
Análisis de sedimentos de la presa Julián Adame Alatorre por la técnica de AANI

J. E. Oliva, J. F. Lugo, F. Míreles, L. L. Quirino, J. I. Dávila, J. L. Pinedo, C. Ríos

*Unidad Académica de Estudios Nucleares
Universidad Autónoma de Zacatecas
Ciprés 10; Frac. La Peñuela 98068, Zacatecas, Zac., México.
jeolivag@yahoo.com.mx*

W. H. Miller

*Nuclear Science and Engineering Institute
E2433 Engeneering Building East
University of Missouri-Columbia
Columbia, MO 65211 USA*

Resumen

Se tomaron ocho muestras de sedimento de la presa Julián Adame Alatorre localizada en el municipio de Villanueva, en el estado de Zacatecas, México; con el fin de determinar la presencia de elementos de origen antropogénico, así como la concentración de los mismos. Se utilizó la técnica de Análisis por Activación con Neutrones Instrumental (AANI) con un flujo de neutrones térmicos de 8×10^{13} y 5×10^{13} n cm⁻² s⁻¹. con el fin de determinar la concentración de estos elementos a nivel de trazas; encontrando presencia de 32 elementos entre los cuales se encuentran elementos en concentraciones mayores y otros a nivel de trazas. De estos 32 elementos, se identificaron cinco de origen antropogénico los cuales fueron: Cr, Co, Zn, As y Mn ; pero que cuya concentración es muy baja, en comparación con la reportada en otros lugares del mundo. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del análisis elemental de dichas muestras.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de las actividades del ser humano tales como la agricultura, minería y la industria ha traído como consecuencia un deterioro del medio ambiente al verse contaminado con desechos de sustancias tóxicas, cuya deposición en suelos, agua y aire, representan un riesgo a la salud tanto del hombre como de las especies de plantas y animales que forman parte de nuestro ecosistema[1 - 6, 13 y 14].

Uno de esos efectos nocivos es la acumulación de metales pesados y otros elementos tóxicos tanto en cuerpos de agua superficiales como subterráneas, ya que la difusión de estos tóxicos es más fácil y tiene mayor alcance pudiéndose introducir de manera

silenciosa y progresiva a la cadena trófica de la cual forma parte el ser humano[10-12 y 16-18]. En muchas de las especies, tanto de plantas y animales; la capacidad de eliminación de metales pesados y otros elementos tóxicos es muy reducida dándose el proceso de bioacumulación, permitiéndole al tóxico depositarse en el tejido blanco en el cual produce el daño, siendo que en Muchas de las ocasiones sus síntomas son casi imperceptibles[12-16] .

En este trabajo se llevo a cabo el análisis elemental mediante la técnica de Activación con Neutrones Térmicos de ocho muestras de sedimento tomado de la presa Julián Adame Alatorre, localizada en el municipio de Villanueva, Zacatecas, México, con el fin de determinar la presencia de elementos contaminantes de origen antropogénico de manera cualitativa y cuantitativa, poniendo especial interés en aquellos que representan un riesgo latente para la biota.

La finalidad de utilizar la técnica de análisis por activación con neutrones es su alta sensibilidad al nivel de trazas en más de 60 elementos del total contenidos en la tabla periódica, la relativa rapidez del análisis y la necesidad mínima de tratamiento que requiere la muestra para su análisis [10 y 11]. El reactor nuclear utilizado para el AANI de las ocho muestras de sedimentos fue el MURR (Missouri University Research Reactor), con una potencia de 10 MW de la Universidad de Missouri-Columbia , EUA .

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Toma de las muestras:

Para la toma de las muestras se seleccionaron cuatro cuadrantes, en que se dividió la superficie de la presa Julián Adame Alatorre. Tomando como referencia los cuatro puntos cardinales, norte, sur, este y oeste. La profundidad de toma de muestra fue de 2 m de profundidad bajo el agua; en cuanto al tamaño de la muestra corresponde al tubo de PVC de 30 cm de longitud y 3.81 cm (1.5 pulgs) de diámetro.

En cada cuadrante se colectaron dos muestras a una distancia aproximada de 10 m una de otra. Las muestras se etiquetaron con las iniciales de la presa y del cuadrante del lugar de muestreo, quedando de la siguiente forma: JANO01, JANO02, JANE01, JANE02, JASO01, JASO01, JASO02, JASE01, JASE02.

2.2. Pretratamiento de las muestras:

Primero se extrajo la muestra de los tubos de PVC de manera compactada y se procedió a fraccionarse en tramos de 10 cm los cuales se iban colocando en depósitos de polietileno con capacidad para 250 g de muestra; previamente lavados con agua y jabón; para ser enjuagados finalmente con agua destilada; los contenedores con las muestras fueron cerrados herméticamente y etiquetados con las claves que presentaban las muestras originales y agregándoles solamente la fracción de la profundidad a la que correspondían, ya sea en el rango de 0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm; según fuera el caso. De un total de 24 muestras solo se tomaron aquellas que

correspondían al rango de 0-10 cm de profundidad de la superficie del fondo de la presa de cada punto de muestreo.

Las muestras se sometieron a secado a 80° C durante 48 h, todo esto con el fin de remover toda cantidad de agua presente en la muestra lo más posible; ya que se decidió que la muestra de sedimento sería en estado sólido y seco para su irradiación y posterior análisis; después del secado se procedió a pulverizar la muestra en un mortero de porcelana de 500 mL y quitar las piedras grandes; paso siguiente se tamizó la muestra para generar un tamaño de partícula lo más uniforme posible y por último se tomaron 10 g de cada una de las muestras, y se colocaron en envases de polietileno de 50 mL de capacidad que se cerraron herméticamente y se etiquetaron.

2.3. Irradiación y conteo de las muestras:

Las muestras de 150 mg fueron colocadas por separado en viales de polietileno y viales de cuarzo de alta pureza para la irradiación corta y larga, respectivamente, en el reactor nuclear MURR (Missouri University Research Reactor) de la Universidad de Missouri-Columbia, EUA, con una potencia de 10 MW . Las muestras en polyviales para irradiación corta se utilizó un flujo de neutrones térmicos de $8.0 \text{ E}13 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por un periodo de 5 s, permitiendo después su decaimiento por 25 min y contándose por 12 min con un detector intrínseco de Ge HP, de 25 % de eficiencia relativa, resolución de 1.85 keV para los rayos gamma de 1332-keV. Los elementos medidos de las muestras en tiempos de irradiación corta fueron los siguientes : Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti, y V.

Para el caso de las muestras de irradiación larga en viales de cuarzo se utilizó un flujo de neutrones térmicos de $5 \text{ E}13 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por un periodo de 24 h. Se realizaron dos conteos de las muestras después de la irradiación larga, usando de igual forma el mismo detector de germanio. El primer conteo de las muestras fue de 30 min, este fue hecho después de un tiempo de decaimiento de 7 d, lo que permitió la medición de los elementos de vida mediana como son: As, La, Lu, Nd, Sm, U, y Yb.

El segundo conteo fue por 2.5 h y fue hecho después de un tiempo de decaimiento de 14 d adicionales y permitió la medición de los siguientes elementos de vida larga : Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, y Zr . Las concentraciones en las muestras fueron determinadas de manera relativa, para lo que se utilizaron los estándares del NIST SRM-1633a Coal Flyash y SRM-278 Obsidian rocks que se prepararon e irradiaron en las mismas condiciones que las muestras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El resultado del análisis elemental de las ocho muestras de sedimento por medio de la técnica AANI, nos proporciono la concentración de 32 elementos, donde tenemos: metales alcalinos: Na, K, Rb, Cs; metales alcalinotérreos: Ca, Sr, Ba; metales de transición: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Zr, La, Hf, Ta; lantánidos: Ce, Nd, Sm, Eu, Tb,

Dy, Yb, Lu; actínidos: Th, U; otros metales: Al, Sb y no metales : As. Los datos de la concentración de los elementos encontrados se muestran en la Tabla 1.

En las Figuras 2 y 3, en donde podemos apreciar con claridad la distribución de los elementos constituyentes del sedimento para la muestra de cada punto, se puede observar que los elementos como son: Al, Eu, Th, Hf , Ca, Fe, y Ta, entre otros , presentan una distribución uniforme en la superficie de sedimento tomada como muestra en cada punto, y que existen otros elementos cuya concentración presenta variaciones considerables entre un punto de muestreo y otro. Esto nos indicaría que los últimos serian contaminantes del sedimento, es decir , son elementos que se han depositado en la capa superficial del sedimento después de haber sido arrastrados por las aguas procedentes de las precipitaciones pluviales o por el efecto de erosión del aire hasta ser depositados en el cuerpo de agua superficial, y cuyo origen puede ser producto de las actividades que desarrolla el hombre en torno a la presa o de otros puntos más alejados de esta y que por efectos de arrastre atmosférico han llegado a depositarse en ese cuerpo de agua superficial[1 y 4- 7].

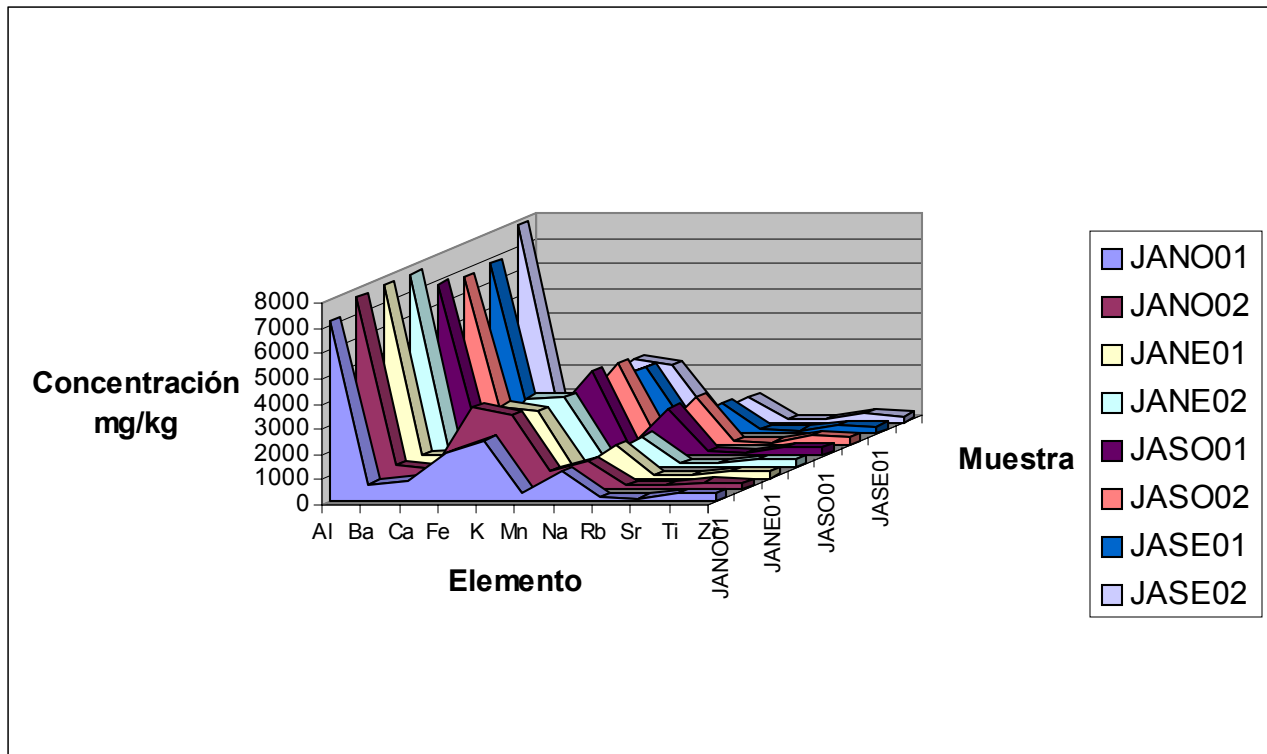


Figura 2. Concentración de elementos en sedimento a niveles mayores de 100 mg/kg

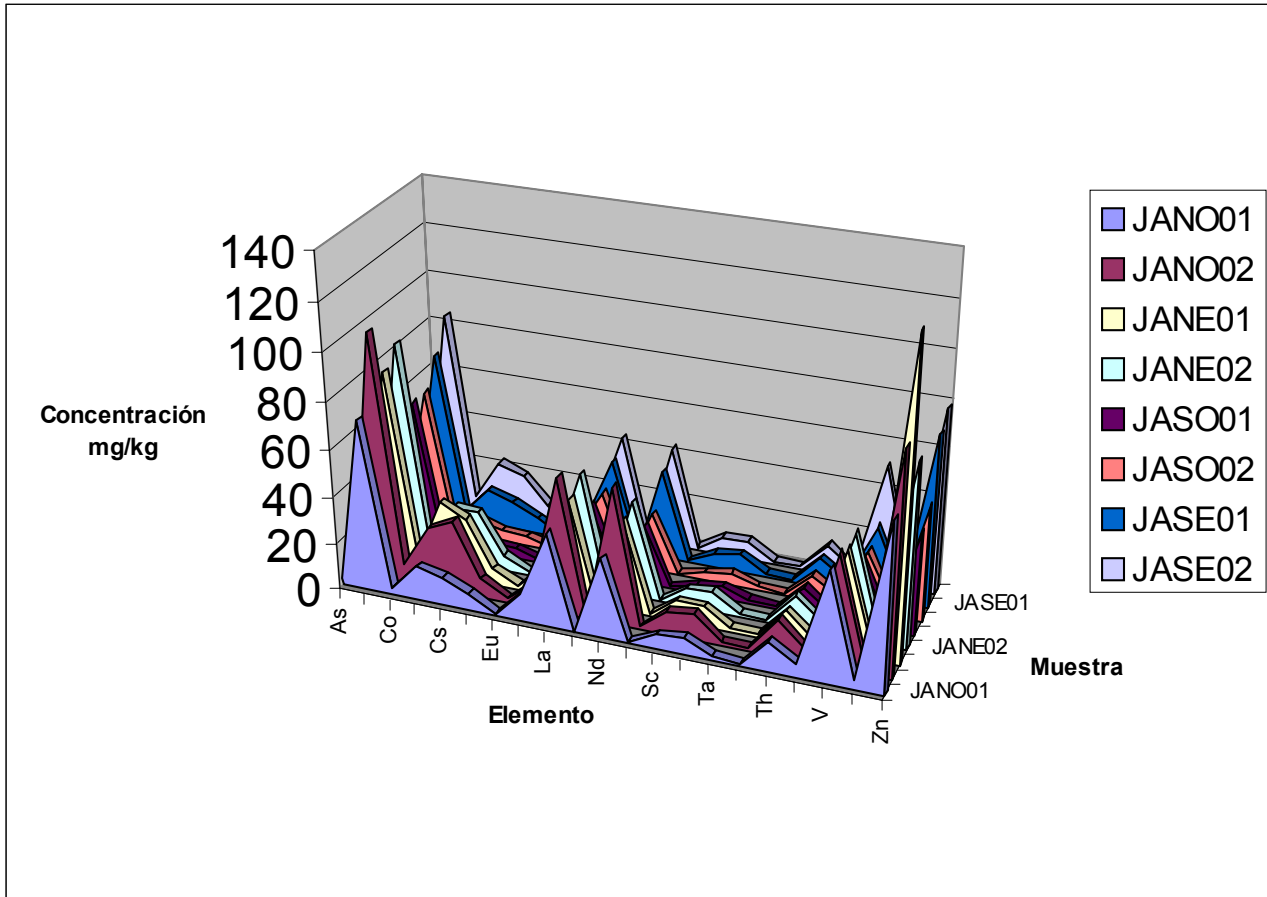


Figura 3. Concentración de los elementos en sedimentos a nivel de trazas.

Los elementos encontrados que mantienen una concentración mas uniforme entre los puntos de muestreo fueron Eu y el Ta , cuyas concentraciones permanecen casi constantes en la totalidad de las muestras tomadas lo que nos hace suponer su que forman parte de la composición natural del sedimento de la presa.

Por lo cual, se decidió establecer la relación entre los elementos Ta/Eu como referencia en la consideración de un grupo de elementos que localizamos en la composición de los sedimentos y que son considerados por varios autores como de origen antropogénico; tal grupo de elementos identificado por nosotros como contaminantes son: Cr, Co, Zn, As, Sb y Mn; los cuales como se observa en las Figuras 2 y 3 presentan una distribución en concentraciones muy dispersas entre los puntos de muestreo.

En la Tabla 2 se presenta una comparación entre que son considerados como de origen antropogénico, y por consecuencia son contaminantes depositados en el

sedimento de la presa debido a la posible acción de fenómenos naturales, como lo es el arrastre efectuado por el agua de las lluvias, el viento, u otros factores. Podemos observar en la Tabla 2, que en el caso del cromo, presenta variaciones muy marcadas en por lo menos 7 de los puntos de muestreo, con variaciones entre un punto y otro, considerando que su localización en dichos puntos no es de manera natural, ya que su distribución no es uniforme. En el caso del zinc, cobalto arsénico y manganeso, se observan variaciones en cuatro de los puntos de muestreo, teniendo que las concentraciones son también con variaciones considerables; tal es el caso para el punto de muestreo JANO02, en que la mayoría de los contaminantes se ven disparados en su concentración, como es el caso de Mn que se incrementa en un 100% en comparación con el punto de menor concentración de este elemento. Por lo que nos hace considerar que los elementos tales como cromo, arsénico, cobalto, zinc y manganeso, efectivamente son contaminantes del sedimento de la presa. En el caso del antimonio podemos observar de Tabla 2 que no presenta variaciones considerables en su concentración entre los puntos de muestreo, según vemos de acuerdo a la relación Sb/Ta, por lo cual podemos deducir que en su mayoría es de origen natural de la composición del sedimento (litogénico).

Este método comparativo es utilizado por autores Lucretia C. Dinescu (2001) y Ray Lett (2002); el primero con el fin de determinar la presencia de algunos compuestos contaminantes en sedimentos de algunos lagos en Europa Oriental, utilizando la técnica de AANI, como es en nuestro caso y el segundo en el estudio de una exploración geoquímica de una área de los Estados Unidos de América.

En nuestro caso muy en particular solo trataremos de establecer las relaciones de concentración de los elementos que se consideran por algunos autores como contaminantes de tipo antropogénico y localizados sobre la capa superficial del sedimento de la presa con una profundidad constante en el rango de 0-10 cm.

Tabla 1. La concentración elemental de ocho muestras de sedimento de la presa Julián Adame en mg/kg

<u>Elemento</u>	<u>JANO01</u>	<u>JANO02</u>	<u>JANE01</u>	<u>JANE02</u>	<u>JASO01</u>	<u>JASO02</u>	<u>JASE01</u>	<u>JASE02</u>	<u>MEDIA(X)</u>
Al	7160	7670	7710	7690	6850	6650	6760	7880	7296.25
As	<2.8	5.7	3.2	3.4	6.5	4.8	6.8	<3.4	4.57
Ba	669.8	980.2	920.6	840.5	1139.1	1112.2	607.4	884.9	894.33
Ca	830	830	970	920	680	600	770	1320	865.00
Ce	72.6	104	82.9	90.5	60.7	60.2	71.8	84.5	78.40
Co	3.22	7.6	6	5.39	2.51	2.6	4.09	5.87	4.66
Cr	14.8	25.7	31.4	24	6.6	7.8	15.5	22.8	18.57
Cs	12.5	30.8	26.1	23.7	4.9	4.7	12.2	18.9	16.72
Dy	7.72	8.09	6.89	6.97	4.37	4.39	7.15	7.42	6.62
Eu	1.14	1.7	1.28	1.41	1.15	1.15	1.13	1.16	1.26
Fe	1920	3310	2870	2750	1540	1510	2050	2510	2307.50
Hf	12.2	10.3	12	12	11.2	10.7	11.7	9.5	11.20
K	2430	3000	2660	2770	3390	3240	2660	2280	2803.75
La	39.7	57.8	43.3	48.3	30	29.8	38	43.9	41.35
Lu	0.57	0.75	0.62	0.68	0.43	0.43	0.64	0.57	0.58
Mn	290.3	751.5	333.6	403.6	347.8	327.7	397	247.3	387.35
Na	1170	1150	1310	1240	1900	1870	1220	1000	1357.50
Nd	33.7	57.6	38.4	40.6	24.7	24.7	37.6	42.8	37.51
Rb	140	174.2	145.4	165.9	157.6	155.1	142.5	125.8	150.81
Sb	0.71	0.92	0.85	0.83	0.5	0.54	0.7	0.69	0.72
Sc	6.09	9.88	8.56	7.73	3.53	3.38	6.08	7.79	6.63
Sm	7.48	11.33	8.19	9.06	5.09	4.97	7.82	8.07	7.75
Sr	99.8	195.3	140	130.2	115.9	103.7	119.6	94.9	124.93
Ta	1.57	1.74	1.68	1.73	1.49	1.49	1.6	1.24	1.57
Tb	1.14	1.64	1.16	1.39	0.75	0.69	1.18	1.06	1.13
Th	13.1	15.7	13.5	13.6	11.4	11	12.5	12.4	12.90
Ti	310	300	310	340	350	370	300	350	328.75
U	6.13	5.01	3.3	4.62	2.83	3.77	4.94	3.49	4.26
V	46.9	47.6	43.6	44.7	28.8	25.7	30.5	51.2	39.88
Yb	3.85	5.35	4	4.96	2.93	2.9	4.63	3.97	4.07
Zn	70.8	93.4	131.9	78	43.3	48.6	73.4	79.1	77.31
Zr	308	265.3	305.7	318.3	325	272.4	284.4	239.3	289.80

Tabla 2. Relación entre la concentración de Cr, Co, Zn, As, Sb, Mn, Ta y Eu.

Muestra	Cr/Eu	Co/Eu	Zn/Eu	As/Eu	Sb/Eu	Mn/Eu	Ta/Eu
JA01	<u>12.98</u>	2.82	<u>62.11</u>	2.46	0.62	254.65	1.38
JA02	<u>15.12</u>	<u>4.47</u>	<u>54.94</u>	<u>3.35</u>	0.54	<u>442.06</u>	1.02
JA03	<u>24.53</u>	<u>4.69</u>	<u>103.05</u>	2.50	0.66	260.63	1.31
JA04	<u>17.02</u>	3.82	55.32	2.41	0.59	286.24	1.23
JA05	<u>5.74</u>	2.18	37.65	<u>5.65</u>	0.43	<u>302.43</u>	1.29
JA06	6.78	2.26	42.26	<u>4.17</u>	0.47	284.96	1.29
JA07	<u>13.72</u>	3.62	<u>64.96</u>	<u>6.02</u>	0.62	<u>351.33</u>	1.41
JA08	<u>19.66</u>	<u>5.06</u>	<u>68.19</u>	2.93	0.59	213.19	1.07

Tabla 3 Que nos muestra de manera comparativa la concentración de contaminantes como Cr, Co, Zn, As, Mn obtenidos en el análisis por INAA de la presa Julián Adame con los resultados de otras partes del mundo

Elemento en mg/kg	Presa Julián Adame Zacatecas	Lago Nahuel Huapi, Argentina	Lago Lung Europa Oriental	Mar Negro 1996-1999	Lago Furtuna Europa Oriental
Cr	6.6 – 24	40.2- 57.3	92.5 ± 15.8	42-450	105.6 ± 4.3
Co	2.51 – 7.6	15.79– 21.05	14.9 ± 2.3	3.2-8.8	14.4 ± 1.6
Zn	43.3 – 131.9		148.8 ± 14.5	-----	156.1 ± 11.5
As	2.8 – 6.8	5.06 - 13.9	15.5 ± 1.7	-----	10.9 ± 1.6
Mn	247.3– 751.5		-----	230-520	-----

CONCLUSIONES

Se determino la concentración de 32 elementos presentes en la composición química de los sedimentos de 8 muestras obtenidas a una profundidad de 0-10 cm. Es de tenerse en cuenta que a pesar que se encontró la presencia de contaminantes como el Cr, Co, Zn, As, Mn, no representan un riesgo a la salud, ya que se encuentran en concentraciones muy bajas, esto se observa cuando se hace la comparación con los valores encontrados en otras partes del mundo como se muestra en la Tabla 3. De acuerdo con estos resultados, la concentración para cada uno de los elementos que se comparan se mantiene abajo del nivel reportado por otros países para muestras de matrices similares, por lo tanto, concluimos que la concentración de estos elementos no representan un riesgo a la salud , en el caso de la presa Julián Adame. El antimonio presenta una concentración promedio constante y la relación establecida con Eu (Sb/Eu) se mantuvo relativamente similar para las ocho muestras en estudio, lo que nos hace considerar que su origen es de tipo litogénico o sea es constituyente natural del suelo.

En los sedimentos se encontraron la presencia de contaminantes del medio ambiente de tipo antropogénico tales como: Cr, Co, Zn, As, Mn, que se pudieron identificar como contaminantes ya que su distribución en la concentración encontrada en las ocho muestras no era homogénea al compararla con las relaciones obtenidas con el Eu y Ti, elementos naturales constituyentes del sedimento, ya que su distribución resulto ser casi constante en las 8 muestras de sedimento, así como también su relación Ti/Eu.

Los elementos restantes encontrados en las muestras se puede señalar que su distribución y su relación con el Eu para cada elemento se mantiene constante. Además podemos mencionar que se encontraron seis elementos en una concentración mayor, que son: sodio , potasio, calcio, zirconio, fierro y titanio. Otro grupo a nivel de trazas como: Rb, Cs, Ba, Sc, Th, U, Lu y La, que presentan el mismo comportamiento en su concentración que los elementos mayores, que consiste en una concentración uniforme en el sedimento de la presa como resultado de su origen natural.

Por último es necesario llevar a cabo un análisis por AANI de muestras de pescado con el fin de determinar el riesgo de la presencia de estos elementos contaminantes encontrados en el sedimento y su posible transporte a partir de los peces hacia el ser humano; para con ello conocer la posibilidad de riesgo a la salud.

Acknowledgment: This work was supported in part by US Department of Energy grant DE-FG07-02ID14380

REFERENCIAS :

1.- Sergio Ribeiro Guevara , Julieta Massafarro , Gustavo Villarrosa , María Arribére and Andrea Rizzo ; "Heavy metal contamination in sediments of lake Nahuel Huapi

- National Park , Northern Patagonia , Argentina ” ; WATER , AIR , and SOIL POLLUTION, N°137: 21-44(2001)
- 2.- Lucretia C. Dinescu, Constantin Ciortea , D. Flueraşu, “Determination of heavy metal contents in the Lacustrine sediments of Danube Delta using Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA)” Inter-Disciplinary Research and Applications based on Nuclear and Atomic Physics, Romania
 - 3.- D.S. Gafitullina , N. Mukhamedshina, T. Akysuz; “Neutron Activation Analysis of surficial sediments from south – west part of the Mar Negro” Institute of Nuclear Physics, Tashkent Uzbekistan ; Joint Institute Nuclear Researches , Dubna , Russia
 - 4.- Chun Kil Hwang, Jong- Mun Cha, Kyoung- Woong Kim; “Application of multivariate statistical analysis geographic information system to trace element contamination in the Chungnam Coal Mine area , Korea” ; Applied Geochemistry, 16(2001) 1455-1464
 - 5.- P. H. Santschi, B. J. Presley, T. L. Wade, B. Garcia – Romero; “Historical contamination of PAHs , PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores ” Marine Environmental Research 52 (2001) 51-79
 - 6.- L. Bergamaschi, E. Rizzio, M. G. Valcuvia ; "Determination of trace elements and evaluation of their enrichment factors in Himalayan lichens" Environmental Pollution 120(2002) 137 – 144
 - 7.- By Ray Lett, Victor Levson and Colin Dunn; “ A Provisional Geochemical Exploration Model (GEM) for the Sappho Property , B.C. (82E/2E)” Geological Fieldwork 2001, Paper 2002-1
 - 8.- H.R. Vega-Carrillo ; F.Y Iskander ; E. Manzanares –Acuña ; “Elemental content in ground and soluble / instant coffee”; JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY, 252(1)75-80(2002)
 9. - publicación de la E.P.A. edición 1998; “Manual de agroquímicos de la E.P.A. “;
 - 10.- International Atomic Energy Agency , 2001 ; “Use of research reactors for neutron activation analysis ”;
 11. - Fernando Míreles García; “Determinación de trazas de elementos en mineral de Tungsteno por el método de análisis por activación de neutrones ”; - TESIS DE MAESTRIA; Universidad Autónoma de Nuevo León, Verano –1983
 - 12 .- R.A. Sutherland , “Multielement analysis of road – deposited sediment in an urban drainage basin , Honolulu , Hawaii “; ENVIRONMENTAL POLLUTION 110(2000)483-495
 - 13 . - CILADHAC; “La contaminación por metales pesados en Torreón, Coahuila, México; Septiembre de 1999; primera edición
 - 14 .- M. Patriarca, A. Menditto, B. Rossi, T.D.B. Lyon , G.S. Fell ; “Environmental exposure to metals of newborns , infants and young children”; Microchemical Journal 67(2000) 351-361
 - 15 . - Isabel Escriche Roberto; Juan Antonio Serra Belenguer; “Toxicología Industrial de Alimentos”; Universidad Politécnica de Valencia; Edita Servicio de Publicaciones 1996; temas 1, 2, 5 y 6; páginas 1-23, 26-47, 111-140 y 145-170
 - 16 . - Ted A. Loomis; “ESSENTIALS OF TOXICOLOGY” Escuela de Medicina, Seattle, Washington; editorial LEA and FEBIGER, Philadelphia, 1978; capítulos 3, 5, 12 y 13; páginas 29-40, 157-181 y 195-232.