

“Determinación de ²³⁴U y ²³⁸U en suelos de la zona nogalera de Jiménez en el estado de Chihuahua”

Caraveo-Castro Carmen del Rocío¹, Montero-Cabrera María Elena^{1*}, Méndez-García Carmen Grisel², Mendieta Mendoza Aurora³, Rentería Villalobos Marusia³

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Miguel de Cervantes 120, Complejo Ind. Chihuahua, Chihuahua CP 31136, Mexico

²Instituto de Física de la UNAM. Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria CP 04510, CDMX, México

³universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Zootecnia y Ecología, Chihuahua. Periférico Francisco R. Almada Km.1, Chihuahua, Chih, CP 31453, México.

Autor de correspondencia: elena.montero@cimav.edu.mx

I. INTRODUCCIÓN

En el estado de Chihuahua, se han reconocido 56 ubicaciones de depósitos de uranio. Recientemente se caracterizaron dos depósitos importantes de minerales de uranio, Victorino y San Marcos I [1, 2]. Bazán Barrón en 1978 [3] describió los depósitos de uranio en el estado de Chihuahua y la República Mexicana, indicando principalmente la génesis y la deposición de molibdeno y minerales de uranio, particularmente en la Sierra de Peña Blanca en el municipio de Aldama, Chihuahua. Además, es el primero en mencionar el mineral de uranio en la Sierra de Adargas, Mina La Herradura, Municipio Jiménez, Chihuahua [3]. El uranio metálico se oxida inmediatamente y no existe en la naturaleza. El uranio presenta cinco estados de oxidación, pero solo dos son estables. La especie tetravalente U (IV) forma UO₂, hidróxidos, fluoruros hidratados y fosfatos de muy baja solubilidad. La especie hexavalente U (VI) forma el ion uranilo o uranilo (UO₂)²⁺, la forma UO₃ y U₃O₈. El ion uranilo es soluble en agua [4]. El daño a la salud asociado con el uranio depende de su forma química y física, y de la ruta de exposición. La toxicidad química del uranio es la principal causa de preocupación, porque el uranio soluble causa daño de metales pesados al tejido renal [5]. El uranio, en condiciones de reducción, tiene una valencia de +4 y es insoluble; En condiciones de oxidación, toma valencia +6 y forma el ion uranilo (UO₂)²⁺, soluble. Las rocas ígneas y los minerales comúnmente se presentan en estado de oxidación uranio + 4 [4]. La relación de actividad ²³⁴U / ²³⁸U a menudo está lejos del valor de equilibrio en el agua y también puede ocurrir en las rocas [6]. Este desequilibrio está relacionado con el fenómeno de cambio en el estado de oxidación debido a la desintegración alfa o los efectos del "retroceso" [4]. La actividad de uranio en los suelos es de aproximadamente 15 Bq / kg de ²³⁸U (aproximadamente 1.2 mg / kg) con una actividad típica de 10–50 Bq / kg (0.4 a 2 mg / kg) [7, 8]. Uno de los principales productos del área de Jiménez es la nuez pecanera. Debido a la presencia de depósitos de uranio cercanos y al uso de fertilizantes, es muy importante conocer la concentración actual de actividad de ²³⁸U y ²³⁴U en el suelo de esta área agrícola.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Descripción del área de estudio.

El municipio de Jiménez está ubicado al sureste del estado de Chihuahua (27 ° 08 "N, 104 ° 55" O), con una altitud de 1,380 metros sobre el nivel del mar. Ocupa el 4.3% del estado con un total de 243 localidades [9].

B. Recolección de muestras.

El muestreo de suelo se realizó en 7 zonas de acuerdo con la norma mexicana NMX-AA-132-SCFI-2016 [10]. La ubicación de los puntos de muestreo se obtuvo utilizando el sistema de geo-posicionamiento global (GPS). Figura 1.

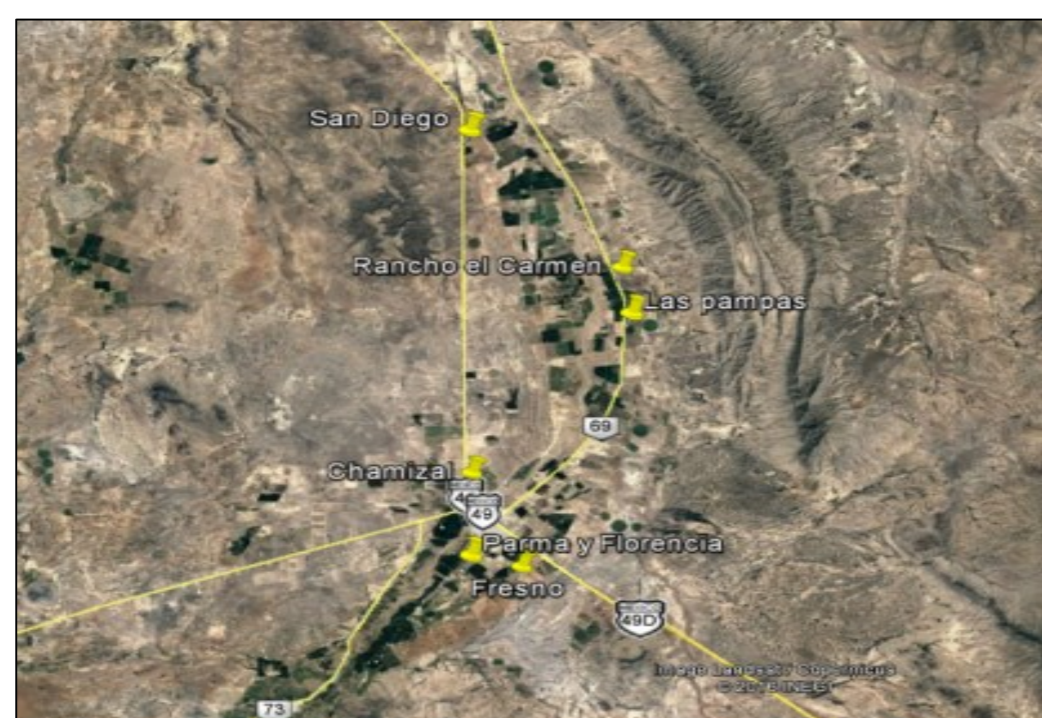


Figura 1 Ubicación de puntos de muestreo en Jiménez, Chihuahua

C. Procedimiento radioquímico para determinar la concentración de ²³⁸U y ²³⁴U en muestras de suelo y material de referencia IAEA-375

Todas las muestras se digirieron con HNO₃ (c) (J.T.Baker), HClO₄ (c), (J.T.Baker) y HF (c) (Meyer), en recipientes de digestión con ácido Parr modelo 4745, a 145 ° C durante 9 horas. Se utilizaron dos formas para la determinación de U: la primera, mediante centelleo líquido en un espectrómetro PERALS (ORDELA, Inc.); y el segundo, por espectroscopía alfa. Para cuantificar las actividades de los isótopos de uranio natural, todas las muestras se fortificaron antes de la digestión con una solución de actividad certificada de ²³²U. Centelleo líquido: se aplicó el procedimiento descrito por McDowell [11], se usó el líquido de centelleo de extracción URAEX® (ETRAC); El diagrama de flujo se presenta en la Figura 2.

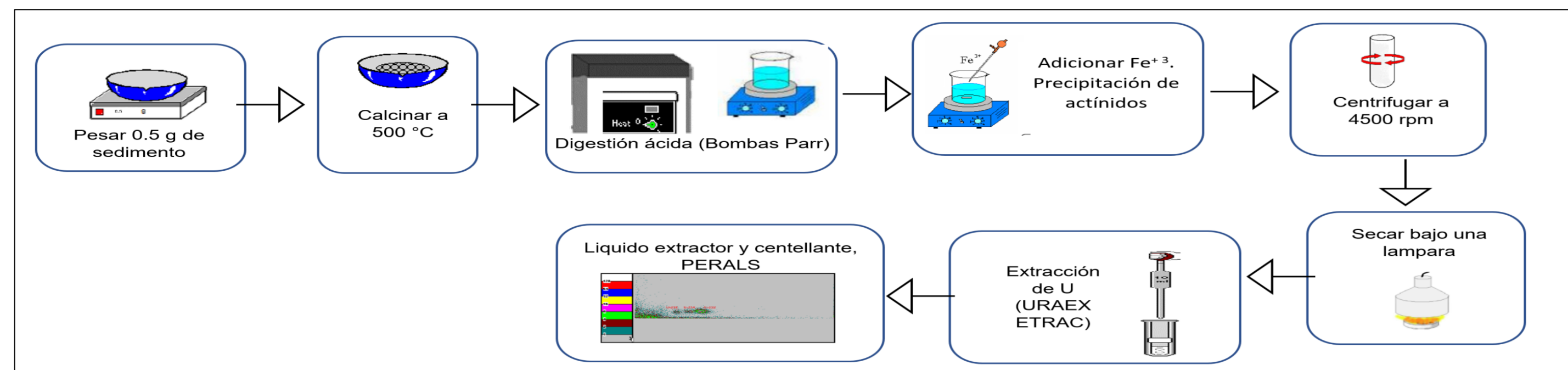


Figura 2 Diagrama de flujo radioquímico para determinar la concentración de ²³⁸U y ²³⁴U por centelleo líquido PERALS

Espectroscopía alfa: para garantizar la extracción de uranio solamente, la solución resultante de la digestión se filtró a través de una resina de intercambio iónico UTEVA (Eichrom). La solución de uranio extraída fue electrodepositada en una plancha de acero inoxidable por el método de Hallstadius [12]. La plancheta se colocó en una cámara alfa 7401VR al vacío y se midió durante 48 horas. Las actividades de uranio de los isótopos de uranio natural se calcularon utilizando la relación de intensidades de las transiciones alfa de los isótopos respectivos (ecuación 1). El diagrama de flujo se presenta en la Figura 3.

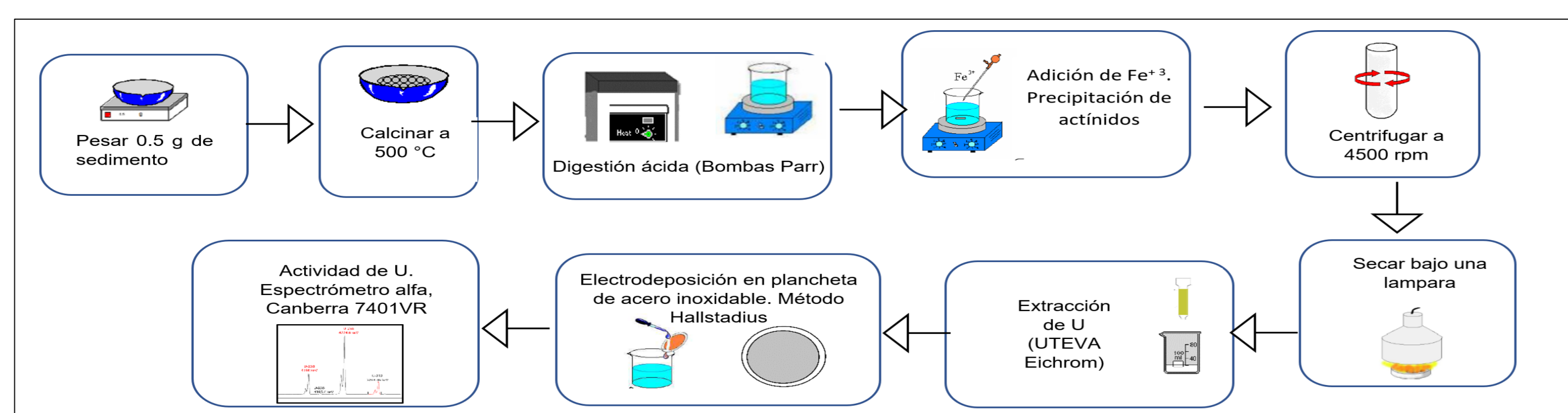


Figura 3 Diagrama de flujo radioquímico para determinar la concentración de ²³⁸U y ²³⁴U usando espectrometría alfa de alta resolución

Para garantizar que el contenido total de uranio en el material de referencia certificado (MRC) se realizó un análisis por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). El proceso de digestión del IAEA-375 para el análisis elemental se presenta en la Figura 4.

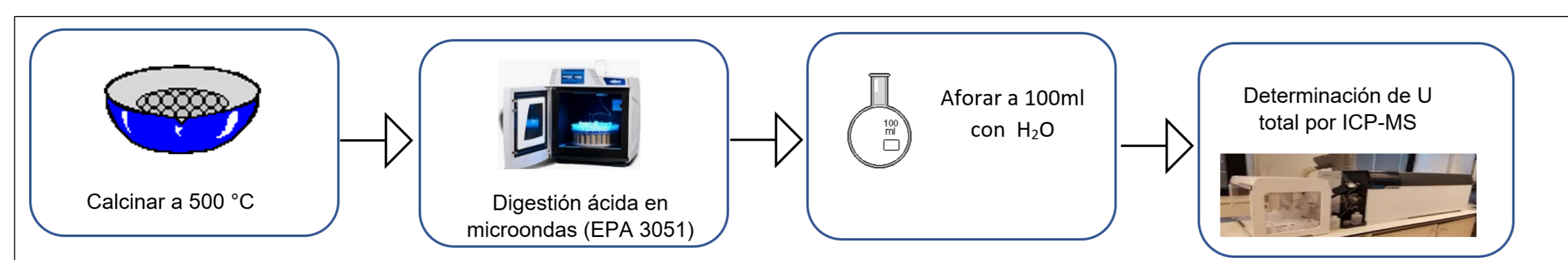


Figura 4 Diagrama de flujo para el análisis de la MRC del IAEA-375 utilizando ICP-MS

A) Cálculo de actividad

La actividad se determina por separado para los isótopos de uranio (²³⁸U y ²³⁴U) presentes en las muestras; Esto se hace aplicando la ecuación:

$$A = \text{cps}_{\alpha \text{ isótopo}} * A_{\text{trazador adicionado}} * (\text{cps}_{\alpha \text{ trazador adicionado}})^{-1} \text{ (Bq) (1)}$$

Dónde:

- cps_{α isótopo}: área en el espectro del isótopo de interés registrado en la medición de la muestra.
- A_{trazador adicionado}: actividad del trazador (²³²U) agregada a la muestra.
- cps_{α trazador adicionado}: área en el espectro del trazador agregado, registrada en la medición de muestra.

III. RESULTADOS

La Tabla I muestra los resultados para el MRC del IAEA-375, para la comparación de los tres procedimientos aplicados. Ejemplos de los espectros se trazan en las Figuras V y VI.

Espectrómetro alfa del IAEA-375

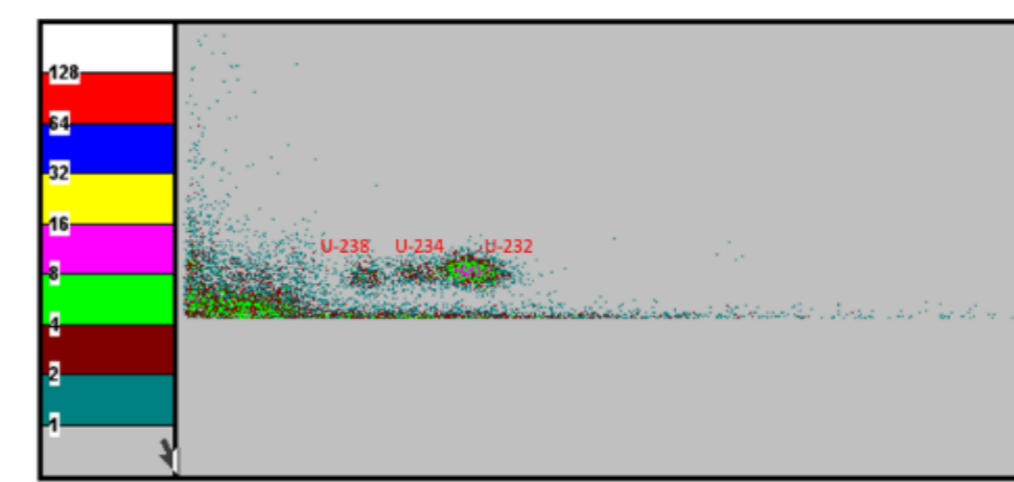


Figura V Espectro del material de referencia IAEA-375 en el espectrómetro PERALS.

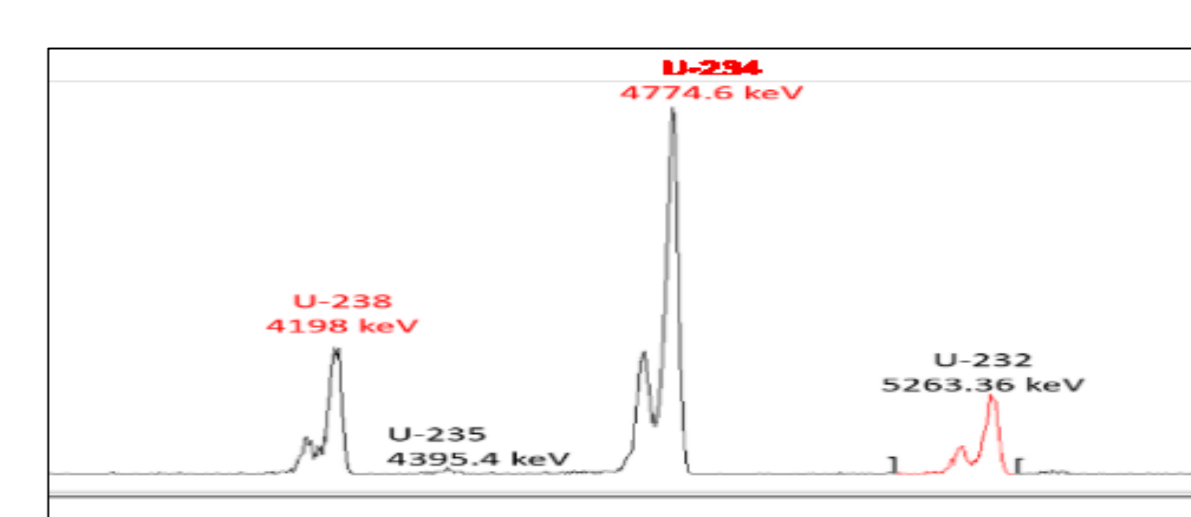


Figura VI Espectro de material de referencia IAEA-375 en el espectrómetro alfa

Tabla I

Resultados del material de referencia del IAEA-375, por el equipo de detección: ICP-MS, centelleo de líquidos PERALS y espectrometría alfa de alta resolución.

Isótopo	Actividad (Bq)	Concentración de actividad	²³⁴ U / ²³⁸ U	IAEA-375 (Bq/kg) ^a	% RQ ^b
Técnica de extracción URAEX					
²³⁸ U	4.963	22.80(2)	0.94	19.0 - 29.8	91.9
²³⁴ U	3.131	21.53(2)		17-32.5	
²³⁸ U	4.337	21.76(1)	0.90	19.0-29.8	95.52
²³⁴ U	3.581	19.64(1)		17-32.5	
Extracción de U utilizando UTEVA					
²³⁸ U	4.610	22.11(2)	0.77	19.0-29.8	96.73
²³⁴ U	3.553	17.04(2)		17-32.5	
²³⁸ U	4.266	20.46(1)	0.86	19.0-29.8	95.02
²³⁴ U	3.672	17.61(1)		17-32.5	
Determinación de U total ICP-MS					
ppm		1.8		1.66-2.05 ^b	

(a), (b) valores de rango de la hoja de referencia del material de referencia IAEA-375 (b) RQ - valores de recuperación química

La Tabla II muestra los resultados de concentración de actividad para la muestra de suelo, obtenidas por ambos procedimientos, la extracción usando la resina UTEVA y la espectrometría alfa de alta resolución, así como también usando el extractor centelleante URAEX + espectrómetro PERALS. Ejemplo de el espectro obtenido en las determinaciones de U en suelo de Jiménez se muestra en la Figura VII.

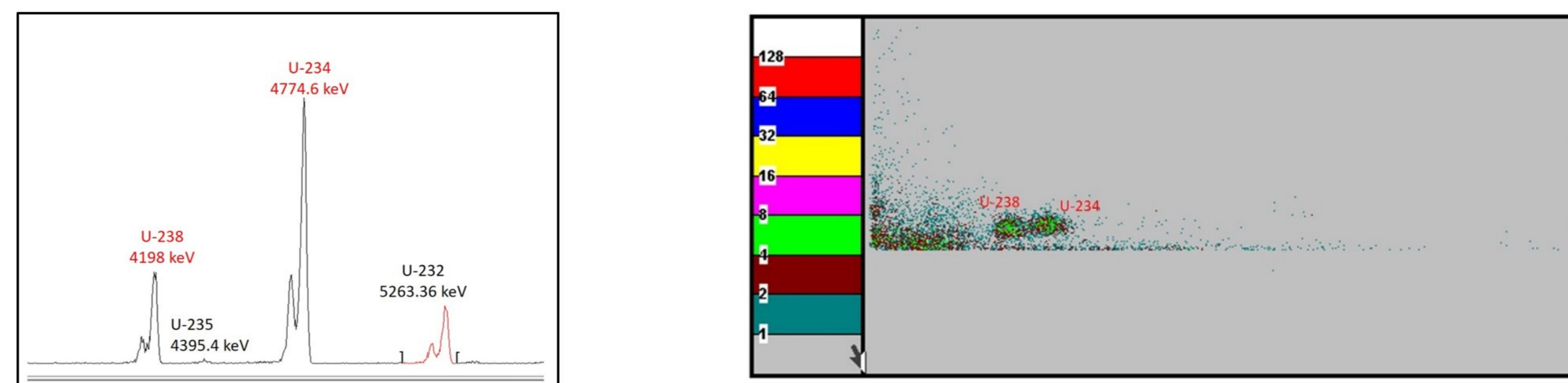


Figura VII Espectros del punto de muestreo de Pavolari

Tabla II

Comparación de las actividades de U obtenidas por el equipo PERALS y espectrometría alfa en muestras de suelo

Zona de estudio	Isótopo	Concentración de actividad (Bq/g)	ALPHA		PERALS	
			U TOTAL (Bq/g)	²³⁴ U / ²³⁸ U	Concentración de actividad (Bq/g)	U TOTAL (Bq/g)
Pampas	²³⁴ U	0.419(4)	0.701	1.48	0.404(5)	0.676
	²³⁵ U	0.003(4)			ND	
	²³⁸ U	0.282(4)			0.272(5)	
Diego	²³⁴ U	0.089(8)	0.160	1.25	0.081(9)	0.143
	²³⁵ U	0.004(8)			ND	
	²³⁸ U	0.071(8)			0.061(2)	
Carmen	²³⁴ U	0.035(2)	0.062	1.29	0.030(2)	0.057
	²³⁵ U	0.002(2)			ND	
	²³⁸ U	0.027(2)			0.027(2)	
Pavolari	²³⁴ U	0.048(6)	0.0928	1.09	0.059(8)	0.101
	²³⁵ U	0.000(6)			ND	
	²³⁸ U	0.044(6)			0.041(8)	
Chamizal 1 y 2	²³⁴ U	0.036(1)	0.0612	1.63	0.026(2)	0.050
	²³⁵ U	0.002(1)			ND	
	²³⁸ U	0.022(1)			0.025(2)	
Ángel Fernández	²³⁴ U	0.035(1)	0.063	1.25	0.028(5)	0.052
	²³⁵ U	0.015(1)			ND	
	²³⁸ U	0.028(1)			0.024(5)	

* ND. Actividad no detectada por el dispositivo

Los valores de actividad y concentración de masa reflejados en la Tabla I están dentro de los límites reportados en la Hoja de referencia del material certificado del IAEA-375, validando así los resultados de las muestras de suelo analizadas por los dos procedimientos. La Tabla II también muestra los valores de la relación de actividad isotópica AR (²³⁴U / ²³⁸U) para las muestras estudiadas, con todos los valores AR > 1. Los resultados de esta relación isotópica pueden explicarse por el hecho de que los átomos ²³⁴U han sido sometidos al llamado efecto de "recoil" de la desintegración alfa, que resulta en condiciones de oxidación, y luego, son más solubles que ²³⁸U [13], por lo que se sugiere que las fuentes de uranio en áreas cercanas al estudio se han lixiviado y luego el uranio ha sido adsorbido por los suelos estudiados.

IV. CONCLUSIONES

- Los métodos radioquímicos para la determinación de ²³⁸U y ²³⁴U implementados para el suelo fueron validados con éxito, a través de su aplicación satisfactoria al MRC del IAEA-375.
- Ninguna de las muestras de suelo excede el valor recomendado por la EPA 2016, sin embargo, están por encima del promedio mundial reportado por UNSCEAR 2010.
- La relación de actividad ²³⁴U / ²³⁸U sugiere que el uranio en el suelo Jiménez se adsorbe en su matriz y el uranio proviene de fuentes más lejanas, donde se ha lixiviado. Es decir, el uranio es móvil en el área de Jiménez.

V. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Reyes-Cortés, L. Fuentes-Cobas, E. Torres-Moye, H. Esparza-Ponce, M. Montero-Cabrera, MinPe, 99 (2010) 121-132. DOI: 10.1007/s00710-009-0104-z
- [2] M. Reyes-Cortés, L.A. Reyes-Cortés, S. Espino Valdez, M. Rentería-Villalobos, J.C. Burillo Montañar, M.E. Montero-Cabrera, Rev. Mex. Cien. Geol., 29 (2012) 659-675.
- [3] S. Bazán Barrón, Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, XXXIX (1978) 25-33. <http://boletinsgm.igeoci.unam.mx/bsgm/vols/epoca03/2902/1978-39-2%20Bazan.pdf>
- [4] B. Bourdon, G.M. Henderson, C.C. Lundstrom, S.P. Turner, Introduction to U series geochemistry, in: B. Bourdon, G.M. Henderson, C.C. Lundstrom, S.P. Turner (Eds.) Uranium Series Geochemistry: Reviews in Mineralogy and Geochemistry Mineralogical Society of America, 2003, pp. 1-19. ISBN 978-0-939950-64-5. DOI: 10.2113/0520001
- [5] X. Arzuaga, S.H. Riehl, A. Bathija, G.S. Cooper, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 13 (2010) 527-545. DOI: 10.1080/10937404.2010.509015
- [6] M. Ivanovich, R.S. Harmon, Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences, Clarendon Press, Oxford, UK, 1992. ISBN: 978-92-1-142316-7
- [7] UNSCEAR, in: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, New York, USA., 2000.
- [8] UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Report of The Fifty-Seventh Session (2010), United Nations, Publications, 2010.
- [9] INEGI, in: <https://www.inegi.org.mx/temas/topografia/>
- [10] Secretaría de Economía, in: NMX-AA-132-SCFI-2016, Diario Oficial de la Federación, 4 de enero de 2017, Ciudad de México, 2016.
- [11] W.J. McDowell, in: ORDELA, Inc. USA., Oak Ridge, TN, 1994. ISBN 92-1-142143-8
- [12] L. Hallstadius, NIM Phys Res, 223 (1984) 266-267. DOI: 10.1016/0167-5087(84)90659-8
- [13] F. Chabaux, J. Riotte, O. Dequincey, U-Th-Ra Fractionation during Weathering and River Transport, in: B. Bourdon, G.M. Henderson, C.C. Lundstrom, S.P. Turner (Eds.) Uranium Series Geochemistry: Reviews in Mineralogy and Geochemistry Mineralogical Society of America, 2003, pp. 533 - 576. ISBN: 978-0-939950-64-5