



**CENTRO DE INVESTIGACION EN  
MATERIALES AVANZADOS, S.C.  
POSGRADO**

TESIS

QUE SE PRESENTA COMO REQUISITO PARA  
OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN  
CIENCIA Y TECNOLOGIA AMBIENTAL

"Uso de Radiación Sincrotrónica para la  
caracterización de especies de uranio de diversas  
fases"

**Director de Tesis**

Dra. María Elena Montero Cabrera

**Presenta**

Ing. Diana Cecilia Burciaga Valencia

CHIHUAHUA, CHIHUAHUA

DICIEMBRE 2010

# Uso de Radiación Sincrotrónica para la caracterización de especies de uranio de diversas fases

## INDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	i
<b>RESUMEN</b> .....	ii
Abstract.....	iv
<b>INTRODUCCION</b> .....	2
Uranio .....	2
Efectos del Uranio a la salud humana .....	3
Caracterización del área de estudio .....	3
Estado del arte .....	4
Objetivos .....	6
<b>MATERIALES Y METODOS</b> .....	7
Preparación de muestras .....	7
EXAFS .....	9
<b>RESULTADOS</b> .....	15
Preparación de muestras .....	15
EXAFS .....	20
<b>CONCLUSIONES</b> .....	34
<b>REFERENCIAS</b> .....	37

## INTRODUCCION

### URANIO

Los radionúclidos de ocurrencia natural de origen terrestre (también llamados primordiales) están presentes en distinto grado en el medio natural, incluyendo el cuerpo humano. Solamente aquellos radionúclidos con vidas medias comparables con la edad de la tierra, y sus productos de desintegración, existen en cantidades significativas (UNSCEAR. 2000). El Uranio, Torio y Potasio son los principales elementos que contribuyen a la radioactividad natural terrestre (Plant, Simpson et al. 1999). A pesar de la baja concentración del U en la corteza (aprox. 2.7 ppm), existen cerca de 200 especies minerales que contienen uranio como un constituyente estructural necesario (Finch and Murakami 1999). El Uranio tiene dos isotopos principales,  $^{238}\text{U}$  y  $^{235}\text{U}$ , que actualmente existen en una proporción de 99.3% de  $^{238}\text{U}$  a 0.7% de  $^{235}\text{U}$ , teniendo ambos, largas y complejas series de desintegración que terminan en un isótopo estable de Plomo (Plant, Simpson et al. 1999). Debido al interés en el U como recurso energético, y más recientemente, en su papel en problemas ambientales, los minerales de Uranio han sido objeto de una creciente atención. La mayor parte de los minerales de Uranio pueden ser colocados dentro de una de dos categorías: especies reducidas que contienen U como  $\text{U}^{+4}$ , y como especies oxidadas que contienen U como  $\text{U}^{+6}$  (Finch and Murakami 1999). La importancia de conocer el estado de oxidación del Uranio en un estudio radica en la disponibilidad del mismo en el ambiente, lo que está directamente relacionado con la movilidad del isótopo. Bajo condiciones reducidas el U(IV) es muy insoluble y tiende a precipitar como uraninita ( $\text{UO}_2$ ) insoluble. En condiciones oxidantes, el uranio se encuentra en su estado más oxidado  $\text{U}^{+6}$ , que en estado acuoso forma el ión uranilo  $\text{UO}_2^{+2}$ . Este ion fácilmente forma complejos con carbonatos e hidróxidos así como también con fosfatos y fluoruros. De ésta manera, el U(VI) es considerablemente más soluble que el U(IV) ya que la formación de complejos de uranio con carbonatos y fosfatos incrementa significativamente la solubilidad de los minerales de Uranio y la movilidad del Uranio en los sistemas medioambientales e influencia su transporte en el medio natural (Chabaux, Riotte et al. 2003). Aproximadamente un 5% de todos los minerales conocidos contienen Uranio como un constituyente estructural indispensable. Los minerales de Uranio presentan una notable diversidad química y estructural. La diversidad química, especialmente en la superficie terrestre, resulta de las diferentes condiciones químicas bajo las cuales se forman los minerales de Uranio. La precipitación de los minerales de U(VI) puede ocurrir en una gran variedad de ambientes, resultando en un número impresionante de minerales del ión uranilo. Debido a que la disolución de la uraninita puede ser rápida en condiciones acuosas y oxidantes, la disolución oxidante de uraninita causada por intemperismo conduce al desarrollo de un complejo conjunto de minerales de uranilo en asociación cercana a la uraninita (Finch and Murakami 1999). El entendimiento de las asociaciones de fase y la distribución espacial del uranio en escala granulométrica es esencial para el conocimiento de cuan disponible será éste para reaccionar con el agua de poro y en consecuencia los factores que afectan la cinética de desorción/disolución de las fases de Uranio (Catalano, Heald et al. 2004).

## EFFECTOS DEL URANIO A LA SALUD HUMANA

La exposición a la radiación puede dañar células vivas, causando la muerte en algunas de ellas y modificando algunas otras. La mayoría de los órganos y tejidos del cuerpo no se ven afectados por la pérdida de incluso un considerable número de células. Sin embargo, si el número de pérdidas es suficientemente grande, habrá un daño visible a los órganos que puede conducir a la muerte. Dicho daño ocurre en individuos que están expuestos a una radiación que excede el nivel umbral o límite. Otro tipo de daño por radiación puede ocurrir en las células que no fueron eliminadas sino modificadas. Dicho daño es usualmente reparado. Si la reparación no es perfecta, la modificación resultante será transmitida a células subsiguientes y puede eventualmente conducir al cáncer. Si las células modificadas son aquellas que transmiten información hereditaria a los descendientes del individuo expuesto pueden presentarse desordenes hereditarios (UNSCEAR. 2000).

La exposición al uranio natural se deriva de la minería, molienda y procesamiento de mineral de uranio, así como de la ingestión de agua subterránea naturalmente contaminada con uranio. La ingestión y la inhalación son las principales vías de entrada en el cuerpo. La absorción de uranio a través de los pulmones o vía digestiva es típicamente baja, pero puede variar dependiendo de la solubilidad de compuestos específicos. A partir de la sangre, las dos terceras partes de la uranio se excretan en la orina durante las primeras 24 horas y hasta el 80% y el 90% de uranio depositado en los huesos abandona el cuerpo en 1.5 años. Los principales efectos en la salud de preocupación documentados en relación con el uranio son renales, de desarrollo, la reproducción, disminución del crecimiento óseo, y daño en el DNA. Los efectos sobre la salud se derivan de los estudios en animales experimentales y de epidemiología humana. El Nivel Menor para Observar Efectos Adversos (Lowest Observed Adverse Effect Level – LOAEL en inglés) que se deriva de los estudios en animales es de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  por inhalación y  $60 \mu\text{g} / \text{kg}$  de peso corporal / día para la ingestión. Teniendo en cuenta los factores de seguridad para las especies y la variación individual, la ingestión LOAEL se corresponde con el consumo diario establecido por la Organización Mundial de la Salud en su Norma de Agua Potable a  $2 \mu\text{g} / \text{L}$ . Sobre la base de consideraciones económicas, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha establecido como máximo nivel de contaminantes  $30 \mu\text{g}$  de U / L de agua (Brugge, de Lemos et al. 2005).

## CARACTERIZACION DEL AREA DE ESTUDIO

El estado de Chihuahua es un área semi desértica. La mayor parte del área urbana de la Ciudad de Chihuahua (758,791 habitantes, INEGI 2005) está localizada en lo que se denomina valle de Chihuahua- Sacramento. Esta es un área de 6 km de ancho por cerca de 32 km de largo y está orientada de norte a sur. En esta localización existen al menos dos zonas que presentan rocas que contienen minerales radioactivos: la zona de Pastorías al suroeste y la de Majalca-Sacramento al noroeste (Reyes-Cortes, Montero-Cabrera et al. 2007).

La investigación del valle, sugiere que estas dos zonas pudieran contribuir con minerales de uranio a los depósitos aluviales. El agua que lixivia los afloramientos recarga los acuíferos y, en principio, los minerales de uranio podrían estar presentes en la base del valle.

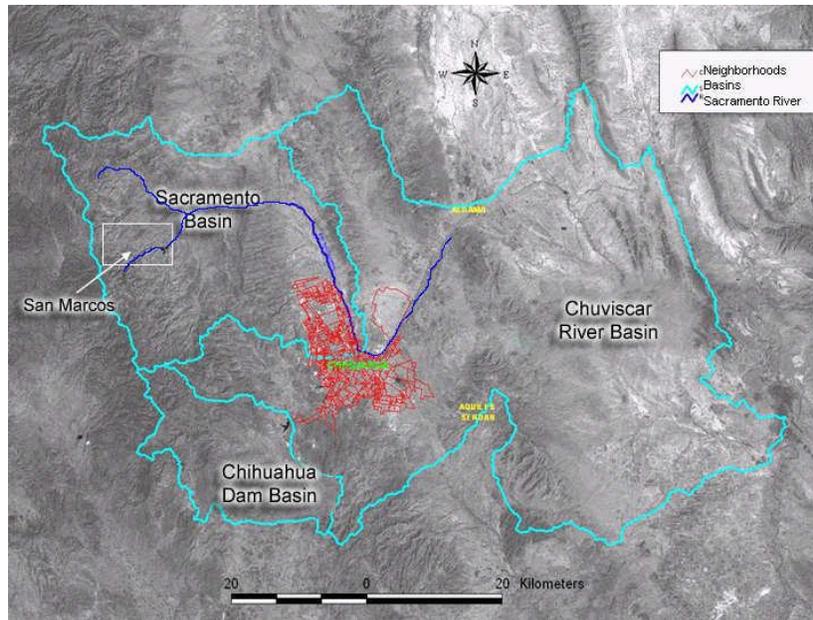


Fig. 1. Localización del Valle Chihuahua-Sacramento.

Los siguientes minerales de Uranio fueron identificados en los depósitos del área de San Marcos: uraninita, uranofano ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ), metatyuyamunita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3 - 5(\text{H}_2\text{O})$ ), bequerelita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ ) y un oxihidróxido de uranio y plomo (probablemente masuyita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ )). La ocurrencia de bequerelita es la segunda reportada en un depósito Mexicano de uranio. (Reyes-Cortés, Fuentes-Cobas et al. 2009).

Además de esto, se han encontrado altos valores la relación de actividades U234/U238 en agua, no solo cerca de los sitios conocidos como uraníferos, sino también dentro de la ciudad, que sugieren que el valle de Chihuahua es casi totalmente una zona uranífera. (Rentería Villalobos 2007) (Burciaga-Valencia, Reyes-Cortés et al. 2010).

## ESTADO DEL ARTE

Partiendo del entendido previo de la gran variedad de compuestos de Uranio que existen en nuestro medio ambiente y la potencial disponibilidad de los mismos en los ecosistemas de inmediato y mediano alcance que se han observado, resulta necesaria la posibilidad de identificación de las especies de uranio presentes. Y no solo lo anterior sino también información a nivel molecular de las esferas de coordinación que rodean al átomo central. En las ocasiones en las que el Uranio está presente en una fase cristalina suficientemente concentrada, su especiación puede ser determinada usando Difracción de Rayos X (XRD, X-ray Diffraction). Sin embargo, cuando la concentración de fases cristalinas que

contienen Uranio está por debajo de aquella necesaria para su identificación por XRD (usualmente <1% en volumen) o cuando el uranio está presente en una fase no cristalina o como complejos adsorbidos en superficies minerales, son requeridos otros métodos de caracterización a escala molecular. Una de las técnicas actuales más efectivas para determinar la especiación a nivel molecular de iones de actínidos y metales pesados en concentraciones diluidas de materiales complejos es la Espectroscopia de Absorción de Rayos X extendida de Estructura Fina, EXAFS por sus siglas en inglés (Extended X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy). El EXAFS es particularmente útil cuando los iones en estudio se encuentran en fases no cristalinas (por ejemplo sólidos desordenados, geles, soluciones acuosas, etc.) o están adsorbidos en las superficies de otros sólidos. Por medio de ésta técnica se han llevado a cabo numerosos estudios para caracterizar la especiación de contaminantes en muestras ambientales incluyendo colas de beneficios mineros, suelos y sedimentos contaminados. El análisis de los espectros que arroja un estudio de EXAFS a través de una prueba capa por capa nos ofrece información cuantitativa del número, distancia e identidad de los primeros, segundos, y, en el mejor de los casos, terceros vecinos más cercanos alrededor del elemento absorbente. Actualmente, el análisis de EXAFS, puede proveer información estructural acerca del primer y segundo vecinos alrededor del absorbente, comparable con la que se obtendría por medio de un análisis de Rayos X en monocristal, pero en sólidos complejos. La espectroscopia de EXAFS ha sido utilizada para determinar la especiación a nivel molecular del uranio en modelos de compuestos cristalinos, modelos de sistemas de sorción, vidrios y fundidos de silicato, formas de residuos radioactivos sintéticos o sus análogos naturales, suelos contaminados, etc. Estos estudios de EXAFS han sido capaces de diferenciar entre los átomos axiales y ecuatoriales alrededor del Uranio y han podido detectar segundos vecinos alrededor del uranio, incluso en sistemas complejos de sorción con agua presente. Las aplicaciones de ésta técnica en investigación son innumerables para la ciencia actual.

Cuando tenemos una sustancia que presenta una fase o una mezcla de fases precipitadas con adsorción de uranio, pueden ser determinadas potencialmente las especies de uranio presentes por medio de un análisis de componentes principales (PCA, Principal Components Analysis) y/o una comparación lineal por mínimos cuadrados. En éste caso es indispensable contar con un espectro modelo de compuestos que contengan uranio para comparar con el espectro de la sustancia desconocida (Catalano and Brown Jr 2004). Con éste objetivo Jeffrey G. Catalano, and Gordon E. Brown Jr. han realizado una compilación de 19 espectros de referencia de diferentes fases de Uranio (Ver (Catalano and Brown Jr 2004)). Sin embargo, en dicha publicación no se encuentra contemplada la Becquerelita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ ) ni la Metatyuyamunita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). La Becquerelita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ ) es parte de un complejo grupo de más de veinte especies de óxidos de uranio hidratados (Gorman-Lewis, Burns et al. 2008). La Metatyuyamunita y su forma hidratada, la Tyuyamunita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5-8\text{H}_2\text{O}$ ), son uranovanadatos de calcio, que también son especies importantes para el estudio de los yacimientos y la interacción del agua con los minerales y compuestos de uranio. Su disolución provoca complejos del ion uranio con carbonatos, contribuyendo a la movilización del uranio y su posible afectación al ambiente y los

humanos (Davis, Meece et al. 2004). Estos compuestos son, a su vez, parte del complejo de minerales que se han encontrado en los alrededores de la Ciudad de Chihuahua en la zona de estudio.

Dentro del conjunto de técnicas de análisis cualitativo y cuantitativo de fases uraníferas se cuenta con la llamada Espectrometría Alfa. La espectrometría alfa (EA) tiene aplicaciones en mediciones de datos para desintegraciones nucleares, estudios geológicos y de desechos nucleares, así como en otros trabajos que requieran la determinación de contenidos de actínidos. Las fuentes para EA deben ser finas y uniformes, que produzcan pequeños anchos a la mitad de la altura de las señales en los espectros (que se relaciona con la resolución energética) para obtener medidas exactas. Las fuentes para EA producidas por electrodeposición consisten en un depósito radiactivo sobre un sustrato metálico (cátodo de la celda electroquímica). Las fuentes de U natural preparadas por el método de Hallstadius contienen Pt co-precipitado, originado por la disolución del ánodo durante la electrodeposición (Beesley, Crespo et al. 2009). Un trabajo reciente publicado en otra parte ha reportado un estudio sobre la morfología y distribución espacial de los depósitos de U/Pt en relación con la especiación química del U, usando microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X dispersiva en energía, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X y de estructura fina de la absorción de rayos X (XAFS). Sin embargo, en dicho trabajo no se presentó información concluyente sobre la identificación de las fases de uranio depositadas. Este factor resulta por demás relevante ya que está asociado con la vida media de los radionúclidos que a su vez afecta la resolución de alta energía que se logra en los espectros alfa con éstas fuentes.

En este trabajo se presenta la utilización de las técnicas de Espectroscopia de estructura fina de la absorción de rayos X para caracterizar las estructuras cristalinas de las especies de uranio de las fases que nos ocupan en la zona de estudio.

### **Objetivo General**

Caracterizar las estructuras cristalinas de las especies de uranio de diversas fases mediante la Espectroscopia de estructura fina de la absorción de rayos X.

**Objetivo particular 1.-** Sintetizar una muestra pura de Becquerelita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ ) y después obtener e interpretar el espectro de estructura fina de la absorción de rayos X del compuesto, que posteriormente sirva de modelo comparativo para la caracterización de muestras minerales desconocidas de nuestra zona de estudio.

**Objetivo particular 2.-** Obtener e interpretar el espectro de estructura fina de la absorción de rayos X de la Metatyuyamunita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), así como los patrones de XRD que a posteriori podamos utilizar en el análisis de muestras ambientales de nuestro propio entorno.

**Objetivo particular 3.-** Investigar y determinar las fases de uranio que se encuentran en las planchetas metálicas electro depositadas por medio del método de Hallstadius.

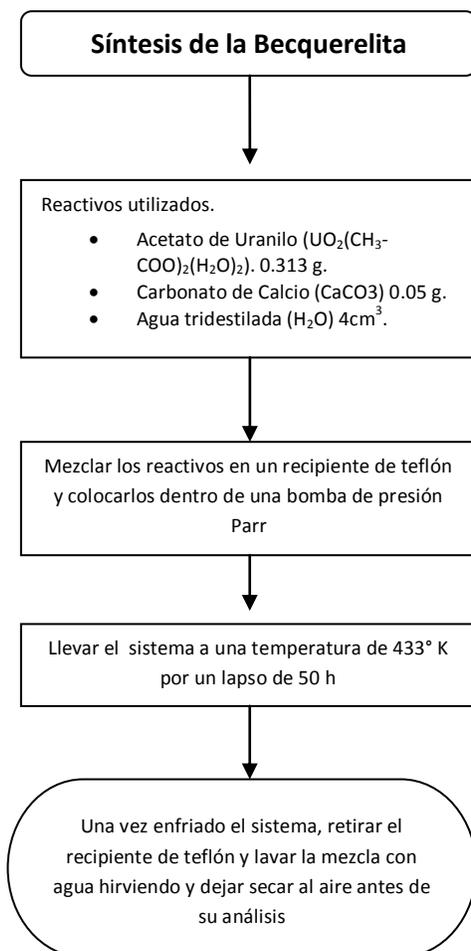
## MATERIALES Y METODOS

Para poder llevar a cabo la técnica de Espectroscopia de absorción de rayos X, es necesaria una preparación de las muestras con el objetivo de que sean, en principio, lo más finas, puras y homogéneas posible.

### PREPARACION DE MUESTRAS

Becquerelita.

Para la síntesis de éste material se utilizó como base un procedimiento descrito en el artículo de (Gorman-Lewis, Fein et al. 2008) que se describe esquemáticamente a continuación.



## Metatyuyamunita

Esta fase fue extraída de rocas con alto contenido mineral provenientes de la zona uranífera conocida como Peña Blanca en el norte del municipio de Chihuahua. Una vez pulverizada la muestra se sometió a secado en una estufa en el laboratorio a 110°C por 24 horas para asegurar que la fase presente era en efecto Metatyuyamunita y no la fase hidratada Tyuyamunita.

## Planchetas electro depositadas

Todas las planchetas fueron preparadas por medio del método Hallstadius (Hallstadius 1984) con un electrolito de ácido sulfúrico en un pH de 2.1-2.4, y para prevenir la adsorción a las paredes de la celda de electrodeposición fue agregado sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). La deposición fue llevada a cabo en discos de acero inoxidable (2.5 cm de diámetro, 2.2 cm de diámetro de área activa y 1 mm de espesor) actuando como cátodo, mientras que el ánodo fue un cable de platino de 1 mm de diámetro doblado en espiral en la base de 15 mm de diámetro. Fueron usadas densidades de corriente de  $0.52 \text{ A/cm}^2$  y una distancia de 7 mm entre electrodos (Ver Figura 1).

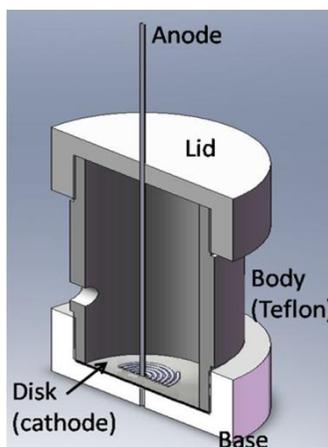


Figura 1.- Disposición de las partes de la celda de electrodeposición.

Fueron estudiados dos grupos de fuentes, como se observan en la Tabla 1 que resume el contenido de uranio y los estudios llevados a cabo sobre ellas. Cada grupo consiste de tres fuentes obtenidas por electrodeposición con tiempos de 20, 40 y 60 minutos respectivamente. El primer grupo fue estudiado por Beesley et al (Beesley, Crespo et al. 2009) (CIEMAT-Unat, Tabla 1). Estas fuentes fueron preparadas en CIEMAT con 0.6 ml de una solución estándar de uranio natural con una concentración de actividad de  $6.15 \pm 0.15 \text{ Bq/g}$  en ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 1M. El otro grupo de fuentes fueron preparadas en CIMAV (CIMAV-UAc, Tabla 1). Fue preparada agregando  $157 \mu\text{l}$  de una solución de acetato de uranilo con una concentración de actividad de  $13.65 \pm 6 \text{ Bq/ml}$  (Polyscience Inc., conteniendo uranio empobrecido en U235 y U234 con un coeficiente de actividad U234/U238 de  $0.156 \pm 0.008$ ) disuelto en ácido acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) con un pH de 4 y todo

esto dentro del electrolito sulfúrico. Todos los experimentos de electrodeposición para el mismo grupo de fuentes fueron llevadas a cabo con la misma cantidad inicial de uranio.

Muestra	Masa de Uranio ( $\mu\text{g}$ )	Lugar de preparación	Estudios llevados a cabo a los grupos de muestras
U15-20	128	CIEMAT-Unat	XAFS (SSRL), AS (Manchester)
U5-40	131		
U14-60	153		
U12-20	128		
U4-30	120		
U13-40	134		
U17-60	155		
UAc-20	107	CIMAV-UAc	XAFS (SSRL), GI-XRD (SSRL)
UAc-40	85		
UAc-60	116		

Tabla 1. Grupos de fuentes estudiadas.

## EXAFS

La espectrometría de estructura fina de la absorción de rayos X (X-ray Absorption fine structure -XAFS) es una técnica bien establecida que analiza las estructuras moleculares a nivel local, proporcionando información sobre la geometría y la estructura electrónica alrededor del átomo absorbente (Koningsberger and Prins 1988). En el proceso los rayos X inducen transiciones electrónicas desde los estados más internos hasta los de valencia y hasta el continuo. Estas transiciones producen espectros que reflejan las interacciones de los átomos cercanos al borde de absorción (X-ray absorption near edge structure-XANES) (Bianconi 1988) lo que proporciona información sobre la geometría de coordinación y los estado de valencia del átomo blanco (Ver Figura 2). Así mismo es posible obtener información de la zona posterior al borde de absorción del átomo blanco (Extended X-ray Absorption fine structure –EXAFS), lo que nos ayuda a obtener datos de los átomos vecinos del elemento absorbente; incluso es posible llegar a la zona de los segundos vecinos del mismo átomo absorbente o blanco (Ver Figura 2).

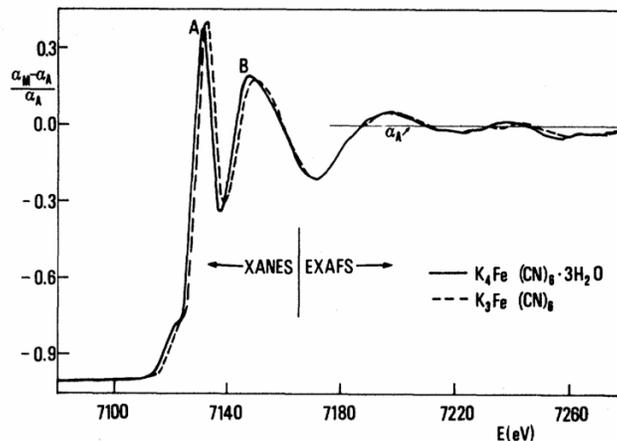


Figura 2.- Zonas obtenidas por la interacción de los rayos X sobre el átomo absorbente.

El procedimiento de medición se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones técnicas básicas: Un haz de rayos X incidente pasa por un colimador que ayuda a dirigir los rayos en dirección de la muestra y tiene una intensidad  $I_0$ . En la muestra, los rayos X interactúan con la materia y se producen dos fenómenos: Fluorescencia, que es producida por la interacción de la radiación con la materia, y produce rayos X en todas direcciones excepto los incidentes, dando una intensidad  $I_f$ ; Transmisión, que es el resultado de la atenuación de los rayos X incidentes una vez que pasan por la muestra y tienen una intensidad de  $I_t$ . (Ver figura 3). Existe la posibilidad de colocar una muestra de referencia, de comportamiento conocido, después de la muestra, de manera que los rayos X de intensidad  $I_t$  pasan a través de ella y generan una señal de atenuación de intensidad  $I_{ref}$ . Esto se utiliza para calibrar nuestros datos en el momento de analizarlos.

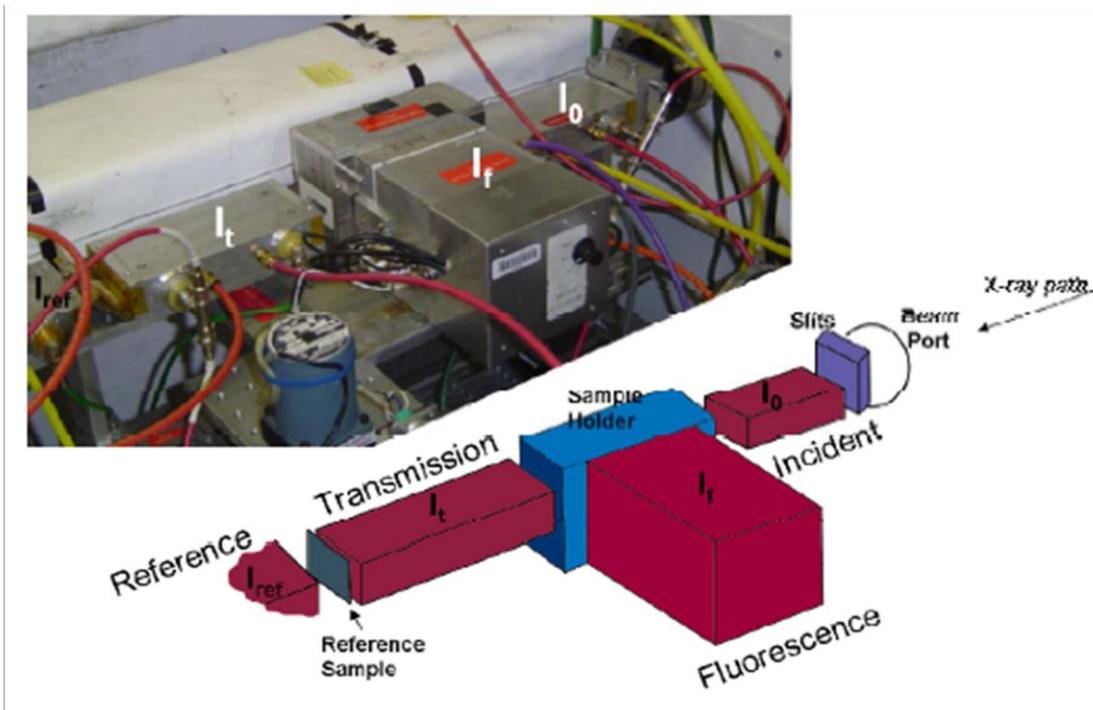


Figura 3.- Diagrama físico del proceso de Absorción de los Rayos X.

Para la intensidad inicial  $I_0$ , la transmitida  $I_t$  y/o la fluorescente  $I_f$ , tenemos que el coeficiente de atenuación  $\mu(E)$  se puede determinar en el modo de transmisión (Kincaid and Eisenberger 1975; Lytle, Sayers et al. 1975), donde de acuerdo con la expresión se deduce de

$$A = \mu(E)x = \ln(I_0 / I_t)$$

A la magnitud  $A$  se le conoce en espectrometría como *absorbancia*. El coeficiente  $\mu(E)$  también se determina en el modo de fluorescencia (Jaklevic, Kirby et al. 1977), donde la intensidad de haz fluorescente  $I_f$  cumple aproximadamente

$$\mu(E) \propto I_f / I_0 .$$

La explicación de la EXAFS consiste en lo siguiente: Las oscilaciones del  $\mu(E)$  son un efecto de interferencia que se debe a la presencia de átomos vecinos. Cuando un átomo absorbe un rayo X de energía  $E$ , éste emite un fotoelectrón de energía  $(E - E_0)$  (Ver figura 4).

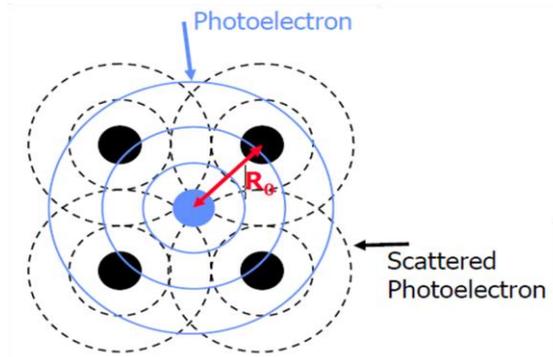


Figura 4.- Diagrama del fotoelectrón electrodispersado por la existencia de átomos vecinos al absorbente.

Para un átomo aislado,  $\mu(E)$  tiene el borde de absorción para la energía de enlace del electrón interno, y es una función suave de la energía por arriba del borde. Si hay un átomo cercano, el fotoelectrón emitido se dispersa en él y regresa al átomo emisor del fotoelectrón, que es el átomo absorbente del rayo X. La onda del fotoelectrón que regresa interfiere consigo misma, de forma análoga a la interferencia de ondas en el agua cuando se arroja una piedra y la onda se refleja en los obstáculos del estanque. El coeficiente  $\mu(E)$  depende de los estados a los que accede el fotoelectrón en el átomo absorbente, que están alterados por la interferencia. La amplitud de la onda del fotoelectrón retrodispersado en el átomo absorbente varía con la energía, causando las oscilaciones en el coeficiente  $\mu(E)$ , y dando estructura fina o EXAFS. (Ver figura 5).

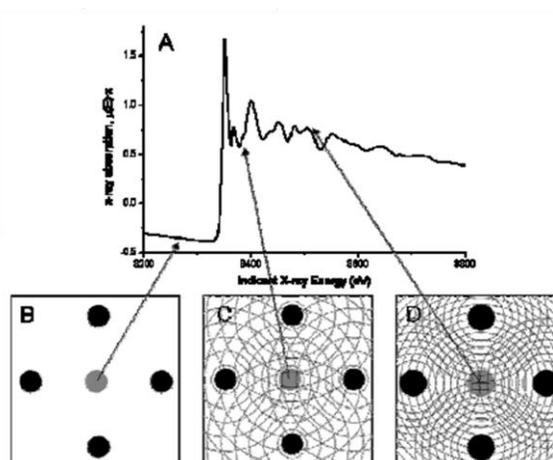


Figura 5.- Estructura fina causada por las oscilaciones del coeficiente  $\mu(E)$  que varía con la energía.

Para enfocarse en las oscilaciones de  $\mu(E)$  dependientes de la energía se define la función de EXAFS (Stern 1974; Koningsberger and Prins 1988) a través de

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}$$

en donde se ha sustraído la función suave de *fondo del átomo desnudo*  $\mu_0(E)$  y dividido por la *altura del borde de absorción*  $\Delta\mu_0(E)$  para normalizar a 1 el evento de absorción. EXAFS es un efecto de interferencia, y depende de la naturaleza ondulatoria de fotoelectrón. Por ello se representa la función de EXAFS en términos del número de onda del fotoelectrón,  $k$ , en lugar de en la energía del rayo X:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

y el espectro resultante se multiplica por  $k^2$  o  $k^3$  para amplificar las oscilaciones en la zona de  $k$  grandes (Eisenberger and Kincaid 1978). (Ver figura 6).

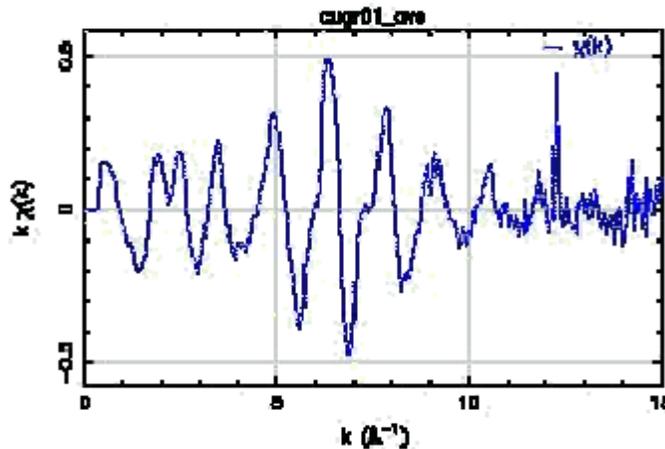


Figura 6.- Función de EXAFS en función del número de onda del fotoelectrón  $k$  amplificada.

Para extraer información del espectro de EXAFS se utiliza la “ecuación de EXAFS” (Sayers, Stern et al. 1971):

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \frac{N_j F_j(k) e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)],$$

donde  $F_j(k)$  y  $\delta_j(k)$  son la *amplitud y corrimiento de fase* de la onda del fotoelectrón dispersado, que refleja propiedades de los átomos vecinos al dispersar el fotoelectrón. Si conocemos esas propiedades, se pueden determinar:  $R_j$  – la distancia a los átomos vecinos,  $N_j$  – el número de coordinación de los átomos vecinos y  $\sigma_j$  – la desviación cuadrática media de la distancia a los vecinos. Las propiedades  $F_j(k)$  y  $\delta_j(k)$  dependen del número atómico  $Z$ , así que se puede determinar la especie de los átomos vecinos. La ecuación de EXAFS se completa teniendo en cuenta los procesos de pérdidas por dispersión inelástica del fotoelectrón en su movimiento hasta el átomo vecino and back. Se introduce para ello el parámetro  $\lambda(k)$ , o recorrido libre medio del fotoelectrón. Y también se introduce un “término de reducción de la amplitud”  $S_0^2$ . Los parámetros  $\lambda(k)$  y  $R^2$  son los que confieren el carácter local a EXAFS (hasta distancias del orden de los 0.8 nm). El carácter sinusoidal de la función nos permite hacer la transformada de Fourier (FT) del espectro experimental (Sayers, Stern et al. 1971; Stern, Sayers et al. 1975), que da diferentes frecuencias correspondientes a las distancias de las esferas de coordinación. (Ver figura 7).

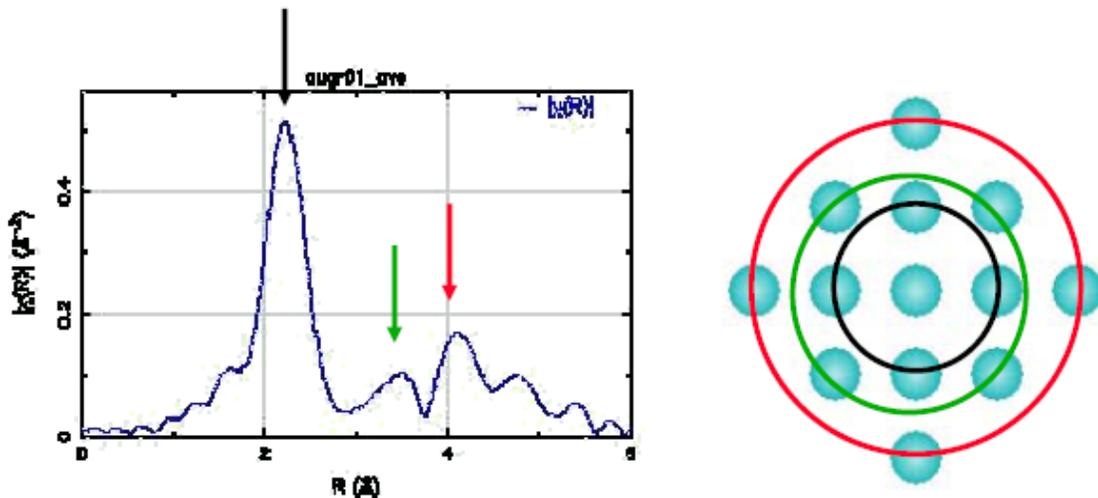


Figura 7.- Transformada de Fourier donde podemos observar las distintas distancias de las esferas de coordinación alrededor del átomo absorbente.

Los espectros de EXAFS se interpretan haciendo la secuencia señalada anteriormente de obtención de la función  $\chi(k)$ , para después hacer la FT del espacio  $k$  al  $R$ , y por último separando las contribuciones de las  $\chi(k)$  de cada esfera de coordinación. Después se hace una modelación de las estructuras, con programas desarrollados al efecto, tales como FEFF (Rehr and Albers 2000; Rehr and Albers 2000), sobre la base de la mayor cantidad de información que se tenga del sistema en estudio, para calcular los valores de  $F(k)$  y  $\delta(k)$  de las diferentes esferas de coordinación. Con esas funciones se calcula la contribución de cada esfera del modelo al espectro y se refinan los valores de  $N$ ,  $R$  y  $\sigma^2$  de cada esfera de coordinación. Para este ajuste se utiliza por ejemplo el programa de ajuste no lineal IFEFFIT (Newville 2001) y las interfaces gráficas con el usuario (GUI en inglés) Athena y Artemis (Ravel and Newville 2005).

## EXAFS para Becquerelita y Metatyuyamunita

Ambas muestras fueron preparadas a partir del mineral pulverizado en un mortero y pistilo de ágata. Los pesos de muestra necesarios fueron calculados para alcanzar un 90 – 100% de absorción del haz usando una herramienta disponible en la interface HEPHAESTUS (Ravel and Newville 2005). Las muestras fueron pesadas en una balanza analítica y colocados en un  $\text{cm}^2$  de kapton (material cuya reacción de la absorción de los rayos X de haz incidente puede considerarse irrelevante para el análisis). Cada muestra fue sellada con éste material de manera que no se perdiera la muestra pulverizada. Una vez que las muestras fueron preparadas de ésta manera, la Metatyuyamunita fue colocada en un desecador conteniendo silica gel con el objetivo de evitar que la muestra se hidrate antes de ser medida.

El espectro de EXAFS del borde absorción LIII del Uranio fue recolectado a temperatura ambiente en las instalaciones del Sincrotrón de la Universidad de Stanford en California (SSRL Stanford Synchrotron Radiation Lightsource) en el canal de rayos X 2-3 de electroimán curvo. En el caso de la Metatyuyamunita, se trabajó en la medición con un flujo de gas nitrógeno, para evitar la humedad del ambiente. El haz de rayos X incidente fue hecho pasar por un monocromador de doble cristal de Silicio (Si (220)) con un valor de  $\phi = 0^\circ$ . Se colocó una rendija enfrente del monocromador con una abertura de 1mm. Se recolectó el espectro de la medición en un detector tipo cámara de ionización lleno de Argón en modo de transmisión. El monocromador fue desintonizado un 40 – 70% para reducir el segundo armónico del espectro del haz resultante del monocromador. Fueron colectadas 8 mediciones de cada muestra y después promediadas. Los datos así obtenidos fueron procesados y analizados usando Athena y Artemis versión 0.8.058 como interfaces gráficas a IFEFFIT (Newville 2001). Los escaneos calibrados fueron promediados y les fue sustraído el fondo.

## EXAFS para planchetas electrodepositadas

Los espectros de EXAFS del borde de absorción LIII del Uranio, para ambos grupos de fuentes, fueron recolectados a temperatura ambiente en las instalaciones del SSRL en el canal de rayos X 2-3 de electroimán curvo. El haz de rayos X incidente fue hecho pasar por un monocromador de doble cristal de Silicio (Si (220)) con un valor de  $\phi = 0^\circ$ . El tamaño del haz fue de 1.00 mm x 10.00 mm. Se recolectó el espectro de la medición en un detector tipo "salida total de electrones" (total electron yield). Se realizó a su vez una calibración en energía del haz por medio de la recolección en modo de transmisión del espectro de referencia de una lámina de Y (Itrio) en el nivel de energía K del Y. Fueron colectadas 6 mediciones de cada muestra y después promediadas. Los datos así obtenidos fueron procesados y analizados usando Athena y Artemis versión 0.8.014 como interfaces gráficas a IFEFFIT (Newville 2001). Los escaneos calibrados fueron promediados y les fue sustraído el fondo.

# RESULTADOS

## Preparación de muestras

### Becquerelita

Siguiendo el procedimiento descrito por Gorman-Lewis y también teniendo en cuenta las disposiciones de seguridad del manual de las bombas Parr, diseñamos un procedimiento que se acoplara a nuestros recursos. Se utilizaron recipientes de teflón, dentro de bombas de presión Parr, de 23 ml. y el sistema fue inmerso en un baño isotérmico diseñado a partir de una freidora con un dispositivo ideado para programar el tiempo de calentamiento y la temperatura que debe permanecer en el sistema, en aceite de maíz comercial. El calentamiento, además de contar con una rampa de temperatura inicial y final debidamente cronometrada, tiene un sistema de control que permite mantener la temperatura deseada con una variación de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Los recipientes de teflón en las bombas de presión Parr fueron sometidos inicialmente a varios ciclos de lavado con agua destilada a  $147^\circ\text{C}$  por una hora cada vez para minimizar la liberación de HF (ácido fluorhídrico) en la solución de síntesis de becquerelita. Nuestro material fue sintetizado combinando 0.313g de Acetato de Uranilo ( $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{-COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ), 0.05g de Carbonato de Calcio J.T. Baker y  $4\text{ cm}^3$  de agua tridestilada dentro del recipiente de Teflón, atendiendo la indicación de las instrucciones de uso de las bombas Parr de nunca pasar del 66% de la capacidad del recipiente y usar como máximo 1g de materia inorgánica. Las indicaciones de la síntesis mencionan un calentamiento a  $433^\circ\text{K}$  ( $160^\circ\text{C}$ ) durante 50 horas, sin embargo las indicaciones de seguridad de las bombas de presión señalan que la temperatura del sistema no debe pasar de  $150^\circ\text{C}$ , de manera que se fijó la temperatura máxima del dispositivo como  $147^\circ\text{C}$  y se extendió el tiempo de reacción de 50 a 55 horas (Gorman-Lewis, Fein et al. 2008). Una vez completamente frío, el recipiente de Teflón destapado se colocó en la campana de extracción bajo una lámpara incandescente de 500 Watts a una distancia de 20cm por un periodo de 3 horas con el objetivo de evaporar el agua remanente de la síntesis y permitir a la vez la cristalización del material de nuestro interés.

### Análisis de la muestra obtenida.

Cuando éste último proceso finalizó se le realizó a la muestra obtenida un análisis de Difracción de Rayos X y Microscopia Óptica (Burciaga-Valencia, Reyes-Cortés et al. 2010). La Microfotografía realizada al producto de síntesis (Ver imagen 1) nos muestra uniformidad en la morfología y un color amarillo homogéneo de los cristales obtenidos. Una vez obtenido el resultado del análisis de Difracción de Rayos X a la muestra pulverizada de la síntesis se le realizó un ajuste por el método de Rietveld para identificar las especies que se detectaron. Se ingresaron al ajuste los elementos que se agregaron como reactivos del proceso de síntesis teniendo como principal componente el Uranio. El resultado de éste ajuste fue la identificación, no solo de la Becquerelita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) como mineral de Uranio, sino también se detectaron otros compuestos de Uranio: la Studita ( $\text{UO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y la Fontanita ( $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_6$ ) (Ver figura 8). Se puede observar a simple vista que la especie uranífera Becquerelita es

el principal componente de la muestra con un 86.2%, le siguen la Fontanita con un 7.3% y al final la Studita teniendo un 6.5% de presencia en el producto de la síntesis.



Imagen 1.- Microfotografía de Microscopia óptica de el producto de la síntesis.

### Becquerelita 1

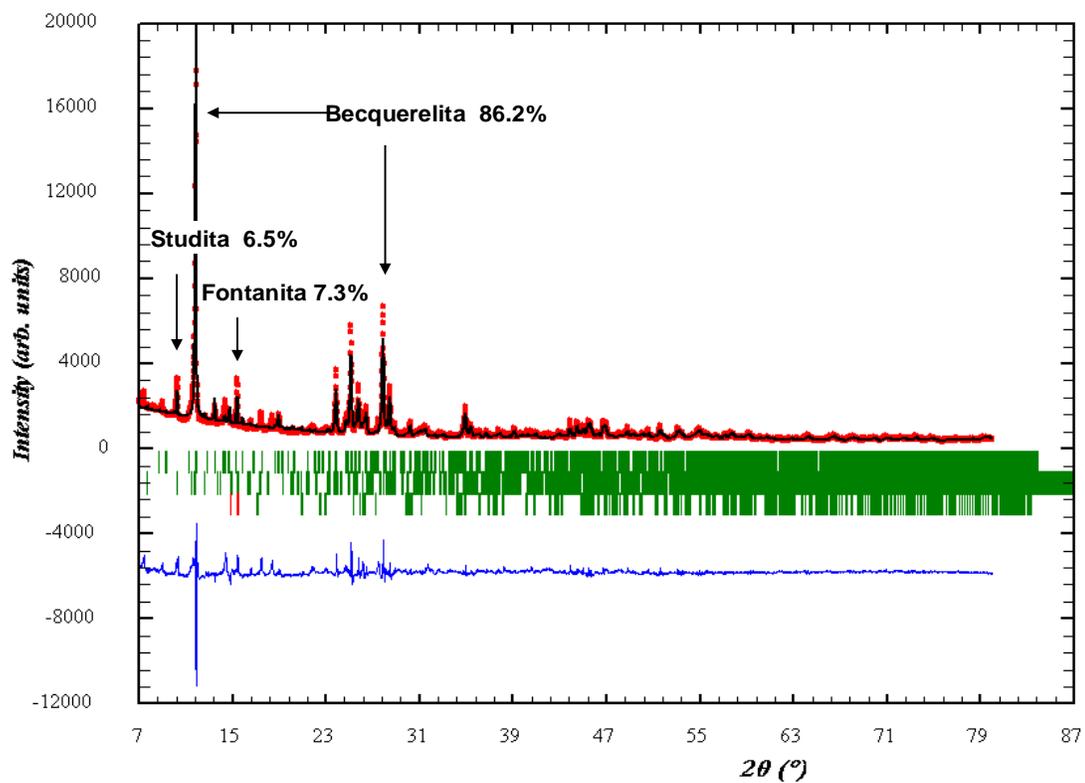


Figura 8.- Resultado del ajuste de Rietveld del producto de síntesis.

Sin embargo, al presentar nuestra muestra solamente cristales pequeños, decidimos realizar de nuevo el procedimiento poniendo especial atención al proceso de Cristalización de la solución resultante con el objetivo de obtener cristales más grandes. El procedimiento de síntesis fue igual al descrito anteriormente, el cambio que se incorporó fue la evaporación del líquido remanente de la muestra que se realizó con una lámpara incandescente dentro de la campana de extracción a una distancia de la muestra de 40cm durante 72h y con la precaución de evitar el uso del extractor de la campana para no incorporar movimiento o vibración al sistema. El resultado de ésta síntesis fue sometido a un análisis por Microscopía Óptica y un Análisis de Fases por Difracción de Rayos X (DRX), ambos dentro de las instalaciones de CIMAV. De la síntesis número dos pudimos obtener cristales más grandes (Ver Imagen 2) que en la primera ocasión, sin embargo no se encontraron en grandes cantidades probablemente debido a las condiciones de evaporación de la muestra. Al análisis de DRX se le realizó un ajuste por el método de Rietveld de la misma manera que a la primera síntesis. En el análisis de DRX observamos que la becquerelita justifica el 100% de las posiciones de las líneas del patrón (Ver Figura 9).

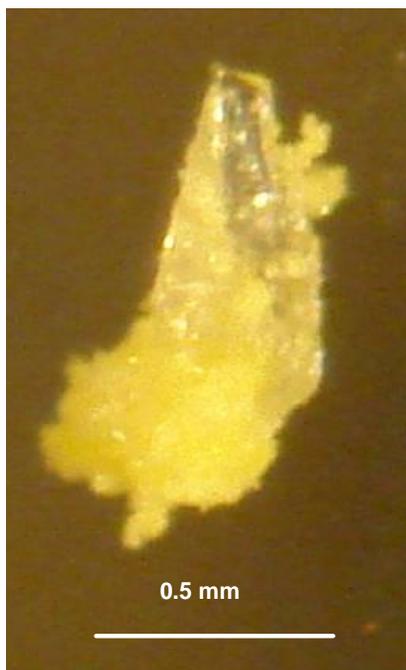


Imagen 2.- Microfotografía de uno de los cristales grandes que encontramos en el producto de la segunda síntesis.

## Becquerelita 2

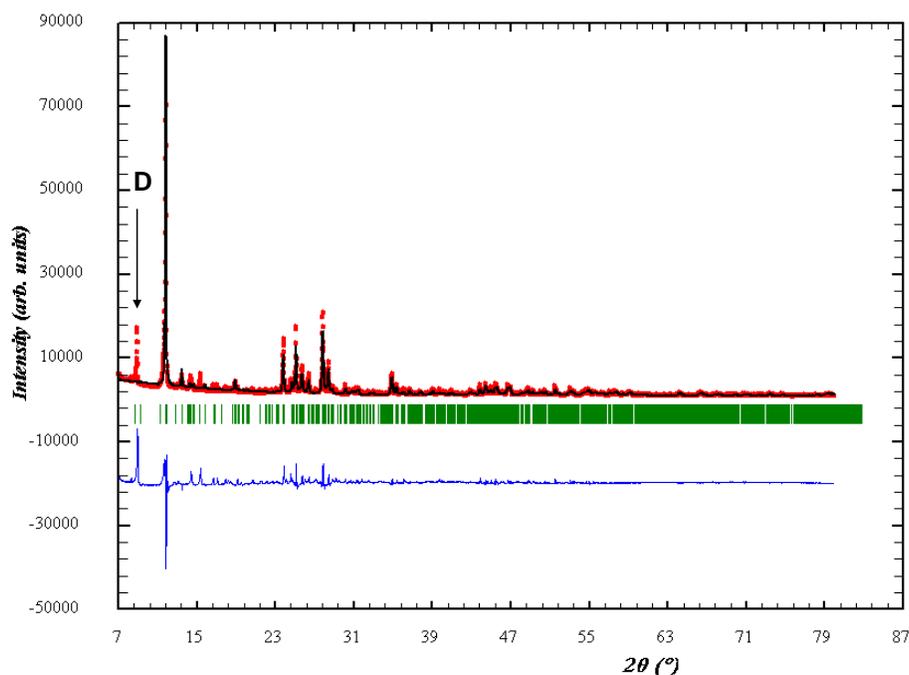


Figura 9.- Ajuste de Rietveld del producto de la síntesis numero 2. Observamos un pico marcado con la letra D

En el patrón de DRX se puede observar un pico marcado con la letra D que no corresponde completamente al modelo de la becquerelita. Con el objetivo de identificarlo por completo y recurriendo a la bibliografía, encontramos un compuesto de uranio encontrado comúnmente en síntesis del tipo que nosotros llevamos a cabo (Glatz, Li et al. 2002), sin embargo no pudimos hallar concordancia con nuestro patrón. Haciendo un análisis más detallado de la biblioteca de compuestos minerales e inorgánicos tomando en cuenta los elementos añadidos a la síntesis, encontramos que ese pico corresponde a uno característico de la becquerelita con la diferencia que la intensidad de nuestro patrón es 10 veces mayor que la esperada. Lo anterior puede justificarse como la presencia de vacancias o sustituciones de la red cristalina del mineral lo que puede deberse a las condiciones tanto de síntesis como de formación de cristales de nuestro procedimiento. En cuanto al color del mineral, se puede observar cómo en la Imagen 1 los cristales tienen un color amarillo y el cristal de la Imagen 2 (que tiene un tamaño mayor a los primeros) presenta un color transparente en su estructura. Aunque el color de un mineral es afectado por distintos factores, como son las impurezas en el compuesto, tamaño de la cristalización, etc., que no nos permite definirlo completamente, si observamos imágenes de biblioteca de cristales de becquerelita naturales, es obvia la similitud en cuanto al color se refiere. (Ver imagen 3).



Imagen 3.- Fotografía de cristales de Becquerelita naturales tomada en una localidad de la Democrática República del Congo.

<http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=106&target=Becquerelite>

Además de éstos análisis se llevo a cabo un análisis por microscopio óptico de láminas delgadas hechas a partir del mineral obtenido en la segunda prueba y en ellas se puede observar un cristal bien definido (Ver Imagen 4).

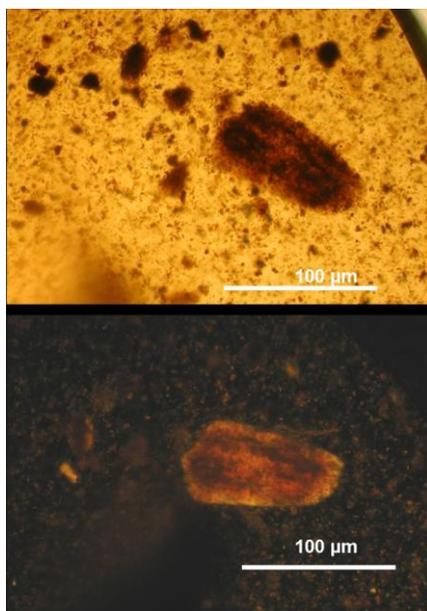


Imagen 4.- Microfotografía de lámina delgada del producto de la segunda síntesis de becquerelita

En éste análisis se puede ver cómo se formo una cristalización subhedral de la becquerelita. Lo anterior puede deberse a las condiciones de cristalización a la que fue sometida la muestra. De cualquier modo, el análisis por microscopía óptica verifica la mejor cristalización de la becquerelita por el segundo método, ya que la imagen 2 fue obtenida en el microscopio óptico también.

La muestra de Becquerelita que se eligió para hacer el análisis de EXAFS fue el producto de síntesis número 1, que, aunque no obtuvimos cristales grandes pudimos identificar todos los componentes que aparecieron en el patrón de difracción. Además el 86.2% que representa a la Becquerelita es suficiente para llevar a cabo el análisis.

### Metatyuyamunita

A la muestra natural pulverizada se le realizó un estudio de DRX (Difracción de Rayos X) y se obtuvo como resultado un espectro que se sometió a un análisis de fases de Rietveld, proporcionándonos así información sobre el contenido de la muestra. (Ver Figura 10). El resultado de éste análisis indica que la Metatyuyamunita es la especie de mayor presencia en la muestra, representando un 89.2% del patrón de difracción. Las especies minoritarias también pudieron ser identificadas. También podemos observar que el pico de difracción característico de la Tyuyamunita no está presente lo que significa que el proceso de secado llevado a cabo en la preparación de la muestra fue exitoso.

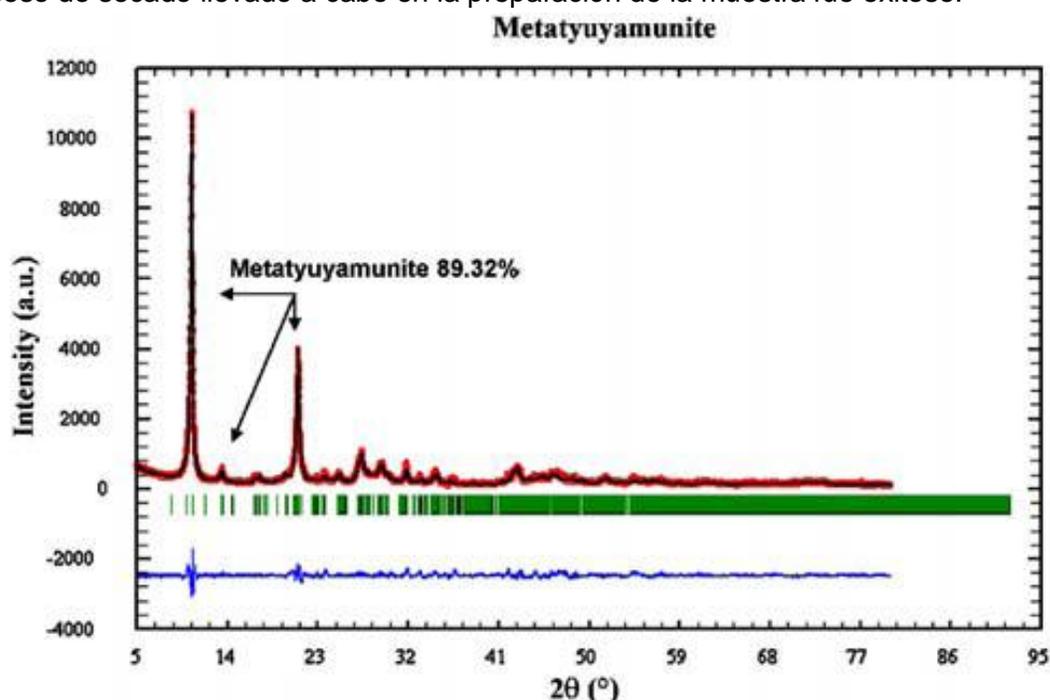


Figura 10.- Resultado del análisis de fases de Rietveld donde podemos observar que la mayor parte de la muestra es de Metatyuyamunita.

### EXAFS para Becquerelita y Metatyuyamunita

#### Análisis

El ajuste del spline se llevó a cabo usando los parámetros de la herramienta *Autobk*,  $R_{bck} = 0.75$ ,  $k\text{-weight} = 3$  y  $dk = 1$  (Burciaga-Valencia, Reyes-Cortés et al. 2010). Para el procedimiento fue necesario contar con modelos atómicos teóricos de la Becquerelita y la Metatyuyamunita. Para la primera fue usada la estructura cristalina publicada por P.C. Burns y Y.P. Li (Burns and Li 2002) (Ver tabla 2); éste modelo fue obtenido por medio de

un refinamiento de un espectro de Difracción de Rayos X (XRD). La estructura base de la Metatyuyamunita fue la sugerida en el artículo de Burciaga-Valencia, Reyes-Cortés et al. propuesta por L. Fuentes-Cobas (Burciaga-Valencia, Reyes-Cortés et al. 2010)(Ver Tabla 3). En el ajuste solo fueron tomadas en cuenta, para ambas especies, las trayectorias de dispersión simple (single scattering path) a partir del átomo central de Uranio. Para poder evaluar la calidad del ajuste se tomaron en consideración los valores de chi cuadrada  $\chi^2$  y el factor de correlación  $R$ , también llamado factor residual o factor de confiabilidad.

Elemento	x	y	z	Occ.
O1	0.9463	0.457	0.6264	1
O2	0.869	0.418	0.8523	1
O3	0.9265	0.7668	0.6445	1
O4	0.8221	0.743	0.8627	1
O5	0.9411	0.029	0.6345	1
OH1	0.9904	0.62	0.8024	1
OH2	0.9496	0.244	0.7199	1
OH3	0.7561	0.379	0.6924	1
U1	0.9104	0.4404	0.7417	1
U2	0.8717	0.7513	0.7525	1
U3	0.9058	0.0597	0.7493	1
Ca	0.9572	0.4221	0.4656	1

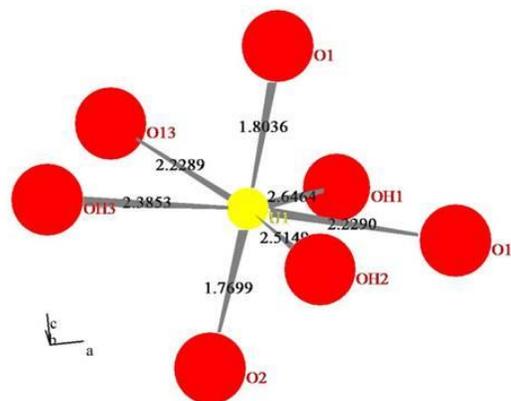


Tabla 2.- Datos cristalográficos de la estructura cristalina (a la derecha) refinada de la Becquerelita que fue usada como modelo para el ajuste de EXAFS. (Burns and Li 2002).

Elemento	x	y	z	Occ.
Ca	0.0000	0.6609	0.2500	1.0000
V	0.3473	0.0318	0.9570	1.0000
O	0.3591	0.9970	0.8637	1.0000
O	0.3004	0.2560	0.7749	1.0000
O	0.1900	0.5210	0.6775	1.0000
O	0.0000	0.9677	0.2500	1.0000
O	0.4394	0.3305	0.6088	1.0000
O	0.5235	0.2977	0.3975	1.0000
O	0.4388	0.0979	0.5188	1.0000
O	0.3496	0.5099	0.4870	1.0000
O	0.2116	0.2973	0.4667	1.0000
U	0.4791	0.3153	0.5036	1.0000

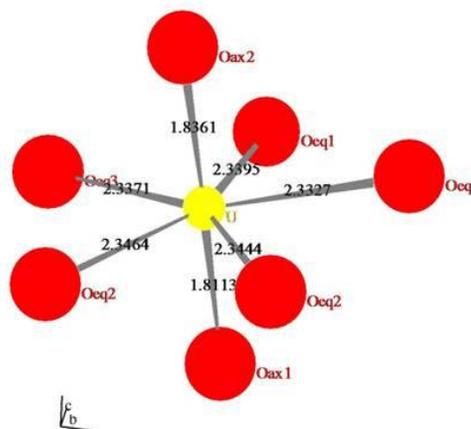


Tabla 3.- Datos cristalográficos de la estructura cristalina (a la derecha) de la Metatyuyamunita que fue usada como modelo para el ajuste de EXAFS. (Burciaga-Valencia, Reyes-Cortés et al. 2010)

## Resultado del análisis

### Becquerelita

El espectro de XAFS obtenido muestra características usuales del catión Uranilo en la zona de XANES. La Becquerelita es parte del grupo de los Oxihidróxidos de Uranio. Resulta reafirmante el haber obtenido un espectro de EXAFS de la Becquerelita que tiene claras similitudes con el de otros oxihidróxidos publicados por Catalano y Brown (Catalano and Brown Jr 2004) (Ver figura 11).

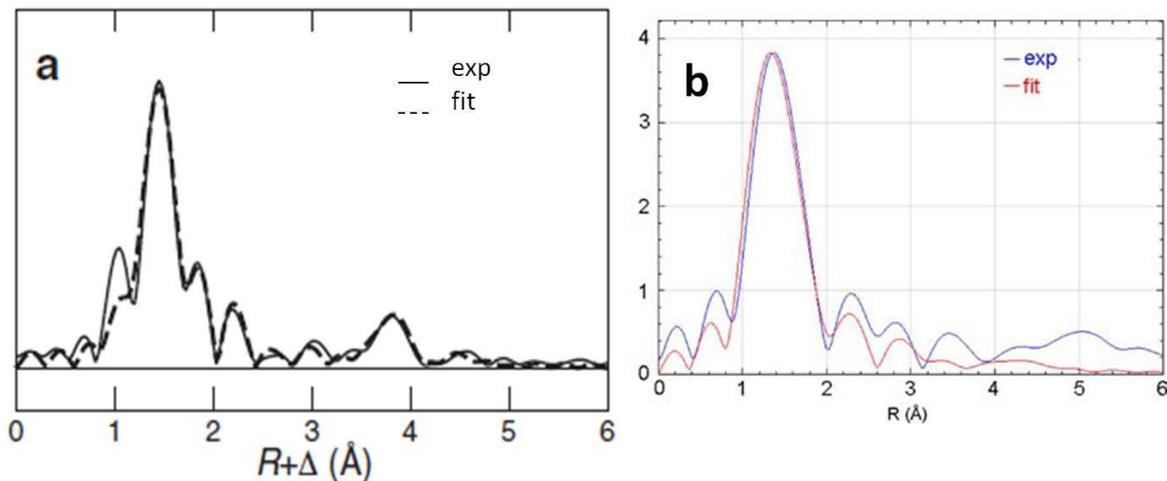


Figura 11.- Comparación de las similitudes entre a) espectro de EXAFS del Oxihidróxido conocido como Compreignacita publicado por Catalano y Brown (Catalano and Brown Jr 2004); y b) espectro obtenido de EXAFS de la Metatyuyamunita. Podemos observar similitudes en los espectros marcados como exp., que representan al experimento.

La interpretación de los resultados de EXAFS mediante el ajuste de funciones ab initio usando IFEFFIT resulta complicado cuando se trabaja en el rango de las distancias interatómicas de la primera y segunda esfera de coordinación. Más aún, existen dos sitios equivalentes en el plano ecuatorial alrededor del Uranio ocupados por aniones  $O^{2-}$  y hay tres sitios correspondientes a los hidroxilos con distancias distintas. Para fines del ajuste, estos enlaces uranio-hidroxilo, fueron agrupados como una misma trayectoria y sus parámetros de EXAFS fueron todos iguales. Se puede observar en los resultados (Ver Tabla 4) que las distancias de enlace del Uranilo coinciden con las obtenidas en la referencia derivada de la Difracción de Rayos X tomando en cuenta las incertidumbres de los datos. Sin embargo, este no es el caso general para las otras distancias interatómicas. Los relativamente altos valores de  $\Delta E_0$  puede ser considerado como no tan altos si tomamos en consideración que el borde de absorción LIII del Uranio está localizado en los 17172.25 eV. Haciendo referencia a la discusión en el artículo de Catalano y Brown Jr (2004), nos encontramos con que las esferas de coordinación de la Becquerelita con diferencias en distancias interatómicas cercanas a la resolución de distancias intrínseca  $\Delta R$  de la espectroscopia de EXAFS ( $\Delta R = \pi / (2 \Delta k \text{ \AA}^{-1}) = \pi / (14.2 \text{ \AA}^{-1}) = 0.22 \text{ \AA}$ , en donde  $\Delta k$  es el rango de  $k$  en el cual los datos se están ajustando) no se ajustaban con precisión, causando errores significativos en las distancias interatómicas ( $R(\text{\AA})$ ) y los factores Debye-Waller ( $\sigma^2(\text{\AA}^2)$ ) (Ver tabla 4). A pesar de esto, el valor de  $X_{\nu}^2$  es considerado

como bueno (Catalano and Brown Jr 2004) y lo podemos corroborar gráficamente en el ajuste del espectro teórico y el experimental (Ver figura 12).

Muestra	Esfera de coordinación	EXAFS					DRX		
		N <sup>+</sup>	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$	$\chi^2_r$	R %	R (Å)	
Becquerelite	O <sub>ax</sub>	2				15.1	1.9		
		O <sub>1</sub>	1	1.745(0.027)	0.004*			12.34(2.35)	1.7699
		O <sub>2</sub>	1	1.826(0.018)	0.004*			12.34(2.35)	1.8036
	O <sub>eq</sub>	O <sub>14</sub>	2	2.100(0.062)	0.029*	9.986*	2.2289		
		OH <sub>1</sub>	1	2.468(0.095)	0.004*	14.26*	2.6464		
		OH <sub>2</sub>	1	2.336(0.095)	0.004*	12.57*	2.515		
		OH <sub>3</sub>	1	2.207(0.095)	0.004*	12.57*	2.3853		
	U <sub>5</sub>	2							
		U <sub>1</sub>	1	4.426(0.301)	0.019*	11.25*	3.8085		
		U <sub>2</sub>	1	4.461(0.301)	0.019*	11.25*	3.8438		
		U <sub>4</sub>	1	4.485(0.301)	0.019*	11.25*	3.868		
		U <sub>2</sub>	1	4.510(0.301)	0.019*	11.25*	3.8934		

( ) Desviación estándar estimada  
 + Valores cristalográficos fijados durante el ajuste  
 \* Parámetros fijados durante el ajuste después de una primera aproximación

Tabla 4.- Tabla que muestra los resultados del ajuste de EXAFS de la Becquerelita y la comparación de las distancias interatómicas (R(Å)) con los resultados de XRD.

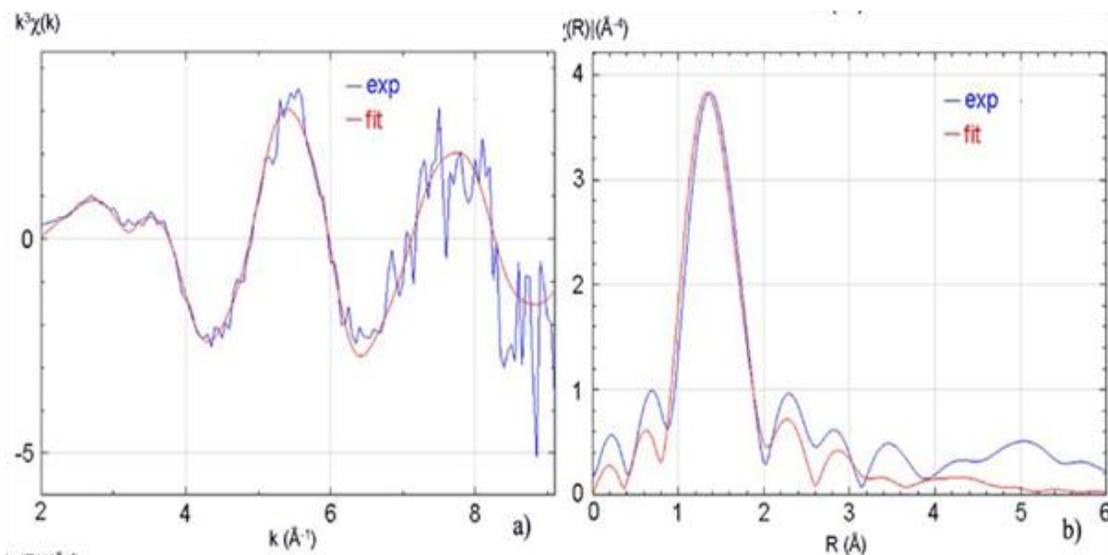


Figura 12.- Espectros obtenidos de la muestra de Becquerelita. a) Función  $\chi$  de EXAFS a la derecha; b) ajuste en R a la izquierda.

## Metatyuyamunita

En el caso de la Metatyuyamunita, no hay espectros de EXAFS de compuestos similares para comparar con el que obtuvimos. Sin embargo, si encontramos ciertas similitudes con el espectro de la Meta-autunita, la que, en lugar de cinco oxígenos, tiene solo cuatro en la bipirámide alrededor del Uranio (Ver figura 13).

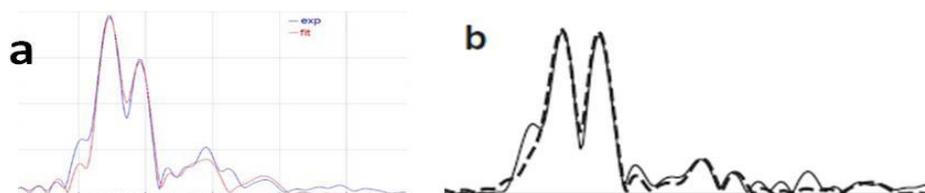


Figura 13.- Comparación entre los espectros de EXAFS de a) espectro obtenido de la Metatyuyamunita, y b) Espectro de la Meta-autunita (Catalano and Brown Jr 2004).

En el caso del ajuste de la Metatyuyamunita nos encontramos con el mismo problema que se comentó anteriormente. Las esferas de coordinación de la Metatyuyamunita con diferencias en las distancias interatómicas cercanas a la resolución de distancias intrínseca  $\Delta R$  de la espectroscopia de EXAFS ( $\Delta R = \pi / (2 \Delta k \text{ \AA}^{-1}) = \pi / (22.2 \text{ \AA}^{-1}) = 0.14 \text{ \AA}$ ) no pudieron ser ajustadas causando errores significativos en las distancias interatómicas ( $R(\text{\AA})$ ) y los factores Debye-Waller ( $\sigma^2(\text{\AA}^2)$ ) (Ver tabla 5). Sin embargo, la precisión del ajuste general dada por el valor de  $\chi^2_r$  es considerado como adecuado. Además podemos corroborar el ajuste de los espectros teórico y experimental gráficamente en la Figura 14.

Muestra	Esfera de coordinación	EXAFS						DRX
		N*	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$	$\chi^2_r$	R %	R (Å)
Metatyuyamunita	O <sub>ax</sub>	2						
		O <sub>1</sub>	1.820(0.005)	0.0027*	14.487(0.51)	84.2	5.09	1.8113
		O <sub>2</sub>	1.845(0.005)	0.0027*	14.487(0.51)			1.8361
	O <sub>eq</sub>	5						
		O <sub>1-1</sub>	2.278(0.03)	0.0028*	13.227(0.51)			2.3395
		O <sub>2-1</sub>	2.327(0.005)	0.0008*	13.227(0.51)			2.3444
		O <sub>2-2</sub>	2.329(0.005)	0.0008*	13.227(0.51)			2.3464
		O <sub>3-1</sub>	2.448(0.013)	0.0027*	14.487(0.51)			2.3327
		O <sub>3-2</sub>	2.453(0.013)	0.0028*	13.227(0.51)			2.3371
	V	4						
		V <sub>1</sub>	3.234(0.013)	0.002*	4.92*			3.2722
		V <sub>2</sub>	3.361(0.013)	0.002*	4.92*			3.2722
V <sub>3</sub>		4.256(0.013)	0.02*	8.9151*			3.8966	
	V <sub>4</sub>	4.2735(0.013)	0.02*	8.9151*			3.9154	
U		1	3.835*	0.0054*	6.7124*			3.9271

( ) Desviación estándar estimada

+ Valores cristalográficos fijados durante el ajuste

\* Parámetros fijados durante el ajuste después de una primera aproximación

Tabla 5.- Tabla que muestra los resultados del ajuste de EXAFS de la Matatyuyamunita y la comparación de las distancias interatómicas ( $R(\text{\AA})$ ) con los resultados de XRD.

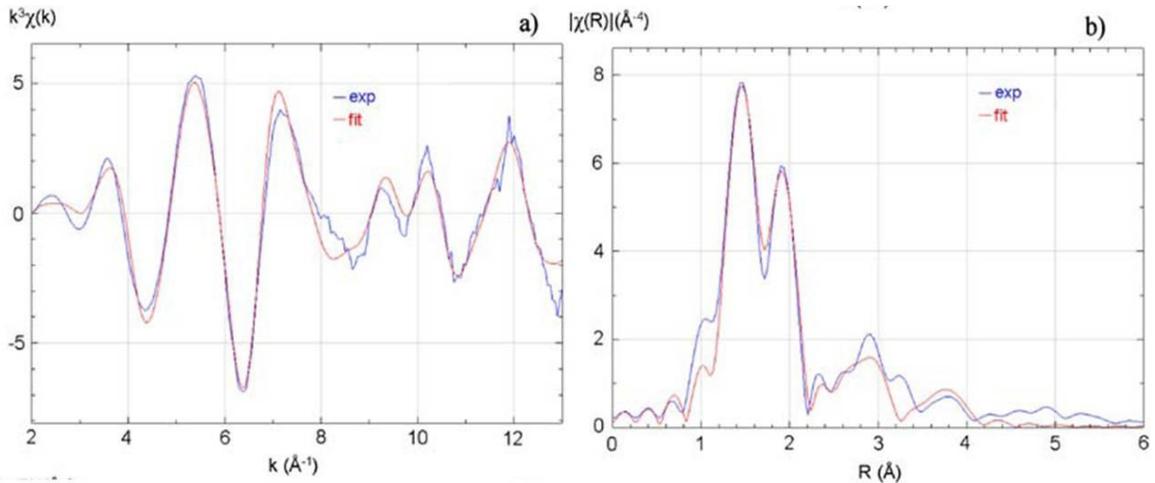
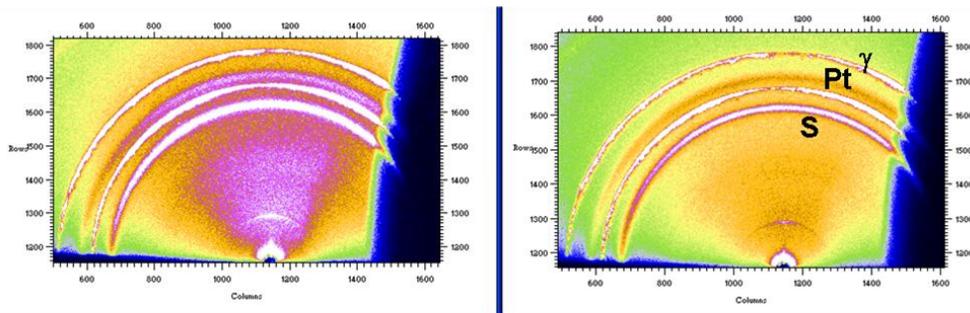


Figura 14.- Espectros obtenidos de la muestra de Metatyuyamunita. a) Función  $\chi$  de EXAFS a la derecha; b) ajuste en R a la izquierda.

### EXAFS para planchetas electrodepositadas

#### Antecedentes

Las muestras a analizar fueron previamente estudiadas utilizando las técnicas de Espectrometría Alfa, análisis por XANES y Difracción de Rayos X de Haz Rasante (GI-XRD), todo con el objetivo de determinar con una mayor precisión, las características de los compuestos electro depositados en las planchetas (Burciaga-Valencia, Méndez et al. 2010). Particularmente refiriéndonos a los resultados del análisis de haz rasante, en los que, por medio de una identificación de fases usando la base de datos del ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) (Allmann, Hinek et al. 2009), se pudo determinar que los compuestos de uranio presentes en las muestras correspondían a parámetros reticulares grandes. El mejor candidato resultó ser un oxihidróxido de uranio conocido como Schoepita ( $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$ ) (Ver Imagen 5). En los resultados de los análisis también pudo determinarse que, de acuerdo con la señal de difracción de la Schoepita en la muestra, la cristalización de dicha fase sobre el sustrato resulto ser pobre, indicándose tamaños de cristalita menores a los 5 nm. Debido a que las señales de la Schoepita pueden no encontrarse en las mismas posiciones para las otras muestras, la identificación de ésta fase uranífera resulta ser no unívoca por medio de los resultados de GI-XRD.



60 min. 2D patterns.  $\phi = 0, 0.1^\circ$

Imagen 5.- Patrones de 2-D XRD de una de las muestras de 60 minutos en donde se observa la identificación de fases como: ( $\gamma$ ) sustrato de acero característico, (Pt) platino y (S) la fase uranífera Schoepita.

Por su parte, el análisis de los resultados de XANES muestra una clara semejanza de los espectros de la función de XANES de las muestras comparadas con el espectro correspondiente al ión Uranilo, solo en las muestras con menos tiempo de electrodeposición (Ver figura 15). Por todo lo anterior se decidió en éste análisis, utilizar los modelos cristalográficos tanto de la Schoepita como del Hidróxido de Uranilo.

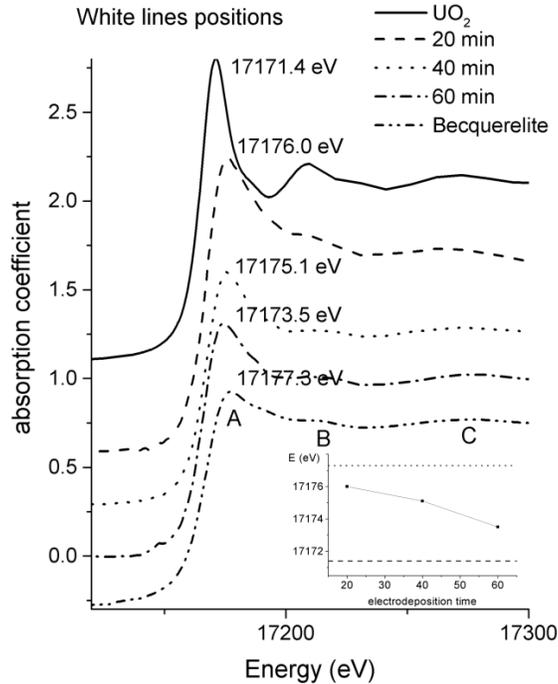


Figura 15.- Espectro de la función XANES del borde L-III del Uranio de las muestras CIMAV-UAc (diferenciadas por su tiempo de electrodeposición), en donde podemos observar (en la parte superior) el espectro característico de la Uraninita  $UO_2$  y (en la parte inferior) el de la Becquerelita.

### Análisis

El ajuste del spline se llevó a cabo usando los parámetros de la herramienta *Autobk*,  $R_{bck} = 0.75$ ,  $k\text{-weight} = 3$  y  $dk = 1$  (Burciaga-Valencia, Reyes-Cortés et al. 2010). Fueron usadas, como base teórica, las estructuras cristalinas publicadas de: la Schoepita ( $(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 12(H_2O)$ ), derivada de un estudio de DRX (Difracción de Rayos X) (Finch, Cooper et al. 1996), y del Hidróxido de Uranilo ( $UO_2(OH)_2$ ) (Taylor and Hurst 1971). Para los cálculos, se generaron trayectorias de dispersión con un radio máximo de 4.5 Å. Los números de coordinación (N) fueron fijados de acuerdo a los datos cristalográficos; las R (distancias interatómicas),  $\sigma^2$  (factor de Debye – Waller basado en la distribución Gaussiana de las distancias interatómicas) y  $\Delta E_0$  (la diferencia entre el umbral del nivel Fermi del salto de fase teórico y la función de amplitud de la dispersión de los datos experimentales), fueron dadas de alta con valores iniciales (tomados de los que

se proponen en artículos revisados) (Catalano and Brown Jr 2004) y se les permitió fluctuar a lo largo de la rutina del ajuste de mínimos cuadrados no lineales. Basándonos en el análisis precio y la teoría de Hansen de la electrodeposición de los actínidos y otros compuestos (Hansen 1959), los modelos usados para el ajuste fueron el del Hidróxido de Uranilo ( $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ) (Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982) (1971), 27, 2018-2022) (Ver Tabla 6) y la Schoepita ( $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$ ) (Finch, Cooper et al. 1996) que es un oxihidróxido de uranilo (Ver Tabla 7). Los resultados de ambos intentos de ajuste fueron comparados con el objetivo de hacer conclusiones de las fases de Uranio electro depositadas en los experimentos. Una vez más, para poder evaluar la calidad del ajuste se tomó en consideración el factor de correlación  $R$  mencionado más arriba.

Elemento	x	y	z	Occ.
U	0.00000	0.00000	0.00000	1.0000
O	0.00000	0.15800	0.10900	1.0000
O	0.50000	-0.07600	0.15400	1.0000
H	0.00000	0.35100	0.13800	1.0000

Tabla 6.- Datos cristalográficos de la estructura cristalina del Hidróxido de Uranilo que fue usada como modelo para el ajuste de EXAFS. (Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982) (1971), 27, 2018-2022)

Elemento	x	y	z	Occ.
U	0.2591	0.5132	0.7583	1.0000
U	0.0276	0.3775	0.7628	1.0000
U	0.2792	0.7451	0.7474	1.0000
U	-0.0008	0.6127	0.7497	1.0000
U	0.2797	0.0134	0.7406	1.0000
O	0.2786	0.5016	0.6402	1.0000
O	0.2473	0.5218	0.8791	1.0000
O	0.0229	0.3409	0.6490	1.0000
OH	0.3412	0.8803	0.7036	1.0000
OH	0.4180	0.4814	0.7885	1.0000
OH	0.1612	0.6457	0.7802	1.0000
OH	0.1578	0.8270	0.7948	1.0000

Tabla 7.- Datos cristalográficos de la estructura cristalina de la Schoepita que fue usada como modelo para el ajuste de EXAFS. (Finch, Cooper et al. 1996).

## Resultado del análisis

Al obtener los espectros de la función de EXAFS pudimos observar ciertas similitudes con los espectros de EXAFS de los Oxihidroxidos reportados por Catalano y Brown (Catalano and Brown Jr 2004) (Ver Figura 16).

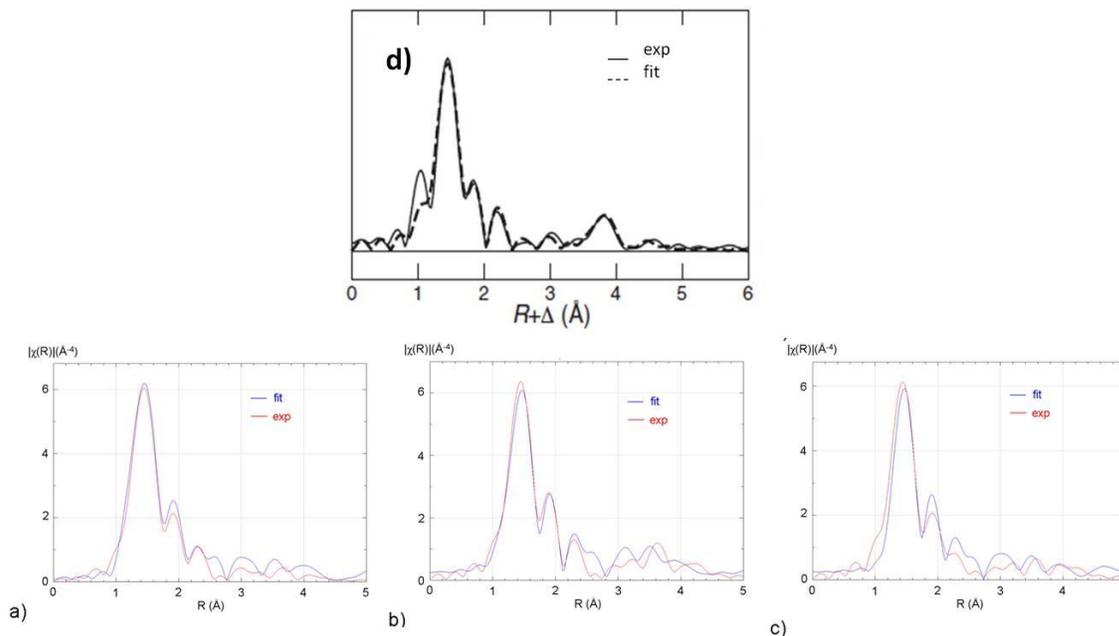


Figura 16.- Comparación de espectros de la función de EXAFS de a) Muestra CIEMAT-Unat de 20 min., b) Muestra CIEMAT-Unat de 40 min., c) Muestra CIEMAT-Unat de 60 min. y d) espectro de EXAFS del Oxihidróxido conocido como Compreignacita publicado por Catalano y Brown (Catalano and Brown Jr 2004).

## Análisis de la Schoepita

La interpretación de EXAFS del ajuste de las funciones ab initio de la Schoepita resulta complicado en el rango de las distancias interatómicas de las primera y segunda esferas de coordinación. La Figura 17 muestra la estructura modelo de la celda unitaria y la figura de “estrella” que forma el átomo de Uranio con los oxígenos formando bipirámides pentagonales (Ver Figura 16). Dentro de las bipirámides que se encuentran en la celda unitaria existen muchas posiciones equivalentes de los uranios y las trayectorias de electro dispersión son muy numerosas para ser tomadas en cuenta en el ajuste de manera independiente. De manera que se sigue uno de varios caminos como agrupamiento de trayectorias similares o asumir que una de las trayectorias similares es representativa de las otras. Esta última opción fue la elegida para este trabajo. Además de lo anterior, dentro del plano ecuatorial de la bipirámide, existe una ocupación del anión  $O^{-2}$  mientras que los otros cuatro sitios disponibles corresponden a iones hidroxilo con distancias interatómicas distintas. Para fines del ajuste, se considero que no habían Hidrógenos presentes. Dentro del radio de  $R = 4.5 \text{ \AA}$ , se asumió igual el valor del factor Debye-Waller,  $\sigma^2$ , para los casos en los que las distancias interatómicas cercanas entre sí de los O axiales ( $O_{ax}$ ) y los O ecuatoriales ( $O_{eq}$ ) y cinco átomos de Uranio dentro de la

misma zona. Por otra parte, el valor de  $\Delta E_0$  fue ajustado en el inicio del procedimiento para después ser considerado igual para el ajuste de ambas especies de Uranio tratadas en éste trabajo. La Figura 18 muestra los gráficos correspondientes a las funciones de EXAFS de los tres tiempos de electrodeposición. La Tabla 8 presenta los resultados del ajuste para los tres distintos tiempos de electrodeposición.

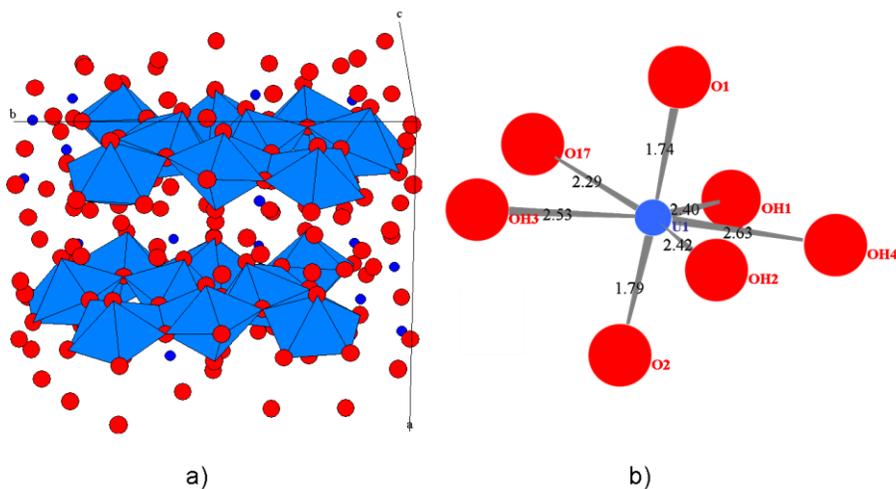


Figura 17.- a) Celda unitaria de la estructura modelo de la Schoepita mostrando los átomos de uranio en azul y los de oxígeno en rojo; b) detalle de la bipirámide pentagonal que forma el Uranio con los oxígenos y las distancias interatómicas consideradas en el modelo.

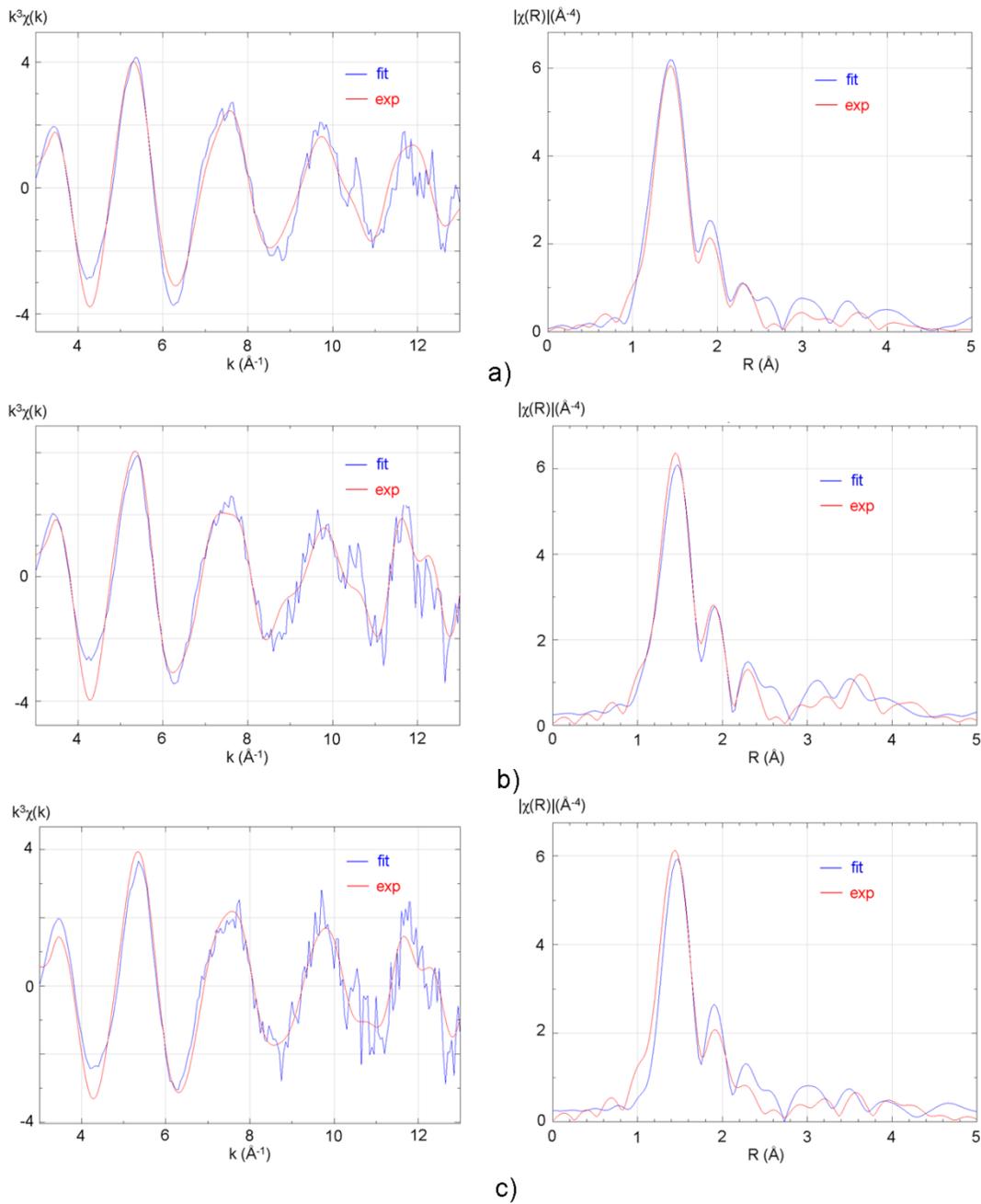


Figura 18.- Espectros de las funciones de EXAFS para los diferentes tiempos de electrodeposición, a) 20 minutos, b) 40 minutos y c) 60 minutos, de las muestras de CIEMAT-Unat; ajuste en la función  $\chi$ , a la izquierda y ajuste en la función R a la derecha.

		E X A F S					D R X	
Muestra	Esfera de coordinación	N*	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	$\Delta E_0$	R %	R(Å)	
merge 20		2			15.7(1.3)	3.9		
	O <sub>ax</sub>	O <sub>1</sub>	1	1.800(7)			0.0032(5)	1.74(2)
		O <sub>2</sub>	1	1.855(7)			0.0032(5)	1.79(2)
	O <sub>eq</sub>	O <sub>17</sub>	1	2.29(1)			0.0043(26)	2.29(2)
		OH <sub>1</sub>	1	2.40(1)			0.0043(26)	2.40(2)
		OH <sub>2</sub>	1	2.42(1)			0.0043(26)	2.42(2)
		OH <sub>3</sub>	1	2.53(1)			0.0043(26)	2.53(2)
	OH <sub>4</sub>	OH <sub>4</sub>	1	2.63(1)			0.0043(26)	2.63(2)
	U	U <sub>5-1</sub>	1	3.81(4)			0.012(6)	3.83(2)
		U <sub>7</sub>	1	3.85(4)			0.012(6)	3.87(2)
U <sub>6</sub>		1	4.04(4)	0.012(6)	3.99(2)			
U <sub>5-2</sub>		1	4.04(4)	0.012(6)	4.09(2)			
U <sub>2</sub>		1	4.30(12)	0.012(6)	4.45(2)			
		E X A F S					D R X	
Muestra	Esfera de coordinación	N*	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	$\Delta E_0$	R %	R(Å)	
merge 40		2			15.6(1.3)	5.3		
	O <sub>ax</sub>	O <sub>1</sub>	1	1.799(7)			0.0035(6)	1.74(2)
		O <sub>2</sub>	1	1.853(7)			0.0035(6)	1.79(2)
	O <sub>eq</sub>	O <sub>17</sub>	1	2.29(2)			0.005(3)	2.29(2)
		OH <sub>1</sub>	1	2.40(2)			0.005(3)	2.40(2)
		OH <sub>2</sub>	1	2.42(2)			0.005(3)	2.42(2)
		OH <sub>3</sub>	1	2.53(2)			0.005(3)	2.53(2)
	OH <sub>4</sub>	OH <sub>4</sub>	1	2.63(2)			0.005(3)	2.63(2)
	U	U <sub>5-1</sub>	1	3.74(2)			0.006(2)	3.83(2)
		U <sub>7</sub>	1	3.77(2)			0.006(2)	3.87(2)
U <sub>6</sub>		1	3.92(3)	0.006(2)	3.99(2)			
U <sub>5-2</sub>		1	4.02(3)	0.006(2)	4.09(2)			
U <sub>2</sub>		1	4.21(4)	0.006(2)	4.45(2)			
		E X A F S					D R X	
Muestra	Esfera de coordinación	N*	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	$\Delta E_0$	R %	R(Å)	
merge 60		2			14.6(2.2)	6.5		
	O <sub>ax</sub>	O <sub>1</sub>	1	1.79(1)			0.0035(6)	1.74(2)
		O <sub>2</sub>	1	1.85(1)			0.0035(6)	1.79(2)
	O <sub>eq</sub>	O <sub>17</sub>	1	2.41(17)			0.015(6)	2.29(2)
		OH <sub>1</sub>	1	2.33(7)			0.015(6)	2.40(2)
		OH <sub>2</sub>	1	2.35(7)			0.015(6)	2.42(2)
		OH <sub>3</sub>	1	2.46(7)			0.015(6)	2.53(2)
	OH <sub>4</sub>	OH <sub>4</sub>	1	2.51(17)			0.015(6)	2.63(2)
	U	U <sub>5-1</sub>	1	3.96(3)			0.007(2)	3.83(2)
		U <sub>7</sub>	1	3.99(3)			0.007(2)	3.87(2)
U <sub>6</sub>		1	3.73(4)	0.007(2)	3.99(2)			
U <sub>5-2</sub>		1	3.83(4)	0.007(2)	4.09(2)			
U <sub>2</sub>		1	4.19(4)	0.007(2)	4.45(2)			

( ) Desviación estándar estimada + Valores cristalográficos fijados durante el ajuste.

Tabla 8.- Resultados del ajuste de EXAFS para la Schoepita y las distancias interatómicas derivadas de DRX de las muestras de CIEMAT-Unat.

Al observar la Tabla 7 podemos ver que las distancias de enlace obtenidas por el análisis de EXAFS coinciden con las propias de la referencia por DRX dentro de las señaladas

incertidumbres para todos los distintos tiempos de electrodeposición. Sin embargo, este no es el caso general para las otras distancias interatómicas. Los relativamente altos valores de  $\Delta E_0$  puede ser considerado como no tan altos si tomamos en consideración que el borde de absorción LIII del Uranio está localizado en los 17172.25 eV. Haciendo referencia a la discusión en el artículo de Catalano y Brown Jr (2004), nos encontramos con que las esferas de coordinación con diferencias en distancias interatómicas cercanas a la resolución de distancias intrínseca  $\Delta R$  de la espectroscopia de EXAFS ( $\Delta R = \pi / (2 \Delta k \text{ \AA}^{-1}) = \pi / (14.2 \text{ \AA}^{-1}) = 0.22 \text{ \AA}$ , en donde  $\Delta k$  es el rango de  $k$  en el cual los datos se están ajustando) no se ajustaban con precisión, causando errores significativos en las distancias interatómicas ( $R(\text{\AA})$ ) y los factores Debye-Waller ( $\sigma^2(\text{\AA}^2)$ ) (Ver tabla 8). A pesar de esto, el valor de  $\chi^2_r$  es considerado como bueno (Catalano and Brown Jr 2004) y lo podemos corroborar gráficamente en el ajuste del espectro teórico y el experimental (Ver figura 18).

#### Análisis del Hidróxido de Uranilo.

La Figura 19 representa la estructura de referencia del Hidróxido de Uranilo, y en ella podemos ver que es muy regular, en contraste con la estructura de la Schoepita (Ver Figura 16). En la Figura 19, se muestran dos celdas unitarias contiguas con el objetivo de apreciar la formación de una bipirámide hexagonal. A pesar de ésta regularidad del compuesto, la calidad el ajuste con los espectros experimentales resultó ser menos favorable que en el caso de la Schoepita si tomamos en consideración la precisión de los parámetros para los oxígenos ecuatoriales y las esferas de coordinación de los uranios (Ver tabla 9).

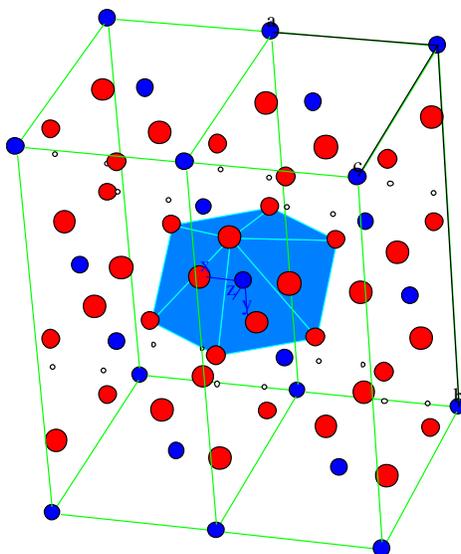


Figura 19.- Par de celdas unitarias contiguas del Hidróxido de Uranilo que muestra en azul a los átomos de Uranio y en rojo a los de oxígeno. Se muestra, a su vez, la casi regular bipirámide hexagonal formada.

Muestra	Esfera de coordinación	EXAFS				DRX	
		N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	$\Delta E_0$	R(Å)	
20 min.	O <sub>ax</sub>		2			2.1	
		O <sub>1</sub>	2	1.801 (5)	0.004 (8)*		7.89 (1.5)
	O <sub>eq</sub>		6				
		O <sub>2-1</sub>	4	2.387 (8)	0.019 (1)*	11.664 (32)	2.49 (2)
		O <sub>2-2</sub>	2	2.393 (8)	0.019 (1)*	11.664 (32)	2.50 (2)
	U		1				
		1	3.598 (4)	0.003 *	14.418 *	4.03 (2)	
40 min.	O <sub>ax</sub>		2			2	
		O <sub>1</sub>	2	1.812 (5)	0.004 (7)*		10.198 (1.5)
	O <sub>eq</sub>		6				
		O <sub>2-1</sub>	4	2.339 (8)	0.018 (1)*	9.111 (32)	2.49 (2)
		O <sub>2-2</sub>	2	2.345 (8)	0.018 (1)*	9.111 (32)	2.50 (2)
	U		1				
		1	3.620 (4)	0.003 *	7.217 *	4.03 (2)	
60 min.	O <sub>ax</sub>		2			2.6	
		O <sub>1</sub>	2	1.814 (11)	0.0047 (9)*		10.15 (1.81)
	O <sub>eq</sub>		6				
		O <sub>2-1</sub>	4	2.308 (11)	0.019 (2)*	7.67 (1.33)	2.49 (2)
		O <sub>2-2</sub>	2	2.314 (11)	0.019 (2)*	7.67 (1.33)	2.50 (2)
	U		1				
		1	3.628 (109)	0.01 *	7.903 *	4.03 (2)	

( ) Desviaciones estándar estimadas

+ Valores cristalográficos fijados durante el ajuste

\* Parámetro fijado para el ajuste previa aproximación

Tabla 9.- Resultados del ajuste de EXAFS para el Hidróxido de Uranilo y las distancias interatómicas derivadas de DRX de las muestras de CIEMAT-Unat.

Como resultado de la comparación de las tablas correspondientes al ajuste de la Schoepita (Ver Tabla 8) y al ajuste del Hidróxido de Uranilo (Ver tabla 9) podemos hacer varios comentarios: 1) las posiciones de los oxígenos axiales están más cercanas a las correspondientes al hidróxido de uranilo ya que el ajuste de la Schoepita produjo una distancia mayor a aquella dada por el resultado de XRD; 2) Los oxígenos ecuatoriales probablemente tengan un número de coordinación de 5 ya que el ajuste de la Schoepita muestra resultados con una mayor exactitud que aquellos del hidróxido de uranilo, además en la tabla 9 podemos ver que los resultados de las distancias interatómicas de éstos oxígenos son menores que las comparativas por XRD. Probablemente la razón sea que las bipirámides son irregulares y por lo tanto las distancias interatómicas no deben ser asumidas como iguales; 3) las distancias interuránicas son menores a las propuestas por el XRD en ambos ajustes, esto puede ser resultado de la falta de información en la función  $\chi(k)$  de EXAFS, o puede ser debido a la pobre cristalización del compuesto que ya se había observado en análisis anteriores (Burciaga-Valencia, Méndez et al. 2010); 4) Es obvia una tendencia general en ambos resultados de ajuste mostrando una disminución de la calidad en el ajuste mismo mientras aumenta el tiempo de electrodeposición de las planchetas.

## CONCLUSIONES

Una vez realizado la investigación descrita en este trabajo podemos dar lugar a la conclusión de la misma basándonos en los resultados obtenidos y su análisis. De ésta manera se plantea a continuación la conclusión de cada uno de los objetivos planteados en la Introducción de éste trabajo, iniciando por los objetivos particulares hasta llegar al objetivo general.

**Objetivo particular 1.-** Sintetizar una muestra pura de Becquerelita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ ) y después obtener e interpretar el espectro de estructura fina de la absorción de rayos X del compuesto, que posteriormente sirva de modelo comparativo para la caracterización de muestras minerales desconocidas de nuestra zona de estudio.

### Conclusión

- Ambas síntesis de la fase uranífera fueron exitosas al obtener el mineral deseado, ya que en los estudios de DRX de las muestras de ambos intentos, se puede observar claramente la presencia del oxihidróxido que buscamos.
- En cuanto a la calidad de pureza del producto de síntesis podemos decir que el espectro de DRX nos indica la presencia de otros compuestos que provienen de los reactivos de la reacción de síntesis que solo representan menos del 14% del producto.
- La concentración mayoritaria de Becquerelita ( $\geq 86.2\%$ ) cumplió con las condiciones necesarias para llevar a cabo el análisis de EXAFS.

Pasando a la parte correspondiente a la obtención e interpretación del espectro de estructura fina de la absorción de rayos X de la Becquerelita podemos concluir lo siguiente:

- El espectro que se obtuvo de la muestra tenía visible similitud con los espectros de otros oxihidróxidos ya publicados lo que hace poco diferenciable a la becquerelita de otros compuestos semejantes.
- Los resultados del ajuste de la muestra con respecto a la estructura modelo muestran que las distancias interatómicas obtenidas por EXAFS, incluyendo su desviación, son coherentes con las obtenidas por XRD del modelo utilizado.
- El factor R del ajuste dio un buen resultado que se puede verificar en los espectros de la función de EXAFS.

Por todo lo anterior podemos concluir que se cumplió el objetivo particular número uno en todas sus partes ya que obtuvimos una caracterización cristalográfica de la Becquerelita que servirá como base para el estudio de otros materiales de nuestro entorno.

**Objetivo particular 2.-** Obtener e interpretar el espectro de estructura fina de la absorción de rayos X de la Metatyuyamunita ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), así como los patrones de XRD

que a posteriori podamos utilizar en el análisis de muestras ambientales de nuestro propio entorno.

#### Conclusión

- En el espectro de XRD fueron identificados los picos de las posiciones que corresponden a la Metatyuyamunita y no se encontró ninguno de la Tyuyamunita.
- El espectro de la función de EXAFS que se obtuvo en la medición presentó ciertas similitudes con otro espectro publicado de un compuesto similar (Meta-autunita). lo que hace poco diferenciable a la metatyuyamunita de otros compuestos semejantes..
- Los resultados del ajuste de la muestra con respecto a la estructura modelo muestran que las distancias interatómicas obtenidas por EXAFS, incluyendo su desviación, son coherentes con las de XRD.
- El factor R del ajuste dio un buen resultado que se puede verificar en los espectros de la función de EXAFS.

De acuerdo a todo lo anterior podemos ciertamente concluir que el objetivo número 2 fue alcanzado satisfactoriamente y que así contamos con una estructura cristalográfica de la Metatyuyamunita útil para el estudio de otras muestras sin identificación adecuada.

**Objetivo particular 3.-** Investigar mediante Radiación Sincrotrónica y determinar las fases de uranio que se encuentran en las planchetas metálicas electro depositadas por medio del método de Hallstadius.

#### Conclusión

- Los espectros resultantes nos indican un parecido con los espectros de la función de EXAFS de otros compuestos publicados de oxihidróxidos de uranio.
- Se confirma el documentado empeoramiento de los espectros con respecto a los tiempos de electrodeposición.
- Por la comparación de los resultados de los ajustes que se llevaron a cabo se puede concluir que el compuesto de uranio electro depositado, si bien no es exactamente Schoepita, es más irregular que el Hidróxido de Uranilo.

De acuerdo a lo anterior podemos concluir que el compuesto uranífero probablemente es una fase uranífera con bpirámides pentagonales.

## **Objetivo General**

Caracterizar las estructuras cristalinas de las especies de uranio de diversas fases mediante la Espectroscopia de estructura fina de la absorción de rayos X.

## **Conclusión**

A través del desarrollo de los objetivos particulares uno al tres llevamos a cabo el objetivo general de éste trabajo de manera que se cumpliera. De igual manera podemos hacer algunas aseveraciones al respecto del objetivo general:

- Se caracterizaron en este trabajo 2 especies de uranio (Becquerelita y Metatyuyamunita) por medio del uso de la Radiación Sincrotrónica que no estaban publicados.
- Se caracterizó el producto de la electrodeposición del método de Hallstadius, concluyendo que la estructura del nanocompuesto probablemente es una fase uranífera con bipirámides pentagonales.
- Corroboramos lo que ya se discute en la bibliografía sobre la dificultad de identificar un compuesto desconocido de uranio solamente con el espectro de la función EXAFS, siempre es necesario tener información previa de la muestra para ubicarla dentro de la amplia gama de fases que el uranio puede tener.

## Referencias

- Allmann, R., R. Hinek, et al. (2009). ICSD - Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe, National Institute of Standards and Technology (NIST).
- Beesley, A. M., M. T. Crespo, et al. (2009). "Evolution of chemical species during electrodeposition of uranium for alpha spectrometry by the Hallstadius method." Applied Radiation and Isotopes 67: 1559–1569.
- Bianconi, A. (1988). XANES Spectroscopy. X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES. D. C. Koningsberger and R. Prins. New York, NY, John Wiley and Sons.
- Brugge, D., J. de Lemos, et al. (2005). "Exposure pathways and health effects associated with chemical and radiological toxicity of natural uranium: a review." Reviews on Environmental Health 20(3): 177-193.
- Burciaga-Valencia, D. C., C. G. Méndez, et al. (2010). Synchrotron radiation study of the uranium chemical species electrodeposited for alpha spectrometry sources. VI International Symposium on Radiation Physics. G. Espinosa. Zacatecas, Mexico, Sociedad Mexicana de Física. S57.
- Burciaga-Valencia, D. C., M. Reyes-Cortés, et al. (2010). "Characterization of Uranium Minerals from Chihuahua using Synchrotron Radiation." Revista Mexicana de Física.
- Burns, P. C. and Y. P. Li (2002). "The structures of becquerelite and Sr-exchanged becquerelite." American Mineralogist 87(4): 550-557.
- Catalano, J. G. and G. E. Brown Jr (2004). "Analysis of uranyl-bearing phases by EXAFS spectroscopy: Interferences, multiple scattering, accuracy of structural parameters, and spectral differences." American Mineralogist 89(7): 1004-1021.
- Catalano, J. G., S. M. Heald, et al. (2004). "Spectroscopic and diffraction study of uranium speciation in contaminated vadose zone sediments from the Hanford site, Washington State." Environmental Science and Technology 38(10): 2822-2828.
- Chabaux, F., J. Riotte, et al. (2003). U-Th-Ra Fractionation during Weathering and River Transport. Uranium Series Geochemistry: Reviews in Mineralogy and Geochemistry B. Bourdon, G. M. Henderson, C. C. Lundstrom and S. P. Turner, Mineralogical Society of America. 52: 1-19.
- Davis, J. A., D. E. Meece, et al. (2004). "Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments." Geochimica et Cosmochimica Acta 68(18): 3621-3641.
- Eisenberger, P. and B. M. Kincaid (1978). "EXAFS: New Horizons in Structure Determinations." Science 200: 1441.
- Finch, R. J., M. A. Cooper, et al. (1996). "The crystal structure of schoepite, [(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>." Can Mineral 34(5): 1071-1088.
- Finch, R. J. and T. Murakami (1999). Systematics and Paragenesis of uranium minerals. Uranium: Mineralogy, Geochemistry and Environment. B. P.C. and R. J. Finch, Mineralogical Soc. of America. 38: 91-166.
- Glatz, R. E., Y. P. Li, et al. (2002). "Synthesis and structure of a new Ca uranyl oxide hydrate, Ca[(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, and its relationship to becquerelite." Canadian Mineralogist 40: 217-224.
- Gorman-Lewis, D., P. C. Burns, et al. (2008). "Review of uranyl mineral solubility measurements." The Journal of Chemical Thermodynamics 40(3): 335-352.
- Gorman-Lewis, D., J. B. Fein, et al. (2008). "Solubility measurements of the uranyl oxide hydrate phases metaschoepite, compregnacite, Na-compregnacite,

- becquerelite, and clarkeite." The Journal of Chemical Thermodynamics 40(6): 980-990.
- Hallstadius, L. (1984). "A method for the electrodeposition of actinides." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 223(2-3): 266-267.
- Hansen, P. G. (1959). "THE CONDITIONS FOR ELECTRODEPOSITION OF INSOLUBLE HYDROXIDES AT A CATHODE SURFACE: A THEORETICAL INVESTIGATION." Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 12: 30-37.
- Jaklevic, J., J. A. Kirby, et al. (1977). "Fluorescence detection of exafs: Sensitivity enhancement for dilute species and thin films." Solid State Communications 23(9): 679-682.
- Kincaid, B. M. and P. Eisenberger (1975). "Synchrotron Radiation Studies of the K-Edge Photoabsorption Spectra of Kr, Br<sub>{2}</sub>, and GeCl<sub>{4}</sub>: A Comparison of Theory and Experiment." Physical Review Letters 34(22): 1361.
- Koningsberger, D. C. and R. Prins (1988). X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES. New York, NY, United States, John Wiley and Sons.
- Koningsberger, D. C. and R. e. Prins (1988). X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES. New York, NY, United States, John Wiley and Sons.
- Lytle, F. W., D. E. Sayers, et al. (1975). "Extended x-ray-absorption fine-structure technique. II. Experimental practice and selected results." Physical Review B 11(12): 4825.
- Newville, M. (2001). "IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting." Journal of Synchrotron Radiation 8(2): 322-324.
- Plant, J. A., P. R. Simpson, et al. (1999). Uranium ore deposits-products of the radioactive earth. Uranium: Mineralogy, Geochemistry and Environment. . B. P.C. and R. J. Finch, Mineralogical Soc. of America. 38: 257-319.
- Ravel, B. and M. Newville (2005). "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT." Journal of Synchrotron Radiation 12(4): 537-541.
- Rehr, J. J. and R. C. Albers (2000). "Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure." Reviews of Modern Physics 72(3): 621-654.
- Rehr, J. J. and R. C. Albers (2000). "Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure." Reviews of Modern Physics 72(3): 621.
- Rentería Villalobos, M. (2007). Modelo conceptual de las concentraciones de uranio en agua superficial y subterránea en la zona de San Marcos-Sacramento Medio Ambiente y Energía. Chihuahua, México, Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental.
- Reyes-Cortés, M., L. Fuentes-Cobas, et al. (2009). "Uranium minerals from the San Marcos District, Chihuahua, Mexico." Mineralogy and Petrology.
- Reyes-Cortés, M., M. E. Montero-Cabrera, et al. (2007). "Radioactive mineral samples from the northwest of Chihuahua City, Mexico." Revista Mexicana de Física S53(3): 23-28.
- Sayers, D. E., E. A. Stern, et al. (1971). "New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray Absorption Fine Structure." Physical Review Letters 27(18): 1204.
- Stern, E. A. (1974). "Theory of the extended x-ray-absorption fine structure." Physical Review B 10(8): 3027.
- Stern, E. A., D. E. Sayers, et al. (1975). "Extended x-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters." Physical Review B 11(12): 4836.

- Taylor, J. C. and H. J. Hurst (1971). "The hydrogen-atom locations in the [alpha] and [beta] forms of uranyl hydroxide." Acta Crystallographica Section B 27(10): 2018-2022.
- UNSCEAR., U. N. S. C. o. t. E. o. A. R. (2000). Sources and Effects of Ionizing Radiation, Annex B: Exposures from Natural Radiation Sources. . New York, USA., UNSCEAR.