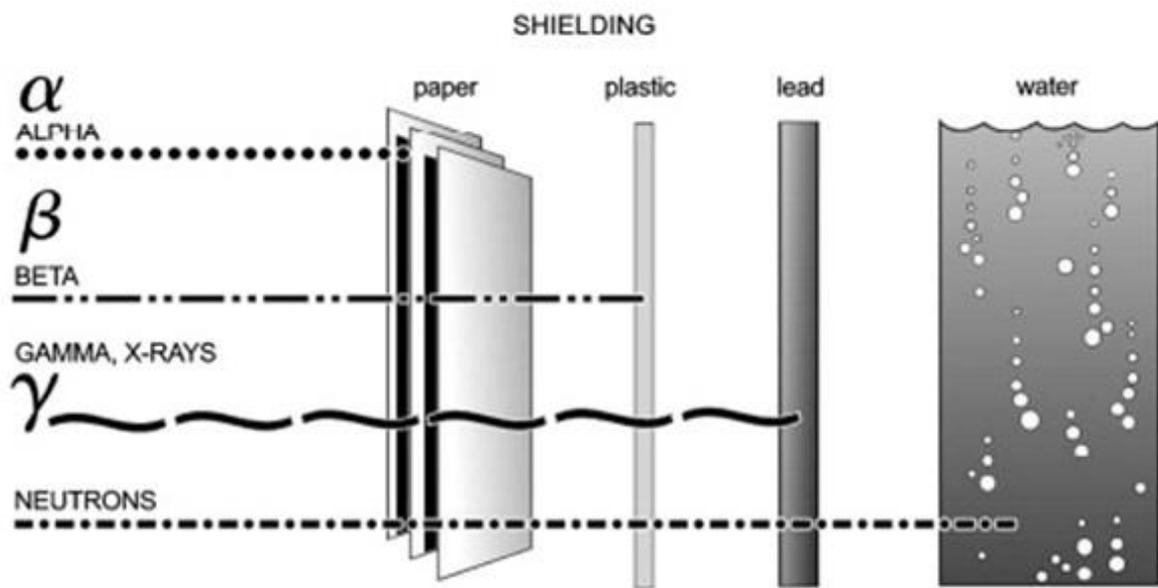


Figura 1. Requisitos de protección para diversas radiaciones ionizantes (Christensen *et al.*, 2014).

En la Figura 2 se muestran las tres cadenas de desintegración radiactivas naturales, cada una encabezada por un núcleo actínido ( $U^{238}$ ,  $U^{235}$  y  $Th^{238}$ ) teniendo una semivida larga y finalizando con un isótopo estable (Bourdon *et al.*, 2003).

### **Fuentes de Radiación Ionizante**

Los radioisótopos artificiales y naturales se encuentran en diversos aspectos ambientales como los océanos, ríos, suelos, rocas, vegetales y animales, así como los tejidos del cuerpo humano. Por lo tanto, los seres humanos y su medio ambiente son continuamente expuestos a este tipo de radiación, de los cuales 81 % se puede atribuir a la radiación natural. El otro 19% proviene de fuentes artificiales (Castro *et al.*, 2012)

La radiación nuclear está presente en la vida desde su propio surgimiento, a través de los rayos cósmicos y la radiactividad natural terrestre, seguido por factores humanos. Los rayos cósmicos producen exposición externa, así como las fuentes terrestres producen exposición externa e interna, por ejemplo, las rocas, los alimentos, incluso cuerpos vivos tienen una cantidad fija de los isótopos  $^{14}C$  y  $^{40}K$ . Las rocas, el suelo, los materiales de construcción y diversos materiales, tienen en alguna medida los elementos radiactivos uranio y torio, los que en sus cadenas de desintegración generan isótopos que producen ambos tipos de exposición (Eisenbud y Gesell, 1997) .

Durante los procesos de erosión, los elementos son fraccionados entre la fase acuosa (agua superficial) y la fase sólida residual (sistema suelo/roca). Este fraccionamiento está controlado por dos principales mecanismos: el debido a las diferencias en las propiedades químicas de los radioisótopos de la serie de

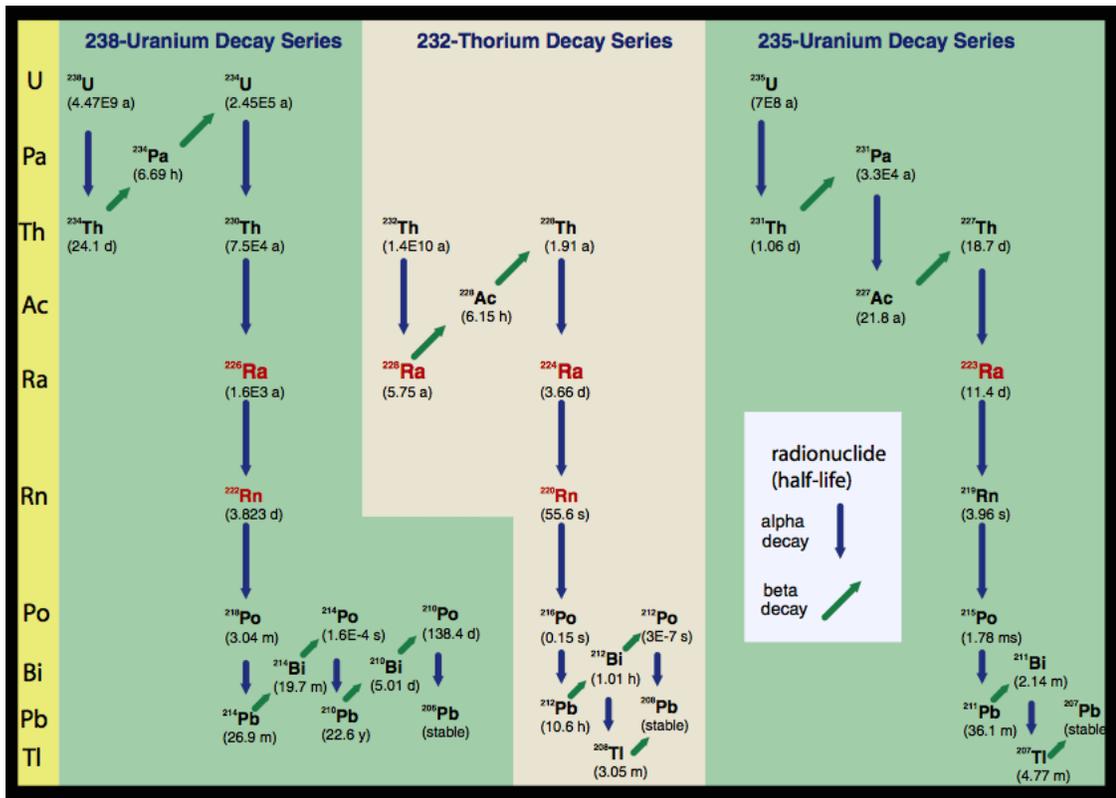


Figura 2. Series o Familias Radiactivas.

uranio en solución, y los debidos procesos específicos ligados a su propio decaimiento radiactivo, como es el retroceso alfa.

### **El Uranio como Fuente Radiactiva**

Los actínidos tienen alta reactividad con minerales superficiales y con compuestos orgánicos, teniendo como consecuencia la remoción de éstos de la solución (Chabaux *et al.*, 2008). La adsorción del uranio, además de la formación de compuestos superficiales, puede presentar precipitación de las fases producidas del uranio en la superficie de un mineral, así como la incorporación estructural de éste en una fase de la matriz del mineral.

La especiación química del uranio en solución ha sido la más estudiada, donde se ha dicho que el pH y el potencial redox (Eh) son los principales parámetros que afectan su forma química. Así, el uranio bajo condiciones de reducción tiene valencia +4 y es insoluble, pero bajo condiciones de oxidación toma valencia +6 y forma iones solubles, como el ion uranil ( $\text{UO}_2^{+2}$ ). En aguas oxidadas pueden predominar los compuestos de uranil con hidróxidos, carbonatos, fluoruros, sulfatos o fosfatos (Almeida *et al.*, 2004).

Este elemento tiende a ser soluble en agua bajo condiciones de reducción, pero puede formar compuestos insolubles con carbonatos y sulfatos en agua superficial (Osmond y Cowart, 1992; Osmond y Ivanovich, 1992). El grado de adsorción de los radioisótopos del agua en la fase sólida se evalúa frecuentemente a través del “coeficiente de distribución”  $K_d$ , que se define más adelante. El  $K_d$  no considera explícitamente a los mecanismos de adsorción, pero asume que los radioisótopos están en equilibrio en la fase sólida y que el intercambio de masa entre las fases reversible (IAEA, 2010).

## **Caracterización de Radioisótopos en el Estado de Chihuahua**

El estudio de la distribución de radioisótopos en las fracciones de diferentes tamaño de partículas suspendidas en el agua, junto con las relaciones de actividad, ha permitido entender mejor la naturaleza de adsorción del uranio en material suspendido, así como la relación de estudios de erosión (Dosseto *et al.*, 2006). Los métodos de estudio de la capacidad de movilización o re-movilización y transferencia de radioisótopos en un ecosistema natural, se pueden aplicar a diferentes zonas geográficas; tal es el caso de las aguas superficiales del sistema hidrológico del valle de Chihuahua, México. El estado de Chihuahua cuenta con varios yacimientos de mineral de uranio distribuidos en su territorio. El distrito Peña Blanca se encuentra a 50 km de la ciudad de Chihuahua y es uno de los mayores yacimientos de mineral de uranio. Debido a ello, en las inmediaciones de la ciudad de Aldama se instaló una planta para el procesamiento del mineral de Peña Blanca y fue en los años 80's el más importante para la extracción de uranio y molibdeno a nivel nacional.

Por otra parte, al noroeste de la ciudad de Chihuahua se localiza la zona de San Marcos. En este sistema montañoso se han detectado altos niveles de contaminación radiactiva natural debido a las anomalías de mineral radiactivo ahí presente. Esta zona es de gran importancia, ya que aquí es donde se encuentra el Río San Marcos, que junto con el Río Majalca, da origen al Río Sacramento; el cual es una de las principales fuentes de abastecimiento de agua superficial para la ciudad de Chihuahua. Además, las áreas de cultivo del valle de Chihuahua se abastecen principalmente del agua proveniente de los ríos Sacramento y Chuvistar.

Las concentraciones de actividad de uranio reportada para algunos puntos colectados de agua dentro de esa zona alcanzaron valores de hasta 7.7 Bq/ L (Villalobos *et al.*, 2007). Dicho valor sobrepasa la norma de agua para uso y consumo humano que establece la concentración de actividad máxima de 0.56 Bq/ L, para alfa emisores (NOM, 1994). Se tiene reportado que estas altas concentraciones son debidas al intemperismo de los yacimientos uraníferos que se hallan adyacentes al río (Reyes-Cortés *et al.*, 2009). También se obtuvo, más recientemente, que en agua superficial de esa zona en período de lluvia la mayoría del material radiactivo se transporta en el material particulado suspendido (Rentería *et al.*, 2009).

### **Modelos Matemáticos**

Durante la última década se ha producido un auge sustancial en lo referente al desarrollo de modelos matemáticos capaces de simular y predecir el comportamiento del flujo y la contaminación de agua superficial y subterránea. La predicción del comportamiento del agua subterránea va a permitir resolver importantes problemas referentes a la calidad de las aguas procedentes de diferentes escenarios como son cuencas mineras, plantas industriales, vertederos y zonas de almacenamiento de residuos (Ward y Robinson, 2000).

Cuando un residuo llega a cierta profundidad y se pone en contacto con agua subterránea, se inicia un proceso de transporte de sustancias en el cual intervienen agentes contaminantes reactivos sometidos a una serie de procesos hidrodinámicos y químicos, que irán modificando sus concentraciones y propiedades.

Un modelo es una simplificación de un sistema, que debe contener los atributos funcionales más importantes del sistema real. Son abstracciones de la realidad que obligan a confrontar la realidad con los supuestos acerca de la estructura y dinámica del proceso en estudio.

Un principio básico de la modelación en cualquier disciplina es mantener el modelo tan simple como sea posible, ya que modelos muy complejos tienden a ser más complicados y difíciles de entender que la realidad misma. Existen diferentes maneras de calificar los modelos, una de ellas puede ser por su dimensionalidad, por su régimen de flujo, por su variación en el tiempo y contornos del cauce. Respecto a la direccionalidad están los modelos unidimensionales (UD), bidimensionales (BD) y tridimensionales (TD). En modelos unidimensionales se asume que una de las dimensiones prevalece sobre las otras dos, donde esta dimensión es longitudinal a lo largo de un río o un canal o una presa; los UD asumen por defecto que el flujo es perpendicular a la sección transversal y son aplicables principalmente en tramos de río y canales largos, donde se busca principalmente estudiar el comportamiento del flujo y nivel del agua.

Los modelos BD consideran las variaciones en las dos dimensiones del plano horizontal; estas variaciones de velocidad u otra magnitud de interés en el agua se promedian y se asumen como un único valor. Estos modelos son especialmente útiles en flujos extendidos o grandes (como estuarios, lagos, pesas y lagunas) donde la variación vertical de velocidad es pequeña, por eso suelen llamarse modelos de aguas someras.

Los modelos tridimensionales representan el estado más avanzado de la

modelación y son capaces de calcular los tres componentes espaciales de la velocidad ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), y por tanto aplicables a cualquier caso práctico (Vásquez, 2003).

El desarrollo de un modelo debería considerar los siguientes aspectos (Yin *et al.*, 2006):

1. El flujo de la fase sólida en la líquida
2. La influencia del medio o características de la región.
3. El proceso de degradación y transporte del suelo hacia el agua.
4. La influencia de los suelos tratados de aguas residuales en el acuífero.

De forma simplificada podría decirse que la modelización matemática del flujo de agua en un río consiste en conocer los valores que toman las variables hidráulicas (caudal, calado y velocidad) mediante la resolución por métodos numéricos de unas ecuaciones obtenida a partir de una serie de hipótesis. En un primer paso se deberían resolver las ecuaciones del flujo variable del agua en lámina libre o ecuaciones completas de Saint Venant, un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, hiperbólico y cuasi-lineal, deducido por Venant (1871), y que no tienen solución analítica para geometrías reales (Molero, 2012). Para un fluido incompresible e isótropo, como es el agua, se obtienen las ecuaciones de Navier-Stokes que, particularizadas para describir las variables promediadas en un pequeño incremento de tiempo, se concretan en las ecuaciones de Reynolds (Bladé *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2014).

Existen numerosos estudios donde se han modelado diferentes flujos de agua en presas y el control de sedimentos dentro de ella; Salaheldin *et al.* (2002)

enuncian las ecuaciones de movimiento para el flujo en canales, promediadas para aguas someras y transversalmente, haciéndose una breve discusión de las técnicas numéricas. Así mismo, se indican las condiciones iniciales y de contorno necesarias para completar la construcción de los modelos, basándose en las ecuaciones de flujo de Navier Stock; estas ecuaciones se aplican de igual manera para mejorar la eficiencia computacional de los modelos de rotura de presas a través de soluciones numéricas efectivas y métodos paralelos, así como para investigar el rendimiento de los modelos paralelos con diferentes tamaños de cuadrícula y núcleos de computación (Zhang *et al.*, 2014).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Ubicación del Área de Estudio y Muestreo

La investigación se realizó en las represas San Marcos y El Granero; la represa Luís L. León El Granero, ubicada en la población el Pueblito municipio de Aldama, Chihuahua, y es abastecida principalmente por el río Conchos.

El Granero entre los paralelos 105° 18' 52" y 28° 59' 21" de latitud, con una elevación de 1,1122 m, con clima seco semicálido, temperaturas de 14 a 20 °C (promedio anual) y precipitación entre 200-400 mm (Figura 3; INEGI, 2014). La represa Luis L. León situada en el municipio de Aldama, una región caracterizada en su mayor parte por el aspecto desértico presenta una sierra riscosa de la meseta central del Norte. Se localiza a 90 km aproximadamente al noreste de la ciudad de Chihuahua, y fisiográficamente se localiza en la antigua zona lacustre de la Sierra Madre Oriental (NOM-053, 2007). Está compuesta de sierras alargadas que siguen una orientación general N-NW y que sobresalen aisladamente de las llanuras desérticas de esta región. Las rocas que afloran en la región son de naturaleza sedimentaria, ígnea intrusiva y volcánica, cuya edad va del Jurásico superior al reciente (Fabián *et al.*, 2011). El río Conchos es la principal fuente de suministro de agua de la represa El granero, siendo esta la última represa de dicho río. El Chuvíscar, es uno de los principales ríos tributarios al Río Conchos. El Chuvíscar se une al Conchos en un punto llamado Babisas cercano a la población de San Diego de Alcalá.

San Marcos está ubicada al noroeste de la ciudad de Chihuahua, entre los paralelos 28° 05' y 29° 48' de latitud norte, y los meridianos 105° 41' y 106° 38' longitud oeste (INEGI, 2014); las condiciones climáticas son caracterizadas

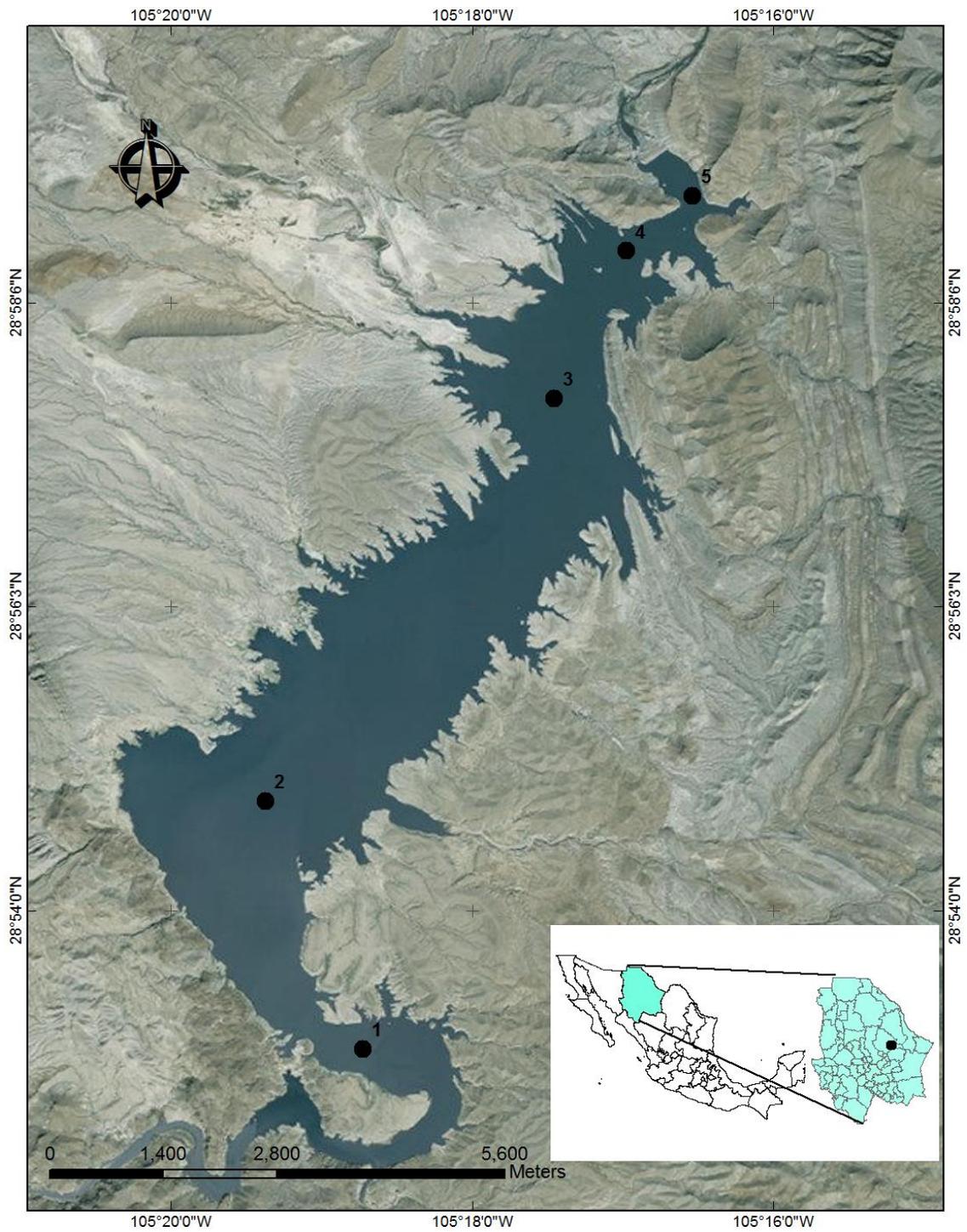


Figura 3. Ubicación de la represa El Granero y el establecimiento de los puntos de muestreo.

por largos periodos cálidos interrumpidos por periodos cortos de lluvia, con tormentas ocasionales. La represa San Marcos se ubicada al noroeste de la ciudad de Chihuahua donde se han detectado altos niveles de contaminación radiactiva natural.

El área de San Marcos es un sistema volcánico, que muestra principalmente tobas riolíticas y algunas secuencias volcánicas del Cenozoico superior intermedio (Reyes-Cortes *et al.*, 2007). Esta formación montañosa es del tipo “caldera” donde se han detectado altos niveles de contaminación radiactiva natural (Figura 4). Algunas especies químicas determinadas en roca son: uranofano, metatyuyamunita, uraninita, bequerelita y masuyita (Reyes-Cortés, 2009).

### **Muestreo Experimental**

En las represas, se establecieron aleatoriamente cuatro puntos de muestreo de acuerdo al flujo principal del agua, y sus afluentes, principalmente. Los muestreos se realizaron en Octubre - Noviembre del 2013 y Abril – Mayo 2014. En cada punto de muestreo se tomaron 50 L de agua en la superficie (a 45 cm) y 50 L en la zona profunda (colectados a 10 m desde la superficie en El Granero y 1 m San Marcos). En los mismos puntos se recolectó 1 L de agua a 45 cm de profundidad de la superficie para el análisis fisicoquímico (calidad de agua). Las muestras fueron almacenadas en el laboratorio de Vigilancia Radiológica Ambiental del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) hasta su análisis. Además, *in situ* en los puntos de muestreo establecidos, la temperatura (°C), sólidos disueltos totales (SDT) y potencial

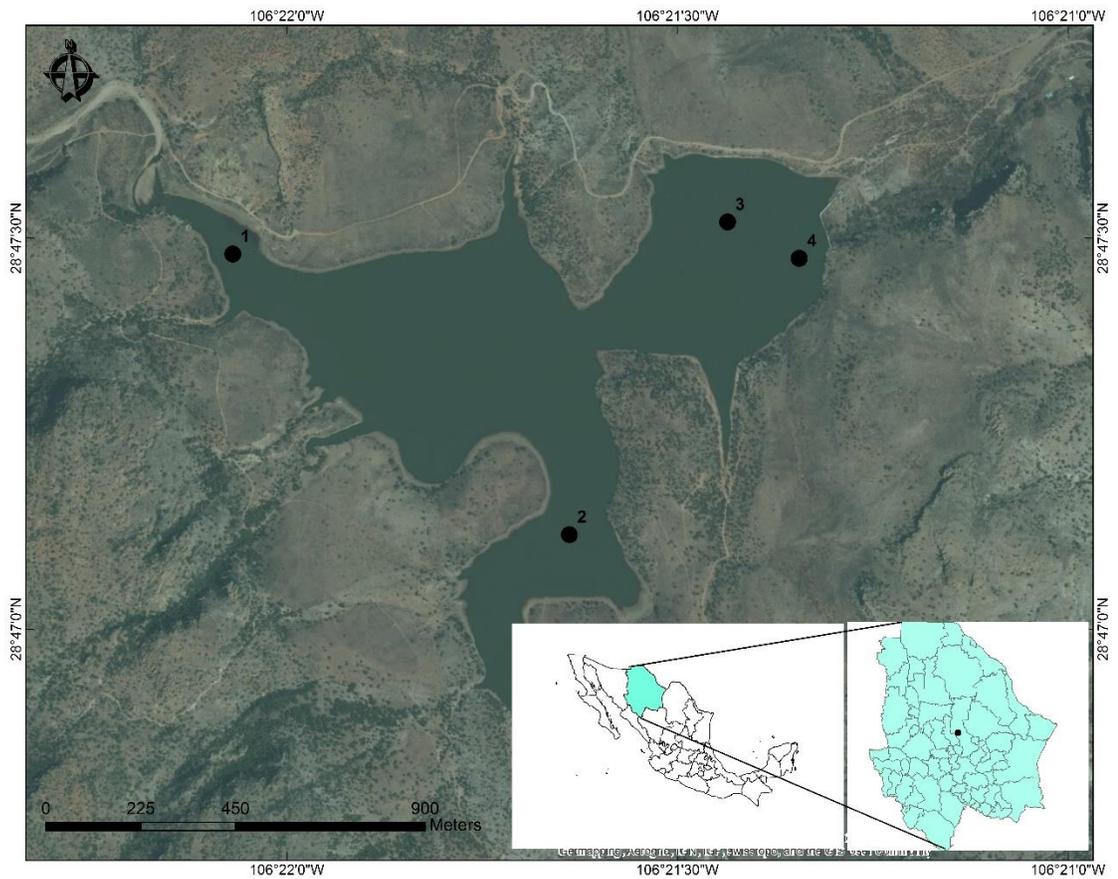


Figura 4. Localización de los puntos de muestreo en la Presa San Marcos.

redox (ORP) fueron medidos con equipos portátiles (PCSTestr 35, Oakton Multi Parameter).

### **Acondicionamiento de las Muestras**

Las muestras fueron separadas por diferentes tamaños de partícula para realizar el análisis por las diferentes técnicas de caracterización. Se involucró el siguiente proceso: la muestra pasó por dos filtros con tamaño de poro 11 y 25  $\mu\text{m}$  para descartar partículas iguales o mayores de este tamaño. Después, se realizó la separación de partículas coloidales (1-1000 nm) por medio de ultrafiltración, con una membrana de tamaño de poro menor a 100 kDa. El agua permeada (PER; fracción disuelta) y agua de rechazo (R; fracción coloidal) fueron obtenidas de este proceso. La fracción R se evaporó totalmente para su análisis, y este procedimiento fue realizado para el primer muestreo (Octubre-Noviembre 2013). La fracción PER y R del segundo muestreo (Abril-Mayo 2014) fueron colocadas en contenedores de polietileno de 20 L para su análisis. Las muestras ultrafiltradas en las fracciones PER y R fueron procesadas y analizadas para determinar: parámetros fisicoquímicos, metales y metaloides, análisis semi-cuantitativo de elementos, traza, compuestos orgánicos, elementos radiactivos, en los laboratorios de Ciencia y Tecnología Ambiental del CIMAV y Parámetros Ambientales en la Universidad Autónoma de Chihuahua (UACH). En la Figura 5 se describen los procedimientos de separación y determinaciones realizadas.

### **Metodologías de Caracterización**

**Análisis fisicoquímico.** Los análisis fisicoquímicos de agua fueron determinados por los diferentes métodos normativos estandarizados en el Departamento de Calidad del Agua del CIMAV.

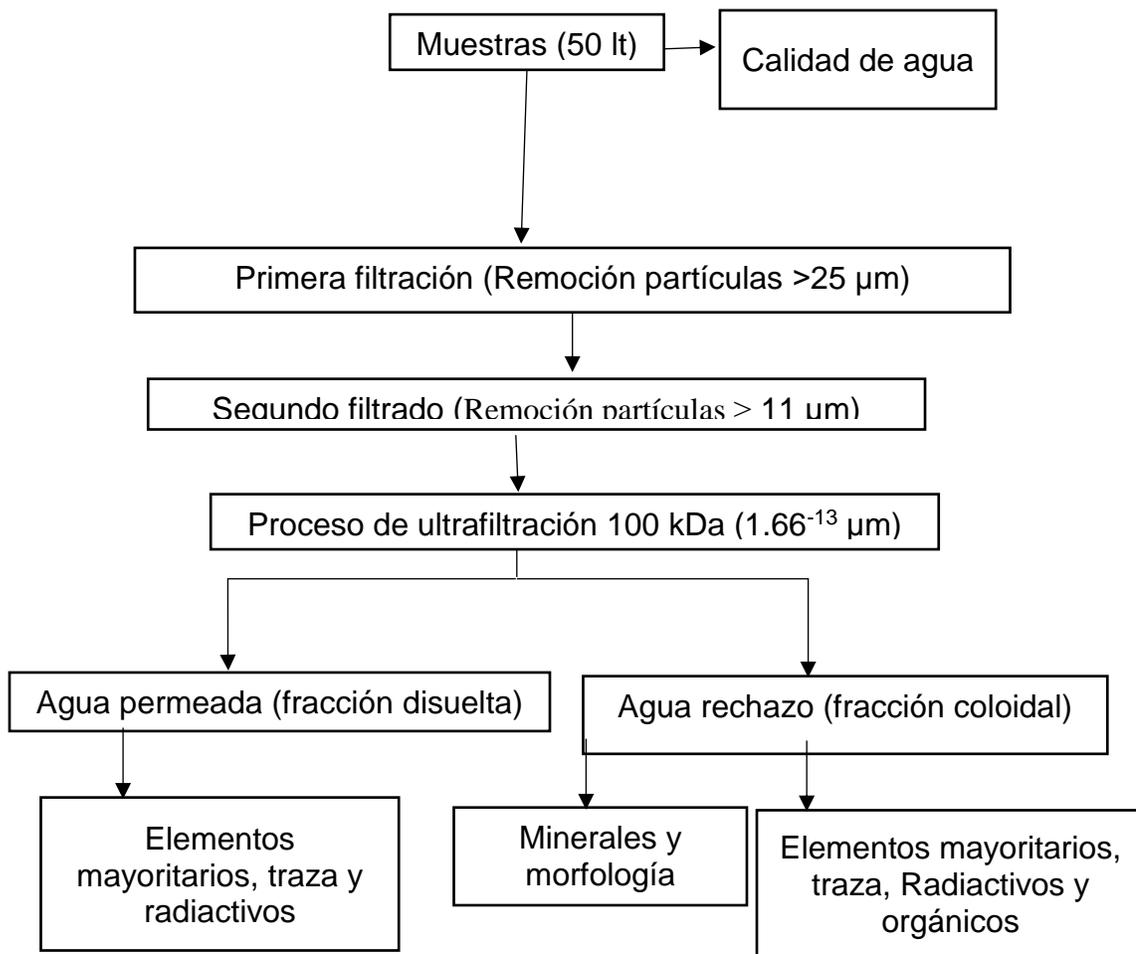


Figura 5. Proceso de acondicionamiento de las muestras

Las determinaciones fueron el pH (Thermo scientific 3star; Potenciómetro Thermo scientific 3star), cloruros (NMX-AA-073-SCFI-2001), dureza (NMX-AA-072-SCFI-2001), sulfatos (Método Hach; Espectrofotómetro Hach DR 2010), metales (NMX-AA-051-SCFI-2001; Espectrofotómetro de absorción atómica GBC avanta Sigma) y fluoruros (Método de electrodo de ion selectivo basado en el procedimiento de operación del equipo Orion 1260; Medidor de parámetros múltiples Orion 1260).

**Métodos de digestión y determinación de metales con ICP-OES.** Una digestión fue realizada en las muestras R y PER para la determinación de metales y metaloides, finalmente fueron medidas por ICP- OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry; optima 8300). En el equipo se seleccionó el método de análisis de las muestras (codificado como 21 Elementos) (Anexo 3).

**Análisis microscopia electrónica de barrido (MEB).** Se realizó una caracterización morfológica y elemental de las partículas coloidales utilizando un equipo JEOL 6460LV, con la adquisición de imágenes digitales tanto en electrones secundarios (SEI) y retrodispersados (BEI). Adicionalmente, se realizó un análisis semi-cuantitativo mediante el software Oxford INCA, en el Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

**Análisis de Difracción de Rayos X (DRX).** El MPS fue sometido a un análisis mineralógico mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando el equipo XPERT-PRO marca PANalytical®. Esta caracterización se realizó en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV). El análisis de los patrones

se hace mediante el software Data Collector®. Se usó radiación de tubos de Cu con radiación  $K\alpha$  (corriente 40 mA y 40 kV). Los patrones de difracción se obtuvieron en un intervalo angular de  $2\theta$  de 4 a  $70^\circ$ , con paso de  $0.05^\circ$  y 2 s de tiempo de exploración, respectivamente.

**Método de digestión y análisis para elementos radiactivos.** Para las muestras R se realizó una digestión acida con HCL, el precipitado se separó del sobrenadante para obtener el material soluble. Al precipitado se agregó NaOH y fue calentado, el precipitado y el sobrenadante es separado, para luego repetir este paso. Los sobrenadantes obtenidos fueron llevados a un pH acido con HCl concentrado; se deja reposar esto fue necesario para obtener el decantado y ser centrifugado. Este precipitado se consideró como ácido húmico y el sobrenadante fue la fracción ácido fúlvico.

En el precipitado obtenido del tratamiento de NaOH se le agrego  $\text{HNO}_3$ -HCL y HCl, y después esta mezcla fue centrifugada; el nuevo precipitado fue desechado y el sobrenadante se consideró como la materia inorgánica. Las muestras adquiridas fueron pre-concentradas con hidróxido férrico  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  de acuerdo a la metodología establecida por Horwitz *et al.* (1992).

**Pre-concentración de actínidos mediante hidróxido férrico.** Las fracciones obtenidas (material húmico, fúlvico, materia inorgánica y soluble) se les añadieron  $^{232}\text{U}$  ( $70.73 \pm 2.423$  mBq/ml) para determinar las concentraciones de los isotopos naturales. Posteriormente se realizó una técnica de extracción y purificación con el disolvente TBP (Tributil fosfato); la descripción más detallada de este proceso se encuentra en Martínez-Aguirre y García-León (1991).

Las fracciones (Húmico, fulvico, materia orgánica e inorgánica) fueron evaporadas por separado y tratadas con ácido para obtener un precipitado. La solución obtenida fue electro-depositada en planchetas de acero de 2.2 cm de diámetro, y finalmente, el Uranio fue determinado por espectrometría- $\alpha$  (Hallstadius, 1984) (Anexo 1).

Por otra parte, el agua PER y R (fase líquida) fueron analizadas mediante un proceso radioquímico. De estas muestras 400 ml fueron evaporados a sequedad total, agregándoles una actividad de  $^{232}\text{U}$  ( $70.73 \pm 2.423$  mBq/ml) para asegurar el correcto procedimiento. La digestión de las muestras R, fue digerida con  $\text{HCL}_{(c)}$  y  $\text{HNO}_{3(c)}$  en un equipo de microondas (Model Multiwave 60; software versión 1.10) una vez digeridas las muestras fueron llevadas a sequedad. En las muestras PER, la digestión se realizó bajo sistema abierto, agregándoles  $\text{HNO}_{3(c)}$  hasta obtener un pH de 2 para tener disueltos los cationes y evitar pérdidas de estos al adsorberse en las superficies del recipiente, luego fueron calentadas y llevadas hasta evaporación total.

Para tener un mejor proceso fue necesario pasar la muestra a medio sulfato. Debido a que el extractor de URAEX necesita de este medio para obtener mayor eficiencia de extractor. Las muestras digeridas, tanto PER como R se les añadió  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (c) y  $\text{H}_2\text{O}$  (d). Este paso es importante debido a que el sedimento es una matriz que tiene altas concentraciones varios elementos (principalmente el hierro) que pueden interferir en este proceso, tenemos que garantizar la extracción del uranio con el uso de ácido sulfúrico concentrado.

Posteriormente, esta solución y fue evaporada completamente así se puede garantizar la eliminación de los restos de nitrato que pudieran estar

presentes, se agregó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para eliminar el color que pueda contener la solución, producto de las reacciones. Se prosiguió con la extracción de los radioisótopos. Las actividades de concentración de <sup>234</sup>U y <sup>238</sup>U fueron analizados por el espectrómetro PERALS (photon/ electron rejecting alpha liquid scintillation; modelo 8100AB, Ordela Inc.) (Anexo 2).

### **Determinación del Coeficiente de Distribución K<sub>d</sub>**

La manera como las especies químicas se distribuyen y/o fraccionan entre el sistema solido-solución se describe por el coeficiente de distribución  $K_d$  (Chabaux *et al.*, 2003; Degueldre y Kline, 2007). Este coeficiente expresa la cantidad de especie química adsorbida por unidad de masa del sólido dividido por la cantidad de la misma especie química disuelta en el líquido. Esto es expresado de manera general según la siguiente ecuación:

$$K_d = \frac{\text{Concentración del elemento en material particulado } \frac{mq}{g}}{\text{Concentración del elemento en agua } \frac{mq}{L}}$$

Algunos factores que afectan el  $K_d$  son las condiciones climatológicas, las características del sólido, temperatura, pH, forma iónica y física de las especies químicas, así como la presencia de otros iones en el medio de estudio. Las diferentes especies iónicas son adsorbidas a diferentes velocidades, así los cationes son generalmente más fuertemente adsorbidos (grandes  $K_d$ ) en comparación con los aniones.

### **Caracterización de Compuestos Orgánicos en Coloides**

Se realizó la caracterización de compuestos orgánicos del material coloidal del agua superficial de las represas San Marcos y El Granero.

Se colocaron en un embudo de separación, agregando hexano HPLC y se agita con la finalidad de garantizar la transferencia de los compuestos orgánicos de la fase acuosa a la fase orgánica del disolvente apolar (hexano), dejando reposar la muestra con el extractor hasta alcanzar la separación de fases. La fase orgánica fue extraída y preservada en un vial color ámbar sellado y tapado. La medición se llevó a cabo usando un cromatografo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (modelo Turbo mass Gas; perkinElmer) durante 20 min a 220 °C.

### **Análisis Estadístico de los Datos**

Las variables fisicoquímicas fueron evaluadas mediante un análisis de varianza de un factor, donde las presas representaron el efecto fijo; el procedimiento GLM de SAS 9.1.3 (2006) fue usado para la obtención de los estimadores.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Parámetros Fisicoquímicos *in situ*

Los parámetros fisicoquímicos en un cuerpo de agua son influenciados por las características de la litología y clima de cada región. Los parámetros fisicoquímicos *in situ* obtenidos en las represas El Granero (GR) y San Marcos (SM) en las zonas superficial (S) y profundo (P), se presentan en el Cuadro 1. En el mismo cuadro se muestran los resultados del ANOVA realizados por zona y por represa.

Como resultados se obtuvo que el pH oscilo entre (6.8 a 7.4) y (8.8 a 8.3), en SM y GR, respectivamente. Así, del análisis de varianzas el pH no muestra diferencias significativas por zonas (S y P), en ambas represas. La T medida en la represa SM varía de 15.3 a 21.6 °C, mientras que en GR fue de 15.9 a 19.9 °C. El valor máximo de la temperatura en SM en la zona S fue de 18.1 °C, y en la zona P 17.6 °C. Por su parte, en GR se obtuvo 37.1 °C en la zona S y 37.6 °C en la zona P. La T en un cuerpo de agua varía con la profundidad y estaciones del año (Ibrahim *et al.*, 2009; Oyhakilome *et al.*, 2012). No obstante, no se encontraron diferencias significativas por zona en ninguna de las represas.

Los SDT tuvieron un valor constante en SM de 60 a 70 mg/L. Estos valores coinciden con los encontrados en la misma zona por, Reyes Cortés *et al.* (2012). Por el contrario, en GR variaron entre 640 y 720 mg/L. En la concentración de los SDT no fueron detectadas diferencias significativas entre zonas para ambas represas. Mustapha (2008) consideraron una concentración de SDT bajo es atribuible a la temporada seca, debida a las escasas precipitaciones (INEGI, 2013). Sin embargo, tanto SM como GR presentan bajo nivel de precipitación;

Cuadro 1. Parámetros fisicoquímicos medidos en SM y GR, así como el análisis de medias  $\pm$  error estándar realizado por zona (S y P) y por represa (SM y GR)

Represa	zona	Muestra	pH	SDT (mg/L)	ORP (mV)	T (°C)
SM	S	1	8.4	60	48	16.9
		2	7.9	70	79	18.1
		3	7.6	70	104	13.9
		4	7.6	70	116	17
	P	1	7.8	70	86	17.6
		2	7.4	70	89	16.9
		3	7.4	70	111	15.8
		4	7.3	70	120	17.4
Medias zonas	S		7.2 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	60 $\pm$ 0 <sup>a</sup>	83.7 $\pm$ 4.38 <sup>a</sup>	16.3 $\pm$ 0.4 <sup>a</sup>
	P		7.1 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	60 $\pm$ 0 <sup>a</sup>	83.8 $\pm$ 4.38 <sup>a</sup>	17.4 $\pm$ 0.4 <sup>a</sup>
GR	S	1	8.1	770	75	32
		2	8.2	740	67	37.1
		3	8.3	730	56	32.1
		4	8.3	740	63	32.8
	P	1	8.2	730	53	30.2
		2	8.0	710	85	33.2
		3	8.0	740	48	37.6
		4	8.1	740	40	31.3
Medias zonas	S		8.0 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	688.6 $\pm$ 16.1 <sup>a</sup>	61.4 $\pm$ 7.6 <sup>a</sup>	18.8 $\pm$ 1.0 <sup>a</sup>
	P		7.9 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	698.6 $\pm$ 16.1 <sup>a</sup>	68.0 $\pm$ 7.6 <sup>a</sup>	18.7 $\pm$ 1.0 <sup>a</sup>
Medias represas	GR		8.1 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	693.6 $\pm$ 7.3 <sup>a</sup>	64.7 $\pm$ 4.30 <sup>a</sup>	18.8 $\pm$ 0.5 <sup>a</sup>
	SM		7.6 $\pm$ 0.1 <sup>b</sup>	60 $\pm$ 6.4 <sup>b</sup>	83.7 $\pm$ 3.8 <sup>b</sup>	16.9 $\pm$ 0.5 <sup>b</sup>

<sup>ab</sup> Literales diferentes indican diferencias ( $P > 0.05$ ) entre medias

<sup>aa</sup> Literales iguales indican similitud entre medias

más aún, GR se encuentra en una región de mayor aridez que SM. No obstante, la represa GR es abastecida por el Río Conchos, el cual tiene un flujo mucho mayor al río San Marcos (el cual es la fuente de la represa SM). Un ejemplo de ello es mostrado por Ndiwa *et al.* (2012), que reportaron altas concentraciones de SDT y atribuyeron a la cantidad de iones acumulados, los cuales se deben al flujo de agua de efluentes. Debido a lo anterior, el valor de los SDT en un cuerpo de agua dependerá de las condiciones de clima, del tipo de sustrato geológico y de las características de los efluentes para cada zona bajo estudio.

Otro parámetro importante es el ORP, ya que éste puede cambiar las propiedades químicas de algunos elementos (Almeida *et al.*, 2004). Respecto al ORP, éste presentó valores de 41 a 93 mV y de 30 a 92 mV en SM y GR, respectivamente. Ambas represas no presentaron diferencias significativas por zona (S y P), manteniendo condiciones su-óxicas del agua.

Finalmente, se puede observar que los parámetros medidos *in situ* en cada represa si presentan diferencias significativas, para lo cual la represa GR presentó los valores mayores de cada uno de ellos.

### **Calidad del Agua**

**Parámetros fisicoquímicos.** Las concentraciones de pH, cloruros (Cl<sup>-</sup>), dureza, alcalinidad, temperatura (°C), sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), calcio (Ca<sup>+</sup>), magnesio (Mg<sup>+</sup>) y sodio (Na<sup>+</sup>) para las represas GR y SM son mostrados en el Cuadro 2. Así mismo, se muestra el análisis de varianza de las variables a nivel S y P, para ambas represas.

En la represa SM las concentraciones de Alcalinidad, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> resultaron diferentes ( $P > 0.05$ ) en ambas zonas, S y P; mientras que los NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

$\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  no mostraron diferencias por zona en SM. En la represa SM la alcalinidad,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$  se encontraron en mayor concentración en la zona P; lo anterior, la alcalinidad puede ser atribuida a la producción del  $\text{CO}_2$  desde la materia orgánica en descomposición presente en el fondo de la represa. Contrario a esto, los iones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  se encuentran en mayor contenido a nivel S, lo cual es probablemente debido a su alta solubilidad. Por el contrario, en la represa GR no se observaron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) para ninguno de los parámetros fisicoquímicos medidos por zona.

Por otra parte, en la mayoría de los parámetros medidos se observó que existen diferencias significativas entre las represas ( $P < 0.05$ ), excepto para los nitratos. En la represa GR y en SM los niveles de concentración de nitratos oscilaron entre 0.40 hasta 0.80 mg/L y de 0.05 a 0.90 mg/L, respectivamente. Los nitratos en agua son un indicador de lixiviación de estas especies químicas desde los campos de cultivo. Debido a ello, con esos valores, el agua de ambas represas presenta concentraciones dentro de los límites máximos permisibles para uso de riego, 40 mg/L (NOM-001-semarnat-1996). Ambas represas se encuentran dentro de zonas agrícolas, más aún, la represa GR es una de las mayores captaciones de agua para uso agrícola, pecuario y doméstico de la región hidrológica R-H24 en el estado de Chihuahua. Sin embargo, esta agua no es apta para consumo humano ya que sobrepasa el límite máximo permisible según la organización Mundial de la Salud, WHO (2008).

Las concentraciones de cationes y aniones fueron mayores en orden de magnitud en la represa GR en comparación a SM, excepto para el K (Cuadro 2). La presencia de cationes como el Ca, Mg y Na en agua son un indicador de la

Cuadro 2. Resultados obtenidos de calidad de agua para la represa SM y GR (mg/L), así como el análisis de medias de mínimos cuadros  $\pm$  error estándar realizado por zona (S y P) y por represa (SM y GR)

Represa	Zona	Muestra	Alcalinidad	Dureza	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
SM	S	1	15.07	44	4.96	10	0.6	1.3	0.94	7.46	3.39	
		2	15.07	46	3.47	9	0.45	0.81	0.9	8.09	3.14	
		3	12.06	36	4.46	11	1.6	0.64	1.05	9.28	3.23	
		4	16.08	32	4.46	10	0.3	0.7	0.86	7.95	3.25	
	P	1	34.17	30	5.45	10	0.9	2.14	0.95	6.36	3.07	
		2	35.17	40	6.45	12	0.55	1.48	0.93	6.93	3.08	
		3	34.17	32	6.45	12	0.05	1.44	0.91	6.54	2.28	
		4	34.17	32	5.95	11	0.45	1.59	0.89	6.63	2.94	
	S		15.4 $\pm$ 0.4 <sup>a</sup>	38.4 $\pm$ 2.40 <sup>a</sup>	4.7 $\pm$ 0.3 <sup>a</sup>	9.9 $\pm$ 0.3 <sup>a</sup>	1.1 $\pm$ 0.2 <sup>a</sup>	0.8 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	1.0 $\pm$ 0 <sup>a</sup>	7.9 $\pm$ 0.2 <sup>a</sup>	3.0 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	
	P		34.4 $\pm$ 0.4 <sup>b</sup>	38.7 $\pm$ 2.40 <sup>a</sup>	6.0 $\pm$ 0.3 <sup>b</sup>	11.7 $\pm$ 0.3 <sup>b</sup>	0.6 $\pm$ 0.2 <sup>a</sup>	1.6 $\pm$ 0.1 <sup>b</sup>	0.9 $\pm$ 0 <sup>a</sup>	6.7 $\pm$ 0.2 <sup>b</sup>	3.0 $\pm$ 0.1 <sup>b</sup>	
	GR	S	1	83.41	238	51.11	325	0.4	34.47	8.97	87.32	7.86
			2	83.41	262	48.14	350	0.5	33.87	8.93	83.71	7.64
3			78.39	174	42.68	425	0.45	32.89	8.49	80.76	7.51	
4			80.4	206	43.67	310	0.45	33.31	8.52	80.22	7.55	
P		1	85.42	262	51.11	375	0.45	33.61	9.15	87.88	7.92	
		2	85.42	218	48.63	370	0.5	34.24	8.82	85.27	7.65	
		3	85.42	216	49.13	325	0.55	33.56	8.92	85.1	7.78	
		4	86.43	188	46.65	275	0.8	34.88	8.54	82.89	7.64	
		5	82.41	240	42.15	325	0.5	33.05	8.36	81.89	7.53	
7		108.54	190	48.14	360	0.75	38.17	9.16	84.09	7.59		
S			88.0 $\pm$ 2.5 <sup>a</sup>	213.4 $\pm$ 11.2 <sup>a</sup>	47.1 $\pm$ 1.2 <sup>a</sup>	329.3 $\pm$ 16.3 <sup>a</sup>	0.6 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	34.4 $\pm$ 0.5 <sup>a</sup>	8.8 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	83.9 $\pm$ 1.0 <sup>a</sup>	7.7 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	

P	82.3±2.5 <sup>a</sup>	214.0±11.2 <sup>a</sup>	46.4±1.2 <sup>a</sup>	333.6±16.3 <sup>a</sup>	0.5±0.1 <sup>a</sup>	33.8±0.5 <sup>a</sup>	8.8±0.1 <sup>a</sup>	83.2±1.0 <sup>a</sup>	7.6±0.1 <sup>a</sup>
GR	85.1±2.33 <sup>a</sup>	213.7±0.5 <sup>a</sup>	46.8±0.6 <sup>a</sup>	331.4±7.3 <sup>a</sup>	0.6±0.1 <sup>a</sup>	34.1±0.3 <sup>a</sup>	8.77±0.1 <sup>a</sup>	83.6±0.1 <sup>a</sup>	7.7±0.1 <sup>a</sup>
SM	24.4±2.1 <sup>b</sup>	38.6±4.6 <sup>b</sup>	5.4±0.1 <sup>b</sup>	10.9±6.4 <sup>b</sup>	0.8±0.1 <sup>a</sup>	1.19±0.2 <sup>b</sup>	0.1±0.1 <sup>b</sup>	7.3±0.1 <sup>b</sup>	3.1±0.1 <sup>b</sup>

<sup>ab</sup> Literales diferentes indican diferencias (P>0.05) entre medias

<sup>aa</sup> Literales iguales indican similitud entre medias

lixiviación de éstos desde las rocas o suelos. Además, estos iones en agua son los principales contribuyentes a la posible sodicidad en los suelos.

Por otra parte, la concentración de los aniones como el  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  nos señala la presencia de formación/disolución de sales. El GR se encuentra bajo condiciones de aridez, donde las condiciones T y la tasa de evaporación son muy elevadas. En el GR la temperatura llega a alcanzar temperaturas de 44 °C en el periodo primavera-verano. Así mismo, se tiene estimado que la tasa de evaporación es de 200 mm/mes.

Por el contrario, la precipitación media anual varía de 200 a 400 mm en los meses más lluviosos, mayo-octubre. Todos estos factores junto con el tipo de rocas (calizas y depósitos de yeso) y suelos (leptosol, calcisol y regosol) de la zona, propician la presencia y disolución de estos iones. El  $\text{Cl}^-$  es uno de los iones inorgánicos que se encuentran en mayor cantidad en aguas naturales y residuales. Un alto contenido de cloruros evita el crecimiento de plantas, por lo que cuando se riega con altos contenidos de cloruros en campos agrícolas deteriora en forma importante el cultivo y la calidad del suelo (NMX-AA-073-SCFI-2001). El contenido de  $\text{Cl}^-$  en el GR estuvo en un intervalo de concentración de 42.1 a 51.1 mg/L. Trabajos anteriores reportaron concentraciones para este anión de hasta 71.23 mg/L (Rubio-Arias *et al.*, 2012). Esta diferencia puede ser debida a la cantidad fluctuante de agua que abastece la represa. Sin embargo, este parámetro no rebasa el límite permisible para consumo de agua según la normatividad mexicana de 250 mg/L (NOM-127-SSA-1994) y los criterios Ecológicos de Calidad del Aguas CE-CCA-00, 001 (1989).

Las concentraciones de los sulfatos altas encontradas en GR puede deberse a las áreas mineralizadas cercanas a represa, ya que se sabe que la represa GR se encuentra con condiciones geológicas donde son encontrados depósitos de yeso ( $\text{CaSO}_4$ ). Estos valores concuerdan con lo reportado por Murhekar *et al.* (2011). Estos autores obtuvieron concentraciones de sulfatos de 62.8 a 263 mg/L, las cuales fueron atribuidas a lixiviación de yeso y sustancias minerales.

Se sabe que la dureza del agua depende principalmente de la cantidad de iones de Ca y Mg (Mora y Alfaro, 1999). En este estudio la dureza en el agua se encontró significativamente diferentes entre las represas. En la represa El Granero la dureza se encontró en un intervalo de 174 a 262 mg  $\text{CaCO}_3$ /L, lo cual indica que el agua se encuentra en un nivel de moderadamente dura a dura. Por el contrario, la dureza obtenida en la represa San Marcos varió de 30 a 54 mg  $\text{CaCO}_3$ /L, otorgando la condición de agua blanda. Ninguna de las repesas sobre pasa el limite permisible para calidad del agua según la NOM- 127-SSA1 (1994).

La alcalinidad expresa la capacidad de amortiguación del agua para mantener el pH, mediante el exceso  $\text{H}^+$ , protegiendo el cuerpo de agua de la fluctuación del pH. Las principales especies responsables de alcalinidad son los carbonatos, bicarbonatos, iones hidróxido, amoníaco, ácido orgánico, entre otros. Éstos actúan como un amortiguador frente a rápidos cambios de pH. La alcalinidad se encuentra relacionada con la dureza del agua, porque el agua contiene carbonatos metálicos (principalmente Mg y Ca  $-\text{CO}_3$ , alta en alcalinidad). Así mismo, se ha determinado que en temporada de sequía la alcalinidad en un cuerpo de agua es mayor en comparación con la temporada de lluvias (Ibrahim

*et al.* 2009; Upadhya y Laxmi 2013). Lo anterior fue atribuido a que el agua tiene mayor tiempo de residencia aumentando la concentración por el intercambio de CO<sub>2</sub> sólido/agua y gas/agua. Los valores de alcalinidad encontrados para las represas GR fue de 78.39 - 108.54 mg/L y en SM fueron y 12.06 – 35.17 mg/L.

### **Metales y Metaloides en el ICP-OES**

El Cuadro 3 muestra los elementos traza y mayoritarios analizados en la fase coloidal en la represa SM. Para la represa SM, en la fracción coloidal (R) se encontró una abundancia de elementos mayoritarios de Ca > Mg > Fe. Además, la concentración de los elementos traza fueron Sr > Zn > Cu > Cr > Li > Pb > Mo > Tl > As > Ni > V. Se puede observar que no existen diferencias entre zona respecto a los elementos tanto mayoritarios y traza, lo que indica que la profundidad en la represa SM no es un parámetro de cambio en la composición elemental. Debido a estos resultados se proponer que los coloides en la represa SM son óxi-hidróxidos de Ca, Mg y Fe. Así mismo, se determinó que existe correlación entre los contenidos de Ca con Mg, Fe, As, Pb y V (P<0.05). Así, el contenido de elementos traza como el As, Pb y V van a estar movilizándose adsorbidos a los coloides. Por el contrario, los contenidos de Cr se encuentran directamente correlacionados con el Mo y Zn (P<0.05). Esto sugiere que podemos estar la presencia de coloides de menor contenido con diferencia en composición.

El Cuadro 4 muestra los elementos traza y mayoritarios analizados en la fase coloidal en la represa GR. En la fase coloidal (R) en GR en la zona superficial S y P, se detectaron concentraciones de elementos traza como As, Cr, Cu, Li,

Cuadro 3. Elementos mayoritarios y traza (mg/kg) en la fase coloidal de la represa SM, así como el análisis de Medias de cuadrados mínimos  $\pm$  error estándar realizado por zona (S y P)

Muestra	Elementos mayoritarios							Elementos traza						
	Ca	Mg	Fe	As	Cr	Cu	Li	Mo	Ni	Pb	Sr	Tl	V	Zn
1SR	2600	420	56.3	1.1	4.1	8.7	4.2	4.0	1.7	1.1	14	1.4	0.6	41.2
4SR	2400	340	20.1	0.5	1.6	2.8	2.6	0.8	0.67	2.1	24	2.1	0.39	7.1
6SR	2600	500	12.4	1.2	0.4	1.8	4.3	0.5	0.16	1.8	37	1.1	0.54	3.7
8SR	5500	700	112.0	1.6	0.6	4.5	2.0	1.2	0.18	5.0	38	2.8	0.77	15.1
1PR	2500	110	52.6	0.1	0.2	3.1	5.3	0.6	0.064	3.9	23	1.5	0.41	15.7
4PR	5300	740	68.4	1.0	0.5	7.6	2.1	0.7	0.16	6.9	39	1.5	0.79	15.8
6PR	2900	400	58.0	0.4	0.3	3.4	1.0	0.5	0.065	4.9	20	1.2	0.35	10.9
8PR	1400	88	6.9	0.1	0.1	1.6	3.7	0.3	3.0	2.7	88	5.0	0.4	4.1
S	3277.5	493.3	50.2	1.1	1.7	4.4	3.3	1.6	0.7	4.9	28.1	5.1	0.6	16.8
	$\pm 788.9^a$	$\pm 130^a$	$\pm 18.7^a$	$\pm 0.2^a$	$\pm 0.6^a$	$\pm 1.4^a$	$\pm 9.1^a$	$\pm 0.6^a$	$\pm 0.6^a$	$\pm 1.6^a$	$\pm 5.9^a$	$\pm 2.2^a$	$\pm 0.1^a$	$\pm 6.3^a$
P	3022.5	305.6	46.5	0.4	0.3	3.9	14	0.5	0.8	4.6	22.5	1.2	0.4	11.6
	$\pm 788.9^a$	$\pm 130^a$	$\pm 18.7^a$	$\pm 0.2^a$	$\pm 0.6^a$	$\pm 1.4^a$	$\pm 9.1^a$	$\pm 0.6^a$	$\pm 0.6^a$	$\pm 1.6^a$	$\pm 5.9^a$	$\pm 2.2^a$	$\pm 0.1^a$	$\pm 6.3^a$

<sup>ab</sup> Literales diferentes indican diferencias ( $P > 0.05$ ) entre medias

<sup>aa</sup> Literales iguales indican similitud entre medias

Mo, Pb, Sr, Tl, V y Zn. Así, los elementos con concentraciones mayores a 1 mg/kg fueron Li, Zn, As y Pb, con concentraciones de hasta 81 mg/kg del Sr. Los elementos mayoritarios encontrados en orden de abundancia en esta represa fueron Ca > Mg > Fe.

El análisis de comparación de medias no muestra diferencias entre las zonas superficiales y profundas en El Granero respecto a los elementos mayoritarios y traza (Cuadro 4). Esto puede ser debido a que las profundidades a las que fueron tomadas las muestras no son suficiente para tener una diferencia de concentraciones de elementos. La correlación de Mg se encuentra en correlación positiva con As, Li, Sr y V ( $P < 0.05$ ).

Así, el contenido de elementos traza como el As, Li, Sr y V van a estar movilizándose adsorbidos a los coloides formados principalmente por óxidos de Mg. Además, el contenido de Mg presentó una correlación negativa con el contenido en Pb. Así, los contenidos de Pb se encuentran correlacionados positivamente con los contenidos de Cr, Cu y Zn ( $P < 0.05$ ). Al igual que en SM, esto sugiere que podemos estar la presencia de coloides de menor contenido con diferencia en composición. Por otra parte, en el Cuadro 5 se muestran los resultados de las concentraciones de elementos en la fase disuelta. En análisis elemental de agua, los autores reportan altas concentraciones de metales y metaloides, donde la fase disuelta es obtenida mediante una filtración menor a 1  $\mu\text{m}$ . Ejemplo de esto es lo reportado por Pokrovsky y Schott, (2002), quienes mencionan que el Ca, Mg, Li, Na, K, Sr, Ba, Rb, Cs, Si, B, As, Sb, Mo son especies químicas que se encuentran principalmente en la fase disuelta. Sin

Cuadro 4. Elementos mayoritarios y traza (mg/kg) en la fase coloidal de la represa GR, así como el análisis de comparación de medias  $\pm$  error estándar realizado por zona (S y P)

Muestra	Elementos mayoritarios						Elementos Trazas						
	Ca	Mg	Fe	As	Cr	Cu	Li	Mo	Pb	Sr	Tl	V	Zn
1SR	3600	610	2.39	1.82	0.29	0.90	4.1	0.46	1.6	69	0.3	0.85	2.22
2SR	3100	550	4.94	1.08	0.15	0.92	5.0	0.72	1.3	54	0.2	0.81	2.62
3SR	2800	540	3.36	1.40	0.11	1.77	4.9	1.39	3.1	54	0.35	0.72	4.20
1PR	3200	610	1.24	1.70	0.16	1.03	6.0	0.41	1.6	52	0.34	0.53	4.16
2PR	4900	720	3.45	2.95	0.09	0.96	4.4	0.41	1.4	81	0.32	0.60	3.38
3PR	3000	490	3.52	1.79	0.27	1.02	2.8	0.32	1.4	60	0.37	0.67	2.63
4PR	4500	640	2.27	2.30	0.24	0.99	3.5	0.57	1.4	75	0.26	0.91	3.36
5PR	3300	240	3.16	0.32	0.67	1.43	1.1	0.51	5.9	12	0.16	0.18	9.11
S	3900	616	2.6	2.2	0.19	1.0	4.2	0.43	1.46	66.8	0.32	1.05	3.38
	$\pm 370^a$	$\pm 71^a$	$\pm 1.1^a$	$\pm 0.31^a$	$\pm 0.09^a$	$\pm 0.13^a$	$\pm 0.8^a$	$\pm 0.14^a$	$\pm 0.73^a$	$\pm 1.02^a$	$\pm 0.3^a$	$\pm 0.2^a$	$\pm 1.1^a$
P	3240	485	1.5	1.16	0.31	1.24	3.76	0.8	3.0	47.4	0.25	0.68	4.5
	$\pm 370^a$	$\pm 71^a$	$\pm 1.1^a$	$\pm 0.31^a$	$\pm 0.1^a$	$\pm 1.3^a$	$\pm 0.8^a$	$\pm 0.14^a$	$\pm 0.73^a$	$\pm 1.02^a$	$\pm 0.34^a$	$\pm 0.2^a$	$\pm 1.1^a$

<sup>ab</sup> Literales diferentes indican diferencias ( $P > 0.05$ ) entre medias

<sup>aa</sup> Literales iguales indican similitud entre medias

Cuadro 5. Elementos mayoritarios y traza en la fase disuelta de la represa GR, así como el análisis de Medias de cuadrados mínimos  $\pm$  error estándar realizado por zona (S y P)

Muestra	Mg	Be	Cd	Cu	Mo	Se	Sb	Ti	Tl	V	Zn
1SR	3.7	6.46	18.9	100	0.35	1.35	0.64	0.74	0.13	10.7	7.76
2SR	3.1	5.45	19.6	49.5	0.36	0.99	0.25	0.51	0.15	9.75	4.18
3SR	2.1	5.38	19.3	58.0	0.33	0.76	0.29	0.15	0.13	7.75	0.93
4SR	1.6	5.21	18.9	51.2	0.29	0.69	0.30	0.10	0.14	6.31	2.4
1PR	1.9	5.11	19.6	55.4	0.33	0.65	0.29	0.05	0.14	7.28	0.45
2PR	2.0	5.11	20.0	55.5	0.37	0.65	0.21	0.04	0.15	7.63	1.84
3PR	1.9	4.38	19.1	54.3	0.31	0.64	0.24	0.01	0.09	7.03	0.25
4PR	2.1	8.46	19.8	59.3	0.37	0.69	0.29	0.01	0.24	8.59	7.44
S	2.6 $\pm$ 0.3 <sup>a</sup>	5.6 $\pm$ 0.7 <sup>a</sup>	19.2 $\pm$ 0.2 <sup>a</sup>	64.7 $\pm$ 8.5 <sup>a</sup>	0.3 $\pm$ 0.0 <sup>a</sup>	0.9 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	0.4 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	0.4 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	0.1 $\pm$ 0.0 <sup>a</sup>	8.6 $\pm$ 0.7 <sup>a</sup>	3.8 $\pm$ 1.6 <sup>a</sup>
P	2.0 $\pm$ 0.3 <sup>a</sup>	5.8 $\pm$ 0.7 <sup>a</sup>	19.6 $\pm$ 0.2 <sup>a</sup>	56.1 $\pm$ 8.5 <sup>a</sup>	0.3 $\pm$ 0.0 <sup>a</sup>	0.7 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	0.3 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	0.0 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	0.2 $\pm$ 0.0 <sup>a</sup>	7.6 $\pm$ 0.7 <sup>a</sup>	2.4 $\pm$ 1.6 <sup>a</sup>

<sup>ab</sup> Literales diferentes indican diferencias ( $P > 0.05$ ) entre medias

<sup>aa</sup> Literales iguales indican similitud entre medias

embargo, al diferenciar el tamaño de partícula mediante ultrafiltración, en este estudio se observó que el Ca y Fe no se encuentran presentes en esta fase.

El Ca debido a las condiciones de clima y geológicas es el principal formador de los coloides en esta represa. El Fe en agua superficial se va a encontrar como material detrítico, sedimentos suspendidos, a menos que provenga de descargas de agua residuales (Modupe y Ipeaiyeda 2008). Se observa que elementos tales como el As, Cr, Li, Pb y Sr ya no se encuentran en la fase disueltas. Por el contrario, algunos elementos como el Be, Cd, Se, Sb y Ti se encontraron presentes en la disueltos. Más aun, el Cu, Mo, Ti, V y Zn se encuentran en mayor concentración en esta fase. La mayoría de estos elementos traza presentan estados de oxidación +2, metales, lo cual les permite rápidamente reaccionar con elementos no metálicos para formar sales. Estos elementos son solubles en agua y son principalmente producto de la lixiviación de las rocas con altos contenidos en Cu, Pb y Fe; ejemplo de ello son el Cd, Se, Sb y V. En la zona de GR se encuentran ubicadas varias mineralizaciones de Pb y Cu, las cuales se estuvieron explotando para su extracción (Mexicano, 2003). Esto puede estar contribuyendo a que estos elementos se encuentren presentes en agua. Además, el uso de fertilizantes adiciona elementos al agua tales Se y Zn. La zona de estudio, GR, se encuentra dentro de uno de los más grandes distritos de riego para agricultura. Debido a lo anterior, el uso de fertilizantes en toda esta zona puede estar aportando cantidades de estos metales (oides). Del análisis de comparación elemental de medias en la fase disuelta se observó que no existe una diferencia entre las zonas. Con ello, las concentraciones de los elementos

tanto mayoritarios como traza son homogéneos a las profundidades que fueron tomadas las muestras.

Sin embargo, no se tiene evidencia suficiente para asegurar que las concentraciones de estos elementos en el fondo de la represa sean similares a los encontrados a esta profundidad.

En un análisis realizado en el río Conchos en la región de Ojinaga (flujo en zona posterior a GR), Holguin *et al.* (2006) detectaron concentraciones de Ca (223.09 mg/L), Cr (0.006 mg/L), Pb (0.0097 mg/L) y Zn (0.083 mg/L). De igual manera, Rubio *et al.* (2005) encontraron valores de Zn de 0.835 mg/L. Ambos autores coinciden que existe contaminación de Zn en el agua ya que son recursos acuíferos del mismo estado. Sin embargo, estos estudios muestran el contenido de este elemento en una muestra sin separación de fases. Con ello, en este estudio las concentraciones de Ca, Cr y Pb se encuentran en la fracción particulada suspendida y el Zn enriquecido en la fase disuelta. Lo cual contribuye directamente a conocer el comportamiento de los elementos traza en agua.

### **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

En la Figura 6 se observa la morfología general de partículas coloidales por medio de electrones secundarios; las cuales pertenecen al agua procedente de SM por medio de ultrafiltración. Se puede apreciar material con dimensiones de hasta 67.1  $\mu\text{m}$  de longitud. Sin embargo, se esperaría encontrar partículas con tamaños de 1 - 10  $\mu\text{m}$ . Lo anterior sugiere formación de aglomerados después de la ultrafiltración de las muestras, debido a la carga que presentan las partículas coloidales. Así mismo, en la Figura 7 se observa que hay partículas presentes

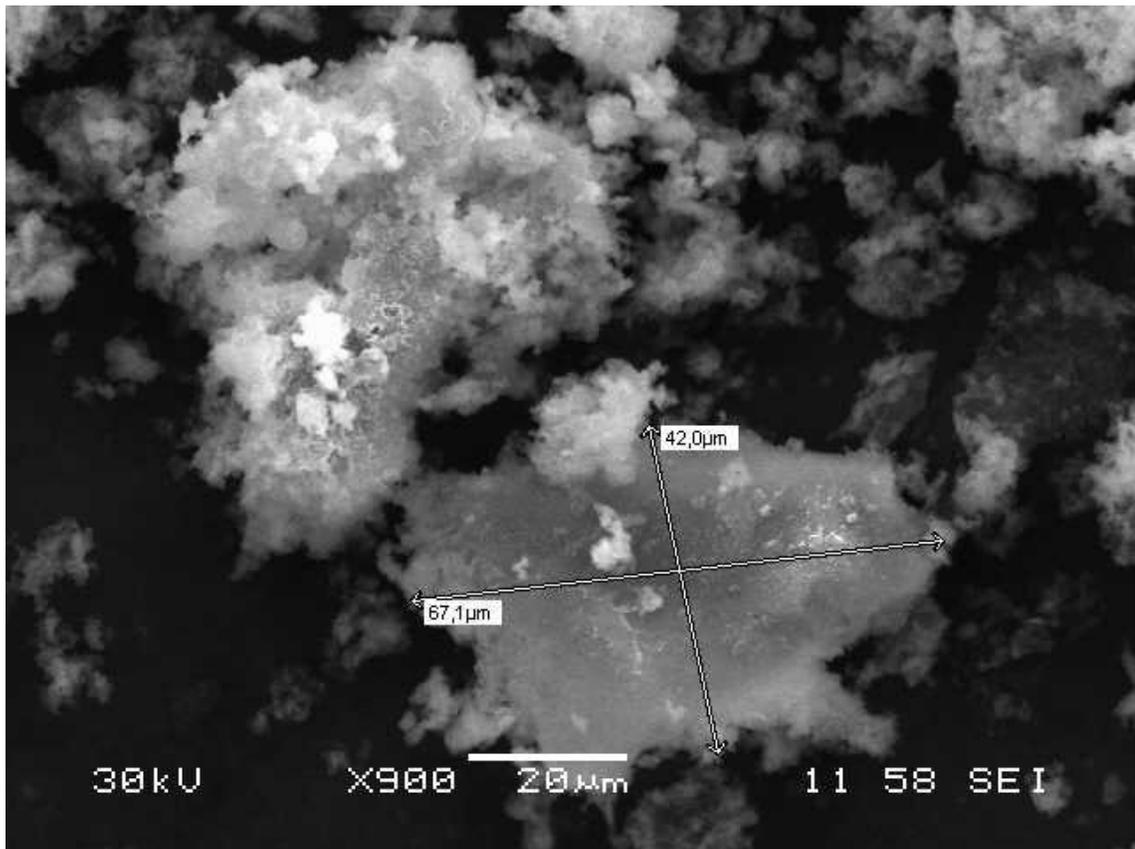


Figura 6. Espectro de muestra de sedimento coloide de la represa San marcos medida en MEB.

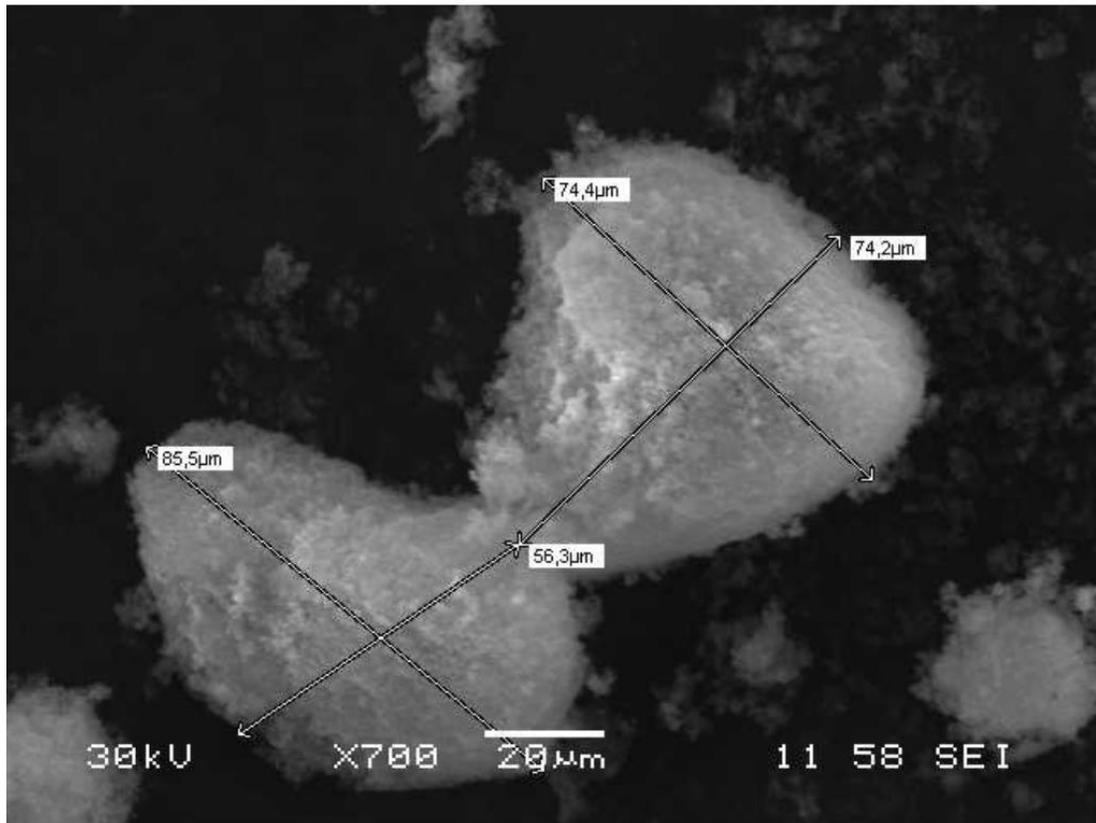


Figura 7. Dimensiones de las partículas coloidales presentes en la represa San Marcos.

con forma de escamas atribuibles a la arcilla, con dimensiones de hasta 85.5  $\mu\text{m}$  de anchura y 74.2 de longitud. En la muestra el resultado del análisis semicuantitativo elemental. Del análisis EDX se obtuvo que los elementos Si, Na, Mg y Ca, mientras que Al, S, Cl, K y Fe son los encontrados en menor cantidad por debajo de un 5 % (Figura 8).

Esto muestra que los coloides pueden contener principalmente silicatos, con alto contenido en óxidos de calcio, óxidos de magnesio y óxidos de sodio. Lo anterior, sugiere que el material particulado suspendido proviene de la erosión/lixiviación de las rocas y suelo; en la zona las principales rocas son del tipo ácido, con alto contenido de sílice, rocas principalmente (Ferríz, 1981; Reyes-Cortes *et al.*, 2007).

### **Difracción de Rayos X (DRX)**

Del análisis para determinar minerales y composición cristalina con difracción de rayos X (DRX) en la represa SM se observaron las siguientes especies: Halita (NaCl), Carbonato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{SO}_4$ )<sub>2</sub>), y Calcita (Ca ( $\text{CO}_3$ )). Así mismo, en GR se determinaron contenidos de Carbonato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{SO}_4$ )<sub>2</sub>), Calcita (Ca ( $\text{CO}_3$ )), Halita (NaCl), Sulfato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Además, en las muestras se observó la Montmorillonita (arcilla), en muestras de nivel superficial. Estos resultados son presentados en las Figuras 9 y 10.

### **Elementos Radiactivos**

Las concentraciones de los radioisótopos en los coloides de la represa GR, relaciones isotópicas (RI) y su rendimiento químico (Y) se resumen en el 1.1 a 7.4. Además, en la fase inorgánica estuvieron en un intervalo de 0.07 a 4.1. Se observó que, en la mayoría de los puntos de muestreo, la fase inorgánica presentó

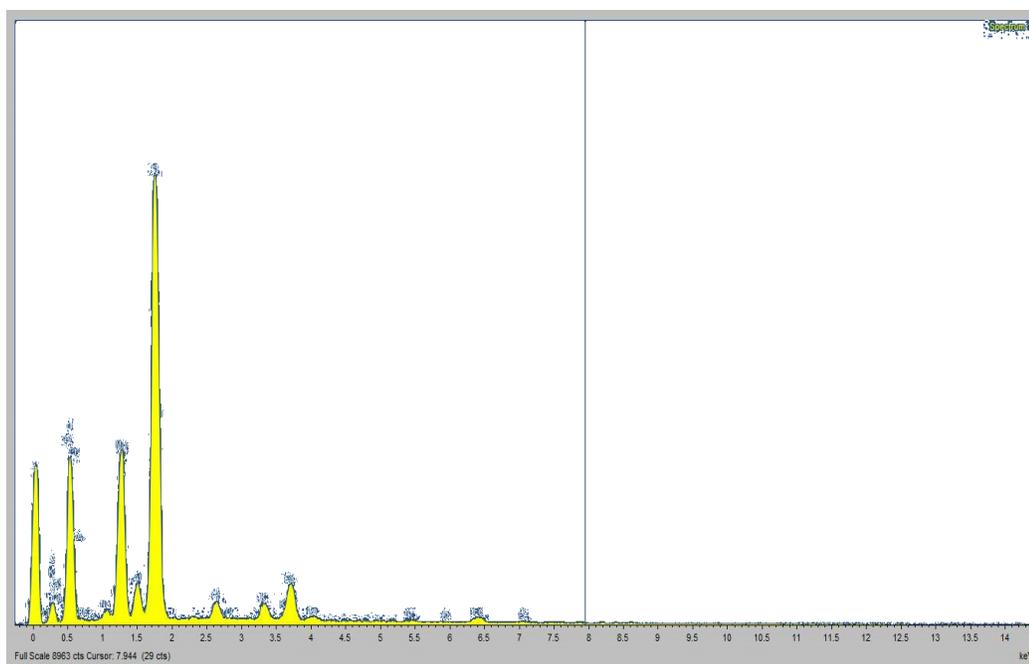


Figura 8. Contenido elemental en partículas coloidales de San Marcos.

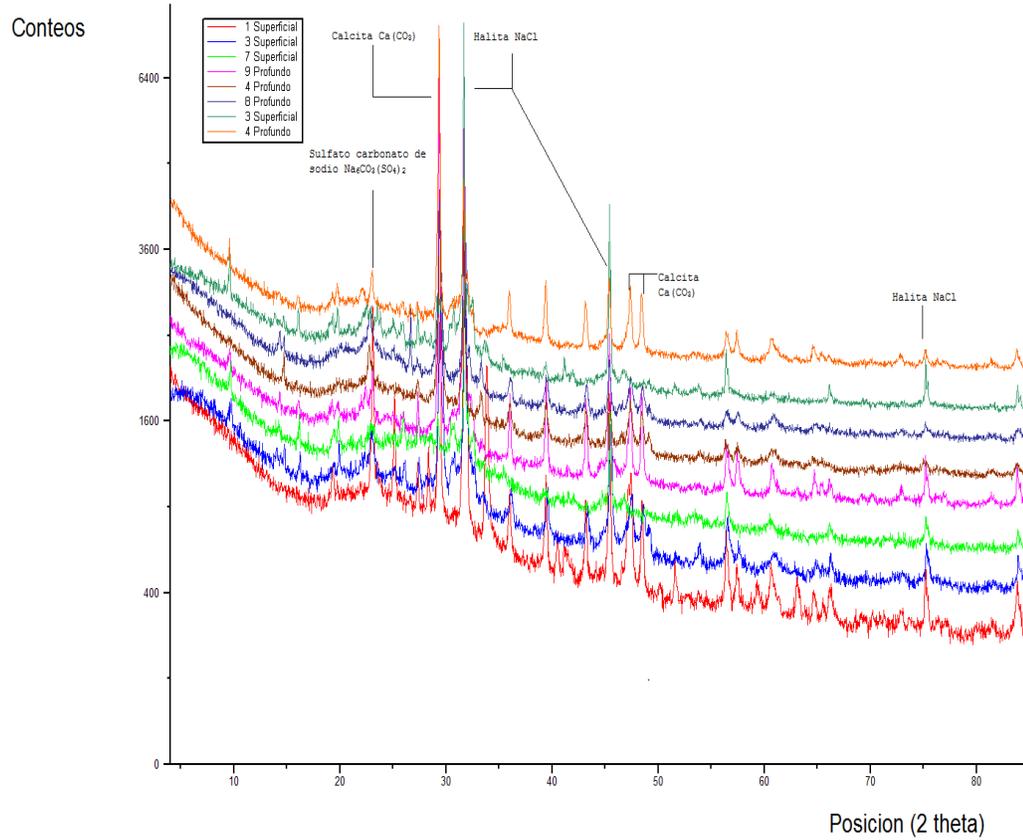


Figura 9. Composición mineralógica de coloides en la represa San Marcos.

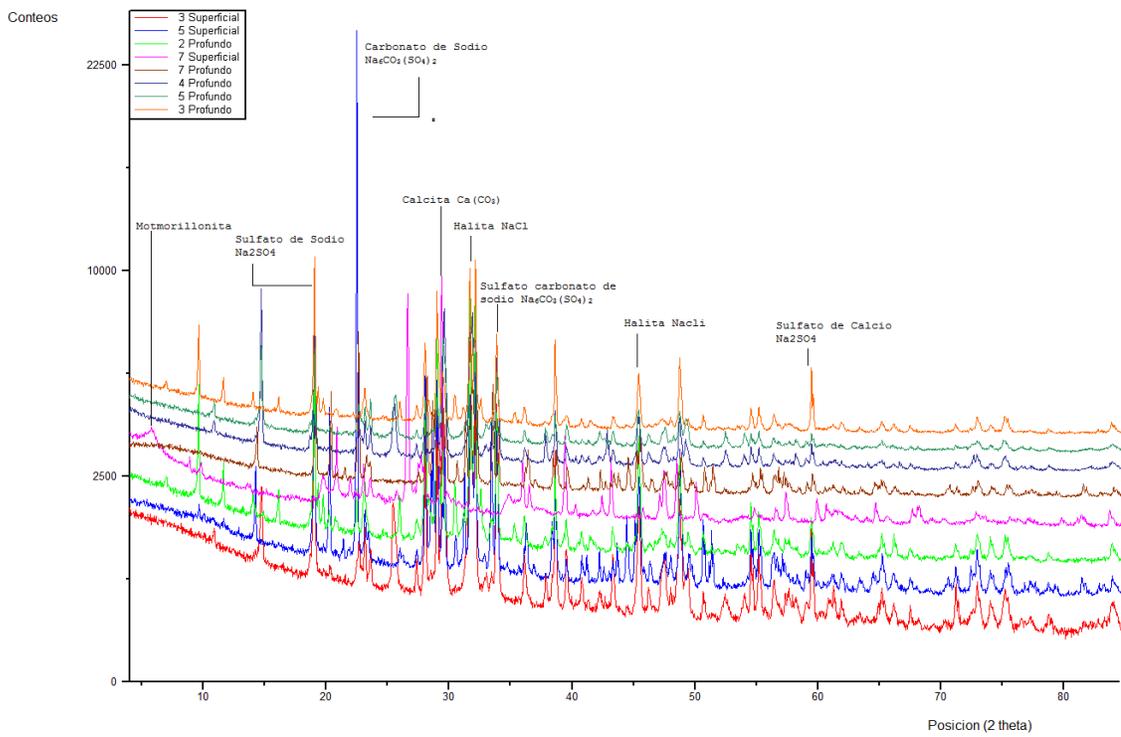


Figura 10. Composición mineralógica de coloides en la represa Granero.

Cuadro 6. Concentración de actividad del  $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$  en coloides, Y y RI en agua de la represa GR

ALÍCUOTA/ZONA	Variable	Muestra			
		1	2	3	4
Orgánicos					
Superficial	$^{238}\text{U}$ Bq kg <sup>-1</sup>	2.28±0.2	65.2±2.72	0.58±0.076	0.72±0.01
	$^{234}\text{U}$ Bq kg <sup>-1</sup>	4.92±0.2	164±39	1.24±0.75	5.3±0.1
	Y (%)	39,13	35,04	43,67	73,80
	RI ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )	2.2	2.5	2.1	7.4
Profunda	$^{238}\text{U}$ Bq kg <sup>-1</sup>	0.53±0.14	1.04±0.14	2.01±0.23	1.1±0.2
	$^{234}\text{U}$ Bq kg <sup>-1</sup>	0.79±0.16	2.37±0.23	2.31±0.25	2.9±0.43
	Y	40.8	38.7	66.5	43.8
	RI ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )	1.5	2.3	1.1	2.6
Inorgánico					
Superficial	$^{238}\text{U}$ Bq kg <sup>-1</sup>	75.1±0.22	70±0.15	47.8±1.6	61.4±1.6
	$^{234}\text{U}$ Bq kg <sup>-1</sup>	186±0.4	163±0.23	120±1.5	253±6.2
	Y (%)	36.7	40	22.7	34.7
	RI ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )	2.5	2.3	2.5	4.1
Profunda	$^{238}\text{U}$ Bq kg <sup>-1</sup>	78±2.37	55.7±2.2	91.1±2.6	87.9±3.3
	$^{234}\text{U}$ Bq kg <sup>-1</sup>	194±11.3	3.74±0.4	236±36.9	204±4.1
	Y (%)	26.7	30	61.6	43.5
	RI ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )	2.5	0.07	2.6	2.3

presentó las mayores concentraciones de uranio isotópico respecto a la fase orgánica. Los contenidos de uranio isotópico en la fase orgánica oscilaron para el  $^{238}\text{U}$  entre 0.53 a 65.2 Bq/kg y para el  $^{234}\text{U}$  de 0.8 a 164 Bq/kg. De acuerdo con las varianzas tan grandes entre los valores encontrados, no se presentan diferencias significativas en los niveles S y P en las concentraciones para ambos isótopos. Así mismo, las RI ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) en la fase orgánica estuvieron en un intervalo de 1.1 a 7.4. Además, en la fase inorgánica estuvieron en un intervalo de 0.07 a 4.1. Se observó que, en la mayoría de los puntos de muestreo, la fase inorgánica presentó las mayores concentraciones de uranio isotópico respecto a la fase orgánica. Los contenidos de uranio isotópico en la fase inorgánica para el  $^{238}\text{U}$  estuvieron entre 49 y 91 Bq/kg y para el  $^{234}\text{U}$  de 4 a 236 Bq/kg. No se presentan diferencias significativas en los niveles S y P en las concentraciones para ambos isótopos en esta fase de los coloides.

Por otra parte, en el Cuadro 7 se muestran las concentraciones de uranio isotópico, Y y la RI ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) en la fracción disuelta de las represas GR y SM. Los contenidos de Uranio isotópico en la fase disuelta de la represa GR oscilaron entre 64 a 74 mBq/L para el  $^{238}\text{U}$  y de 167 a 143 mBq/L para el  $^{234+235}\text{U}$ . Las RI muestran un marcado desequilibrio químico con valores que estuvieron entre 1.9 a 2.5. Así mismo, en la fase disuelta de la represa SM se obtuvieron valores de concentración de actividad de  $^{238}\text{U}$  de 7.54 hasta 37.1mBq/L y de 13.3 a 49.2 mBq/L de  $^{234+235}\text{U}$ . La relación isotópica ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) fueron de 1.3 a 1.8. Los rendimientos químicos se mantuvieron entre 40 y 78.8 %.

Varios autores han reportado concentraciones de uranio isotópico en sedimentos. En un estudio realizado en los ríos Vouga y Távora (Carvalho *et al.*,

Cuadro 7. Concentración de actividad del  $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$ , Y y RI en el agua permeada de las represas GR y SM

		GR				
		Variable	1S	2S	3S	4S
Superficial		$^{238}\text{U}$ mBq L <sup>-1</sup>	73.8±3.42	66.41±1.45	63.6±1.55	72.1±2.0
		$^{234}\text{U}$ mBq L <sup>-1</sup>	143±14.4	167±8.03	160±8.19	158±9.5
		Y (%)	10.3	71.5	56.6	34.6
		RI ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )	1.9	2.5	2.5	2.2
Profundo		$^{238}\text{U}$ mBq L <sup>-1</sup>	45.7±1.39	59±1.55	51.3±1.57	212±6.24
		$^{234}\text{U}$ mBq L <sup>-1</sup>	119±7.32	1.41±7.9	112±7.22	259±18.6
		Y (%)	69.8	87.1	64.2	36.0
		RI ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )	2.6	2.2	2.2	1.2
ZONA			SM			
		Variable	1S	2S	3S	4S
Superficial		$^{238}\text{U}$ mBq L <sup>-1</sup>	7.54±0.4	26.7±0.7	37.1±1.1	27.4±0.8
		$^{234}\text{U}$ mBq L <sup>-1</sup>	13.3±1.4	34.4±2.1	49.2±3.5	40.6±2.1
		Y (%)	48.5	78.8	40.8	62
		RI ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )	1.8	1.3	1.3	1.5
Profundo		$^{238}\text{U}$ mBq L <sup>-1</sup>	2.6±0.2	9.7±0.4	0.2±0.06	0.7±0.09
		$^{234}\text{U}$ mBq L <sup>-1</sup>	27.3±2.1	70.1±3.9	12.4±1.56	10.4±0.965
		Y (%)	51.9	61.3	32.4	74.8
		RI ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )	10.5	7.3	76.0	14.6

2007), las concentraciones de actividad de  $^{238}\text{U}$  oscilaron entre  $2.7 \pm 0.1$  a  $1.71 \pm 0.06$  mBq/L y de  $2.3 \pm 0.1$  a  $2.8 \pm 0.1$  mBq/L, respectivamente; mientras que para  $^{234}\text{U}$  se obtuvieron valores de  $3.0 \pm 0.1$  a  $1.64 \pm 0.06$  mBq/L y de  $3.1 \pm 0.1$  a  $2.3 \pm 0.1$  mBq/L para los ríos Vouga y Távora, respectivamente.

Esta contaminación de isotopos radiactivos se les atribuyó principalmente a descargas de procesos mineros hacia los ríos. Estos valores son similares a los encontrados en este estudio para el  $^{238}\text{U}$ .

Renteria *et al.* (2011) realizaron un estudio en el rio San Marcos donde encontraron valores de actividad uranio disuelto en agua por encima de los valores obtenidos en este estudio, con un rango de 6 a 239 mBq/L. Los autores atribuyeron las concentraciones de actividad más altas a los depósitos naturales de mineral de uranio cercanos al rio, a las aguas subterráneas provenientes de un manantial situado en mismo y las altas concentraciones de carbonatos. De igual manera, (Renteria *et al.*, 2007) obtuvieron valores de actividad de uranio hasta de 7.7 Bq/L en aguas de la represa San Marcos; esto se atribuyó a las sequias prolongadas en los últimos 50 años, teniendo así un volumen mínimo de embalse en la represa (Reyes- Cortes *et al.*, 2012). Estudios similares se realizaron en dos represas en Brasil, donde Reyes *et al.* (2008) determinaron uranio isotópico en agua subterránea. Así, se encontraron actividades de  $^{238}\text{U}$  que oscilaron entre 27 – 51 mBq/L y  $^{234}\text{U}$  de 440 – 9.6 E<sup>04</sup> mBq/L; con relaciones isotópicas de 17 – 22. Lo anterior fue atribuido a al pH, ya que durante el muestreo el pH se mantuvo entre 4.8 – 6.7; es decir moderadamente acido lo cual favorece los procesos de meteorización y lixiviación del uranio.

Por otra parte, Carvalho *et al.* (2013) encontraron altas actividades de uranio isotópico en los ríos Mondego y Zézere en Portugal con valores de 37.5 mBq/L de  $^{238}\text{U}$  y 39.1 mBq/L de  $^{234}\text{U}$  disuelto en agua. Estos valores son atribuidos a las descargas de desechos contaminantes de las minas cercanas a la zona. Sin embargo, publicaciones realizadas para la concentración de actividad en agua filtrada en fracciones  $<45\mu\text{m}$  para ríos oscila entre 0.12 – 1200 mBq/L, teniendo un rango global de 3.6 mBq/L. En comparación con los valores obtenidos en este estudio mostraron actividades por arriba del valor global, esto se puede atribuirse a los radioisótopos que transitan cerca de los depósitos naturales de mineral, recorriendo río San Marcos y finalmente desembocando en la represa San Marcos.

### **Resultados del Coeficiente de Distribución $k_d$**

En el Cuadro 8 se muestra el coeficiente de distribución  $k_d$  de algunos elementos traza para el agua de la represa GR. Se observa que elementos tales como el Mg, Mo, Tl, U y Zn se encuentran principalmente en los coloides. Por el contrario, el Cu y V se encuentra principalmente en la fracción disuelta del agua de la represa GR. Con esto se corrobora que estos elementos traza están siendo adsorbidos a los coloides y transportados en ellos. Sin embargo, se recomienda la medición de un mayor número de muestras para confirmar lo encontrado.

### **Caracterización de la Fase Orgánica Coloidal**

Los resultados de la caracterización de la fase orgánica coloidal obtenida mediante espectrometría de masas son presentados en la Figura 11 Figura 12 en las para muestras de agua S y P, respectivamente, en la represa SM. Así mismo, en las Figuras 13 y figura 14 se muestran los resultados de

Cuadro 8. Coeficiente de distribución ( $k_d$ , L/kg) para las especies químicas encontradas en el material coloidal respecto de la fase disuelta en GR

	Mg	Cu	Mo	Tl	V	Zn	U
1S	165	0.009	1.314	2.308	0.079	0.286	1018
2S	177	0.019	2.000	1.333	0.083	0.627	1054
3S	257	0.031	4.212	2.692	0.093	4.516	752
4S	-	-	-	-	-	-	852
1P	321	0.019	1.242	2.429	0.073	9.244	-
2P	360	0.017	1.108	2.133	0.079	1.837	-
3P	258	0.019	1.032	4.111	0.095	10.520	-
4P	305	0.017	1.541	1.083	0.106	0.452	-

U tomando en cuenta la concentración de  $^{238}\text{U}$  de la fase inorgánica de los coloides, así como el  $^{238}\text{U}$  de la fracción disuelta

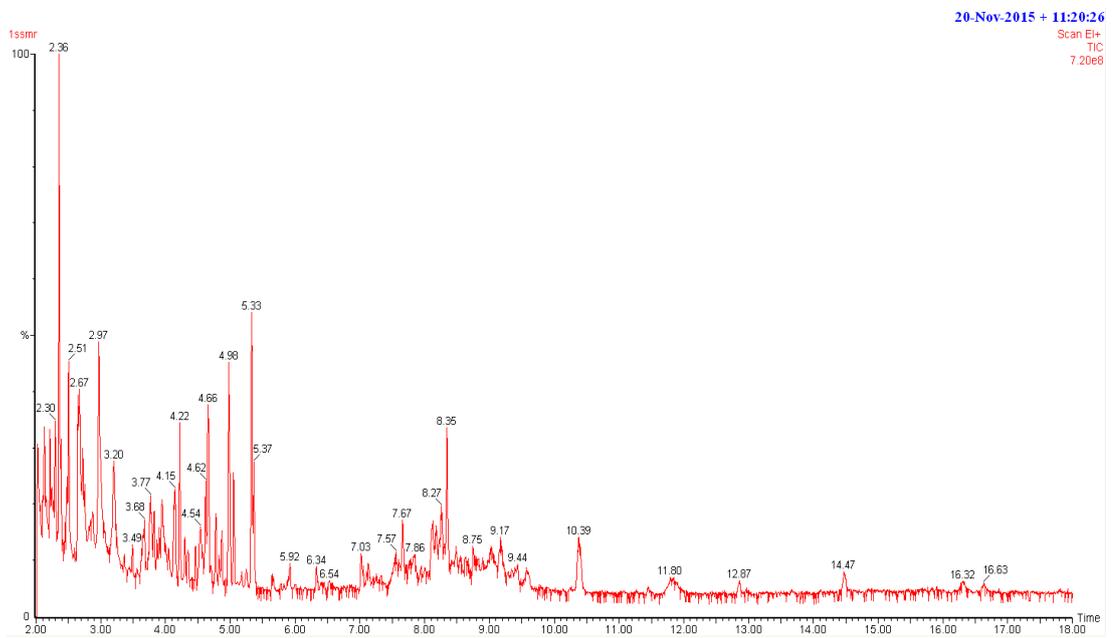


Figura 11. Espectro de componentes orgánicos de la muestra 1S en la represa de San Marcos.

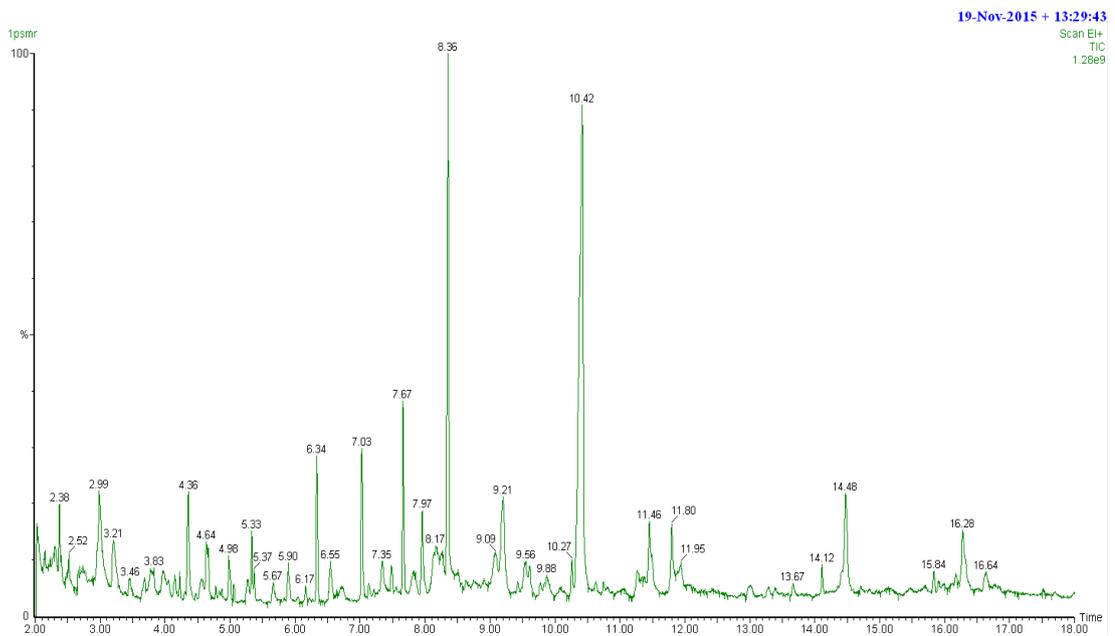


Figura 12. Espectro de componentes orgánicos de la muestra 1P en la represa San Marcos.

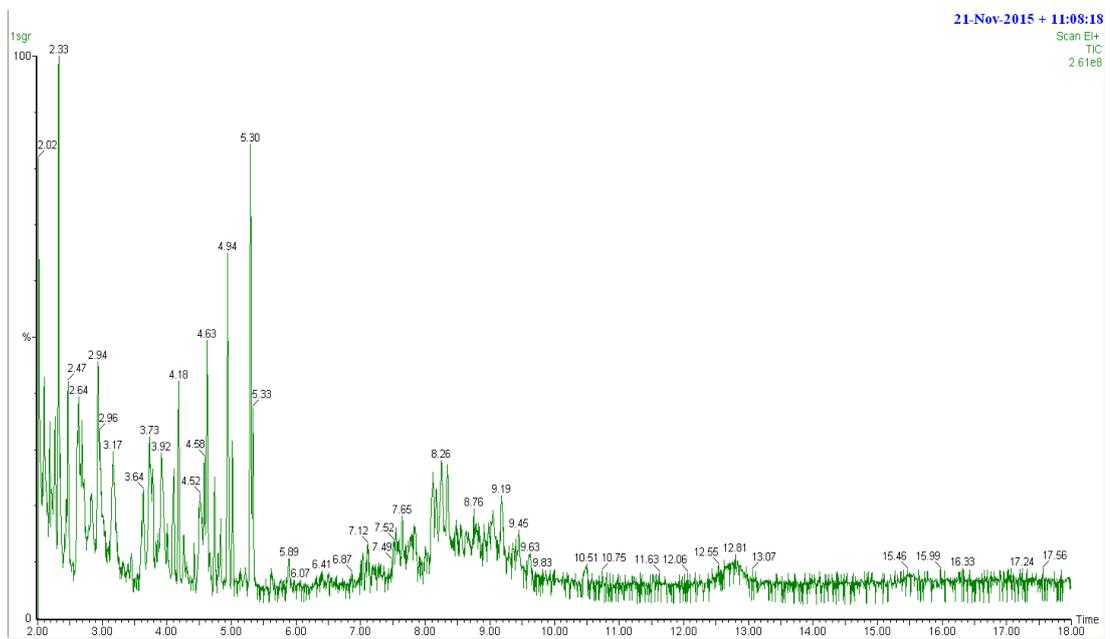


Figura 13. Espectro de componentes organicos de la muestra 1 superficial en la represa de San Marcos.

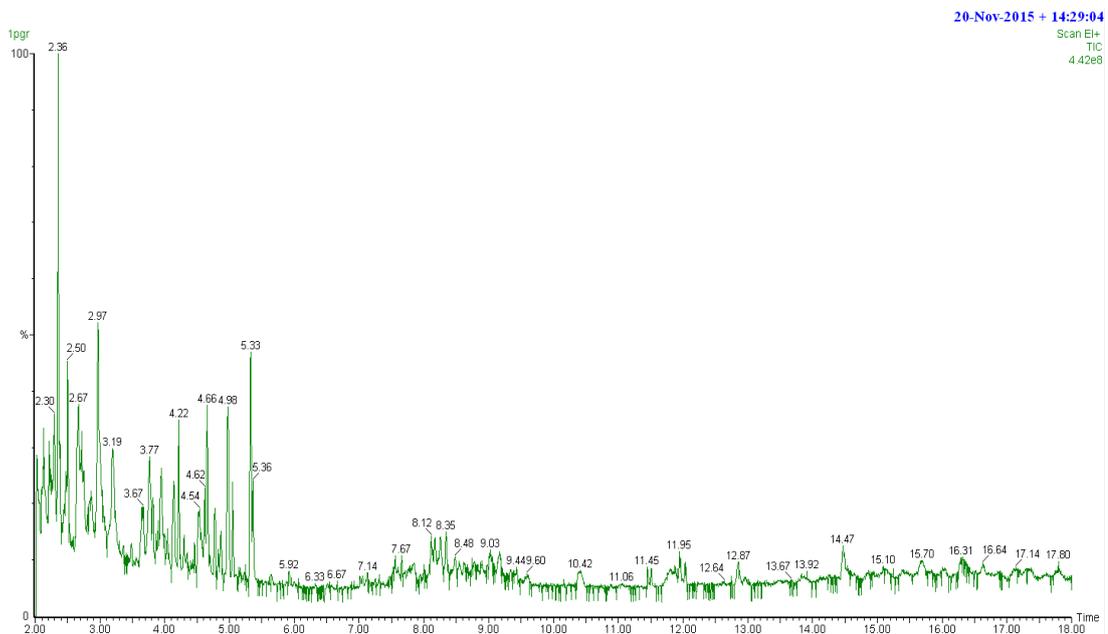


Figura 14. Espectro de componentes orgánicos de la muestra 1 profundo en la represa de San Marcos.

contenido orgánico en coloides de las zonas S y P, respectivamente, en la represa GR. De manera general, los compuestos encontrados en la mayoría de las muestras son de cadenas largas de carbonos, alcanos principalmente, aminas (1,7-dihidro-2-amino), amidas (butanamida), ácidos carboxílicos (ácido octadecanoico), ésteres (2 ácido propenoico, N-tridecil éster, entre otros). El pH es un factor importante en la determinación de especies químicas, ya que afecta su forma química; en este sentido, es evidente encontrar, debido a la materia orgánica y soluciones alcalinas-ácidas, tanto en la zona superficial como profunda sustancias húmicas como ácido húmico, fúlvico y huminas, dependiendo del pH de cada muestra, ya que las húminas son la fracción insoluble a cualquier pH, mientras que el ácido húmico es soluble en pH superiores a 3.5, y el ácido fúlvico es la fracción soluble a todos los pH (Payeras, 2011). Finalmente, en el Cuadro 9 se describe de manera general las características para los coloides y fracción disuelta del agua de las represas SM y GR determinadas mediante las diferentes técnicas utilizadas. Se puede observar que para la represa SM las concentraciones de elementos mayoritarios y traza medidos por espectrometría de masas (ICP-OS) en los coloides se corroboran con los resultados obtenidos mediante el análisis semi-cuantitativo del SEM-EDX. Así mismo, estos contenidos elementales son también comprobados con la determinación mineralógica, proponiendo que la formación de los coloides son principalmente oxi-sales de Ca y Na y sales hidrácidas como el cloruro de sodio, con menor contenido en moléculas con contenidos de Fe y Al.

Por otra parte, en la represa GR la composición elemental obtenida por ICP-OS para los coloides, fue también corroborada por los contenidos de las

especies mineralógicas. Se puede observar que al ser mayor contenido en carbonatos y sulfatos disueltos y con altos contenidos de Na, demuestra la alta concentración de SDT. Todo lo anterior tiene en consecuencia la formación compuestos de oxi-sales de Na que conforman el coloide en esta represa.

En ambas represas se observa que los coloides ejercen una gran influencia sobre elementos con estados de oxidación +2 y +4, transportando estos en el medio. Esto se puede explicar con lo obtenido en la morfología de los coloides, ya que debido a su carga negativa tienden a atraer estos cationes.

Finalmente, la composición orgánica de los coloides fue muy similar en ambas represas. Esto es atribuido a las condiciones áridas del lugar.

Cuadro 9. Características para los coloides y fracción disuelta del agua de las represas SM y GR

Caracterización	Variables	Represa			
		SM		GR	
		Coloidal	Disuelta	Coloidal	Disuelta
Parámetros <i>in situ</i>	Temperatura	-	14-18°C	-	30-37°C
	pH	-	7.3 - 8.4	-	8 - 8.3
	ORP	-	48-120 mV	-	40-85 mV
	SDT	-	60-70 mg/L	-	730-770 mg/L
Parámetros Calidad del agua (mg/L)	Alcalinidad	-	12 - 35	-	78 - 108
	Dureza	-	32 - 46	-	174 - 272
	Ca <sup>2+</sup>	-	0.6 - 2.1	-	33 - 38
	Mg <sup>2+</sup>	-	0.9 - 1.0	-	8.4 - 9.1
	K <sup>+</sup>	-	2.3 - 3.4	-	7.5 - 7.9
	Na <sup>+</sup>	-	6.4 - 9.3	-	80 - 88
	Cl <sup>-</sup>	-	3.5 - 6.5	-	42 - 51
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	9 - 12	-	275 - 425
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	0.3 - 1.6	-	0.4 - 0.75	
Elemental (ICP-OS, mg/L)	Ca	1400 – 5500	NM*	2800 - 4900	-
	Mg	88 – 740	NM	240 - 720	1.6 - 3.7
	Fe	6.9 – 112	NM	1.2 – 3.5	-
		Sr> Zn> Cu> Cr> Li> Pb> Mo> Tl> As> Ni> V		Sr> Li> Zn> Pb> As> Cu> Mo> V> Tl> Cr	Be, Cd, Cu, Mo, Se, Sb, Ti, Tl, V, Zn
Elemental (SEM-EDS)		Si, Na, Mg, Ca, Al, S, Cl, K y Fe	-	NM	-
Mineralógica		Halita (NaCl) Carbonato de Sodio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ), Calcita (Ca(CO <sub>3</sub> )).	-	Halita (NaCl), Carbonato de Sodio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ), Calcita (Ca(CO <sub>3</sub> )), Sulfato de Sodio (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	-
Radiológica (fase inorgánica)	<sup>238</sup> U	NM	7.5 – 37 mBq/L	48 – 91 Bq/kg	64 – 74 mBq/L
	<sup>234</sup> U	NM	13 – 49 mBq/L	4 – 253 Bq/kg	158 – 167 mBq/L
Morfológica		Partículas de 85.5 µm de anchura y 74.2 de longitud	-	NM	-
Compuestos orgánicos		aminas (1,7-dihidro-2 amino), amidas (butanamida), ácidos carboxílicos (ácido octadecanoico),	-	aminas (1,7-dihidro-2 amino), amidas (butanamida),	-
		esteres (2 ácido propenoico, N-tridecil ester)	-	ácidos carboxílicos (ácido octadecanoico), esteres (2 ácido propenoico, N-tridecil ester)	-
		-	-	-	-
		-	-	-	-

\*NM no medido

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente trabajo se obtuvo información sobre la caracterización de las fracciones coloidal y disuelta del agua superficial de las represas El Granero y San Marcos. Con lo anterior, se logró obtener fraccionamiento y distribución del uranio isotópico, así como de otras especies químicas presentes en material particulado suspendido.

Las especies químicas disueltas, aniones y cationes, fueron encontrados con mayor concentración en la represa El Granero. Con ello y debido a las altas concentraciones de calcio y magnesio disueltos, la dureza muestra que el agua analizada es del tipo "dura". La presencia de estas especies en la represa El Granero es atribuida a las condiciones geológicas y climáticas de la región.

La composición mineral de los coloides en ambas represas, San Marcos y El Granero, están compuesta principalmente por Halita, Carbonato de Sodio. Más aún, en la represa El Granero se observó la presencia de sulfato de sodio.

Con el análisis elemental, microscopía electrónica de barrido, se corroboró que los coloides en San Marcos están compuestos principalmente por calcio, magnesio, hierro, sílice, aluminio y potasio. Además, con MEB se corroboró que los coloides presentan un tamaño de partícula coloidal (1- 1000 nm), pero tienden a formar aglomerados debido a la carga eléctrica que presentan.

Así mismo, con el análisis elemental con espectrometría óptica se determinó que los coloides, de ambas represas, están formados

principalmente por calcio, magnesio y hierro; corroborando lo determinado por la caracterización mineralógica y semi-cuantitativa con SEM-EDX.

Las concentraciones del uranio isotópico de la represa El Granero se encontró en mayor concentración en la fase inorgánica de los coloides. De igual manera, se observó un marcado desequilibrio isotópico en las fases orgánica e inorgánica de los coloides, así como en la fracción disuelta.

La distribución de especies químicas en coloides y disueltas, a lo largo de las represas fue muy similar. Sin embargo, tomando en cuenta la profundidad varias de los iones disueltos tales como la alcalinidad ( $\text{CO}_3^-$  y  $\text{HCO}_3^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^-$ ), calcio ( $\text{Ca}^+$ ) y sodio ( $\text{Na}^+$ ) presentaron diferencias en sus concentraciones. Por el contrario, en la composición elemental no se observó ningún cambio en la concentración de las especies químicas, en las fases coloidal y disuelta, con respecto a la profundidad evaluada en ambas represas. Lo anterior corrobora el carácter conservativo de estos elementos evaluados.

En el fraccionamiento de especies químicas en la represa El Granero se observó que el Mg, Mo, Tl, U y Zn se encuentran principalmente en los coloides, mientras que el Cu y V se encuentra en la fracción disuelta. Lo anterior muestra que los cationes multivalentes a niveles traza presentan preferencia por partículas de tamaños menores, coloides. Este fraccionamiento fue más acentuado en elementos tales como el As, Cr, Li, Pb y Sr ya que no se encontraron en la fase disuelta, pero otros como el Be, Cd, Se, Sb y Ti se estuvieron presentes.

Debido a todo lo anterior, se concluye que el tamaño de partícula afecta en el fraccionamiento y distribución de las especies químicas presentes en el agua superficial.

Con base en los resultados obtenidos, se recomienda realizar mediciones mediante espectrometría alfa para determinar U y Th isotópicos en la zona superficial y que estas sean comparadas con las profundas en la represa San Marcos. Así mismo, de manera general, sería adecuado realizar monitoreos con un mayor número de puntos de muestreo en ambas represas, para verificar el comportamiento de las especies químicas evaluadas.

## LITERATURA CITADA

- Agarwal, A. K. y G. S. Rajwar. 2010. Physico-Chemical and Microbiological Study of Tehri Dam Reservoir, Garhwal Himalaya, India. *J Am SCI*. 6: 65-71.
- Almeida, R. M. R., D. C. Lauria, A. C. Ferreira y O. Srasek. 2004. Groundwater radon, radium and uranium concentrations in Região dos Lagos, Rio de Janeiro State, Brazil. *J Environ Radioactiv*. 73:323-334.
- Álvarez, A. M., R. Aru, M. Barrero, E. González, Y. González y G. Sepúlveda. 2012. Estudio biogeoquímico del embalse suata, venezuela, de acuerdo al contenido metálico de sus sedimentos de fondo, aguas y peces. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 3: 103–114.
- Belzile, C. y L. Guo. 2005. Optical properties of low molecular weight and colloidal organic matter: Application of the ultrafiltration permeation model to DOM absorption and fluorescence. *Mar Chem*. 98: 183-196.
- Carvalho, F. P., J. M. Oliveira, I. Lopes y A. Batista. 2007. Radionuclides from past uranium mining in rivers of Portugal. *J Environ Radioactiv*. 98: 298–314.
- Carvalho, F. P., J. M. Oliveira y M. Malta. 2014. Radioactivity in Iberian rivers with uranium mining activities in their catchment areas. *Proced Earth Plan Sc*. 8: 48-52.
- Chabaux, F., B. Bourdon y J. Riotte. 2008. U-Series Geochemistry in Weathering Profiles, River Waters and Lakes. *J. Environ. Radioact*. 13:49-104.
- Dubinchuk, V., K. Frohlich y R. Gonfiantinitini. 1989. Isotope hydrology: Investigating groundwater contamination. *IAEA BULLETIN*.1:24-27.
- Fabían, A., K. Flores, N. Piedad, C. Esquivel, J. C. Durán, C. Angeles, M. Ramírez, J. L. Cadena, F. Paz y A. Angeles. 2011. Geoquímica orgánica de rocas sedimentarias jurásicas en las inmediaciones de la presa Lius L. León "El Granero" municipio de Aldama, Chihuahua (México). *INAGEQ*. 17: 45 – 48.
- Fan, C., J. Yan, Y. Huang, X. Han y X. Jiang. 2014. XRD and TG-FTIR study of the effect of mineral matrix on the pyrolysis and combustion of organic matter in shale char. *Fuel*. 139: 502-510.
- Ferríz, H. 1981. Geología de la caldera de San Marcos, Chihuahua. UNAM. México. *Inst. Geología*. 5: 65 – 79.
- Gopalkrushna, M. H. 2011. Determination of Physico-Chemical parameters of Surface Water Samples in and around Akot City. *Int. j. res. chem. environ*. 1: 183-187.

- Guo, L., P. H. Santschi y M. Baskaran. 1996. Interactions of thorium isotopes with colloidal organic matter in oceanic environments. *Colloid Surface*. 120: 255-271.
- Guo, L., D. M. White, C. Xu y P. H. Santschi. 2009. Chemical and isotopic composition of high-molecular-weight dissolved organic matter from the Mississippi River plume. *Mar Chem*. 114: 63-71.
- Hallstadius, L. 1984. A Method For The Electrodeposition Of Actinides. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 223: 266-267.
- Hestir, E. L., V. Brando, G. Campbell, A. Dekker y T. Malthus. 2015. The relationship between dissolved organic matter absorption and dissolved organic carbon in reservoirs along a temperate to tropical gradient. *Remote Sens Environ*. 156: 395-402.
- Holguín, C., H. Rubio, M. E. Olave, R. Saucedo, M. Gutiérrez y R. Bautista. 2006. Water quality of the Río Conchos in the region of Ojinaga, Chihuahua: physico-chemical parameters, metals and metalloids. *Universidad y Ciencia*.1: 51 – 63.
- Horwitz, E. P., M. L. Dietz, R. Chiarzia, H. Diamond, A. M. Essling y D. Graczyk 1992. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. *J Radioanal Chem*. 266: 25-37.
- Hussaina, S., V. Maneb, T. Surendraa y M. Farooquic. 2012. Variation in physico-chemical quality parameters of Manjara Dam Water Dist Beed (M S) India. *J Adv Sci Res*. 3: 34-36.
- Ibrahim, B. U., J. Auta y J. K. Balogun. 2009. An assessment of the physico-chemical parameters of kontagora reservoir, niger state, nigeria. *BAJOPA*. 2: 64-69.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). 2013. México en Cifras: Información Nacional, por Entidad Federativa y Municipios. <http://www.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/default.aspx?e=8> Consultado 27 Octubre 2014.
- Janoš, P. 2003. Separation methods in the chemistry of humic substances. *J Chromatogr*. 983: 1-18.
- Jobbágy, V., I. Chmielewska, T. Kovács y S. Chałupnik. 2009. Uranium determinatio in water samples with elevated salinity from Southern Poland by micro coprecipitation using alpha spectrometry. *Microchem J*. 93: 200 - 205.
- Kaasalainen, H. y A. Stefánsson. 2012. The chemistry of trace elements in surface geothermal waters and steam, Iceland. *Chem Geol*. 330 – 331: 60 – 85

- Kinouchi, T., A. Seino y T. Takase. 2012. In-stream phosphate removal by suspended sediments transported from volcanic catchments. *J Hydrol.* 448: 129 – 138.
- Malcom, R. L. 1990. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. *Anal Chim Acta.* 232: 19-30.
- Martinez-Aguirre, A. y M. García-León. 1991. Natural Radioactivity Enhancement By Human Activities In Rivers Of The Southwest Of Spain. *J Radioanal Chem.* 155: 97-106.
- McDonald, S., A. G. Bishop, P. D. Prenzler, y K. Robards. 2004. Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Anal Chim Acta.* 527: 105-124.
- Méndez, C., H. E. Esparza-Ponce, A. M. Beesley, M. T. Crespo, L. Fuente, L. Fuentes-Montero, G. Murillo, A. Varela y M. E. Montero-Cabrera. 2010. Nanoscopic study of chemical species during uranium electrodeposition for alpha spectrometry sources. *J Mater Sci.* 45: 5061-5070.
- Mexicano, S. G. 2003. Carta Geológica-Minera Chorreras H13-C59, Chihuahua.1:50,000. En [http://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas\\_Online/geologia/831\\_H13-C59\\_GM.pdf](http://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas_Online/geologia/831_H13-C59_GM.pdf). Consultado 26 Junio 2017.
- Modupe, O. D. y A. R. Ipeaiyeda. 2008. Evaluation of ground water and stream quality characteristics in the vicinity of a battery factory in Ibadan, Nigeria. *Afr J Biotech.* 7: 1933 - 1938.
- Mohamed, Z. N., H. R. Mohamed, H. M. Khiray y S. H. Rashedy. 2014. Seasonal fluctuations of phytoplankton community and physico-chemical parameters of the north western part of the Red Sea, Egypt. *Egypt J Aquat Res.* 40: 395 - 403.
- Murhekar-Gopalkrushna, H. y Rathod, R. G. 2011. Determination of physico-chemical parameters of surface water samples in and around Akot City. *Int J Res Chem Environ.* 183-187.
- Mustapha, M. K. 2008. Assessment of the Water Quality of Oyun Reservoir, Offa, Nigeria, Using Selected Physico-Chemical Parameters. *Turkish J Fish Aquat Sci.* 8: 309 - 319.
- Mwaura, F. 2006. Some aspects of water quality characteristics in small hallow tropical man-made reservoirs in Kenya. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 7: 82-96.
- Ndiwa, T. C., B. M. Mwangi, E. Kairu, J. W. Kaluli y D. Nyingi. 2012. physicochemical characteristics of undrainable water dams utilized for fish rearing in the semi-arid naromoru area, central kenya. *JAGST.* 14: 45-55.

- Osmond, J. K. y J. B. Cowart. 1992. Applications to Earth, Marine, and Environmental Science. En Ground Water. Uranium Series Disequilibrium. M. Ivanovich y R. S. Harmon, eds. Oxford, UK, Clarendon Press
- Osmond, J. K. y M. Ivanovich 1992. Applications to Earth, Marine, and Environmental Science. En Uranium-series mobilization and surface hydrology. Uranium-series disequilibrium: M. Ivanovich y R. S. Harmon, eds. Oxford, UK, Clarendon Press.
- Oyhakilome, G. I., A. F. Aiyesanmi y F. C. Akharaiyi. 2012. Water Quality Assessment of the Owena Multi-Purpose Dam, Ondo State, Southwestern Nigeria. J Envir Protect. 3: 14-25.
- Pantano, G., A. M. Tadini, M. C. Bisinoti, A. B. Moreira, A. dos Santos, L. Camargo de Oliveira y C. S. Martin. 2012. Development of a simple and versatile ultrafiltration system for the fractionation of aquatic humic substances. Org Geochem. 43: 156-161.
- Pavanelli, A. y A. Bigi. 2005. Indirect methods to estimate suspended sediment concentration: Reliability and relationship of turbidity and settleable solids. Biosyst Eng. 90: 75 – 83.
- Payeras, A. 2011. Ácidos húmicos y Ácidos Fúlvicos. En: <http://www.bonsaimenorca.com/articulos/acidos-humicos-y-acidos-fulvicos>. Consultado 10 Noviembre 2013.
- Pédrot, M., A. Dia, M. Davranche, M. Bouhnik-Le Coz, O. Henin y G. Gruau. 2008. Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. J. Colloid Interface Sci. 325: 187-197.
- Pokrovsky, O. S. y J. Schott. 2002. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). Chem Geo. 190: 141 - 179.
- PROY-NOM-053-PESC-2007, Pesca responsable en el embalse de la presa Luis L. Leon “El Granero” ubicada en el estado de Chihuahua especificaciones para el aprovechamiento de los recursos pesqueros. En [http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5089897&fecha=11/05/2009](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5089897&fecha=11/05/2009). Consultado 26 Junio 2016.
- Rentería-Villalobos, M., I. Vioque, J. Mantero y G. Manjón. 2010. Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain. J Hazard Mater. 181: 193-203.
- Renteria-Villalobos, M., M. R. Cortes, J. Mantero, G. Manjon, R. Tenorio, E. Herrera y M. E. Montero-Cabrera. 2012. Uranium in the Surrounding of San Marcos-Sacramento River Environment (Chihuahua, Mexico). Scientific World Journal. 2012

- Requena, Y. L., M. C. Reyes, E. M. Torres, D. Lardizabala, H. Riveros y M. E. Montero-Cabrera. 2012. Synthesis of potassium and calcium uranovanadates, analogues of carnotite and metatyuyamunite minerals. *Radiat Phys.* 58: 253 - 257.
- Reyes, E. y L. S. Marques. 2008. Uranium series disequilibria in ground waters from a fractured bedrock aquifer (Morungaba Granitoids—Southern Brazil): Implications to the hydrochemical behavior of dissolved U and Ra. *Appl. Radiat. Isot.* 66: 1531-1542.
- Reyes-Cortés, M., I. A. Reyes-Cortés, S. Espino-Valdez, M. Rentería-Villalobos, J. C. Burillo-Montúfar y M. E. Montero-Cabrera. 2012. Origen y distribución de la radiactividad natural en la zona norte de la cuenca de Chihuahua, México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 29: 659-675.
- Reyes-Cortés, M., M. E. Montero-Cabrera, M. Rentería-Villalobos, L. Fuentes-Montero, L. Fuentes-Cobas, E. F. Herrera-Peraza, H. P. Esparza y A. Rodríguez-Pineda. 2007. Radioactive mineral samples from the northwest of Chihuahua City, México. *Rev. Mex. Fis.* 53:23 - 28.
- Roels, H, R. Lauwerys, J. Buchet, P. Genet, M. Sarhan, I. Hanotiau, M. de Fays, A. Bernard y D. Stanescu. 1987. Epidemiological survey among workers exposed to manganese: effects on lung, central nervous system and some biological indices. *Am. J. Ind. Med.* 11:307 - 327.
- Rubio, H., K. Wood y H. E. Alanis. 2004. Water Pollution in the Rio Conchos of Northern Mexico. En: Latini G., G. Passerini y C. A. Bresbia (eds) *Development and application of computer techniques to environmental studies x.* wessex Institute of Technology, UK y la Universita Politecnica delle Marche, Italy. Witpress. Southhampton, Boston. UK
- Rubio, A. H., T. R. Saucedo, C. R. Lara, K. Wood y J. Jiménez. 2005. Water quality in the laguna de Bustillos, México. *WIT Trans Ecol Envir.* 80: .
- Rubio-Arias, H., M. Contreras-Caraveo, R. M. Quintana, R. A. Saucedo-Teran y A. Pinales-Munguia. 2012. An Overall Water Quality Index (WQI) for a Man-Made Aquatic Reservoir in Mexico. *Ijerp.* 9: 1687-1698.
- Steevan. 2009. *Physicochemical Parameters of Natural Waters.*
- Stolpe, B., L. Guo, A. M. Shiller y M. Hassellöv. 2010. Size and composition of colloidal organic matter and trace elements in the Mississippi River, Pearl River and the northern Gulf of Mexico, as characterized by flow field-flow fractionation. *Mar Chem.* 118: 119–128.
- Takala, M. y P. Manninen. 2006. Sampling and analysis of groundwater colloids. Posiva Oy. Olkiluoto, Finland.
- Tosiani, T., M. Loubet, J. Viers, M. Valladon, J. Tapia, S. Marrero, C. Yanes, A. Ramirez y B. Dupre. 2004. Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela): evidence for

organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load. *Chem Geol.* 211:305-334.

Upadhyay, M. y V. L. Gupta. 2013. Analysis of water quality using physico-chemical parameters of khudia dam in Mungeli District, Chhattisgarh. *IOSRJEN.* 3: 42-45.

Viollier, E., D. Jézéquel, C. Grosbois y G. Michard. 2000. Interactions between trace elements and dissolved organic matter in the stagnant anoxic deep layer of a meromictic lake. *Limnol. Oceanogr.* 45:1088-1096.

Zumstein, J. y J. Buffle. 1989. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. *Water Research.* 23: 229 – 239.

## ANEXO 1

### **Procedimiento secuencial para la separación y determinación del U y Th asociado a materia.**

1. Se toman 2 g de muestra, previamente secada.
2. Se agregan 50 ml de HCl 1 % y se deja actuar durante 24 h.
3. Se centrifuga la muestra y separamos el precipitado del sobrenadante (MATERIAL SOLUBLE).
4. Se agregan 75 mL de NaOH 0.5 % y se calienta durante 24 h a una temperatura entre los 70 -80 °C, se deja enfriar y se lleva a centrifugación.
5. El precipitado y el sobrenadante son separados, el precipitado se repite el paso anterior una vez más y el sobrenadante es guardado para luego ser tratado junto con el sobrenadante que resultará de repetir el paso 4, esta disolución se denomina MATERIAL HÚMICO EXTRAÍDO.
6. Los sobrenadantes resultantes del tratamiento con el NaOH son acondicionados con HCl hasta pH 2-3, se deja decantar de 6 a 8 h, y luego llevado a centrifugación, el precipitado es la fracción ACIDO HÚMICO y el sobrenadante la FRACCIÓN ACIDO FÚLVICO.
7. El precipitado obtenido con el tratamiento del NaOH es tratado con 5 mL de agua regia y 5 mL de HCl 1N, esta disolución es centrifugada, el nuevo precipitado es desechado y el sobrenadante es la parte correspondiente a la MATERIA INORGÁNICA.

### **Pre concentración de actínidos mediante hidróxido férrico.**

1. La disolución procedente del último paso de cada fase se le agrega 0.5 g del estándar de  $^{232}\text{U}$  ( $70.73 \pm 2.423$  mBq/ml) pasa a un vaso de Precipitado de vidrio y se adicionan 20 mL de agua destilada y se evapora hasta un volumen aproximado de 10 mL.

2. A temperatura templada se agregan 20 mL de agua destilada y 1 mL de la disolución portadora de  $\text{Fe}^{3+}$ .

3. Se agrega amoníaco hasta alcanzar un pH de 9.

4. La solución se pasa a tubos de centrifuga y se deja durante 10 min a 45 rpm.

5. Se elimina el sobrenadante y el precipitado se deja hasta sequedad total. Separación de U y Th por columnas

### **UTEVA.**

1. El precipitado obtenido de la centrifugación se disuelve en 5 mL de  $\text{HNO}_3$  3M.

2. Se pasa la disolución de 5 mL que contiene la muestra por la columna UTEVA sin acondicionar.

3. Se pasan otros 5 ml de  $\text{HNO}_3$  3M dos veces por la columna.

4. Para la extracción del Th contenido en la muestra se pasan 4 mL de HCl 9M seguidos por 20 mL de HCl 5M.

5. La fracción que contiene el U se obtiene pasándose 10 mL de HCl 0.01 M por la columna.

6. Las disoluciones resultantes de 24 mL (para el Th) y de 10 mL (para el U) son llevadas al proceso de electrodeposición, detallado a continuación.

### **Procedimiento para la electrodeposición (Hallstadius, 1984)**

1. La fase acuosa que contiene los isótopos de interés se evapora hasta aproximadamente 2 mL.
2. Se agrega 1 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.3 M para evitar la adsorción en las paredes del recipiente.
3. Se evapora a sequedad. Se añaden 300 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado para disolver el precipitado.
4. Se agregan 4 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 2 gotas de azul de timol (indicador). El cual toma un color rosado, esto debido a pH muy ácido.
5. Para ajustar el pH entre 2 y 2.2 se utiliza vapor de amoníaco hasta que el color de la disolución sea amarillo.
6. Esta disolución se pasa a una célula de electrodeposición previamente preparada.
7. Para uranio la electrolisis se lleva a cabo durante 1 hora a una intensidad de 1.2 A. Para el Th las condiciones de la electrolisis son 2 horas a 1.5 A

## ANEXO 2

### Extracción

1- El residuo obtenido en el paso anterior de la digestión se disuelve con 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) + 1 ml de H<sub>2</sub>O (d) + 0.5 ml de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.

2- Evaporar la solución hasta que los humos de SO<sub>3</sub> se volatilicen. Es muy importante mantener la temperatura adecuada, debido a que la muestra comienza a salpicar por debajo de cierto volumen y podemos perder parte de la muestra.

3- De ser necesario agregar 5 ml peróxido H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para quitar el color que el residuo pudiera presentar.

4- Repetir paso 1. Es muy importante agitar manualmente hasta que el residuo sea puesto nuevamente en solución. Con esto podemos garantizar la homogenización de los componentes presentes y que estamos formando compuestos con sulfatos.

5- Repetir paso 2 con esto podemos garantizar la eliminación de los restos de nitratos que pudieran estar presentes aún.

6- Una vez en sequedad, el residuo se disuelve con 6 ml de agua destilada. Se aconseja disolver de dos en dos mililitros de H<sub>2</sub>O (d) para arrastrar todo el residuo obtenido.

7- Medir pH cuidando que se encuentre en 1.3.

8- Transferir la solución a un vial. Previo a este paso, el vial deberá estar preparado con 1.5 ml de URAEX.

9- Agitar la solución durante 5 min. La agitación será suave y manual. Nota: la agitación no debe ser menor a 5 min con la finalidad de garantizar la transferencia del uranio de la fase acuosa a la orgánica del centellante (URAEX).

10-Dejar reposar hasta alcanzar la separación de fases. Como mínimo se debe dejar 40 min.

11-Decantar, tomando 1 ml de la fase orgánica, colocando la en un vial de 10 mm de diámetro por 75 mm de largo (culture tube).

12-A la solución dentro del vial, inyectar flujo de argón colocado en una trampa de tolueno durante 2 min. Con esto eliminamos las burbujas de aire presentes en la solución y que son interferencias a la hora de la medición.

#### Medición

La medición se llevó a cabo usando espectrometría alfa de centelleo líquido. Se utilizó el espectrómetro PERALS. En nuestro caso las mediciones fueron de 6 a 8 h.

El equipo de medición es un PERALS ORDELA MODEL OP-312 Número de serie1020 Versión 3.01.095 con analizador AIM-312 (Figura 12).

Perals ORDELA Model OP-312 del LVRA en CIMAV.

## ANEXO 3

### **Método de digestión y determinación de metales con ICP-OES**

Digestión de las muestras solidas R. En total 3 L de las muestras fueron evaporados a sequedad para este análisis. Aproximadamente 0.5 g de muestra se colocaron en un vial (pressure vessel HVT50) de 50 ml, agregando 0.5 ml de  $H_2O_2$ , 4 ml de  $H_2SO_4$  y 6 ml de  $HNO_3$ . La digestión de las muestras se realizó en un microondas (Model Multiwave 60; software versión 1.10) durante 10 min a 180 °C. Después, la muestra digerida fue filtrada para eliminar los sólidos suspendidos remanentes. Finalmente, la muestra fue aforada a 50 mL en un matraz de aforación.

Digestión de muestras líquidas PER y R. Las muestras de agua R y PER fueron digeridas agregando aproximadamente 2 ml de la muestra y 8 ml de agua regia (3 partes de  $HNO_{3(c)}$  y 1 parte de HCL). La digestión de las muestras se realizó en un microondas (Model Multiwave 60; software versión 1.10) durante 10 min a 180 °C. Posteriormente, la muestra fue aforada a 50 ml en un matraz volumétrico.

Medición por ICP-OES. Una vez digeridas las muestras PER y R se midió metales y metaloides en el equipo ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry; optima 8300). En el equipo se seleccionó el método de análisis de las muestras (codificado como 21 Elementos), cuando la muestra fue colocada en el equipo, ésta fue absorbida para analizar los elementos. El equipo realiza tres lecturas en un periodo de 45 s y determina metales-metaloides en partes por millón (ppm), utilizando estándares de 1, 5 y 10 ppm, al igual cada 21

muestras se medía un blanco, de esta manera se asegura que las mediciones son correctas.

## **ANEXO 4**

### **Caracterización de compuestos orgánicos en coloides**

Aproximadamente 40 ml de muestra se colocaron en un embudo de separación, agregando 20 ml de hexano HPLC y agitando durante 15 minutos con la finalidad de garantizar la transferencia de los compuestos orgánicos de la fase acuosa a la fase orgánica del disolvente apolar (hexano), dejando reposar la muestra con el extractor hasta alcanzar la separación de fases, como mínimo 15 minutos. Decantar la fase acuosa y tomar 1 ml de fase orgánica, colocando la solución en un vial de 1 ml color ámbar sellado y tapado para preservar la muestra. La medición se llevó a cabo usando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (modelo Turbo mass Gas; perkinElmer) durante 20 minutos a 220°C.