



Universidad Autónoma de Chihuahua
Facultad de Zootecnia y Ecología
Secretaría de Investigación y Posgrado

**DISTRIBUCIÓN Y MOVILIZACIÓN DE ISÓTOPOS DE LAS SERIES DEL ^{238}U
Y ^{232}Th EN AGUA SUPERFICIAL Y EN MATERIAL PARTICULADO
SUSPENDIDO**

POR:

M. C. ROCIO MAGALY CABRAL LARES

**Disertación presentada como requisito parcial para obtener el grado de
Doctor in Philosophia**

Área Mayor: Manejo de Recursos Naturales

Chihuahua, Chih., México

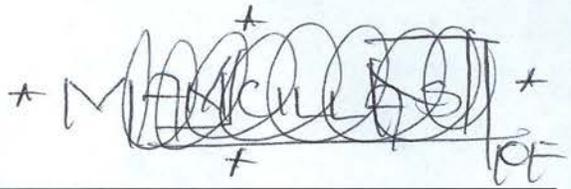
Junio de 2016

Distribución y movilización de isótopos de las series del ^{238}U y ^{232}Th en agua superficial y en material particulado suspendido. Disertación presentada por Rocío Magaly Cabral Lares como requisito para obtener el grado de Doctor in Philosophia, ha sido aprobada y aceptada por:

M. A. Luis Raúl Escárcega Preciado
Director de la Facultad de Zootecnia y Ecología



M. C. Antonio Humberto Chávez Silva
Secretario de Investigación y Posgrado



D. Ph. Pablo Fidel Mancillas Flores
Coordinador Académico



Dra. Marusia Rentería Villalobos
Presidente

JUNIO 28 - 2016

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
ROCÍO MAGALY CABRAL LARES

DIRECCIÓN: PERIFÉRICO FRANCISCO
R. ALMADA KM. 1, CHIHUAHUA, CHIH.,
MÉXICO C.P. 31453

JUNIO 2016

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado para poder realizar mis estudios de posgrado. De igual manera a mi familia que siempre me apoyo e impulso para salir adelante, a mis compañeros y amigos, a mis maestros. A todos ellos muchas gracias por ser parte de mi vida y acompañarme en este viaje.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi madre que es la persona que siempre me ha apoyado, además de ser un ejemplo de vida y fortaleza.

CURRICULUM VITAE

La autora nació el 1 de septiembre de 1986 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

DISTRIBUCIÓN Y MOVILIZACIÓN DE ISÓTOPOS DE LAS SERIES DEL ^{238}U Y ^{232}Th EN AGUA SUPERFICIAL Y EN MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO

POR:

M. C. ROCIO MAGALY CABRAL LARES

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

La concentración de las especies químicas en agua, es influenciada por la litología de la región y su interacción con el material particulado suspendido y sedimentos. En la región de San Marcos, municipio de Chihuahua, el agua está en contacto con el mineral de U presente en depósitos naturales. En este trabajo se determinó la distribución, fraccionamiento y especiación del $^{238,234}\text{U}$ y del $^{232,230}\text{Th}$, así como elementos mayoritarios y traza del material particulado suspendido en la represa San Marcos. Para la determinación de los elementos radiactivos se utilizó espectroscopia alfa, para elementos mayoritarios y traza se empleó espectrometría de emisión óptica (ICP-OES). Las caracterizaciones morfológica y mineralógica se realizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX). La composición mineral del material particulado suspendido, en partículas gruesas y finas, se encuentra compuesta principalmente con arcillas, cuarzo y montmorillonita, además de

calcita. Las principales especies químicas disueltas, en los aniones fueron carbonatos, sulfatos, cloruros, nitratos, mientras que los cationes disueltos fueron sodio, potasio, calcio y magnesio. En el fraccionamiento de especies químicas se determinó que el ^{234}U y ^{238}U , Ca y Sr, tienden a concentrarse en las partículas de 11 μm . El ^{230}Th y ^{232}Th no presentaron diferencia de concentraciones entre tamaño de partícula. Asimismo, el ^{234}U y ^{238}U se encontraron en la fracción biodisponible, mientras que el ^{230}Th y ^{232}Th está en la fracción residual. Se concluye que el uranio y torio se distribuyen de manera similar en la zona profunda, pero son fraccionados por el tamaño de partícula. El uranio en el material particulado suspendido será fácil de liberar al medio, debido a su estado de oxidación, mientras que el torio necesitará de cambios en condiciones redox, ya que se encuentra formando óxidos en la matriz del sedimento.

ABSTRACT

DISTRIBUTION AND MOBILIZATION OF ISOTOPES FROM THE ^{238}U AND ^{232}Th IN SURFACE WATER AND SUSPENDED PARTICULATE MATTER

BY:

ROCIO MAGALY CABRAL LARES

The concentration of the chemical species in water is influenced by the lithology of the region and its interaction with the suspended particulate matter and sediment. In the region of San Marcos, municipality of Chihuahua, the water is in contact with the U ore present in natural deposits. In this paper distribution, fractionation and speciation of $^{238,234}\text{U}$ and $^{232,230}\text{Th}$ as well as major and trace elements suspended particulate matter in San Marcos dam were determined. Alpha spectroscopy was used for the determination of radioactive elements, major and trace elements for optical emission spectrometry (ICP-OES). The morphological and mineralogical characterizations were performed using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The mineral composition of the particulate material suspended in coarse and fine particles is composed mainly clays, quartz and montmorillonite, calcite well. The main chemical species dissolved in the anions were carbonates, sulfates, chlorides, nitrates while were dissolved cations sodium, potassium, calcium and magnesium. In the fractionation of chemical species it was determined ^{234}U and ^{238}U that, Ca and Sr tend to focus on particles of $11\mu\text{m}$. The ^{232}Th and ^{230}Th did not show deference concentrations between particle size. Also, ^{238}U and ^{234}U were found in the bioavailable fraction while the ^{230}Th and ^{232}Th are in the residual fraction. It is concluded that uranium and thorium are distributed

similarly in the deep zone, but are fractionated by particle size. The uranium in the suspended particulate matter is easy to free the environment due to its oxidation state, while thorium need of changes in redox conditions as is forming oxides in the matrix of the pellet.



CONTENIDO

	Página
RESUMEN.....	vi
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE CUADROS.....	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
INTRODUCCIÓN.....	1
REVISIÓN DE LITERATURA.....	4
U y Th en la Naturaleza.....	9
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	12
Difracción de Rayos X (DRX).....	12
Espectrometría Óptica.....	12
Espectrometría Alfa.....	16
Modelación Matemática.....	16
MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
Área de Estudio.....	22
Muestreo.....	23
Análisis de Muestras.....	23
Muestras de agua.....	23
Muestras de Material Particulado.....	26
Microscopia electrónica de barrido.....	26
Difracción de rayos x.....	29
Análisis químicos.....	29



Caracterización elemental.....	29
Caracterización radiológica.....	30
Análisis Estadístico.....	30
Modelación Matemática.....	32
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
Parámetros Físicoquímicos in situ.....	39
Calidad del Agua.....	39
Composición Mineralógica del Material Particulado Suspendido.....	43
Morfología y Composición Elemental.....	43
Caracterización Elemental.....	46
Material Particulado Suspendido.....	46
Determinación Isotópica.....	56
Modelación Matemática.....	63
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	66
LITERATURA CITADA.....	69
Anexo 1.....	73
Anexo 2.....	75
Anexo 3.....	77
Anexo 4.....	83



LISTA DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Descripción de coeficientes.....	34
2	Parámetros fisicoquímicos en la represa San Marcos.....	40
3	Concentración de principales iones disueltos (mg L^{-1}) en agua de la represa San Marcos.....	41
4	Concentración de elementos mayoritarios y traza (mg L^{-1}) en las muestras Bulk.....	48
5	Concentración de elementos mayoritarios y traza (mg kg^{-1}) en partículas de $25 \mu\text{m}$ de la zona superficial.....	49
6	Concentración de elementos mayoritarios y traza (mg kg^{-1}) en partículas de $11 \mu\text{m}$ de la zona superficial.....	50
7	Concentración de elementos mayoritarios y traza (mg kg^{-1}) en partículas de $25 \mu\text{m}$ de la zona profunda.....	51
8	Concentración de elementos mayoritarios y traza (mg kg^{-1}) en las diferentes fracciones analizadas de las partículas de $11 \mu\text{m}$ de la zona profunda.....	52
9	Concentración de actividad ^{238}U y ^{234}U (Bq kg^{-1}) en partículas gruesas y finas, así como su relación de actividad RA ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) a nivel profundo.....	58
10	Concentración de actividad ^{232}Th y ^{230}Th (Bq kg^{-1}) en partículas gruesas y finas, así como su relación de actividad RA ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$).....	62



LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Imagen ejemplo obtenida mediante electrones secundarios (imagen obtenida de una muestra de sedimento).....	13
2	Composición elemental mediante electrones retrodispersados.....	14
3	Difractograma con identificación de fases en material sedimentario.....	15
4	Espectro alfa resultante de la medición de Torio.....	17
5	Esquema de uranio disuelto en material particulado.....	19
6	Fijación de uranio en material particulado suspendido.....	20
7	Imagen satelital del área de estudio.....	24
8	Distribución de los puntos de muestreo de la represa San Marcos.....	25
9	Proceso de obtención de material particulado.....	27
10	Procesamiento y medición de muestras de agua y material particulado suspendido.....	28
11	Difractograma del material particulado suspendido de la represa San Marcos, a) montmorillonita, b) cuarzo, c) calcita y d) albita.....	44
12	Análisis morfológico con electrones secundarios del material particulado suspendido.....	45
13	Análisis elemental del material particulado suspendido mediante electrones retrodispersados realizado a las partículas finas (a) y las partículas gruesas (b).....	47
14	Concentración de uranio isotópico en las fracciones a) Biodisponible, b) Oxidada, c) Reducida y d) Residual.....	57
15	Comparativo de concentración de actividad de partículas gruesas y finas contra una muestra bulk.....	60
16	Esquema de solución para ecuaciones utilizadas en el modelo.....	65



INTRODUCCIÓN

Existen múltiples causas de contaminación de un cuerpo de agua, las cuales se pueden englobar en dos principales categorías: natural y antropogénica. La contaminación de manera natural es consecuencia directa de las características litológicas de una región. Sin embargo, la presencia de altas concentraciones de ciertos elementos, aunque a nivel traza (mg L^{-1}), se genera a través de procesos de lixiviación desde la fuente (roca y/o suelo), presencia de sedimentos suspendidos (orgánicos e inorgánicos), especiación (estados de oxidación y presencia de otras especies químicas) y movilización, dando como resultado el transporte y distribución de éstos en un cuerpo de agua.

Cuando un contaminante entra en el agua, la presencia y persistencia de éste se encontrarán relacionadas con la distribución espacial de la fuente a lo largo del cuerpo de agua y el tiempo de liberación (Ani *et al.*, 2009).

La sedimentación y resuspensión controlan la migración de cualquier especie química en los sistemas sólido-solución, es decir, en el sistema sedimento-agua. De esta manera, los principales procesos físicos que controlan esta migración en los cuerpos de agua son la difusión, dispersión, transporte en agua, intercambio entre las fases sólido/solución, deposición y removilización en sedimentos (IAEA, 2010). Así mismo, los fenómenos como la resuspensión, las condiciones físicas, químicas y biológicas en un medio influyen en los contaminantes adsorbidos en los sedimentos, los cuales pueden cambiar a estados solubles y estar disponibles para los organismos (Warren *et al.*, 2003).

La presencia de Uranio (U) en solución depende del potencial de hidrógeno (pH) y oxidación-reducción (Eh). En condiciones de reducción el U



tiene valencia +4, mientras que en condiciones de oxidación cambia a +6; en esta última forma iones solubles. Por el contrario, el torio (Th) presenta baja solubilidad en cualquiera de sus estados de oxidación +4, +3 y +2 (Dawood, 2010).

Existen varios estudios sobre la presencia de elementos radiactivos en diferentes matrices ambientales para el estado de Chihuahua, donde se cuenta con varios puntos localizados de mineral de U (Reyes-Cortes *et al.*, 2012). El distrito minero de Peña Blanca, en los municipios de Chihuahua y Aldama, es el mayor yacimiento de mineral de U a nivel nacional. Además, cercanos a la ciudad de Chihuahua se han localizado dos importantes depósitos de minerales de uranio: Victorino y San Marcos I (Reyes-Cortés y Fuentes-Cobas, 2010). En estudios anteriores realizados en la región de San Marcos, se determinó que el U se acumula en las plantas, peces, sedimentos y agua (Rentería, 2007). Específicamente, en agua de la represa San Marcos se encontraron concentraciones de ^{238}U que alcanzan hasta los 7.7 Bq L^{-1} .

En un estudio más reciente, (Rentería *et al.*, 2009) determinaron que en el río San Marcos, la mayoría del uranio se encuentra en los sólidos suspendidos del agua; la actividad del uranio en dichos sólidos del río y la presa fue de $0.022\text{-}3.8 \text{ Bq g}^{-1}$ y $0.022\text{-}1.9 \text{ Bq g}^{-1}$ respectivamente. En tres muestreos realizados más recientemente el promedio de la concentración de actividad del ^{238}U en la presa de San Marcos fue de 0.017 Bq L^{-1} (Burillo *et al.*, 2012).

Por otra parte, en los estudios ambientales es necesario conocer las especies químicas presentes en el agua, para conocer el rol que juegan en el comportamiento de los radioisótopos. Ejemplo de esto se muestra en un estudio



realizado en la cuenca media y baja del río Conchos, donde se realizó una caracterización elemental en sedimentos suspendidos y su fracción disuelta. Se encontraron sales de calcio (Ca) y sodio (Na), en concentraciones de 136 mg L^{-1} y 307.8 mg L^{-1} (Gutiérrez *et al.*, 2008), respectivamente. Así mismo, fueron encontrados metaloides tóxicos tales como arsénico (As) y antimonio (Sb) en concentraciones de $78.4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ y $0.30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, lo cual excede lo establecido por la norma mexicana para consumo humano (SSA, 2000). Las concentraciones de estos metales y metaloides indican una posible contaminación en el agua superficial de los cuerpos de agua evaluados. Debido a lo anterior, se hace necesario evaluar las características de composición elemental, radiológica, morfológica y mineralógica del material particulado suspendido, para adquirir un mayor conocimiento en el comportamiento de ciertos elementos traza presentes en un cuerpo de agua.

El objetivo del presente trabajo fue determinar la distribución, fraccionamiento y especiación del $^{238,234}\text{U}$ y del $^{232,230}\text{Th}$, así como elementos mayoritarios y traza del material particulado suspendido en la represa San Marcos.



REVISIÓN DE LITERATURA

El agua es un recurso natural de suma importancia para la vida, el medio ambiente y el desarrollo humano. Es considerada como uno de los recursos con mayor importancia para el planeta, por esto el hombre se preocupa por tratar de mantener este recurso con la mayor calidad posible. Sin embargo, la composición geológica de distintas regiones del planeta, así como las diferentes fuentes de contaminación, determinan la presencia de varios elementos y compuestos como son los metales pesados, que según su concentración pueden ser tóxicos para el ambiente y para los organismos que en él habitan o los consumen. La calidad del agua se refleja directamente en la salud, el bienestar, la higiene y el desarrollo de las actividades diarias del hombre, por lo que el líquido es de importancia vital. Sin embargo, se ve sujeto a diversas alteraciones físicas, químicas y biológicas (Metcalf y Eddy, 1979).

El agua en la Tierra se distribuye de la siguiente manera: 97.5 % es agua salada, mientras que el 2.5 % restante es agua dulce. Esta última se divide en 68.9 % en glaciares, 29.9 % en agua subterránea, 0.9 % en suelo, vegetación y organismos, y el restante 0.3 % en ríos y lagos (Cuadrat, 2006)

El agua dulce es utilizada en servicios de producción de energía, transporte, recreación y turismo. Además, es la principal fuente de abastecimiento de agua y alimento, mantenimiento de balance hidrológico, retención de sedimentos y nutrientes, así como suministra el hábitat a muchas especies de flora y fauna. La homeostasis es un proceso de autorregulación de un sistema, en un sistema acuático está en función de varios parámetros los



cuales son esenciales para el crecimiento y la reproducción de las diferentes especies que habitan dentro de dicho medio (Yano *et al.*, 2012).

La calidad y cantidad de agua superficial dependerá de una combinación del clima y factores geológicos (Toro *et al.*, 2002). Así, el perfil de lluvias es un factor importante en ríos y arroyos, donde el agua se vuelve un sistema dinámico que se encuentra en constante movimiento. El volumen de agua depende de las condiciones atmosféricas, no así para las aguas estancadas, como lagos y embalses, donde el agua es recolectada durante un largo periodo de tiempo y se almacena (Macosko, 1994).

El agua puede sufrir alteraciones tanto naturales (arrastre de material particulado y disuelto, así como presencia de materia orgánica natural) como antropogénicas (descargas de aguas residuales domésticas, escorrentía agrícola, efluentes de procesos industriales, entre otros) que comprometen su calidad (Roldan, 2014).

La concentración de las especies químicas en agua, además de ser influenciada por la litología de la región es fuertemente afectada tanto por su interacción con el material particulado suspendido (MPS), así como por la sedimentación (Chabaux *et al.*, 2008). La sedimentación y resuspensión son de gran importancia para controlar la migración de los diferentes elementos desde el agua a los sedimentos y viceversa. Así, los principales procesos físicos que controlan la migración de especies químicas, principalmente radioisótopos, en los diferentes cuerpos de agua son: difusión y dispersión, transporte en agua, intercambio en las fases sólido-solución, deposición y removilización en sedimentos, tanto suspendidos como precipitados (IAEA, 2010).



Los sistemas acuáticos contienen naturalmente elementos traza, responsables de una fracción de la dosis que recibe el ser humano del medio ambiente (Ruiz-Fernández *et al.*, 2005; Lu y Wong, 2008). Así mismo, la radiactividad en el agua proviene esencialmente de las emisiones alfa, beta y gamma de los radionúclidos de las series de desintegración del uranio y el torio, en ambientes no contaminados antropogénicamente.

Por otra parte, y debido a las condiciones locales físicas, químicas y biológicas, o a través de la resuspensión, los contaminantes adsorbidos sobre los sedimentos pueden cambiar a estados solubles donde pueden ser tomados por organismos y entrar de ahí a la cadena trófica (Mihai y Mather, 2003).

En los sistemas ambientales, los ciclos químicos naturales y movimientos de contaminantes (especies químicas) ocurren a periodos de tiempos muy cortos (en días) en sistemas acuáticos, en comparación con los sistemas terrestres donde puede tomar décadas. Una vez que estas especies químicas entran en los sistemas acuáticos, se mueven a través de la cadena trófica (Barillet *et al.*, 2011), alcanzando potencialmente a los consumidores humanos dentro de días o semanas (Burger y Snodgrass, 2001).

En el agua se encuentran especies químicas disueltas como son Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ , H_4SiO_4 , HCO_3^- , CO_3^- , SO_4^- , Cl^- y NO_3 , elementos traza y sedimentos suspendidos. El MPS se encuentra conformado por diferentes diámetros de partícula. Así mismo, los elementos traza presentes en el agua se pueden encontrar tanto en formas disueltas como adsorbidas al MPS, dependiendo del estado de oxidación de éstos y las condiciones físicas y químicas del medio.

Durante los procesos de erosión las especies químicas son fraccionadas



entre la fase acuosa y sólida. Este fraccionamiento está controlado por las propiedades químicas tales como estado de oxidación, afinidad química, competencia entre especies químicas, entre otras. A continuación, se muestran ejemplos del fraccionamiento de dos elementos según su estado de oxidación, el plomo (Pb) y Molibdeno (Mo). El Pb es un metal pesado con estado de oxidación +2; debido a su baja solubilidad, el Pb se transporta en el agua a través del MPS principalmente. Sin embargo, se podrá encontrar disuelto en el agua formando compuestos con HCO_3^{-1} y CO_3^{-2} . Por el contrario, el Mo que tiene un estado de oxidación +6 se encuentra principalmente disuelto en agua y en muy raras ocasiones asociado a MPS (Viers *et al.*, 2009).

En el caso específico de los elementos radiactivos, el fraccionamiento se debe a los siguientes mecanismos: a) diferencias en las propiedades químicas de los radioisótopos de la serie del U y Th en solución, y b) los procesos específicos ligados a su propio decaimiento radiactivo, como es el retroceso alfa.

La especiación química del U en solución ha sido la más extensamente estudiada, donde el potencial (pH) y (Eh) son los principales parámetros que afectan su forma química (Bolivar *et al.*, 2009). Así, el U bajo condiciones de reducción tiene valencia +4 y es insoluble, pero bajo condiciones de oxidación toma valencia +6 y forma iones solubles, siendo el más común el ión uranil UO_2^{+2} (Villalba y Montero, 2006). La solubilidad del U depende de su habilidad para formar compuestos, por ejemplo, los compuestos de uranil con carbonatos inhiben la adsorción de éste, especialmente en soluciones alcalinas (Almeida *et al.*, 2004). Los mismos autores mencionaron que en aguas oxidadas los



compuestos de uranil con hidróxidos, carbonatos, fluoruros, sulfatos o fosfatos pueden predominar.

Por su parte, el Th presenta baja solubilidad en cualquiera de sus estados de oxidación +4, +3 y +2. Sin embargo, se han encontrado altas concentraciones de Th en agua que tiene contacto con rocas calizas, mientras que concentraciones bajas de este elemento se presentan cuando hay rocas con alto contenido de silicatos. El Th es insoluble por lo que en agua superficial es transportado en el MPS.

Por otra parte, las especies químicas que son transportadas por el MPS pueden estar disponibles o no, según las condiciones del medio por donde atraviesan y las características propias de cada partícula. Debido a esto, para evaluar la disponibilidad de cada elemento presente en una partícula, se deben determinar las concentraciones de cada uno de ellos en las diferentes fases o fracciones de la partícula. Para efectos del presente estudio se evaluarán las fracciones biodisponible, reducida, oxidada y residual. La importancia de cada una de éstas, se menciona a continuación (Pérez *et al.*, 2007).

La fracción biodisponible consiste en los metales intercambiables y solubles en agua, en intervalos de pH de ligeramente ácido a neutro. Es la fracción donde los elementos son más inestables y, por lo tanto, más peligrosos y disponibles al medio. La fracción reducida representa metales unidos a óxidos que se pueden liberar si las condiciones cambian de óxicas a anóxicas, mientras que la fracción oxidada se compone de metales ligados a compuestos orgánicos y sulfuros, que pueden ser liberados bajo condiciones oxidantes. Finalmente, la fracción residual corresponde a elementos fuertemente



asociados con las estructuras cristalinas de los minerales, por lo que es poco probable que se liberen del MPS. Como resultado, la suma de las cuatro fracciones es igual al contenido total de cada elemento en el MPS.

La manera como los radioisótopos u otras especies químicas se distribuyen y/o fraccionan entre el agua y los sedimentos, tanto suspendidos como precipitados 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 por unidad de volumen de agua; esto es expresado de manera general como:

$$K_d = \frac{\text{Concentración del elemento en material particulado } \frac{mq}{g}}{\text{Concentración del elemento en agua } \frac{mq}{L}} \quad (1)$$

Algunos factores que afectan el K_d son las condiciones climatológicas, tipo de material suspendido, temperatura, pH, forma iónica y física de los radioisótopos, 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, debido a que en la superficie de los sólidos geológicos predominan las partículas cargadas negativamente.

U y Th en la Naturaleza

La radiación nuclear está presente en la vida de manera natural, a través de los rayos cósmicos y la radiactividad natural terrestre, seguido por factores humanos. El U es un metal, miembro de la serie de los actínidos, que se encuentran de forma natural como una mezcla de tres isótopos diferentes (^{238}U ,



^{235}U y ^{234}U), todos emisores alfa por lo que puede inducir efectos nocivos sobre la biota (Barillet *et al.*, 2011).

A pesar de su confinamiento natural dentro de la corteza terrestre, tanto los procesos naturales como antropogénicos, contribuyen a su redistribución en el medio ambiente (Rauret *et al.*, 1999; Sahuquillo *et al.*, 1999). Debido a lo anterior se observa gran difusión de su presencia en prácticamente todas las matrices ambientales (rocas, suelos, agua superficial y subterránea, aire, plantas y animales).

El U se encuentra en todas las rocas y suelos; generalmente se halla concentrado en rocas ígneas, especialmente en rocas con alto contenido en sílice, rocas metamórficas, granito, lignito y depósitos de fosfatos (Bonotto y Andrews, 2000). La roca es normalmente intemperizada por aire y agua en la superficie de la tierra. Cuando el aire y el agua llegan a partes inaccesibles de la matriz de la roca, la oxidación y lixiviación pueden cambiar la composición mineral de ésta.

El ciclo geoquímico del U y Th comienza con los procesos de intemperización en la superficie de la tierra. Posteriormente, continúa con la movilización a través de agua subterránea y superficial; el transporte de este elemento como componente de partículas propicia la concentración del U en sedimentos (Almeida *et al.*, 2004).

Por otra parte, el U es un radionúclido con una vida media larga comparable a la edad de la Tierra (4.4×10^9 años), y sus productos de desintegración existen en cantidades significativas en el medio ambiente. La toxicidad química de este elemento es el factor limitante en la tasa de riesgo.



Los estudios sobre el Th en los sedimentos son útiles para la caracterización de cuerpos de agua ya que proporcionan información sobre los procesos de meteorización. El Th en forma detrítica permanece en la partícula, mientras que en forma autigénica éste se puede adherir a la superficie de la partícula por procesos físicos como la sedimentación o la deposición.

De acuerdo con las propiedades químicas de los diferentes radioisótopos, su comportamiento en las aguas naturales depende de tres factores principales: a) la especiación química de radioisótopos en la solución, b) las interacciones con minerales o sólidos orgánicos, y c) la reacción con el material coloidal. Estos factores son punto clave para determinar la presencia y concentraciones de cada radioisótopo en el medio evaluado. Los radioisótopos “hijos” presentes en una fase sólida tienden a ser más solubles unos que otros. Asimismo, las especies disueltas producen “hijos” que por decaimiento pueden ser menos solubles que sus “padres” o adsorberse en partículas sólidas. En consecuencia, en un medio se puede obtener una fase líquida con exceso de “hijos” solubles y una fase sólida con superficies deficientes en ellos, provocando un desequilibrio en concentraciones entre cada uno de ellos. Ejemplo de lo anterior, es la relación de concentraciones que mantienen los radioisótopos ^{235}U y ^{238}U , padres de dos cadenas de desintegración radiactiva. Los contenidos de ambos radioisótopos en minerales o disueltos en la hidrosfera, son esencialmente constantes. Sin embargo, la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ comúnmente se encuentra en desequilibrio en agua y en equilibrio casi siempre en rocas (Ivanovich y Harmon, 1992).

La caracterización, medición y evaluación de los elementos presentes en



el agua y en el material particulado suspendido, se realiza por diversas técnicas, dependiendo del objetivo que se quiera cumplir. Las técnicas que a continuación se presentan ayudan a la caracterización morfológica (microscopía electrónica de barrido), mineralógica (difracción de rayos X), elemental (espectrometría óptica de ICP-OE) y radiológica (espectrometría alfa).

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido examina la microestructura de los materiales escaneando su superficie. Una imagen de MEB se forma por un haz enfocado de electrones que barre la superficie de la muestra. El MEB puede incorporar un sistema para obtener información por varias técnicas, como es mediante electrones secundarios (SEI, por sus siglas en inglés) los cuales muestran la morfología (Figura 1). Además, mediante electrones retrodispersados (BEI, por sus siglas en inglés) se obtiene información de composición o un análisis semi cuantitativo (Figura 2; Burciaga *et al.*, 2010).

Difracción de Rayos X (DRX)

La DRX es una técnica poderosa para la obtención de las propiedades físicas y mineralógicas en muestras ambientales policristalinas (Yu y Sasaki, 2014). Esta técnica permite la obtención de la composición cualitativa y cuantitativa de los minerales (Prandel *et al.*, 2014). Como se puede observar en la Figura 3 se obtiene una caracterización de las diferentes fases mineralógicas de los sedimentos del fondo de un cuerpo de agua.

Espectrometría Óptica

La espectrometría óptica es una técnica de espectrometría atómica que permite la determinación de elementos mayoritarios y traza tanto cualitativa

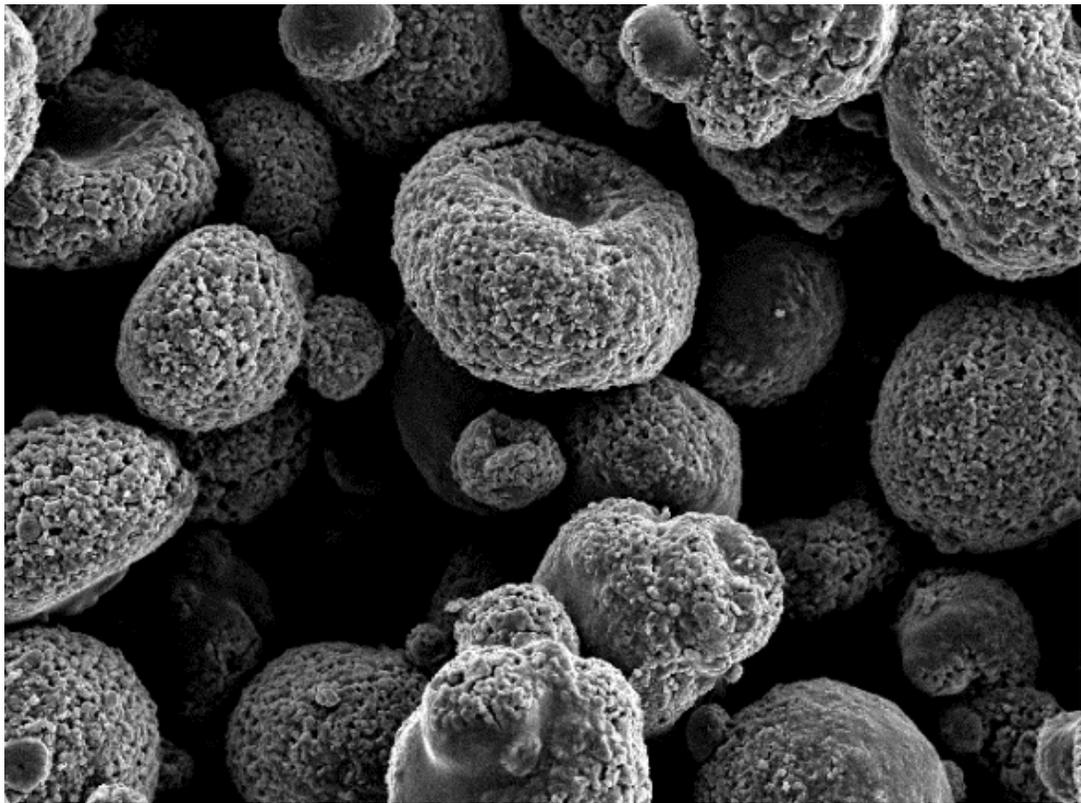


Figura 1. Imagen ejemplo obtenida mediante electrones secundarios (imagen obtenida de una muestra de sedimento).

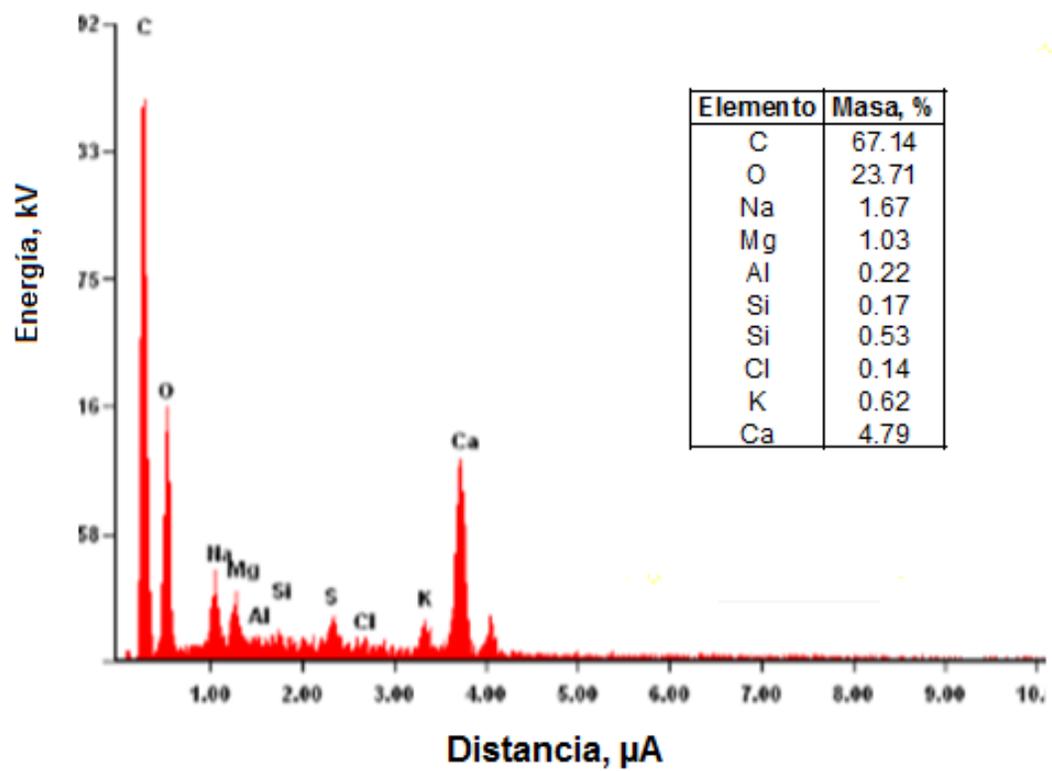


Figura 2. Composición elemental mediante electrones retrodispersados.

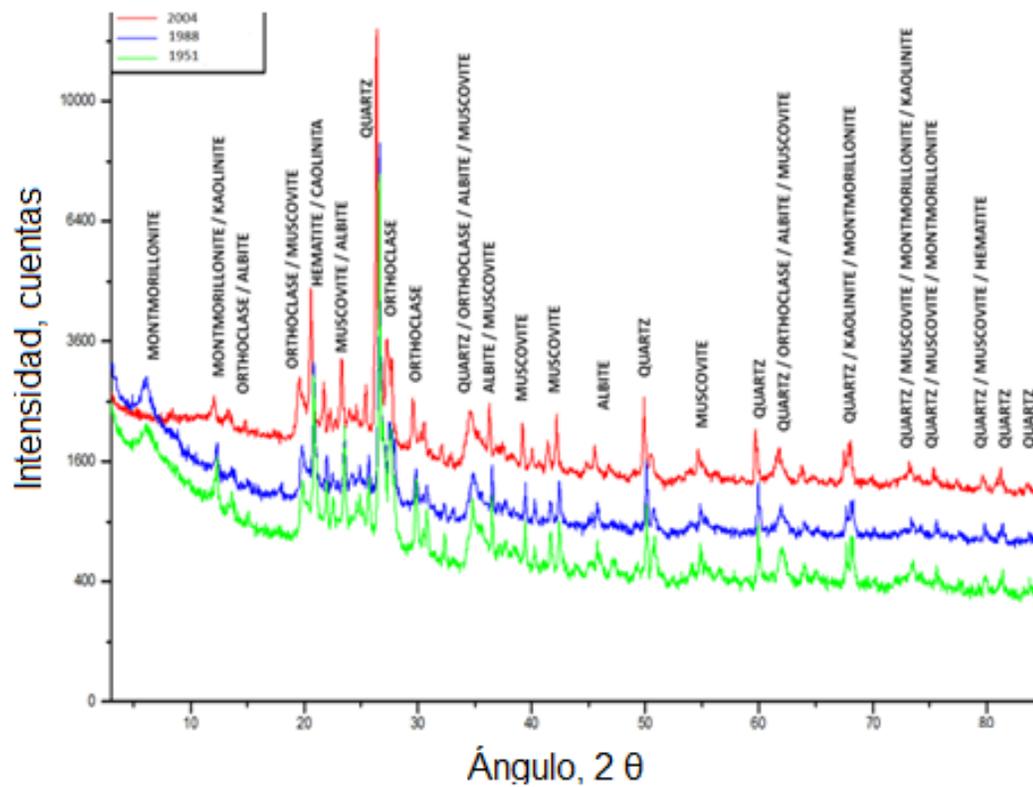


Figura 3. Difractograma con identificación de fases en material sedimentario.



como cuantitativamente. Esta técnica permite la determinación elemental a niveles de concentraciones ambientales desde mg L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$.

Espectrometría Alfa

Al ser una técnica radiométrica, determina concentraciones isotópicas bajas del orden de medio ambiente. Los detectores de semiconductor empleados en espectrometría alfa, permiten determinar cualitativa y cuantitativamente los radioisótopos emisores de partículas alfa (Figura 4).

Modelación Matemática

Debido a los diferentes estados de oxidación y especies químicas presentes en el cuerpo de agua, se hace necesario tener conocimiento de la distribución del U. Para lo anterior, es primordial entender la interacción del U con el MPS que compone las zonas de acumulación y almacenamiento de agua, como son las presas, lagos y océanos.

El fraccionamiento del U en cuerpos de agua puede ser evaluado principalmente en: a) procesos químicos a través de la especiación y b) procesos físicos a través de la precipitación/disolución desde el MPS. Esta última es la forma más básica de separación física y discriminación de U debido al tamaño de partícula. Lo anterior es gobernado por la solubilidad de U y su afinidad para adherirse a la partícula, influenciado por el pH y Eh del medio. Por su parte, la especiación del U es dependiente de las condiciones pH-Eh, la concentración y presencia de otras especies químicas.

El modelo conceptual para la distribución y especiación química del U se debe partir de las siguientes suposiciones y aproximaciones:

La cantidad de U en un sistema acuoso depende del aporte de: a)

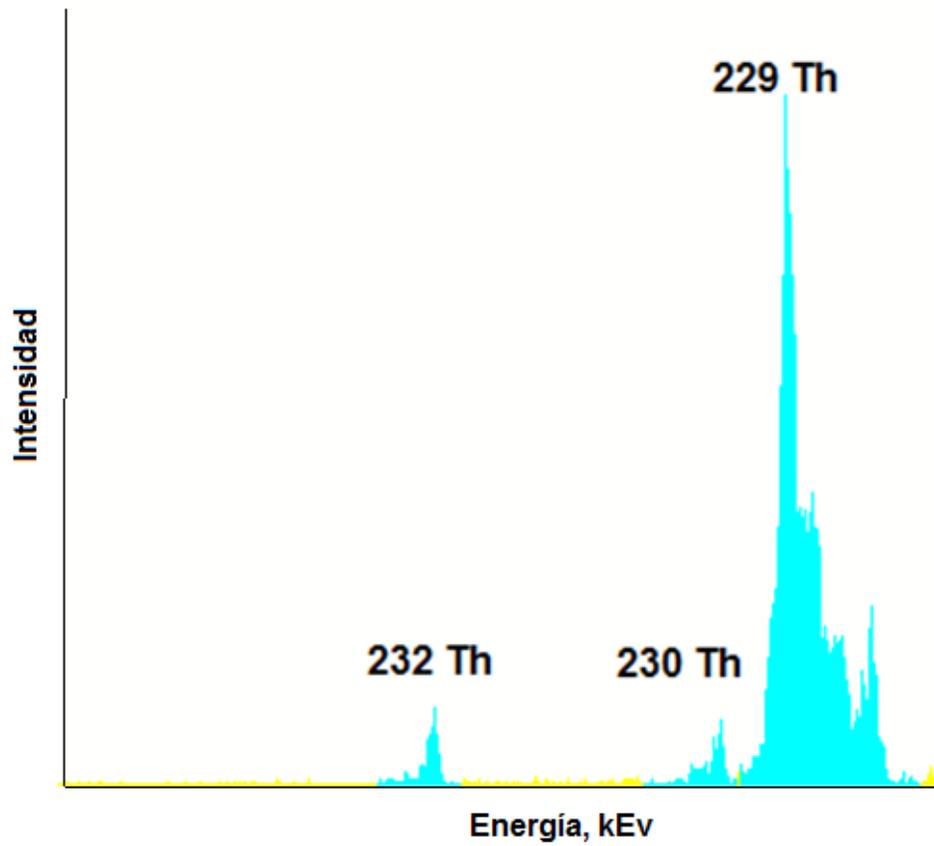


Figura 4. Espectro alfa resultante de la medición de Torio.



meteorización y lixiviación desde las rocas características del medio, b) entradas de agua como ríos, manantiales, entre otros, c) resuspensión de sedimentos y d) fuentes antropogénicas.

El fraccionamiento del U en aguas superficiales está dado principalmente por: el MPS, coloides y fracción disuelta.

El transporte del U se realiza a través de las líneas de flujo del agua. Para este mecanismo se utiliza un modelo clásico de transporte de momento junto con la ecuación de equilibrio.

Las tasas de sedimentación y fijación estarán en función principalmente de: pH, Eh, temperatura y presión. Para esto se emplea un modelo de especiación que normalmente se basa en el concepto de equilibrio termodinámico.

El mecanismo de fijación del U sobre la superficie de la partícula está en función de la morfología de la misma, la composición química y el área de contacto, para este primer acercamiento estas propiedades se modelan a través de coeficientes escalares simples.

En la Figura 5 se muestra un esquema simple de los procesos presentes en un cuerpo de agua que influyen en el transporte, especiación y fraccionamiento del U.

Así mismo, el modo específico en el cual se puede fijar el U a la partícula por procesos de sedimentación, interceptación y difusión browniana (Figura 6).

Los mecanismos anteriormente mencionados se pueden describir de la siguiente manera: a) interceptación, ocurre cuando las líneas de flujo a través de las cuales las partículas coloidales se mueven, se pueden cruzar con el MPS,

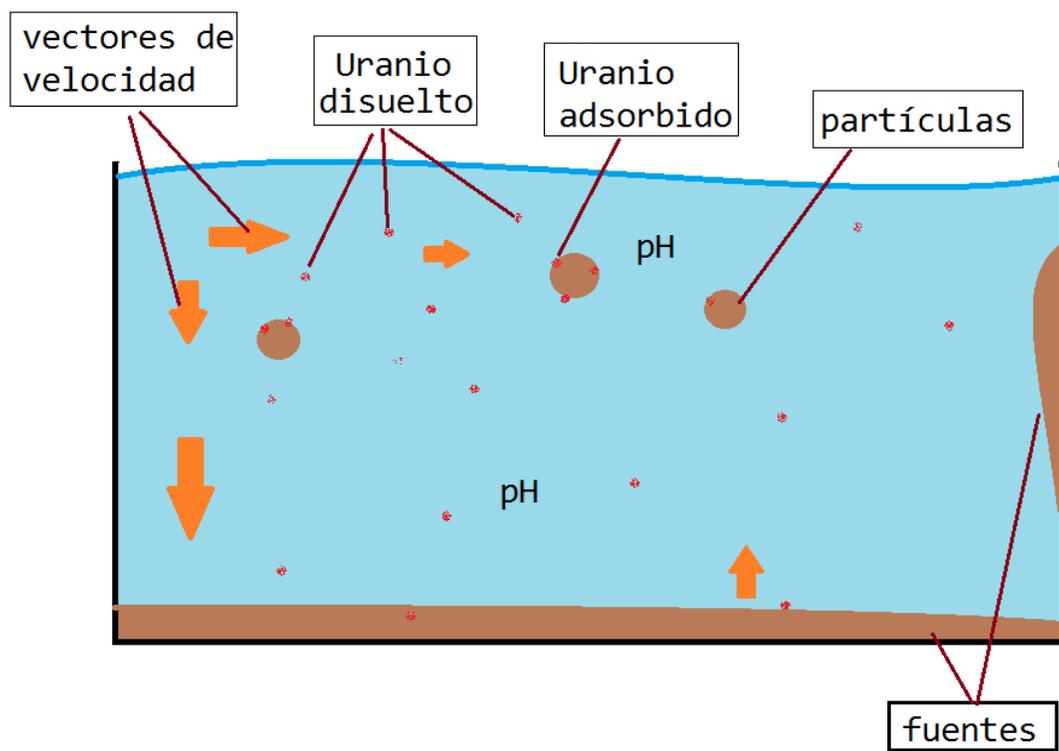


Figura 5. Esquema de uranio disuelto en material particulado.

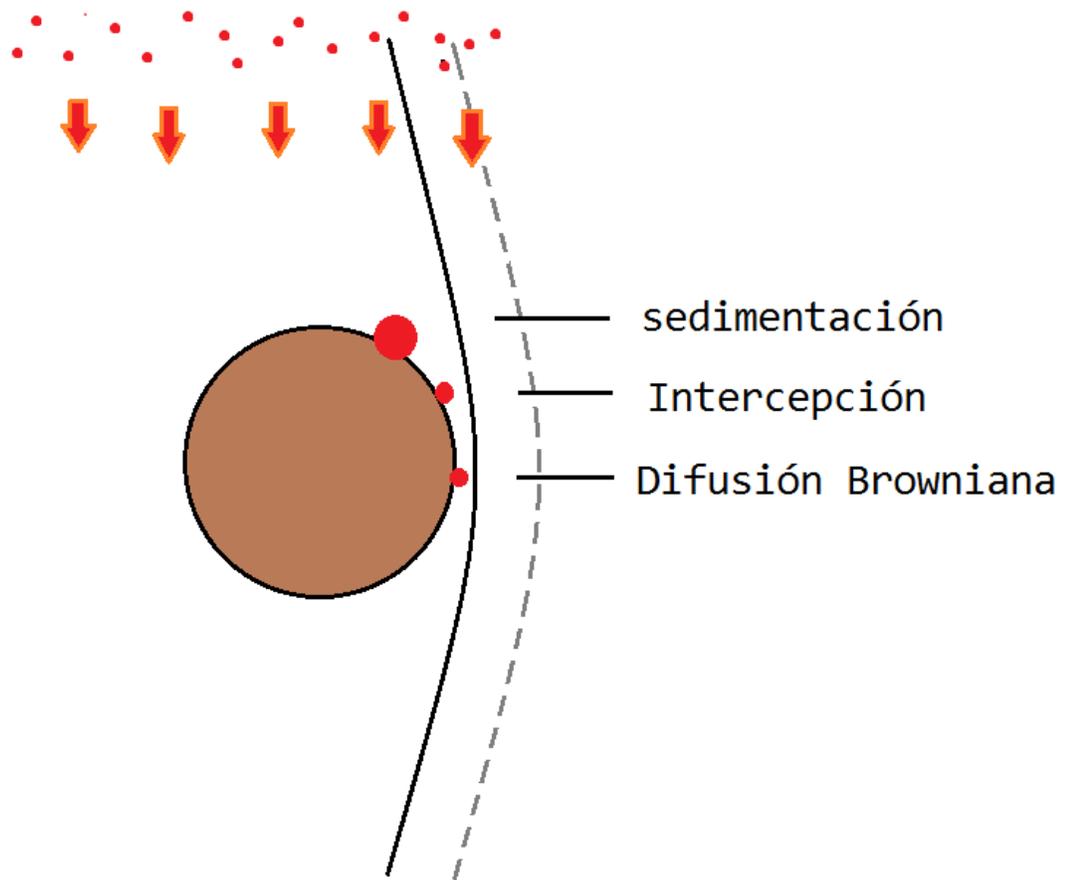


Figura 6. Fijación de uranio en material particulado suspendido.



b) la sedimentación y c) la difusión browniana se presenta cuando los movimientos térmicos brownianos provocan que las partículas coloidales, presentes en las líneas de flujo, puedan acercarse a la superficie del MPS. En cuanto la propiedad relacionada con la adsorción en la superficie de la partícula es controlada por la interacción de fuerzas intermoleculares. Para esto se utiliza un coeficiente de eficiencia que debe estar relacionado con propiedades de carga, propiedades fisicoquímicas del medio, tamaño del MPS, así como su morfología.



MATERIALES Y MÉTODOS

Área de Estudio

El presente estudio se llevó a cabo en la represa San Marcos. La Cuenca de San Marcos está localizada entre 28° 55' y 28° 40' de latitud N y entre 106° 10' y 106° 25' de longitud O, en el municipio de Chihuahua. Las elevaciones topográficas mayores están ubicadas en la parte oeste de la cuenca. Las características de clima en esta área son semiáridas con largos períodos cálidos de temperaturas en un rango de 10 – 20 °C. Presenta cortos períodos de lluvia con tormentas ocasionales en los meses de junio a septiembre, con una precipitación anual que va de 200 – 600 mm (INEGI, 2009).

La represa de San Marcos es alimentada por agua de río y un manantial. Dicha recarga proviene del arroyo Blanco y el río San Marcos, siendo este último el que tiene mayor intervención de recarga para la represa. Debido a las condiciones semiáridas y lluvias estacionales, el flujo del río San Marcos es intermitente, ya que depende de la intensidad de la lluvia y de los cambios que se presenten de un año a otro. El flujo de agua del río San Marcos corre de Oeste a Este y pasa al lado de los depósitos de mineral de U de Victorino y San Marcos. Al ser el río San Marcos el de mayor abastecimiento de agua para la represa adquiere importancia radiológica, ya que, al estar en contacto con el mineral de uranio presente en los depósitos, sirve de transporte de radioisótopos los cuales están siendo acumulados en la represa en estudio.

El manantial está en la vertiente noreste de la represa, en una zona relativamente cercana a la cortina. Al final del período de estiaje, dicho manantial representa, en algunas ocasiones, la única recarga de agua a la



represa. Como el agua proviene de sustratos subterráneos muestra concentraciones anómalas de uranio y de radón, que se manifiestan cuando hay poca dilución en agua de otras fuentes.

En el área de San Marcos tanto el agua superficial como subterránea son un importante recurso para la región (Figura 7). En esta región el agua superficial es empleada principalmente con fines agrícolas, mientras que el agua subterránea de norias y pozos se utiliza en actividades agrícolas y domésticas.

Muestreo

Se muestrearon 5 puntos representativos a lo largo de la represa San Marcos, los cuales fueron seleccionados de forma aleatoria bajo el supuesto de mínima variabilidad por intercambio y flujo constante del agua. Para la selección se tomaron en cuenta los flujos de agua presentes en cada parte de la represa, así como las zonas de entrada de agua (dos ríos y un manantial).

Cada uno de los puntos fueron muestreados con la ayuda de un vehículo acuático. Se tomaron muestras de 100 L en cada punto seleccionado, donde 50 L fueron colectados a 40 cm de profundidad y los otros 50 L a un metro del fondo de la represa (Figura 8).

Análisis de Muestras

Muestras de agua. Las muestras de agua fueron colectadas en contenedores de plástico de 25 L cada uno, recabando 50 L por muestra.

Adicionalmente, se colectó 1 L de agua que fue preservado en hielo a una temperatura de 2 °C hasta su análisis de calidad del agua correspondiente, situ se midieron los parámetros de pH, sólidos disueltos totales (SDT).

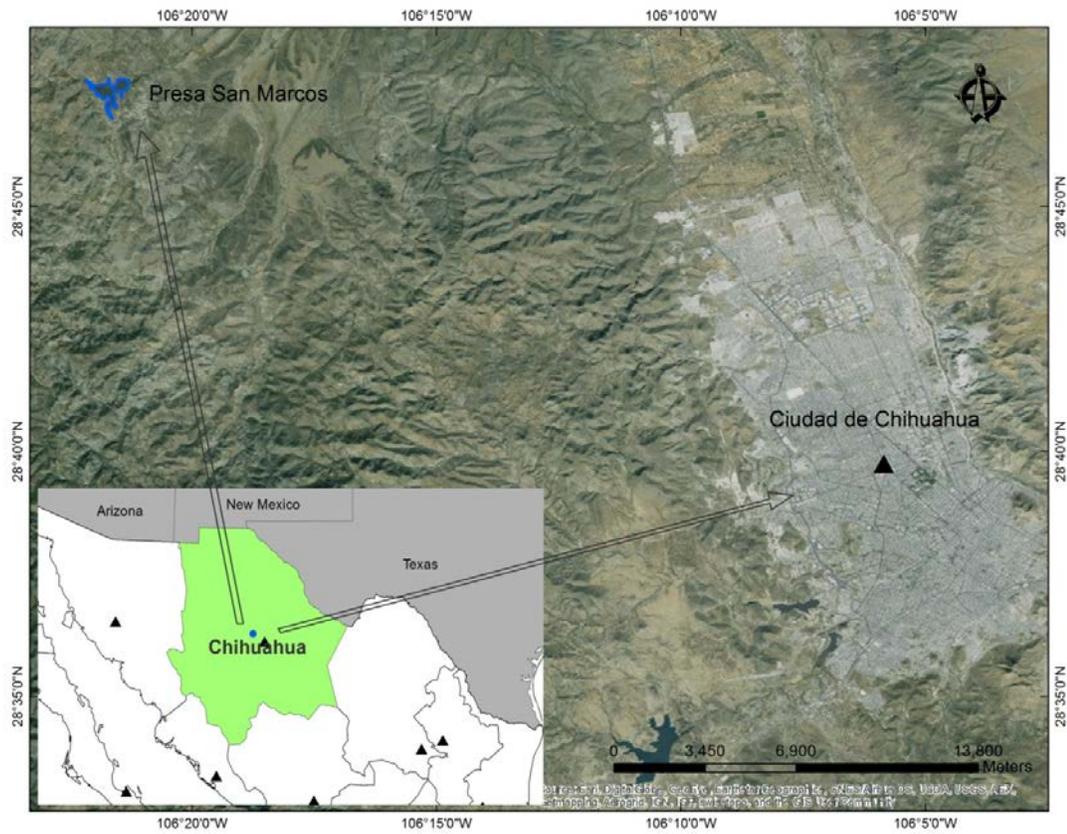


Figura 7. Imagen satelital del área de estudio.

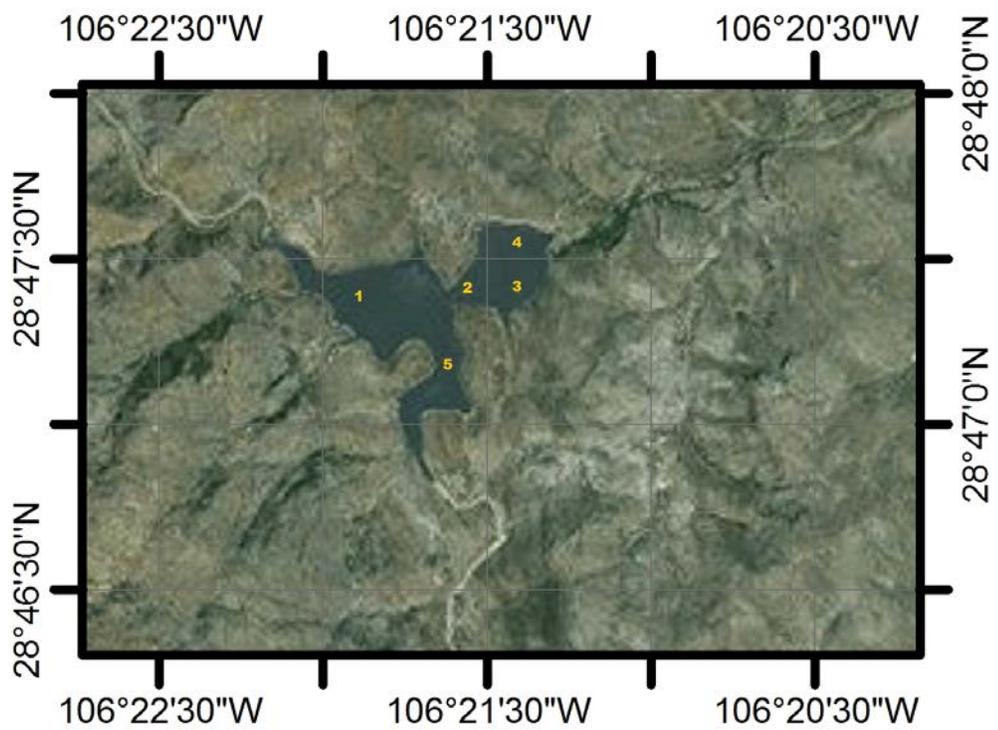


Figura 8. Distribución de los puntos de muestreo de la represa San Marcos



Las muestras preservadas en hielo fueron llevadas al Laboratorio de Calidad del Agua en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), donde se determinó el pH utilizando un Potenciómetro Thermo Scientific 3star. La alcalinidad total, cantidad de cloruros y la dureza total fueron determinados mediante la metodología propuesta por la normatividad mexicana (NMX-AA-073-SCFI-2001). El análisis de sulfatos fue hecho utilizando un espectrofotómetro marca Hach DR 2010, mientras que los nitratos, Ca, Mg, Na y K fueron determinados usando un espectrofotómetro de absorción atómica GBC Avanta-Sigma, bajo la metodología propuesta en la norma NMX-AA-051-SCFI-2001.

Las muestras de agua de 50 L fueron sometidas a filtraciones sucesivas para obtener el material particulado suspendido (MPS). Inicialmente son pasadas por un filtro de celulosa con un tamaño de poro de 25 μm , con lo que se obtienen las partículas gruesas. Posteriormente, el líquido resultante es pasado por otro filtro con un tamaño de poro de 11 μm y se obtienen las partículas finas. El diagrama del procedimiento de filtrado se muestra en la Figura 9. Una vez que fueron separadas las partículas, cada filtro fue clasificado y puesto a sequedad para posteriormente someterlo a los análisis correspondientes. En la Figura 10 se describe la caracterización a que fue sometida cada muestra.

Muestras de Material Particulado

Microscopía electrónica de barrido. Las partículas gruesas ($>25 \mu\text{m}$) y finas ($>11 \mu\text{m}$) fueron analizadas mediante MEB, en el Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

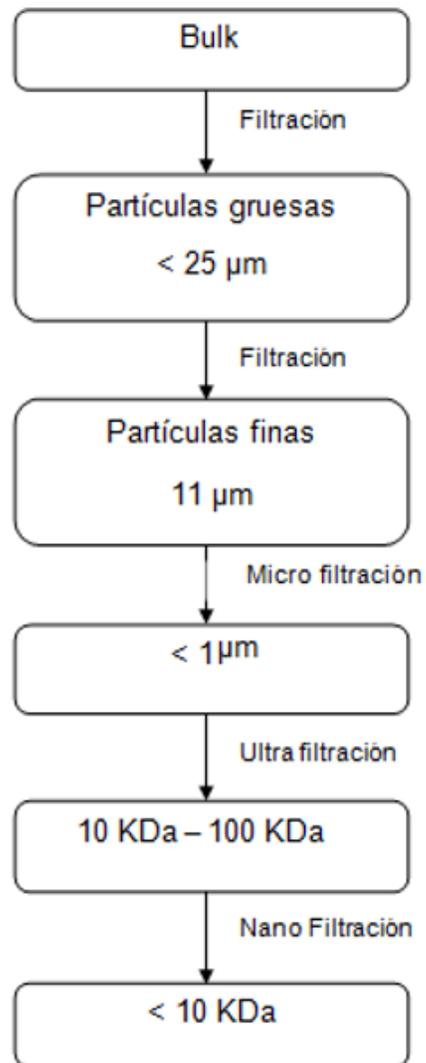


Figura 9. Proceso de obtención de material particulado.

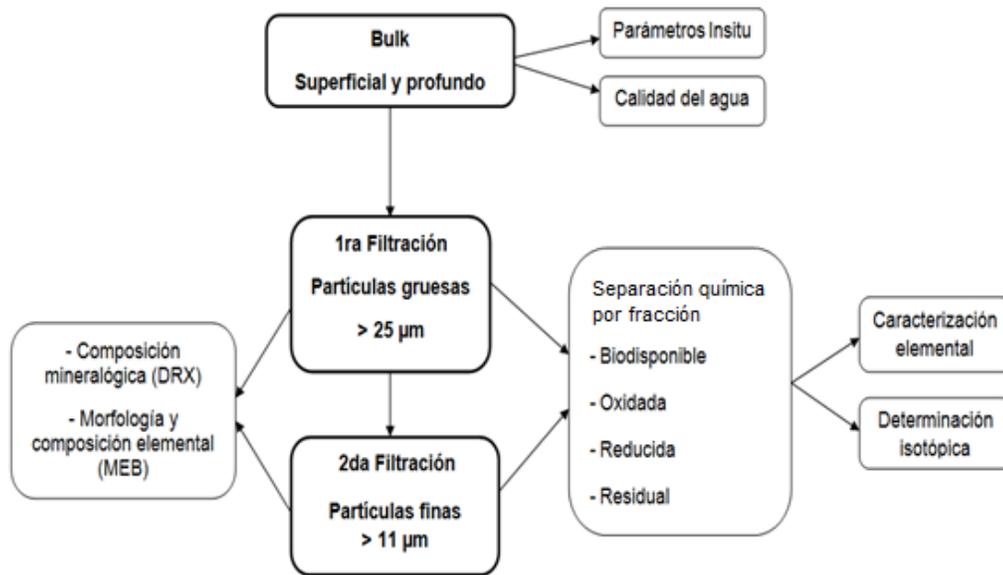


Figura 10. Procesamiento y medición de muestras de agua y material particulado suspendido.



Se usó un equipo JEOL 6460LV con la adquisición de imágenes digitales en electrones secundarios (SEI, por sus siglas en inglés) y retrodispersados (BEI, por sus siglas en inglés), de formación máxima resolución de 3.5 nm para imágenes. Este dispositivo se acopló a una microsonda EDX y equipado con una ventana de berilio ATW2 (resolución 137 EVAT 5.9 keV) para el análisis semi-cuantitativo mediante el software Oxford INCA[®].

Difracción de rayos x. 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_{α} (corriente 40 mA y 40 kV). Los patrones de difracción se obtuvieron en un intervalo angular de 2θ de 4 a 70°, con paso de 0.05° y 2 s de tiempo de exploración, respectivamente.

Análisis químicos. Las partículas gruesas y finas fueron sometidas a un proceso químico para obtener las fracciones biodisponible, reducida, oxidada y residual. El procedimiento para la obtención de cada fracción es descrito en el Anexo 1. Posteriormente, a cada fracción se les determinó la concentración de elementos traza con ICP-OES, así como U y Th isotópicos mediante espectrometría alfa.

Caracterización elemental. A una alícuota de la muestra bulk (bulto), así como a las fracciones obtenidas, utilizando un microondas (ON 60 Hz Anton Paar) se les realizó un proceso de digestión ácida para llevar a cabo la caracterización elemental utilizando un ICP-OES Optima 300[®] (Model



Multiwave 60; software versión 1.10), en el Laboratorio de Parámetros Ambientales de la Facultad de Zootecnia y Ecología de la Universidad Autónoma de Chihuahua. Para determinar los elementos mayoritarios y traza, se usó un estándar de calibración interno de 21 elementos (Anexo 2).

Caracterización radiológica. A cada una de las fracciones se les determinaron los contenidos de U y Th isotópicos. Para la trazabilidad y cuantificación, se le agregó un estándar de control interno de ^{232}U (117.8 ± 0.6 mBq/g) y ^{229}Th (104.04 ± 0.6 mBq/g) con los cuales se obtuvieron las actividades de los isotopos de interés. Cada fracción fue sometida a procesos de digestión, extracción, separación y purificación (deposición) de radioisótopos (Anexo 3). Los radioisótopos de U y Th fueron obtenidos mediante espectrometría alfa con detectores de barrera superficial. Se utilizó un equipo Alpha Analyst de la marca Canberra® en el CITIUS de la Universidad de Sevilla y el análisis de espectros alfa se realizó con el software Genie 2000®.

Análisis Estadístico

Se realizó en primera instancia un análisis de correlación entre las variables continuas implícitas, utilizando para ello el procedimiento CORR del paquete SAS® (SAS 9.1.3, 2006). Se efectuó un análisis de varianza para identificar el efecto de los factores de profundidad, tamaño de partícula y fracción sobre las concentraciones de los elementos mayoritarios y traza, utilizando el procedimiento GLM del mismo paquete. El modelo empleado se describe en la siguiente ecuación:

$$Y_{ijkl} = \mu + T_i + Z_j + F_k + TZ_{(ij)} + TF_{(ik)} + ZF_{(jk)} + TZF_{(ijk)} + \epsilon_{ijkl} \dots\dots\dots(2)$$

donde:



Y_{ijkl} : Concentración I del elemento respectivo, medida en el tamaño de partícula i, zona j y fracción k.

μ : Media general

T_i : Efecto del tamaño de partícula i.

Z_j : Efecto de la zona j.

F_k : Efecto de la fracción k.

$TZ_{(ij)}$: Efecto del tamaño de partícula i medido en la zona j.

$TF_{(ik)}$: Efecto del tamaño de partícula i medido en la fracción k.

$ZF_{(jk)}$: Efecto de la zona j medido en la fracción k.

$TZF_{(ijk)}$: Efecto del tamaño de partícula i medido en la zona j y la fracción k.

ϵ_{ijkl} : Error aleatorio asociado a la concentración I del elemento respectivo, medida en el tamaño de partícula i, zona j y fracción k. Este se supone idéntica, independiente y normalmente distribuido, con media cero y varianza σ^2 .

Se realizó una Prueba de Tukey para comparación múltiple de medias cuando existió efecto del factor.

Para comparar las medias de la concentración de elementos radiactivos se realizaron Pruebas de t de Student para muestras pareadas utilizando el procedimiento FREQ del paquete SAS mediante el siguiente modelo:

$$Y_{ij} = \mu + F_i + \epsilon_{ij} \dots \dots \dots (3)$$

donde

Y_{ij} : Concentración j del elemento medida en el factor i.

μ : Media general

F_i : Efecto del factor bajo estudio (tamaño de partícula, fracción) en el nivel i.



ϵ_{ij} : Error aleatorio asociado a la concentración j del elemento medido en el factor i . Se supone independencia entre observaciones, pero no así entre muestras (muestras pareadas).

Modelación Matemática

El U es un elemento que se presenta extensamente distribuido de manera natural y usualmente en cantidades a niveles traza. Debido a los diferentes estados de oxidación y especies químicas presentes en el cuerpo de agua, se hace necesario tener un conocimiento de la distribución del U. Para lo anterior, es primordial entender la interacción del U con el MPS que compone las zonas de acumulación y almacenamiento de agua, como son las represas, lagos y océanos.

El fraccionamiento del U en cuerpos de agua puede resumirse a dos principales: a) procesos químicos a través de la especiación y b) físicos a través de la precipitación/disolución desde el MPS. Esta última es la forma más básica de separación física y discriminación de U debido al tamaño de partícula. Esto último es gobernado por la solubilidad de U y su afinidad para adherirse a la partícula (establecido por el pH y Eh del medio). Por su parte, la especiación del U es dependiente de las condiciones pH-Eh, la concentración y disponibilidad de otras especies químicas. Acorde a la propuesta de modelación se desarrolló lo siguiente: a) modelo transporte de U en el fluido, incluyendo variables de velocidad y partículas suspendidas (para adsorción) y b) modelo de especiación química utilizando código geoquímico.

- a) Modelo transporte de U en el fluido



La parte de transporte, la descripción del fenómeno se puede formular usando una ecuación general de intercambio de advección-dispersión propuesta por (Maher, 2004):

$$\frac{d(C_f + C_e)(z)}{dt} = D \frac{d^2 C_f(z)}{dz^2} + (s - v_f) \frac{dC_f(z)}{dz} + P(z) \quad (2)$$

Esta ecuación describe el cambio que puede sufrir la concentración elemental, tanto en la parte sólida como la presente en el fluido, a diferentes profundidades con respecto al tiempo. Cada una de las variables que intervienen en las ecuaciones son descritas en el Cuadro 1. La cantidad relativa de componentes disueltos y adsorbidos son descritos por el coeficiente de distribución K_d , descrito en la ecuación (1). El factor de retardo (R_f) es usado para simplificar las ecuaciones de transporte. La ecuación (3) es empleada para la determinación de R_f :

$$R_f = \left(1 + \frac{C_e}{C_f} \right) = 1 + k_d \quad (3)$$

En el caso específico del ^{238}U que se encuentra en una partícula y que posteriormente es disuelto en el fluido, se puede expresar según la siguiente ecuación:

$$P(z) = M_s [R_d C_s - R_p k_s C_f] - \lambda C_f (R_f) \quad (4)$$

Donde el primer término (lado derecho de la ecuación) representa las tasas de disolución y precipitación del ^{238}U . Mientras que el segundo término comprende el decaimiento radiactivo del radioisótopo en la fracción disuelta y el MPS. Todos los términos de concentración están en función de la profundidad z .



Cuadro 1. Descripción de coeficientes

Coeficiente	Descripción
C_f	Concentración del ^{238}U en la fase del fluido; C_f' concentración de ^{234}U en fluido
C_e	Concentración del U adsorbido por unidad de volumen del fluido
C_s	Concentración de ^{238}U en fase sólida, C_s' concentración del ^{234}U
S	Velocidad de sedimentación
f_α	Retroceso alfa
k_d	Factor de distribución
k_s	Coeficiente de distribución de equilibrio para sólidos precipitados
M_s	Radio de la masa del sólido con respecto al volumen del fluido
P	Término para la fuente/sumidero para U el cual incluye decaimiento, disolución y precipitación.
R_d	Constante de velocidad de disolución
R_f	Factor de retardación ^{238}U , R_f' para ^{234}U
R_p	Constante del tiempo de precipitación
S	Velocidad de sedimentación
v_f	Velocidad advectiva en la dirección vertical
z	Profundidad
λ	Constante de desintegración radiactiva ^{238}U ; λ' Constante de desintegración radiactiva ^{234}U
k	Coeficiente de distribución



Para expresar la disolución ^{234}U en el fluido, se emplea la ecuación (5):

$$P(z) = M_s [(f_\alpha \lambda + R_p r_s) C_s - R_p K_s C_f r_f] - \lambda' C_f r_f (R'_f) + \lambda C_f (R_f) \quad (5)$$

Donde la letra prima es usada para distinguir ^{234}U y ^{238}U . El término de disolución en la ecuación (5) es modificada para incluir la entrada de ^{234}U al fluido a partir de un retroceso alfa del ^{234}Th . El parámetro f_α o factor de pérdida debido al retroceso alfa, toma en cuenta la fracción de ^{238}U que decae como resultado de la pérdida, por solubilidad, de ^{234}U en el fluido.

Por otra parte, en la fracción bulk del sistema, la ecuación para ^{238}U se define a continuación:

$$\frac{dC_s}{dt} = R_p K_s C_f - (R_d + \lambda) C_s \quad (6)$$

Y para el ^{234}U

$$\frac{dC_s}{dt} = R_p K_s C'_f - (R_d + \lambda') C'_s + \lambda(1 - f_\alpha) C_s \quad (7)$$

Estas dos ecuaciones parten de las siguientes suposiciones que: 1) El uranio está relacionado estequiométricamente con el erosionamiento a través de los valores de las tasas de actividad de los sólidos disueltos. 2. El uranio está distribuido principalmente en fracciones de material arcilloso.

b) Modelo de especiación

La modelación de las interacciones físico-químicas de las diferentes especies químicas con el medio, sistema agua/sedimento, se basa en que estas son el producto de una reacción entre componentes. Así cada componente puede ser un átomo, grupos de átomos neutros o iones. Por lo anterior, las condiciones para esto serían:



La masa total de un componente no se modifica. En un sistema cerrado la masa de un componente permanece constante, mientras que en un sistema abierto la variación de la masa se debe al transporte de ésta por el fluido (entradas y salidas), y la elección de cada componente se hace respetando su estado o fase.

Con ello, el equilibrio químico de los procesos disolución y de precipitación/disolución estará regido por la ley de acción de masa y balance de materia. La ley de acción de masa se describe mediante la siguiente ecuación:

$$C_l = k_l \prod_{k=1}^{N_c} x_k^{a_{lk}} \quad (8)$$

Donde C_l y x_k son las activaciones de las especies C_l y componentes X_k .

Este tipo de modelación utiliza una formulación para el cálculo de especiación basado en equilibrio termodinámico. La ley de acción de masa para la formación de las C_l especies es escrita con la constante de equilibrio K_l y los coeficientes estequiométricos a_{lk} para cada componente X_k .

$$\{C_l\} = K_l \cdot \prod_{k=1}^{N_x} \{X_k\}^{a_{l,k}}$$

Si N_{cp} representa las especies precipitadas C_{pi} son tomadas en cuenta, la ley de acción de masas para la precipitación de C_{pi} es escrito con la constante de precipitación K_{pi} tal que $K_{pi} = 1/ K_{si}$ donde K_{si} es el producto de solubilidad, y $a_{pi,k}$ es el coeficiente estequiométrico. El índice de saturación (SI_i) de C_{pi} es igual a su activación el cual es para una fase sólida pura:

$$SI_i = K_{pi} \cdot \prod_{k=1}^{N_x} \{X_k\}^{a_{i,k}} = 1$$



Así, la conservación de la concentración total $[T_j]$ del componente j -ésimo en el sistema es escrito según:

$$[T_j] = \sum_{i=1}^{N_C} a_{i,j} \cdot [C_i] + \sum_{i=1}^{N_{CP}} ap_{i,j} \cdot [Cp_i]$$

Donde $[C_i]$ es la concentración de especies C_i y $[Cp_i]$ es la cantidad de la especie precipitada C_{pi} por unidad de volumen del líquido.

La activación de las especies C_i (respectivamente los componentes X_j) es calculado por la relación

$$\{C_i\} = \gamma_i \cdot \frac{[C_i]}{[C^0]} \text{ y } \{X_j\} = \gamma_j \cdot \frac{[X_j]}{[C^0]}$$

Donde i y j , respectivamente, son los coeficientes de activación de las especies C_i y C_j , mientras que $[C^0]$ es la concentración de referencia (mol L^{-1}).

Sustituyendo la ley de acción de masas en la ecuación de conservación de masa, nos dará una relación que sólo depende de los componentes y la concentración de especies precipitadas. Lo anterior es obtenido mediante:

$$[T_j] = \sum_{i=1}^{N_C} a_{i,j} \cdot \left(\frac{K_i}{\gamma_i} \cdot \prod_{k=1}^{N_x} (\gamma_k \cdot [X_k])^{a_{i,k}} \right) + \sum_{i=1}^{N_{CP}} ap_{i,j} \cdot [Cp_i]$$

En el caso de la suposición de un sistema ideal, los coeficientes de activación γ serán igual a uno. Si una corrección de activación es requerida se pueden realizar aproximaciones, que se pueden obtener con la siguiente ecuación:

$$\ln(\gamma_i) = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - b \cdot I \right)$$

donde



$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i [C_i] \cdot z_i^2$$

$$A = 1.82 \cdot 10^6 (\epsilon_w T)^{-\frac{3}{2}}$$

I es la fuerza iónica y z_i es la carga de la especie C_i . Así a una T de 298 K, A tendrá un valor de 0.5 y b estará en un intervalo de 0.1 a 0.4 para agua.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetros Fisicoquímicos in situ

Los parámetros fisicoquímicos obtenidos en la represa San Marcos se presentan en el Cuadro 2. El pH a lo largo del nivel superficial y profundo, del cuerpo de agua estudiado fue neutro (de 7.0 a 7.3). Además, las temperaturas en la zona superficial van de 16 a 20 °C, mientras que en la zona profunda se encontraron en un rango de 16 a 17 °C. Los SDT tuvieron un valor constante en ambas zonas de 60 ppm, el cual coincide con los valores encontrados en otras investigaciones (Burillo *et al.*, 2012) en esta misma represa. Respecto al Eh, éste presentó valores de 62 a 90 mV en la zona superficial. El valor del punto 1 (62 mV) pudiera ser debido a la alta presencia de materia orgánica, la cual contiene agentes reductores tales como ácidos húmicos y fúlvicos. Los valores de Eh encontrados en este trabajo son menores a los reportados anteriormente para la misma represa (226 – 233 mV) en la zona superficial (Burillo *et al.*, 2012). En la zona profunda el valor de Eh presentó un intervalo de 80 a 88 mV, lo cual sugiere que a mayor profundidad se induce a una condición de reducción. Es importante mencionar que la toma de muestra el Eh puede estar sufriendo un cambio al ser llevadas a la superficie para su colección. Lo anterior es debido a que al sacar la muestra queda expuesta al contacto con el oxígeno del aire permitiendo la oxidación.

Calidad del Agua

El Cuadro 3 muestra los principales iones disueltos encontrados en agua profunda de la represa San Marcos, los cuales nos indican la calidad del agua.

El análisis indicó que los valores de concentración de los iones disueltos



Cuadro 2. Parámetros fisicoquímicos en la represa San Marcos

Punto de muestreo	Parámetros Fisicoquímicos ¹			
	pH	Temperatura, °C	Eh, mV	SDT ,ppm
Zona Superficial				
1	7.2	17.0	62.0	60.0
2	7.3	20.0	93.0	60.0
3	7.1	16.0	90.0	60.0
4	7.0	17.0	85.0	60.0
5	7.1	17.0	89.0	60.0
Zona Profunda				
1	7.1	16.0	80.0	60.0
2	7.2	17.0	86.0	60.0
3	7.1	16.0	88.0	60.0
4	7.1	17.0	85.0	60.0
5	7.1	16.0	81.0	60.0

¹pH: potencial de hidrógeno; T: temperatura; Eh: potencial redox en mili volts; SDT: sólidos disueltos totales en partes por millón.

Cuadro 3. Concentración de principales iones disueltos (mg L^{-1}) en agua de la represa San Marcos.

	Alcalinidad ^a	Dureza ^b	Cl^-	SO_4^-	NO_3^-	Ca^+	Mg^+	Na^+	K^+
Zona Superficial									
1	16.1	47.0	4.5	10.0	1.4	1.0	1	7.5	3.3
2	16.6	37.0	5.0	9.0	1.0	0.8	0.9	7.6	3.3
3	15.6	39.0	4.0	10.0	0.4	0.8	0.9	8.0	3.2
4	15.1	34.0	7.5	10.0	1.8	0.7	1.1	7.5	3.1
5	13.6	33.0	4.2	11.0	1.1	0.7	1.0	8.6	3.2
Zona profunda									
1	34.2	33.0	5.9	11.0	0.8	1.9	1.0	6.4	3.1
2	34.7	39.0	6.2	11.0	0.6	1.4	0.9	6.5	3.1
3	34.7	36.0	6.2	12.0	0.5	1.5	0.9	6.8	3.0
4	34.2	54.0	5.9	13.0	1.1	1.6	0.8	7.4	3.1
5	34.7	39.0	5.7	13.0	0.2	1.4	0.9	6.8	2.8

^a Alcalinidad ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$), ^b Dureza ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$).



son constantes a lo largo del flujo de agua en la represa. Esto está acorde a lo descrito anteriormente en las mediciones in situ para SDT. Sin embargo, en la comparación de las especies químicas en profundidad se presentaron diferencias significativas ($P < 0.05$); entre los iones de alcalinidad (CO_3^- y HCO_3^-), sulfatos (SO_4^-), calcio (Ca^+) y sodio (Na^+). Con esto, en la zona profunda se presentaron las mayores concentraciones de éstos a excepción del Na^+ . Cabe destacar que el punto 4 superficial presenta las más altas concentraciones de Cl^- , NO_3^- y Mg^+ . Mientras que para este mismo punto en la zona profunda se presenta la mayor concentración de dureza, NO_3^- y Na^+ . Estos contenidos pueden ser atribuidos a la entrada de agua subterránea por medio del manantial localizado en tal punto, incorporando compuestos salinos en el medio. Debido a las diferencias en concentraciones entre zonas, el análisis de correlación de los iones analizados en la represa se realizó por separado. En la zona superficial, los iones que presentaron una correlación positiva fue la dureza con el Ca^+ ($r=0.95$; $P < 0.05$). Esto era de esperarse, puesto que la dureza expresa las concentraciones de los cationes de Ca y Mg, principalmente. En esa misma zona, la alcalinidad mostró una correlación negativa con los contenidos de sulfatos, con una $r=-0.92$ ($P < 0.05$). Lo cual sugiere que se está dando una posible competencia entre aniones CO_3^{-2} y SO_4^{-2} .

Para la zona profunda, se determinó que los contenidos de sulfatos y dureza presentaron una correlación positiva con el contenido de Na, con una $r=0.80$ ($P < 0.05$). Así, el análisis regresivo entre sulfatos y Na indica que una de las sales que podemos encontrar disuelta en el agua es $\text{Na}_2 \text{SO}_4$. Contrario a lo esperado, a nivel profundo la dureza aumenta cuando los iones de Ca y Na se



encuentran a bajas concentraciones.

Composición Mineralógica del Material Particulado Suspendido

El análisis mineralógico realizado en el MPS en partículas finas y gruesas mediante DRX en general mostró que los principales minerales contienen Si, Ca, feldespatos y arcillas. Así, las principales especies mineralógicas (Figura 11) encontradas fueron: Calcita [$\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (c)], Cuarzo [(SiO_2) (b)], Albita [$(\text{Al}_{1.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{O}_8\text{Si}_{2.8})$ (d)] y Montmorillonita [$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH}))$ (a)]. Estudios previos realizados en esta represa mostraron las mismas especies en material sedimentado del fondo de la represa (Mendez *et al.*, 2010). A nivel mundial varios autores han reportado que las arcillas (montmorillonita) son los principales componentes del MPS en el río (Viersa *et al.*, 2009). Las características del material sedimentado de la represa San Marcos se atribuye a la clasificación de las rocas locales. En esta zona se encuentran rocas ígneas riolíticas (Ferríz, 1985), las cuales al erosionarse producen partículas que pueden quedar en suspensión dentro del agua en forma detrítica; este es un factor importante, ya que se ha informado de que la litología de la lecho de roca es un parámetro clave para una alta actividad U (Chabaux *et al.*, 2008).

Morfología y Composición Elemental

Los resultados de la morfología y la composición elemental realizados mediante electrones secundarios (SEI) son mostrados en la Figura 12. En general, las partículas de 25 μm (partículas gruesas) son amorfas (Figura 12a). presentaron dimensiones de 80 x 60 μm (Figura 12b), con superficie rugosa y porosa. Además, en las muestras de partículas 11 μm (partículas finas),

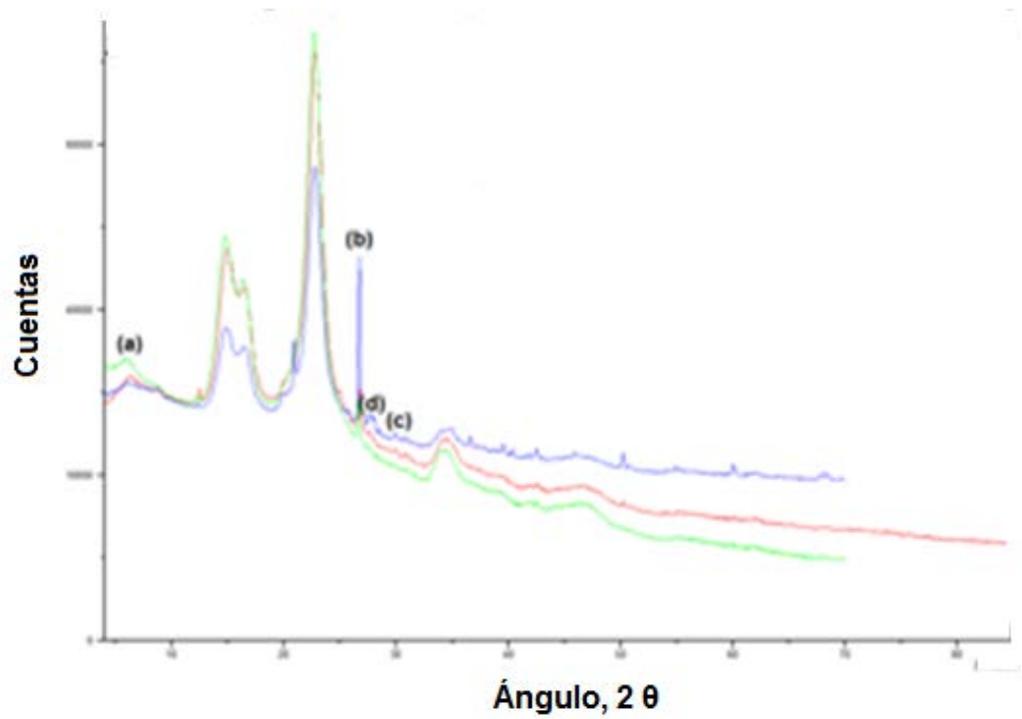


Figura 11. Difractograma del material particulado suspendido de la represa San Marcos, a) montmorillonita, b) cuarzo, c) calcita y d) albita.

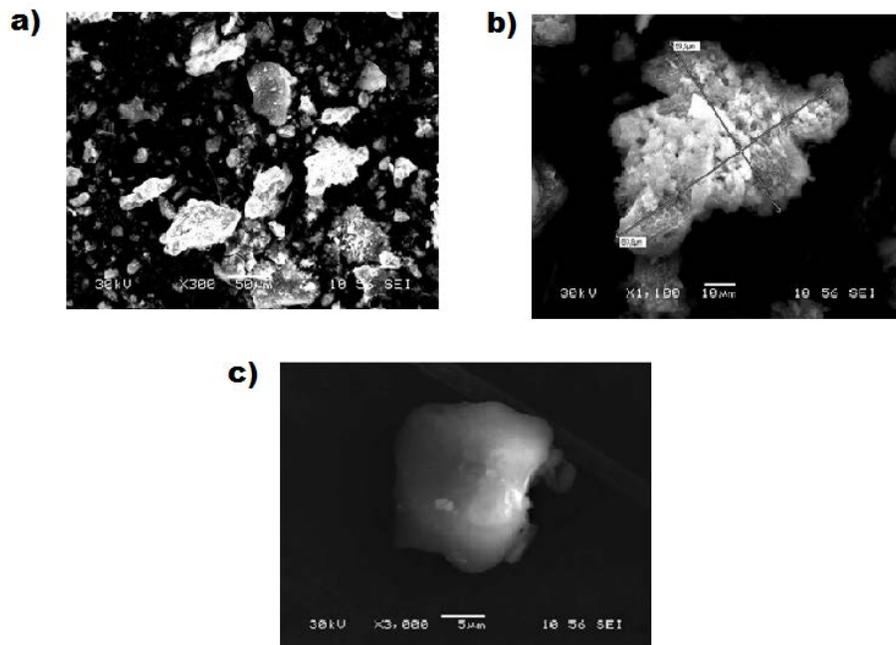


Figura 12. Análisis morfológico con electrones secundarios del material particulado suspendido.



presentan superficie lisa y algunas escamaciones (Figura 12c).

Por otra parte, el promedio de concentración por elemento obtenido del análisis semicuantitativo mediante electrones retrodispersados (BEI), partículas de 11 y 25 μm , es presentado en la Figura 13. Las partículas denominadas finas (Figura 13a), se encuentran compuestas principalmente por Si y Ca con un 41 y 20 %, respectivamente. Mientras que el material grueso (Figura 13b) se constituye por Si (35 %), Na (23 %) y Fe (14 %).

Caracterización Elemental

Los resultados de la caracterización elemental de las muestras bulk se presentan en el Cuadro 4. De estos resultados sólo se reportan 3 puntos, ya que estos son representativos de los flujos de agua de la represa San Marcos.

De los resultados obtenidos no se encontraron diferencias significativas ($P>0.05$) entre las zonas superficial y profunda para ninguno de los elementos analizados. El comportamiento de la mayoría de estos elementos, mayoritarios y traza, muestran una disminución de concentración a lo largo del flujo de agua. Sin embargo, no se puede aseverar este hecho, puesto que son muy pocos puntos analizados.

Material Particulado Suspendido

Los Cuadros del 5 al 8 muestran las concentraciones de elementos mayoritarios y traza. De manera general y sin evaluar el Si, las proporciones de los elementos mayoritarios en ambos tamaños de partícula fueron: Ca de 23 a 64 %, Fe de 22 a 59 %, y de Mg de 5 a 11 %. Lo anterior es muy cercano a los valores determinados para Ca y Mg con el análisis semicuantitativo de MEB: Ca (20 %) y Mg (8 %).

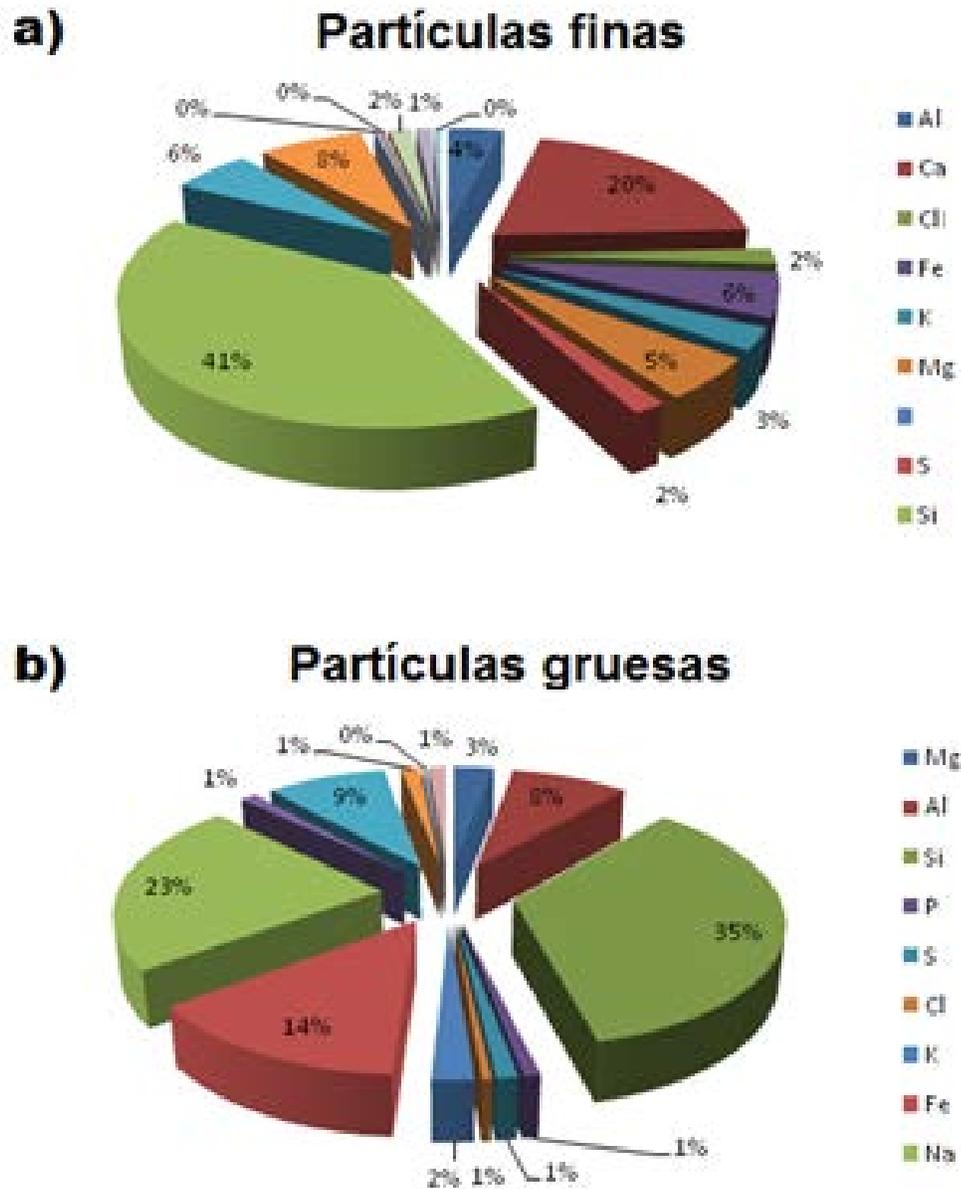


Figura 13. Análisis elemental del material particulado suspendido mediante electrones retrodispersados realizado a las partículas finas (a) y las partículas gruesas (b).

Cuadro 4. Concentración de elementos mayoritarios y traza (mg L^{-1}) en las muestras Bulk

Punto de muestreo	Elementos Mayoritarios			Elementos traza		
	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Mo
Zona Superficial						
1	71.4	6.4	4.9	7.8	2.3	2.5
2	67.6	5.2	5.2	7.1	4.0	1.4
3	66.9	5.6	3.4	6.1	3.4	0.9
Zona Profunda						
2	79.0	10.7	8.9	6.8	7.6	1.0
3	91.5	10.0	4.8	6.3	0.3	0.6
4	131.9	5.6	0.9	5.8	1.1	0.4



Cuadro 5. Concentración de elementos mayoritarios y traza (mg kg⁻¹) en partículas de 25 µm de la zona superficial

Elemento /Punto de Muestreo	Biodisponible					Oxidada					Reducida					Residual				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Mayoritarios																				
Fe	7	623	LD	88	126	13297	12584	14264	8768	5242	25021	26048	29495	24770	21823	7486	12152	9019	8243	5896
Mg	4433	2794	4225	3429	2558	723	726	486	684	413	1422	729	729	605	615	1416	2113	1382	1898	1539
Ca	34739	22104	23102	25071	19254	3433	2218	2175	2701	1790	6679	2535	4152	2728	3416	1426	698	631	685	2062
Traza																				
Pb	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	1	LD	LD	112	133	105	131	153	LD	7	6	1	LD
V	7	2	4	2	1	12	14	13	8	8	43	66	43	38	30	29	36	30	38	50
Ni	30	12	27	22	LD	161	19	136	48	LD	41	2	49	8	3	83	55	74	39	32
Ti	LD	LD	LD	LD	LD	98	126	86	104	75	2	11	8	15	4	207	332	214	319	231
Tl	16	23	14	27	57	492	554	500	602	956	LD	LD	LD	LD	3	37	21	19	16	21
Sr	197	138	137	156	144	33	38	64	48	88	61	45	51	45	58	25	27	24	30	54
Cu	60	68	45	56	83	42	46	51	47	80	80	83	61	88	162	122	87	84	95	142
Li	43	66	31	58	282	34	38	34	41	57	32	35	29	35	70	31	42	38	49	69
Zn	317	231	157	246	152	372	144	109	129	123	232	155	228	184	286	157	87	86	88	135
Mn	4311	4811	5905	5019	5177	785	727	464	453	396	8620	8480	4939	6813	4733	91	230	110	163	109

LD: Concentraciones cercanas al límite de detección



Cuadro 6. Concentración de elementos mayoritarios y traza (mg kg⁻¹) en partículas de 11 µm de la zona superficial

Elemento /Punto de Muestreo	Biodisponible					Oxidada					Reducida					Residual				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Mayoritarios																				
Fe	904	362	1839	1383	7981	3767	3618	10312	6377	4120	26712	28297	28790	24392	16880	3534	4609	6478	3527	2889
Mg	5610	6524	6248	8801	5815	897	147	786	798	481	1158	1250	1048	1289	2537	514	1065	1484	1024	1417
Ca	66438	67735	69921	92982	58917	8178	3938	3200	4886	6472	5842	3891	5252	6614	9639	3322	2815	1458	2816	5787
Traza																				
Pb	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	226	221	177	250	602	301	124	83	114	93
V	LD	LD	2	LD	LD	48	21	16	9	LD	LD	41	36	42	LD	130	62	44	60	167
Ni	LD	50	139	81	LD	LD	LD	14	LD	LD	LD	32	48	LD	LD	34	103	188	54	19
Ti	LD	LD	LD	LD	LD	27	29	167	127	LD	LD	15	36	60	LD	7	121	214	102	LD
Tl	301	126	95	130	333	3644	1985	1403	2105	5861	103	26	10	15	56	123	41	24	36	130
Sr	507	397	385	488	648	199	85	67	102	278	205	100	77	102	269	192	91	60	90	269
Cu	623	388	196	307	611	281	94	99	136	306	397	247	159	262	611	548	259	185	265	731
Li	767	524	109	193	417	295	121	89	130	380	315	141	79	127	361	274	126	85	127	389
Zn	1062	1056	681	946	917	479	415	288	373	519	LD	432	645	955	1796	630	285	177	446	694
Mn	2767	3097	3194	2497	1981	82	59	435	307	LD	LD	4500	5133	2792	1361	LD	24	56	LD	LD

LD: Concentraciones cercanas al límite de detección



Cuadro 7. Concentración de elementos mayoritarios y traza (mg kg⁻¹) en partículas de 25 µm de la zona profunda

Elemento /Punto de Muestreo	Biodisponible					Oxidada					Reducida					Residual				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Mayoritarios																				
Fe	30	61	55	54	1	138	1017	861	379	42	4740	15110	16119	13285	795	527	2571	2424	1346	95
Mg	685	1691	2069	1890	141	24	201	145	127	7	144	691	708	428	34	145	938	826	400	33
Ca	7845	19255	24903	23156	1737	82	403	417	2018	36	350	2010	1827	804	210	22	167	110	136	8
Traza																				
Pb	4	6	6	9	0	LD	LD	LD	LD	LD	19	74	69	88	4	LD	7	8	20	LD
V	1	2	2	LD	0	0	2	3	3	LD	4	21	19	9	1	4	14	15	23	1
Ni	13	37	51	33	3	LD	20	15	LD	2	13	55	77	67	9	21	66	94	43	4
Ti	LD	LD	LD	LD	LD	17	115	57	36	4	1	5	0	5	1	26	113	128	62	5
Tl	5	7	15	38	1	73	194	232	515	16	LD	LD	LD	1	LD	4	7	6	13	0
Sr	40	105	133	136	9	4	12	12	27	1	6	27	22	28	2	4	12	12	25	1
Cu	17	22	40	86	2	8	28	22	39	2	14	80	52	76	4	14	47	43	91	3
Li	7	30	19	80	2	5	15	16	35	1	6	16	18	34	1	6	20	21	41	1
Zn	55	160	149	185	10	14	41	45	509	8	34	123	115	151	11	11	36	39	142	2
Mn	277	1818	1396	2050	129	9	58	100	40	3	611	1833	3612	3135	170	4	42	38	11	1

LD: Concentraciones cercanas al límite de detección



Cuadro 8. Concentración de elementos mayoritarios y traza (mg kg^{-1}) en las diferentes fracciones analizadas de las partículas de $11 \mu\text{m}$ de la zona profunda

Elementos /Punto de Muestreo	Fracciones de partículas de $11 \mu\text{m}$ en la zona profunda																			
	Biodisponible					Oxidada					Reducida					Residual				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Mayoritarios																				
Fe	376	114	180	253	185	11006	8378	4637	5065	2809	171585	93199	79301	96857	51281	133537	188649	35772	17127	14891
Mg	10715	12486	5031	5143	2792	2082	6994	842	627	322	11954	14540	4080	3093	1785	15122	46632	7081	3287	2140
Ca	92866	154972	50056	47848	25856	4021	28846	1965	1559	781	25683	87645	10997	6205	5578	2884	14090	1067	871	309
Traza																				
Pb	10	10	2	4	1	54	716	10	LD	LD	528	412	270	378	158	LD	226	33	70	7
V	13	16	6	4	3	49	144	17	11	5	365	402	131	105	69	172	321	65	76	29
Ni	37	46	27	74	74	LD	30	LD	LD	8	90	108	56	63	111	359	589	196	152	227
Ti	LD	LD	LD	LD	LD	944	93	274	293	160	LD	LD	LD	6	4	2246	3114	903	517	301
Tl	39	20	12	74	14	640	449	433	1103	282	LD	LD	LD	LD	LD	174	44	32	82	16
Sr	565	866	308	338	156	55	274	35	65	20	235	694	112	112	53	66	238	37	68	19
Cu	141	45	42	146	35	112	129	43	108	31	424	76	116	198	74	235	248	110	230	67
Li	205	183	52	112	35	71	112	44	91	26	105	115	50	97	31	83	207	57	105	31
Zn	595	341	276	620	186	211	391	105	181	80	1084	857	380	466	437	288	640	127	314	67
Mn	10759	9001	9301	13996	5309	1384	4804	1023	928	443	34537	36923	27058	29219	13850	1554	4045	671	479	229

LD: Concentraciones cercanas al límite de detección



De los elementos evaluados, todos mostraron diferencias significativas con la interacción de al menos dos factores. Así, el Fe, Mn, Tl, Ti y V mostraron diferencia significativa con los tres factores ($P < 0.05$). En el Anexo 4 se muestran los porcentajes de los contenidos por cada fracción en las partículas de 25 y 11 μm , a los diferentes niveles de profundidad.

La concentración de Fe, V y Mn mostraron sus mayores valores en la fracción reducida de las partículas de 11 μm tomadas en la zona profunda ($P < 0.05$); así, para el Fe, V y Mn estuvieron en un 81 %, 65 % y 72 %, respectivamente. Lo cual explica que estos metales se van a encontrar en las partículas formando óxidos, que al ser sometidos a condiciones de reducción serán liberados. El Ti se concentró en un 97 % en la fracción residual de las partículas de 11 μm en la zona profunda. Lo anterior explica que este elemento estará presente dentro de la matriz mineral de las partículas. El Tl estuvo presente en un 92 % en fracción oxidada de las partículas de 11 μm en la zona superficial. Este elemento presenta estados de oxidación +3 y +1, pero en agua tiende a comportarse como los elementos alcalinos (valencia +1). Lo anterior provoca que este elemento presente alta afinidad a formar compuestos con sulfuros, lo cual corrobora que al presentarse condiciones de oxidación sea liberado al medio.

Por otra parte, el Ca, Cu, Li, Mg, Pb, Sr y Zn mostraron efecto de la interacción doble ($P < 0.05$). Sin variaciones entre profundidades en la represa ($P > 0.05$), elementos como el Ca, Ni, Pb y Sr presentaron efecto de la interacción de tamaño de partícula y su fracción analizada. Así, el 88 % y 65 % de Ca y Sr, respectivamente, se obtuvieron en la fracción biodisponible de las



partículas de 11 μm . Debido a lo anterior, estos elementos estarán disponibles y ser los primeros liberados hacia el medio acuático. El mayor porcentaje de Ni se concentró en la fracción residual de las partículas de 11 μm , por lo que este elemento se encuentra dentro de la matriz mineral. El 95 % Pb se presentó en la fracción reducida de las partículas de 11 μm . Por lo cual podemos sugerir que este elemento lo encontraremos formando óxidos, al igual que el Fe, V y Mn.

Los elementos que no muestran efecto de la interacción con la fracción evaluada en las partículas son el Cu, Li y Mg. Debido a lo anterior, no podemos sugerir en qué tipo de compuestos estén presentes. Así, el Cu y Li presentan sus mayores concentraciones en las partículas de 11 μm de la zona superficial; mientras que el 58 % del Mg se encuentra concentrado en esas mismas partículas, pero a nivel profundo.

Sobre la base de la composición mineralógica, donde los principales componentes del MPS fueron calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), albita ($\text{Al}_{1.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{O}_8\text{Si}_{2.8}$) y montmorillonita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})$) se realizó un análisis de correlación elemental en las partículas de 25 y 11 μm .

En las partículas de 11 μm analizadas en la zona superficial, se encontró que el Ca, como componente mayoritario, tiende a aumentar su concentración con el incremento de Cl^- disuelto, pero disminuye su contenido con un aumento en la concentración de K^+ . A nivel profundo, el Ca mostró una correlación positiva con el Fe y con elementos traza tales como Pb, V, Ni, Sr, Cu y Mn. Todas las correlaciones anteriores con $r > 0.8$ y $P < 0.05$. Por su parte, el Fe a nivel superficial presenta una asociación positiva con Ni y Ti ($r > 0.8$, $P < 0.05$),



mientras que a nivel profundo se asocia al V, Li y Zn. Asimismo, se determinaron las correlaciones que presentan los elementos traza como el Pb, Cu y Sr en este tamaño de partícula. De manera general, el Pb mostró una correlación positiva con los contenidos de Cu, Ni, V, Ni, Li y Sr ($r > 0.8$, $P < 0.05$). Asimismo, a nivel profundo los contenidos de Pb tienden a aumentar con el incremento de pH y el Ca presente en la partícula. Por su parte el Cu a nivel superficial, además de estar correlacionado con el Pb, su concentración disminuye con el aumento de los contenidos de Ni, Ti y Mn. Además, a nivel profundo la concentración de este elemento aumenta con el incremento del Ca^{+} , sin embargo, disminuye con la alcalinidad. Por último, el Sr presentó una correlación positiva con Pb y Zn a nivel superficial, mientras que a nivel profundo su concentración aumenta con el incremento de pH.

Por otra parte, las partículas de 25 μm mostraron para la zona superficial que los contenidos de Ca disminuyen con el aumento del Eh, mientras que presentan una correlación positiva con el Zn, Mg, Ca^{+} y dureza ($r > 0.8$ y $P < 0.05$). Al igual que en las partículas de 11 μm a nivel profundo, el Ca en este tipo de partícula mostró correlación con el aumento de Fe y varios elementos traza (Pb, V, Ni Sr, Cu, Mn, Fe y Mg). Sin embargo, en este caso se determinó que el Eh juega un papel importante en el aumento de Ca a diferencia de las partículas finas. Asimismo, los contenidos de Fe en estas partículas tienden a aumentar con la alcalinidad, pero disminuye con el aumento de TI, Cu, Sr, Li y sulfatos disueltos. A nivel profundo, la concentración de Fe tiende a aumentar con el incremento de Eh y Cl^{-} ; este elemento se encontró positivamente correlacionado con Pb, V, Ni, Ti, Sr, Mg y Mn. Aquí, el Pb al estar



correlacionado positivamente con el Fe y Ca, muestra la misma tendencia de correlación con los demás elementos. Por su parte a nivel superficial, el Sr tiende a aumentar cuando se incrementa el contenido de sulfatos, pero disminuye con el aumento de Fe. De igual manera, el Cu a nivel superficial disminuye con el aumento de Fe y alcalinidad. Por el contrario, a nivel profundo este elemento aumenta con los contenidos de Ca y Pb.

Determinación Isotópica

En la Figura 14 se muestra un ejemplo de los espectros de U isotópico obtenidos mediante espectrometría alfa. Se pueden apreciar las aéreas que corresponden a los radioisótopos de ^{238}U , ^{234}U y ^{232}U en las fracciones biodisponible, reducida, oxidada y residual. Además, en el Cuadro 9 se muestran las concentraciones para ^{238}U y ^{234}U , así como su relación isotópica en las partículas gruesas y finas a nivel profundo.

Los resultados de la prueba de t-Student realizada para los contenidos de U por tamaño de partícula, indicó que si existe un fraccionamiento del ^{234}U y ^{238}U entre partículas finas y gruesas en la represa San Marcos. Así, la mayor concentración de ambos radioisótopos se encontraron en las partículas de 11 μm ($P = 0.008$). La concentración de actividad de U isotópico en las fracciones del MPS, tanto para las partículas finas como gruesas, se encontraron distribuidas de la siguiente manera: biodisponible > residual > reducida > oxidada. De los resultados se sugiere que ambos radioisótopos, en un 80 % pueden ser fácilmente liberados al medio (fracción biodisponible), por lo que se sugiere que se encuentran en estado de oxidación +6. Sin embargo, existe un porcentaje menor que está dentro del mineral de partícula (fracción residual),

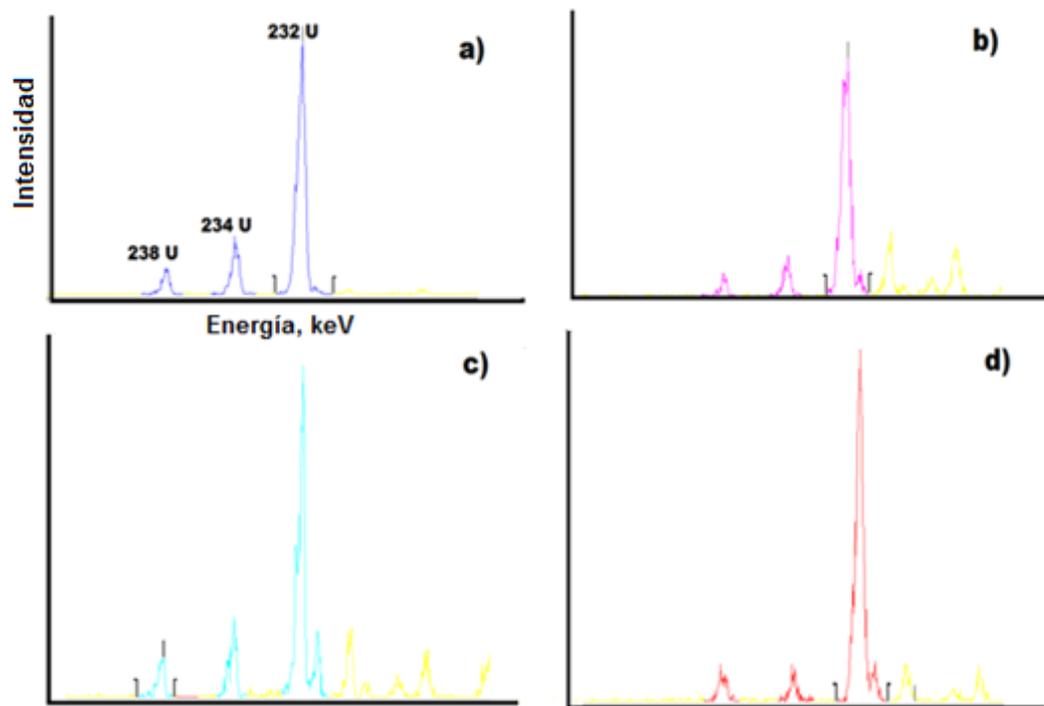


Figura 14. Concentración de uranio isotópico en las fracciones a) Biodisponible, b) Oxidada, c) Reducida y d) Residual.



Cuadro 9. Concentración de actividad ^{238}U y ^{234}U (Bq kg⁻¹) en partículas gruesas y finas, así como su relación de actividad RA ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) a nivel profundo

	Biodisponible			Reducida			Oxidada			Residual		
	^{238}U	^{234}U	RA									
Partículas finas (11 µm)												
1	482 ± 8	471 ± 14	1.0	LD	LD	*	LD	LD	*	LD	LD	*
2	97 ± 1	340 ± 7	3.5	LD	14 ± 0.1	*	8 ± 0.02	15 ± 0.1	2.0	6 ± 0.02	17 ± 0.08	2.6
3	89 ± 1	212 ± 2	2.4	LD	LD	*	LD	LD	*	1 ± 0.001	7 ± 0.01	5.6
4	709 ± 31	945 ± 52	1.3	628 ± 35	1124 ± 93	1.8	502 ± 23	812 ± 51	1.6	412 ± 17	639 ± 34.11	1.6
5	412 ± 17	115 ± 1	2.2	16 ± 0.04	37 ± 0.1	2.2	3 ± 0.003	6 ± 0.01	1.9	6 ± 0.02	17 ± 0.06	2.7
Partículas gruesas (25 µm)												
1	21 ± 0.02	34 ± 0.04	1.7	13 ± 0.01	23 ± 0.03	1.7	10 ± 0.008	16 ± 0.02	1.6	15 ± 0.02	21 ± 0.03	1.4
2	28 ± 0.06	63 ± 0.21	2.3	19 ± 0.05	44 ± 0.2	2.3	5 ± 0.005	9 ± 0.01	1.8	38 ± 0.12	55 ± 0.21	1.5
3	40 ± 0.11	79 ± 0.31	2.0	12 ± 0.02	11 ± 0.02	0.9	3 ± 0.004	10 ± 0.02	3.0	19 ± 0.05	15 ± 0.04	0.8
4	53 ± 0.25	88 ± 0.54	1.7	19 ± 0.05	35 ± 0.12	1.9	1 ± 0.001	9 ± 0.02	9.3	13 ± 1.9	12 ± 0.03	0.9
5	10 ± 0.001	19 ± 0.01	1.9	2 ± 0.04	4 ± 0.01	1.9	2 ± 0.001	5 ± 0.01	2.1	2 ± 0.01	2 ± 0.01	1.0

¹LD: cercanos al límite de detección.



(anexo 4). Específicamente, el punto 4 en las partículas de 11 μm se encontró una concentración más alta en todas las fracciones, con respecto a los demás puntos analizados para U (^{238}U y ^{234}U). En el mismo punto para partículas de 25 μm se tiene la mayor concentración de U en la fracción biodisponible. Este fenómeno se atribuye a la presencia del manantial que puede ser la principal fuente de U en la represa San Marcos (Reyes-Cortés *et al.*, 2012).

Además de lo antes mencionado, se puede apreciar que la mayoría de los casos se muestra en desequilibrio radiactivo en $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, lo cual indica que se tiene una mayor concentración de actividad del isotopo hijo (^{234}U) con respecto al padre (^{238}U). Sin embargo, en las muestras 3, 4 y 5 correspondientes a la fracción residual de las partículas de 25 μm , se encontró que los radioisótopos están en equilibrio. De manera general, se determinó que el U tiene una mayor afinidad hacia las partículas finas y en la fracción biodisponible. A continuación se muestra una comparativa entre la concentración de uranio total (U_t) tanto en partículas finas como gruesas entre un bulk (Ortiz-Caballero, 2010), y la suma de la concentración de actividad obtenida en las fracciones para el presente estudio (Figura 15).

La Figura 15 muestra una comparativa con un estudio realizado por Ortiz (2010) en la represa San Marcos en MPS para partículas finas y gruesas. Se puede corroborar la concentración de actividad del U_t en Bq kg^{-1} mayor en las partículas gruesas que en las partículas finas y que tanto en el estudio realizado anteriormente, como en el presente trabajo el U_t se muestra del mismo orden en ambos tamaños de partícula.

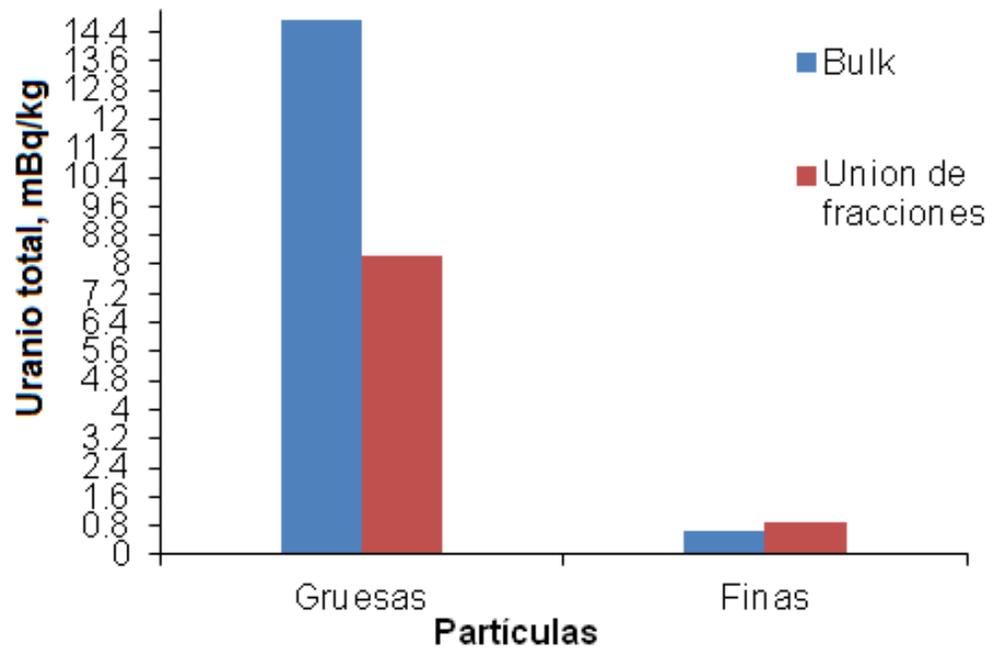


Figura 15. Comparativo de concentración de actividad de partículas gruesas y finas contra una muestra bulk.



El Cuadro 10 muestra las concentraciones de actividad para ^{232}Th y ^{230}Th en Bq kg^{-1} , así como el RA ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$). Los resultados de la prueba de t-Student realizada para los contenidos de ^{230}Th y ^{232}Th no presentan fraccionamiento en la zona profunda evaluada ($P < 0.05$). Las mayores concentraciones del ^{232}Th fueron encontradas en la fracción residual de ambos tamaños de partículas. Por su parte, el ^{230}Th no presentó una diferencia de concentraciones por fracción ($P = 0.008$). No obstante, se puede sugerir que las mayores concentraciones del ^{230}Th estuvieron principalmente en la fracción residual.

Si bien el ^{230}Th no se encuentra fraccionado por el tamaño de partícula, la distribución de este elemento (de manera numérica) en las fracciones fue diferente para cada partícula. En las partículas de $25 \mu\text{m}$ la distribución de concentración por fracción fue: residual > reducida > oxidada > biodisponible. No así para las partículas de $11 \mu\text{m}$, donde la distribución fue de la siguiente manera: residual > biodisponible > oxidada > reducida.

Debido a la relación de actividad del $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ encontrada (> 1) indica que la concentración del ^{230}Th es mayor a la del ^{232}Th , lo cual implica que la concentración de Th presente en las partículas proviene principalmente de la cadena de desintegración del ^{238}U .

En las partículas de 25 y $11 \mu\text{m}$ caracterizadas en la zona profunda, los radioisótopos ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th y ^{230}Th mostraron correlaciones positivas entre ellos ($r > 0.8$ y $P < 0.05$).

En las partículas de $25 \mu\text{m}$, el U y Th isotópicos aumentaron en sus



Cuadro 10. Concentración de actividad ^{232}Th y ^{230}Th (Bq kg⁻¹) en partículas gruesas y finas, así como su relación de actividad RA ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)

	Biodisponible			Reducida			Oxidada			Residual		
	^{232}Th	^{230}Th	RA									
Partículas finas (11 μm)												
1	4	6	1.7	LD	5	-	5	5	1.0	52	33	0.6
2	3	5	1.7	LD	4	-	5	14	3.1	33	20	0.6
3	37	35	0.9	LD	LD	-	4	3	0.7	33	21	0.6
4	11	52	4.9	14	27	2.0	13	8	0.6	95	73	0.8
5	4	15	3.9	4	7	1.7	4	9	2.3	66	43	0.7
Partículas gruesas (25 μm)												
1	1	3	3.5	3	3	1.0	3	4	1.2	56	41	0.7
2	2	6	2.8	9	14	1.6	5	6	1.1	75	59	0.8
3	3	8	2.9	4	5	1.2	7	8	1.2	80	71	0.9
4	4	9	2.0	10	19	1.9	7	10	1.4	83	48	0.6
5	1	0.4	0.8	0.2	0.2	0.9	1	1	1.0	16	5	0.3

*LD Valores cercanos al límite de detección, el error relativo de las mediciones es menor al 50 %



concentraciones con el incremento de contenidos de Ca, Pb, V, Ni, Sr, Cu, Li, y Fe. Además, se determinó que las concentraciones de uranio y torio isotópicos tienden a incrementarse con el aumento de los contenidos de Cl⁻. Los parámetros de pH y Eh influyen en el cambio de estados de oxidación de los radioisótopos. Sin embargo, el ²³⁴U y ²³⁸U mostraron tendencias muy débiles a aumentar su concentración debido al Eh ($r=0.68$ y $P>0.05$), por lo que no se puede atribuir de manera confiable dicha interacción. Por el contrario, el ²³⁰Th si presentó una correlación positiva con el Eh ($r=0.82$ y $P>0.08$), mientras que el ²³²Th es muy débilmente correlacionado con este parámetro ($r=0.75$ y $P>0.14$). Debido a lo anterior, se sugiere que en las partículas gruesas el ²³⁰Th se comporte de la siguiente manera: a) se encuentra principalmente en la matriz de la partícula, donde al tener un diámetro significativo, este radioisótopo no alcanza la superficie de la partícula por el efecto del retroceso alfa y b) que se encuentre formando óxidos (evaluación de la fracción reducida) y que este siendo liberado por la acción del Eh, acorde a la correlación encontrada con éste.

Por otra parte, en las partículas de 11 µm que corresponden a la zona profunda, el ²³⁸U, ²³⁴U, ²³²Th y ²³⁰Th mostraron que sus concentraciones tienden a aumentar con el incremento de los iones Mg⁺ y Na⁺, así como con la dureza.

Modelación Matemática

La modelación propuesta para el presente estudio se dividió en dos partes principales: a) modelo transporte de U en el fluido, el cual incluirá las variables de velocidad y el tipo de mineral particulado que se encuentra suspendido y que sirve para la adsorción del uranio, y b) modelo de especiación



química utilizando código geoquímico, este nos permitirá simular el comportamiento del U respecto a variaciones de fisicoquímicas del fluido.

Como resultado preliminar de esta sección, en la Figura 16 se propone un esquema de solución para las distintas ecuaciones que utiliza el modelo, descritas en la sección de resultados. Primeramente, partimos de datos conocidos ya sean de frontera o iniciales, por ejemplo: temperatura, presión, pH, etc. Posteriormente, se continúa con el modelo de especiación o de reacción química en los diferentes puntos del volumen de estudio que se quieran simular; dependiendo del modelo y las suposiciones puede ser un sistema de ecuaciones algebraico o de ecuaciones diferenciales, pero ambos sistemas son espacialmente independientes. De manera general, estas ecuaciones se pueden solucionar mediante un modelo de especiación con código de geoquímica presentes en los programas de simulación termodinámicos de especiación como son el MINTEQ, PHREEQE, entre otros. Finalmente, con estos resultados se alimenta la parte de transporte de soluto, la cual representa un sistema de ecuaciones diferenciales espacialmente dependiente. Como resultado se obtendrá una distribución espacial de la concentración de las especies del U en función de la altura y de las condiciones locales que se tengan en los puntos a analizar.

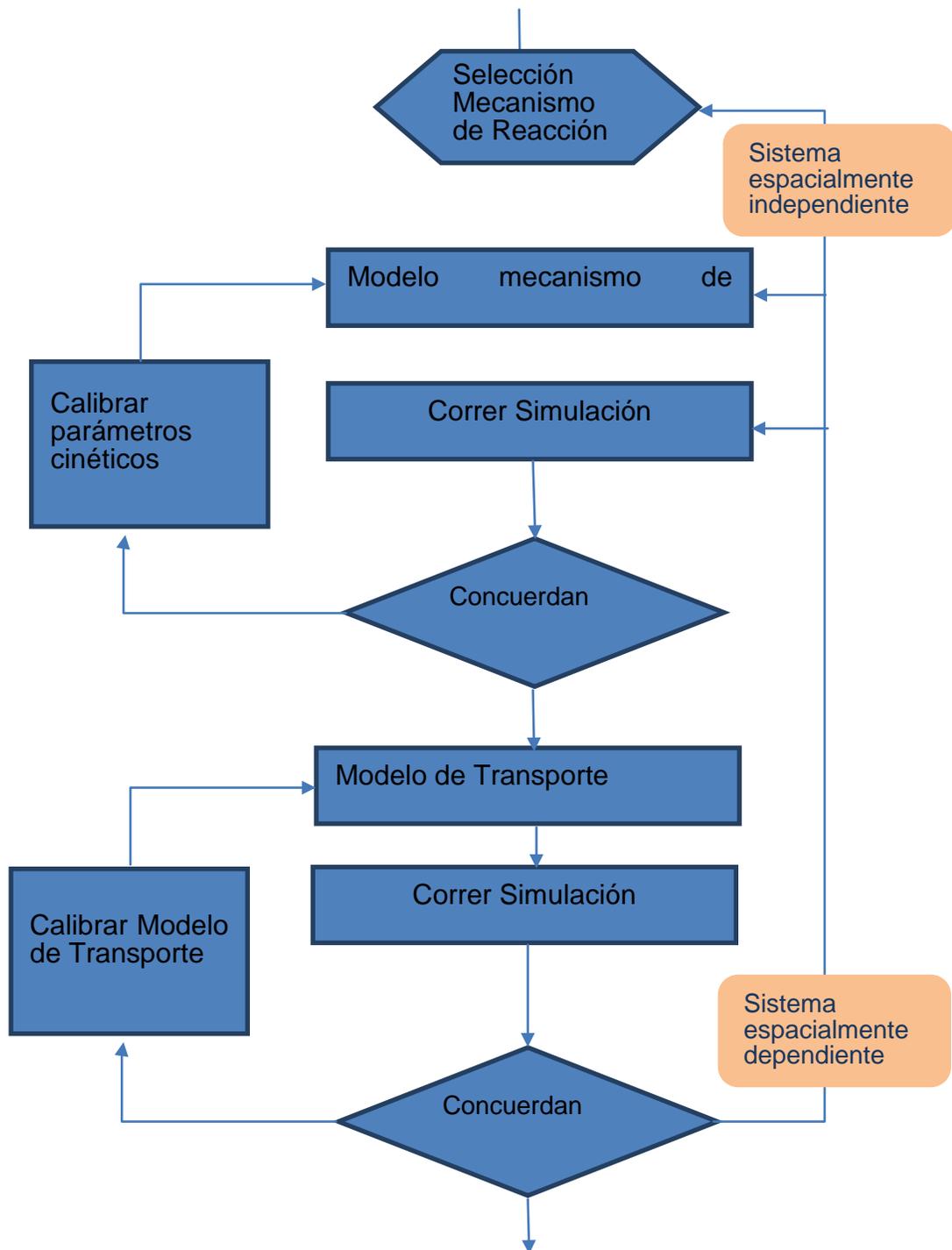


Figura 16. Esquema de solución para ecuaciones utilizadas en el modelo.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente trabajo se obtuvo información de la caracterización mineralógica, morfológica y elemental del material particulado suspendido, así como de las principales especies químicas disueltas en la represa San Marcos. Con lo anterior, se logró obtener la distribución, fraccionamiento y especiación del uranio y torio isotópicos, así como de otras especies químicas presentes en material particulado suspendido.

La composición mineral del material particulado suspendido, en partículas gruesas y finas, se encuentra compuesta principalmente con arcillas, cuarzo y montmorillonita, además de contenidos importantes de calcita. Con el análisis elemental, microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica, se corroboró que estas partículas están compuestas principalmente por sílice, calcio, magnesio, hierro, aluminio y potasio. Además, se encontraron contenidos de elementos traza varios elementos traza, sin embargo, se hizo énfasis en los contenidos de Cu, Pb y Sr, por sus principales efectos al medio ambiente.

Las principales especies químicas disueltas, en orden de concentración, en los aniones fueron carbonatos, sulfatos, cloruros, nitratos, mientras que los cationes disueltos fueron sodio, potasio, calcio y magnesio. Debido a las bajas concentraciones de calcio y magnesio disueltos, la dureza muestra que el agua analizada es del tipo “blanda”.

La distribución de especies químicas, presentes en el material particulado suspendido y disueltas, a lo largo de la represa fue muy similar. Sin embargo, tomando en cuenta la profundidad varias de estas especies químicas



presentaron diferencias en sus concentraciones. Así por ejemplo, las concentraciones de los iones disueltos como la alcalinidad (CO_3^- y HCO_3^-), sulfatos (SO_4^-) y calcio (Ca^+) fueron mayores a nivel profundo, mientras que la concentración de sodio (Na^+) fue mayor en la parte superficial. Asimismo, en el material particulado suspendido la concentración del Fe y Mg fue mayor en la zona profunda, pero no para el Cu que está más concentrado en la zona superficial. Por el contrario, el Ca, Pb y Sr no presentaron diferencias entre la zona superficial y profunda.

En el fraccionamiento de especies químicas se determinó que el ^{234}U y ^{238}U , así como los metales alcalinotérreos Ca y Sr, tienden a concentrarse en las partículas finas. Lo anterior muestra que los cationes multivalentes a niveles traza presentan preferencia por partículas de tamaños menores. Sin embargo, elementos ^{230}Th y ^{232}Th no presenta diferencia de concentraciones entre tamaño de partícula, corroborando su baja solubilidad y presencia dentro de la matriz de las partículas.

Con respecto a la especiación, se encontró que el ^{234}U y ^{238}U pueden estar presentes principalmente en estados de oxidación +6 y disponibles para ser liberados al medio. Contrario al ^{230}Th , ^{232}Th y Ti que se encuentran en la matriz de las partículas, los cuales probablemente estarán en forma de óxidos. Además del torio, elementos insolubles como el Pb, Fe, V y Mn se encontraran en las partículas formando óxidos, los cuales al ser sometidos a una zona de reducción serán liberados al medio. Se corrobora además que el Tl en agua tiende a comportarse como los elementos alcalinos, con valencia +1, y se encuentra formando compuestos con sulfuros, el cual bajo condiciones de



oxidación será liberado al medio.

Debido a todo lo anterior, se concluye que el uranio y torio isotópicos se encuentra distribuidos de manera similar en la zona profunda, donde el tamaño de partícula afecta en el fraccionamiento del uranio pero no del torio. Además, que el uranio en el material particulado suspendido será fácil de liberar al medio, debido a su estado de oxidación, mientras que el torio necesitará de cambios en condiciones de óxido-reducción, ya que se encuentra formando óxidos dentro de la matriz del sedimento suspendido. Finalmente, se determinó la influencia que tiene la entrada de agua subterránea del manantial al aportar mayores concentraciones de radioisótopos a la represa.

Con base a 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. Así mismo, sería adecuado realizar muestreos tanto de los flujos de entrada que tiene la represa San Marcos, como de los de salida y a lo largo de su cauce, para verificar si en zonas que cuenten con condiciones similares a las que se están induciendo en el laboratorio, la especiación se estaría dando de igual manera en condiciones no controladas.



LITERATURA CITADA

- Almeida, R. M. R., D.C. Lauria, A.C. Ferreira y O. Sracek. 2004. Groundwater radon, radium and uranium concentrations in Região dos Lagos, Rio de Janeiro State, Brazil. *J Environ Radioactiv.* 73: 323-334.
- Ani, E. C., S. Wallis, A. Kraslawski y P. S. Agachi. 2009. Development, calibration and evaluation of two mathematical models for pollutant transport in a small river. *Environ. Modell. Softw.* 24: 1139-1152.
- Barillet, S. y C. Adam-Guillermin. 2011. Uranium bioaccumulation and biological disorders induced in zebrafish (*Danio rerio*) after a depleted uranium waterborne exposure. *Environ Pollut.* 159:495-502.
- Baron, J. S., N. L. Poff, P. L. Angermeier, C. N. Dahm, P. H. Gleick, N. G. Hairston Jr y A. D. Steinman. 2002. Meeting ecological and societal needs for freshwater. *Ecol Appl.* 12:1247-1260.
- Bolívar, J. P., J. P. Pérez-Moreno, J. L. Mas, J. E. Martín, E. G. San Miguel y R. García-Tenorio. 2009. External radiation assessment in a wet phosphoric acid production plant. *Appl Radiat Sotopes.* 67: 1930-1938.
- Bonotto, D. M. y J. N. Andrews. 2000. The transfer of uranium isotopes ²³⁴U and ²³⁸U to the waters interacting with carbonates from Mendip Hills area (England). *Appl Radiat Sotopes.* 52:965-983.
- Burciaga-Valencia, D. C., M. Reyes-Cortes, A. Reyes-Rojas, M. Renteria-Villalobos, H. Esparza-Ponce, L. Fuentes-Cobas, L. Fuentes-Montero, M. Silva-Saenz, E. Herrera-Peraza, A. Muñoz y M. E. Montero-Cabrera. 2010. Characterization of uranium minerals from Chihuahua using synchrotron radiation. *Rev Mex Fis.* 56: 75-81.
- Burger, J. y J. W. Snodgrass. 2001. Metal levels in southern leopard frogs from the Savannah River Site: location and body compartment effects. *Environ Res* 86: 157-166.
- Burillo-Montufar, J. C. y M. Reyes-Cortés. 2012. Uranium-series isotopes transport in surface, vadose and ground waters at San Marcos uranium bearing basin, Chihuahua, Mexico. *Appl Geochem.* 27: 1111-1122.
- Chabaux, F., B. Bourdon y J. Riotte. 2008. Chapter 3 U- Series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. *Radioactiv Environm.* 13: 49-104.
- Cuadrat, J. M. 2006. El agua en el siglo XXI; Gestión y planificación. 1ra ed. Editorial Institución Fernando del Católico. Zaragoza, España.



- Dawood, Y. H. 2010. Factors controlling uranium and thorium isotopic composition of the streambed sediments of the River Nile, Egypt. *Earth Sci.* 21: 21-24.
- Degueldre, C. y A. Kline. 2007. Study of thorium association and surface precipitation on colloids. *Earth and Planetary Science Letters.* 264: 104-113.
- Ferríz, H. 1985. Uranium mineralization in the San Marcos volcanic center Chihuahua, Mex. En Technical Committee Meeting, Uranium deposits in volcanic rocks. Ferríz, H., ed. IAEA. El Paso, Texas, USA.
- Gutierrez, M. y C. Martinez-Pina. 2008. Geochemical processes contributing to the contamination of soil and surface waters in the Rio Conchos basin, Mexico. *Geosphere.* 4: 600-611.
- IAEA (International Atomic Energy Agency). 2010. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments. Technical Report Series. Vienna, IAEA. 472: 200.
- Lu, G. Y. y D. W. Wong. 2008. An adaptive inverse-distance weighting spatial interpolation technique. *Comput Geosci.* 34: 1044-1055.
- Macosko, C.W. 1994. Rheology: Principles, Measurements, and Applications. Wiley VCH, New York, USA.
- Maher, K., D. J. De Paolo y J. C. F. Lin. 2004. Rates of silicate dissolution in deep-sea sediment: in situ measurement using $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ of pore fluids. *Geochim Cosmochim Acta.* 68: 4629-4648.
- Méndez, C., H. Esparza-Ponce, A. Beesley, M. Crespo, L. Fuentes, L. Fuentes-Montero, G. Murillo, A. Varela y M. Montero-Cabrera. 2010. Nanoscopic study of chemical species during uranium electrodeposition for alpha spectrometry sources. *J Mater Sci.* 45: 5061-5070.
- Metcalf y Eddy. 1996. Ingeniería de aguas residuales, tratamiento, vertido y reutilización. 1ra ed. McGraw-Hill. New York. USA.
- Mihai, S. y J. Mather. 2003. Role of mineralogical structure of sediments in accumulation of radionuclides and trace elements. *J Radioanal Nucl Ch.* 256:425-430.
- Osmond, J. K. y M. Ivanovich. 1992. Uranium-series mobilization and surface hydrology. En: Ivanovich, M. y R. S. Harmon, Eds. Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental Science. Clarendon Press, Oxford, UK.



- Perez-Lopez, R., A. M. Alvarez-Valero y J. M. Nieto. 2007. Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. *J Hazard Mater.* 148: 745-750
- Porcelli, D. y P. W. Swarzenski. 2003. The Behavior of U-and Th-series Nuclides in Groundwater. *Rev Mineral Geochem.* 52:317-361.
- Prandel, L. V., S.C. Saab, A.M. Brinatt, N.F.B. Giarola, W.C. Leite y F.A.M. Cassaro. 2014. Mineralogical analysis of clays in hard settings oil horizons, by X-ray fluorescence and X-ray diffraction using Rietveld method. *Radiat Phys Chem.* 95: 65-68.
- Rauret, G., J. F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. M. Davidson, A. M. Ure y Ph. Quevauviller. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monitor.* 1: 57–61.
- Rentería-Villalobos, M., M. E. Montero Cabrera, M. Reyes Cortés, E. F. Herrera Peraza, A. Rodríguez Pineda, G. Manjón Collado, R. García Tenorio, T. Crespo y M. Valenzuela Hernández. 2007. Characterization of source rocks and groundwater radioactivity at the Chihuahua valley. *Rev Mex Fis S53:* 16-22.
- Rentería, M., M. Silva, M. Reyes, C. G. Méndez, D. Burciaga, E. F. Herrera y M. E. Montero. 2009. Radionuclides present in surface water at the San Marcos Range, Chihuahua, Mexico. Página 340-341 en *Memorias de la 10 International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. (ICOBTE)*, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, Mexico.
- Reyes-Cortés, M., I. A. Reyes-Cortés, S. Espino, M. Rentería, J. C. Burillo y M. 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. y L. Fuentes-Cobas. 2010. Uranium minerals from the San Marcos District, Chihuahua, Mexico. *Miner Petrol.* 99: 121-132.
- García, E. M., M. Molina, E. Moreno y M. Fernandez-Crehuet. 2014. Aspectos sanitarios de las fuentes no conectadas a la red de abastecimiento de agua para consumo humano. Granada, España. *Higiene y Sanidad Ambiental.* 14: 1179-1189.
- Ruiz-Fernández, A. C., F. Páez-Osuna, J. Urrutia-Fucugauch y M. Preda. 2005. ²¹⁰Pb geochronology of sediment accumulation rates in Mexico City



Metropolitan Zone as recorded at Espejo de los Lirios lake sediments. CATENA. 61: 31-48.

Sahuquillo, A., J. F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, G. Rauret, R. P. Thomas, C. M. Davidson y A. M. Ure. 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 382: 317–327.

SSA, 2000. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. S. d. Salud, Diario Oficial de la Federación. NOM-127-SSA1-1994.

Toro, M., S. Robles, J. Avilés, C. Nuño, S. Vivas, N. Bonada, N. Prat, J. Alba Tercedor, J. Casas, C. Guerrero, P. Jáimez-Cuéllar, J. L. Moreno, G. Moyá, G. Ramon, M. L. Suárez, M. R. Vidal-Abarca, M. Álvarez e I Pardo. 2002. Calidad de las aguas de los ríos mediterráneos del proyecto GUADALMED. Características físico-químicas. *Limnetica*. 21: 63-75.

Viersa, J., B. Dupré y J. Gaillardet. 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database. *Sci Total Environ*. 407: 853-868.

Villalba, L. y M. E. Montero-Cabrera. 2006. Natural radioactivity in groundwater and estimates of committed effective dose due to water ingestion in the state of Chihuahua (Mexico). *Radiat Prot Dosim*. 121: 148-157.

Villalba, L. y A. Martínez. 2001. Determinación de Uranio y Radio en muestras de agua de los alrededores de la ciudad de Chihuahua. Página 103-109 en Memorias del XII Congreso Anual de la Sociedad Nuclear Mexicana y XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Seguridad Radiológica, Zacatecas, Zacatecas.

Warren, N., I. J. Allan, J. E. Carter, W. A. House y A. Parker. 2003. Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments-a review. *Appl. Geochem*.18: 159-194.

Yano, J. I., C. Liu, y M. W. Moncrieff. 2012. Self-organized criticality and homeostasis in atmospheric convective organization. *J Atmos Sci*, 69:3449-3462.

Yu, Q. y K. Sasaki. 2014. In situ X-ray diffraction investigation of the evolution of a nanocrystalline lithium-ion sieve from biogenic manganese oxide. *Hydrometallurgy*. 150: 253–258.



Anexo 1

Procedimiento para Determinación Isotópica

Pretratamiento.

1. Secar la muestra completa utilizando un horno en charolas de aluminio a una temperatura de 50 °C por 24 h.
2. La muestra es calcinada por medio de una mufla con una temperatura de 600 °C durante 24 h.
3. La muestra calcinada es sometida a un proceso de extracción el cual se describe a continuación.

Método de Extracción Secuencial:

Fracción Biodisponible

- Agregar 40 ml de ácido acético 0.11 mol L⁻¹
- Agitar durante 16 h.
- Centrifugar (aquí se obtiene la fracción biodisponible)

Fracción Reducida

- Al residuo de la etapa 1 que queda en el tubo de centrifuga se le añaden 40 ml 0.1 mol L⁻¹ de clorhidrato de hidroxilamina (ajustado a un pH 2 con HNO₃).
- Agitar 16 h.
- Centrifugar (aquí se obtiene la fracción reducida)

Fracción Oxidable

- Al residuo de la etapa 2 se le añaden 10 ml de H₂O₂ 8.8 mol L⁻¹ (pH 2-3).
- Dejar reposar tubos por 1 h.
- Cubrir los tubos y se ponen durante 1 h a 85°C a baño maria.



- Aumentar la temperatura para reducir el volumen entre 2-3 ml al descubrirse el tubo.
- Dejar enfriar y se agregan 50 ml de acetato de amonio 1 mol L^{-1} (Ajustado previamente a un pH 2 con HNO_3).
- Agitar durante 16 h.
- Centrifugar (se obtiene la fracción oxidada).

Fracción Residual

- El residuo de la etapa 3 es transferido a un reactor de teflón donde se le añaden 10 ml de agua regia (3 a 1 HCL 12 mol L^{-1} , HNO_3 15.8 mol L^{-1}).
- Se deja reposar durante 20 h con agitación en una campana extractora de humos.
- Se evapora a 3 ml.
- Se agregan 20 ml de agua.



Anexo 2

Procedimiento para Caracterización Elemental (Mayoritarios y Traza)

Material Particulado Suspendido

Una vez obtenidas las fracciones biodisponible, oxidada, reducida y residual se someten a tratamiento mediante el sistema de digestión de muestras por micro ondas (GO 60 Hz de la marca Anton Paar) para optimizar la rutina de análisis de muestras ambientales.

Para la digestión de las muestras se utilizaron los siguientes reactivos:

6 ml de Ácido Nítrico HNO_3 al 70 %

2 ml de Ácido Clorhídrico HCl .

1 ml de Peróxido de Hidrogeno H_2O_2 .

El proceso del Multiwave GO utilizo una rampa de 10 min para llegar a 180 °C, sostuvo esa temperatura durante 10 min y procedió a enfriar las muestras durante 10 min.

Durante la digestión los ácidos disuelven los metales y calcinan la materia orgánica. La ventaja de hacer la digestión en un sistema de micro ondas, es que los metales como el mercurio (Hg) que tienden a evaporarse por el incremento de temperatura, no se pierden ya que el vial del micro ondas esta adecuado para soportar una presión de hasta 20 atm, evitando así la pérdida de metales por evaporación y obteniendo así la concentración real de elementos de cada muestra.

Algunas muestras presentaron la formación de silicatos por lo que debieron pasadas por papel filtro de micro poro (11 μm), se colocaron en



matraces volumétricos de 50 ml y fueron aforados con agua destilada, para su posterior análisis en el ICP.



Anexo 3

Procedimiento para Determinación Isotópica

A cada una de las fracciones obtenidas se le agrega un estándar de control interno de ^{232}U ($117.8 \pm 0,6 \text{ mBq g}^{-1}$) y ^{229}Th ($104.04 \pm 0.6 \text{ mBq g}^{-1}$) con lo que se obtiene la actividad de los isotopos de interés.

Preconcentración de Actínidos Mediante Hidróxido Férrico.

1. El residuo de cada uno de los procedimientos anteriores se 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 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 Uranio y Torio por Intercambio Iónico utilizando columnas de resinas cromatográficas, UTEVA.

1. El precipitado obtenido de la centrifugación se disuelve en 5 ml de HNO_3 3 M.
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 HNO_3 3 M dos veces por la columna.
4. Para la extracción del Th contenido en la muestra se pasan 4 ml de HCl 9 M seguidos por 20 ml de HCl 5 M.



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, L., 1984)

1. La fase acuosa que contiene los isótopos de interés se evapora hasta aproximadamente 2 ml.

2. Se agrega 1 ml de Na_2SO_4 0.3 M para evitar la adsorción en las paredes del recipiente.

3. Se evapora a sequedad. Se añaden 300 μl de H_2SO_4 concentrado para disolver el precipitado.

4. Se agregan 4 ml de H_2O 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 U la electrolisis se lleva a cabo durante 1 h a una intensidad de 1.2.

8. Para el Th las condiciones de la electrolisis son 2 h a 1.5 A. La Figura 1 muestra imágenes de los procedimientos antes descritos.

La concentración de actividad de U y Th en las muestras de material particulado se determinaron empleando las siguientes ecuaciones:

Eficiencia de Medición



$$\varepsilon_{med} = \frac{\left(\frac{Suma\ est}{T_{med}}\right) - \left(\frac{Fondo\ est}{T_{med}}\right)}{(Cant\ est)(Act\ est)} \dots\dots\dots(1)$$

donde

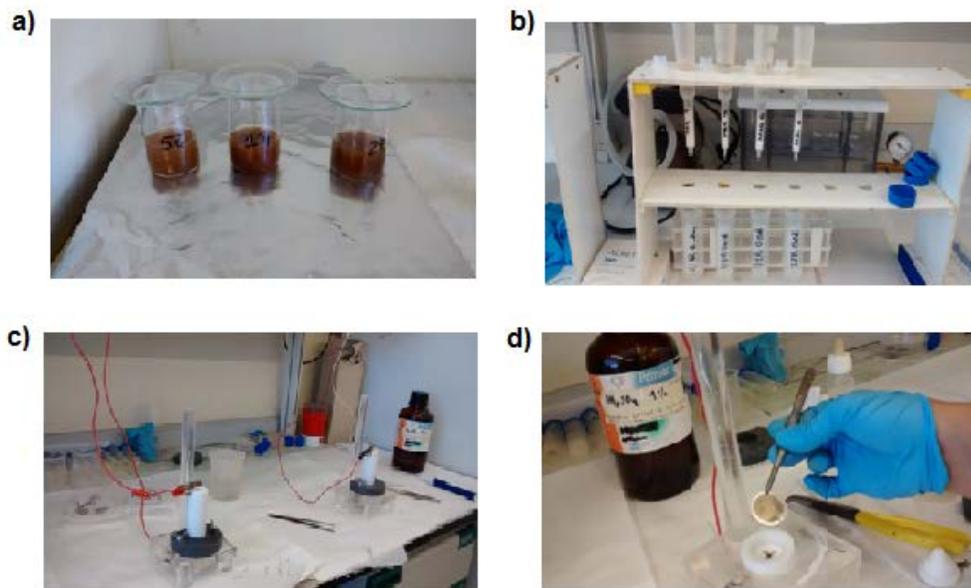


Figura 1. Procedimiento para determinación isotópica a) extracción secuencial, b) separación por intercambio iónico, c) electrodeposición y d) plancheta electrodepositada.



ϵ_{med} : Eficiencia de medición

Suma est: Número de cuentas del estándar

T_{med} : Tiempo de medición de la muestra en s

Fondo de est: Número de cuentas del fondo correspondientes al estándar

Cant est: gr añadidos del estándar

Act est: Actividad con la que cuenta el estándar

Incertidumbre en la Eficiencia de Medición

$$I_{\epsilon_{med}} = \sqrt{\left(\frac{I_{est}}{Act_{est}}\right)^2 + \left(\frac{suma_{est} + fondo_{est}}{suma_{est} - fondo_{est}}\right)^2} \dots\dots\dots(2)$$

donde

$I_{\epsilon_{med}}$: Incertidumbre en la eficiencia de medición

I_{est} : Incertidumbre del estándar

Act_{est} : Actividad específica del estándar

Suma est: Número de cuentas del estándar

Fondo de est: Número de cuentas del fondo correspondientes al estándar

Actividad

$$A = \left(\frac{suma_{is} - fondo_{is}}{T_{med}}\right) / \epsilon_{med} \dots\dots\dots(3)$$

donde

A: Actividad del isótopo

Suma is: Número de cuentas del isotopo correspondiente



Fondo is: Número de cuentas para el isotopo correspondiente en la medición del fondo

T med: Tiempo de medición de la muestra

ϵ_{med} : Eficiencia de medición

Incertidumbre Relativa de la Actividad

$$I_{rel} A = \sqrt{(I_{ef MED})^2 + (1/suma is)} \dots\dots\dots(4)$$

donde

$I_{rel} A$: Incertidumbre relativa de la actividad del isotopo

$I_{ef MED}$: Incertidumbre de la eficiencia de medición

Suma is: Número de cuentas del isotopo correspondiente

Incertidumbre Absoluta de la Actividad

$$I_{abs} A = (A)(I_{rel} A) \dots\dots\dots(5)$$

donde

$I_{abs} A$: Incertidumbre absoluta de la actividad

A_{is} : Actividad del isótopo

$I_{rel} A$: Incertidumbre relativa de la actividad del isotopo

Actividad Especifica

$$A_{esp} = A / masa \dots\dots\dots (6)$$

donde

A_{esp} : Actividad específica del isotopo correspondiente

A: Actividad del isótopo

Masa: gr de muestra

Incertidumbre Absoluta de la Actividad Especifica



$$I_{abs} A_{esp} = (A_{esp}) * (I_{rel} A) \dots\dots\dots (7)$$

donde

$I_{abs} A_{esp}$: Incertidumbre absoluta de la actividad especifica

A_{esp} : Actividad específica del isotopo correspondiente

$I_{rel} A$: Incertidumbre relativa de la actividad del isotopo

Rendimiento Químico

$$RQ = \left(\frac{SUMA\ is}{(Act\ est)(1)(T\ med)} \right) \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

donde

RQ: Rendimiento químico de la muestra

Suma is: Número de cuentas del isotopo correspondiente

Act est: Actividad con la que cuenta el estándar

T med: Tiempo de medición de la muestra en segundos



Anexo 4

Porcentajes de Concentración de Elementos Mayoritarios y Traza

Cuadro1. Porcentaje de concentración (%) de elementos mayoritarios y traza (mg kg^{-1}) en partículas de 25 μm de la zona superficial

Elemento /punto	Biodisponible					Oxidada					Reducida					Residual				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Mayoritarios																				
Fe	0	1	0	0	0	29	24	27	21	16	55	51	56	59	66	16	24	17	20	18
Mg	55	44	62	52	50	9	11	7	10	8	18	11	11	9	12	18	33	20	29	30
Ca	75	80	77	80	73	7	8	7	9	7	14	9	14	9	13	3	3	2	2	8
Traza																				
Pb	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	100	95	94	99	100	0	5	5	1	0
V	8	2	4	2	1	13	12	14	9	9	47	56	48	44	34	32	31	33	44	56
Ni	10	14	9	19	0	51	22	48	41	0	13	2	17	7	9	26	63	26	33	91
Ti	0	0	0	0	0	32	27	28	24	24	1	2	3	3	1	67	71	69	73	75
Tl	3	4	3	4	5	90	93	94	93	92	0	0	0	0	0	7	4	4	2	2
Sr	62	56	50	56	42	10	15	23	17	26	19	18	18	16	17	8	11	9	11	16
Cu	20	24	19	20	18	14	16	21	16	17	26	29	25	31	35	40	31	35	33	30
Li	31	36	23	32	59	24	21	26	22	12	23	19	22	19	15	22	23	29	27	14
Zn	29	37	27	38	22	35	23	19	20	18	22	25	39	28	41	15	14	15	14	19
Mn	31	34	52	40	50	6	5	4	4	4	62	60	43	55	45	1	2	1	1	1



Cuadro 2. Porcentaje de concentración (%) de elementos mayoritarios y traza (mg kg^{-1}) en partículas de $11 \mu\text{m}$ de la zona superficial

Elemento /punto	Biodisponible					Oxidada					Reducida					Residual				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Mayoritarios																				
Fe	3	1	4	4	25	11	10	22	18	13	77	77	61	68	53	10	12	14	10	9
Mg	69	73	65	74	57	11	2	8	7	5	14	14	11	11	25	6	12	16	9	14
Ca	79	86	88	87	73	10	5	4	5	8	7	5	7	6	12	4	4	2	3	7
Traza																				
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	43	64	68	69	87	57	36	32	31	13
V	0	0	2	0	0	27	17	16	8	0	0	33	37	38	0	73	50	45	54	100
Ni	0	27	36	60	0	0	0	4	0	0	0	17	12	0	0	100	56	48	40	100
Ti	0	0	0	0	0	79	18	40	44	0	0	9	9	21	0	21	73	51	35	0
Tl	7	6	6	6	5	87	91	92	92	92	2	1	1	1	1	3	2	2	2	2
Sr	46	59	65	62	44	18	13	11	13	19	19	15	13	13	18	17	14	10	12	18
Cu	34	39	31	32	27	15	10	15	14	14	21	25	25	27	27	30	26	29	27	32
Li	46	57	30	33	27	18	13	25	23	25	19	15	22	22	23	17	14	23	22	25
Zn	49	48	38	35	23	22	19	16	14	13	0	20	36	35	46	29	13	10	16	18
Mn	97	40	36	45	59	3	1	5	5	0	0	59	58	50	41	0	0	1	0	0



Cuadro 3. Porcentaje de concentración de elementos mayoritarios y traza (mg kg^{-1}) en partículas de 25 μm de la zona profunda

Elemento /punto	Biodisponible					Oxidada					Reducida					Residual				
Mayoritarios	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Fe	1	0	0	0	0	3	5	4	3	5	87	81	83	88	85	10	14	12	9	10
Mg	69	48	55	66	66	2	6	4	4	3	14	20	19	15	16	15	27	22	14	15
Ca	95	88	91	89	87	1	2	2	8	2	4	9	7	3	11	0	1	0	1	0
Traza																				
Pb	17	7	7	8	0	0	0	0	0	0	83	85	83	75	100	0	8	10	17	0
V	11	5	5	0	0	0	5	8	9	0	44	54	49	26	50	44	36	38	66	50
Ni	28	21	22	23	17	0	11	6	0	11	28	31	32	47	50	45	37	40	30	22
Ti	0	0	0	0	0	39	49	31	35	40	2	2	0	5	10	59	48	69	60	50
Tl	6	3	6	7	6	89	93	92	91	94	0	0	0	0	0	5	3	2	2	0
Sr	74	67	74	63	69	7	8	7	13	8	11	17	12	13	15	7	8	7	12	8
Cu	32	12	25	29	18	15	16	14	13	18	26	45	33	26	36	26	27	27	31	27
Li	29	37	26	42	40	21	19	22	18	20	25	20	24	18	20	25	25	28	22	20
Zn	48	44	43	19	32	12	11	13	52	26	30	34	33	15	35	10	10	11	14	6
Mn	31	48	27	39	43	1	2	2	1	1	68	49	70	60	56	0	1	1	0	0



Cuadro 4. Porcentaje de concentración de elementos mayoritarios y traza (mg kg^{-1}) en partículas de $11 \mu\text{m}$ de la zona profunda

Elemento /punto	Biodisponible					Oxidada					Reducida					Residual				
Mayoritarios	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Fe	0	0	0	0	0	3	3	4	4	4	54	32	66	81	74	42	65	30	14	22
Mg	27	15	30	42	40	5	9	5	5	5	30	18	24	25	25	38	58	42	27	30
Ca	74	54	78	85	79	3	10	3	3	2	20	31	17	11	17	2	5	2	2	1
Traza																				
Pb	2	1	1	1	1	9	52	3	0	0	89	30	86	84	95	0	17	10	15	4
V	2	2	3	2	3	8	16	8	6	5	61	46	60	54	65	29	36	30	39	27
Ni	8	6	10	26	18	0	4	0	0	2	19	14	20	22	26	74	76	70	53	54
Ti	0	0	0	0	0	30	3	23	36	34	0	0	0	1	1	70	97	77	63	65
Tl	5	4	3	6	4	75	88	91	88	90	0	0	0	0	0	20	9	7	7	5
Sr	61	42	63	58	63	6	13	7	11	8	26	33	23	19	21	7	11	8	12	8
Cu	15	9	14	21	17	12	26	14	16	15	46	15	37	29	36	26	50	35	34	32
Li	44	30	26	28	28	15	18	22	22	21	23	19	25	24	25	18	34	28	26	25
Zn	27	15	31	39	24	10	18	12	11	10	50	38	43	29	57	13	29	14	20	9
Mn	22	16	24	31	27	3	9	3	2	2	72	67	71	65	70	3	7	2	1	1