

## Cuantificación de los niveles de uranio en agua subterránea en el municipio de San Diego de la Unión México

Héctor Hernández-Mendoza<sup>1\*</sup>, María Judith Ríos-Lugo<sup>2</sup>  
Elizabeth Teresita Romero-Guzmán<sup>3</sup>, Dario Gaytán-Hernández<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad del Centro de México, San Luis Potosí, S.L.P.  
Capitán Caldera, 75, Colonia Tequixquiapan, 78250 San Luis, S.L.P., México.

<sup>2</sup>Unidad de Posgrado, Facultad de Enfermería y Nutrición  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
Avenida Niño Artillero 130, CP 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México.

<sup>3</sup>Departamento de Química, Gerencia de Ciencias Básicas-Tecnología Nuclear.  
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.  
Carretera México-Toluca S/N km 36.5.  
C.P. 52750. A.P. 18-1027. La Marquesa Ocoyoacac México.

\*Email: [hector.hernandez520@gmail.com](mailto:hector.hernandez520@gmail.com)

### Resumen

Este trabajo tuvo como objetivo la cuantificación de los niveles de uranio (U) en agua subterránea procedente de 22 pozos del municipio de San Diego de la Unión, México. Los pozos muestreados fueron clasificados como no regularizados y regularizados según registros de Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) y clasificados por zonas (A, B, C, D y E). Las muestras fueron recolectadas por triplicado en botellas de 1 L, posteriormente fueron acidificadas con HNO<sub>3</sub> ultra puro al 2% v/v y conservadas a 4°C hasta su análisis por Espectrometría de Masas con Sector Magnético con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-SFMS). El método de preparación fue la digestión ácida en sistema abierto y reconcentración de la muestra. Además, 1 µg L<sup>-1</sup> de indio (In) fue usando como trazador para conocer el rendimiento del método. Finalmente, las muestras fueron diluidas en 10 mL e introducidas al ICP-SFMS para medir en baja resolución los isótopos de U (<sup>234</sup>U, <sup>235</sup>U y <sup>238</sup>U). Los resultados promedios obtenidos de U total fueron; A= 3.65±1.89 µg L<sup>-1</sup>, B= 6.37±1.46 µg L<sup>-1</sup>, C= 3.20±2.27 µg L<sup>-1</sup>, D= 3.87±1.31 µg L<sup>-1</sup> y E= 4.44±1.17 µg L<sup>-1</sup>. Acorde con la Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, lo niveles de U encontrados en las aguas subterránea de San Diego de la Unión no superan los límites permisibles de 30 µg/L.

**Palabras claves:** Uranio; Agua subterránea; ICP-SFMS.

## 1. INTRODUCCIÓN

El uranio (U) es un radionúclido que se encuentra de forma natural en el ambiente, especialmente en la composición de las rocas ígneas. Además, éste se encuentra en niveles traza en minerales de zirconio, esfeno y apatitas (Gascoyne, 1982). Cabe mencionar que, los niveles de concentración de U dependen fuertemente de la matriz geológica y varían entre 0.1 y 500  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Samaropoulos *et al.*, 2012). No obstante, se estima que su abundancia natural en la corteza terrestre varía entre 1 y 4  $\mu\text{g g}^{-1}$ , aunque esta concentración puede verse afectada por acción de las actividades antropogénicas, como el empleo de fertilizantes fosfatados en los suelos.

En naturaleza el U tiene tres isótopos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$  con una abundancia de 99.2745, 0.7200 y 0.0054%, respectivamente. El  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  pertenecen a la serie natural del U, mientras que el  $^{235}\text{U}$  a la serie del actinio. En términos de radioactividad y en equilibrio secular la relación isotópica de  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  es 1 (Ivanovich, 1994), mientras que el  $^{235}\text{U}$  sólo tiene aproximadamente 4.5% de  $^{238}\text{U}$  ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  es 0.046). Cabe mencionar que la proporción de isótopos de U también está influenciada por otros factores, entre los cuales se pueden mencionar; la edad de las rocas, el tipo de roca y la diferencia climática (Camacho *et al.*, 2010). Este hecho se ha aplicado con éxito para el rastreo geológico o la caracterización de procesos geoquímicos, donde la relación de  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  es usado para estudiar procesos de transporte y flujo en los principales embalses hidrológicos, patrón de agua subterránea (Reynolds *et al.*, 2003). Además, de ser muy útil para interpretar los tiempos de degradación.

Por otra parte, la existencia de la relación de  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1$  en agua subterránea se debe una concentración mayor de  $^{234}\text{U}$ , donde ésta concentración de  $^{234}\text{U}$  es el resultado del desplazamiento del átomo de  $^{234}\text{U}$  desde la red cristalina, producto del decaimiento  $^{238}\text{U}$  y el retroceso del nucleótido  $^{234}\text{Th}$  formado (Ivanovich, 1994; Grabowski y Bem, 2012). Por otro lado, la oxidación de  $\text{U}^{+4}$  a  $\text{U}^{+6}$  se realiza en medios acuosos – procesos de lixiviación en las rocas-, donde los átomos de retroceso  $^{234}\text{U}$  son susceptibles de ser oxidados a la etapa

hexavalente y pueden ser lixiviados más fácilmente que el  $^{238}\text{U}$ . Razón por la cual, el  $^{234}\text{U}$  es más móvil durante el desgaste de rocas.

El propósito de este trabajo fue determinar los niveles de uranio en agua subterránea en el municipio de San Diego de la Unión México.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Instrumentación

Se empleó un sistema digestor Mars 6 para el procesamiento de digestión de las muestras. Las mediciones de las concentraciones se realizaron empleando un Espectrómetro de Masas con Sector Magnético y Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-SFMS, Element 2/XR from Thermo Fisher Scientific Germany). Las muestras que se analizaron fueron introducidas con una automuestreador SC-2 DX de Element Scientific Inc. (ESI). El gas Ar usado en plasma fue de alta pureza (99.96%, INFRA, SA de CV México). En la preparación de las muestras fue usada agua milli Q ( $> 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ ) obtenida de un sistema de Milli-Q® (Merck México) y ácido nítrico ultra puro destilado obtenido de un sistema Milestone Duopur (Milestone s.r.l., Italy). Las placas de calentamiento y agitación fueron adquiridas en IKATHERM®, EQUINLAB México.

### 2.2. Reactivos y materiales

La calibración del ICP-SFMS se realizó empleando una solución de material multielemental certificado (solución XXIII, que contiene los siguientes elementos Ba, B, Co, Fe, Ga, In, K, Li, Lu, Na, Rh, Sc, Y, Th y U) de Merck (Alemania). Material de referencia certificado de  $^{242}\text{Pu}$  ( $12.52 \pm 0.06 \text{ Bq g}^{-1}$ ) fue suministrado por el National Physical Laboratory (NPL, England). Material de referencia certificado de U ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) con una composición natural ( $^{234}\text{U} = 0.085\%$ ,  $^{235}\text{U} = 0.711\%$  y  $^{238}\text{U} = 99.284\%$ ) fue suministrado por Merck (Alemania). Material de referencia certificado de agua potable adquirido por IAEA (Comparaciones entre

laboratorios: prueba de competencia IAEA-TEL-2015-01). En la preparación de ácidos diluidos, disoluciones, patrones y muestras de fue usado diverso material volumétrico de vidrio (matraces, pipetas, probetas, buretas, etc.) de clase A. Para la preparación de patrones de referencia se emplearon pipetas Eppendorf Reference® (Eppendorf México) de diferentes aforos. Además, las muestras fueron procesadas empleando reactivos grado reactivo de Merck (Alemania).

### 2.3. Zona de estudio

Las muestras fueron recolectadas en el período de mayo a septiembre de 2015 en el municipio de San Diego de la Unión, Estado de Guanajuato, México. El número total de pozos muestreados fue de 22, los cuales están distribuidos por zonas. En la Tabla 1 se muestra la ubicación de los pozos. Para recoger las muestras de agua subterránea se utilizaron botellas de polietileno de 2 L, que se lavaron previamente con HNO<sub>3</sub> concentrado al 10% v/v, después fueron aclaradas con agua de alta pureza. Las muestras fueron recogidas por triplicado en la superficie y al principio del tubo de distribución, posteriormente las muestras fueron conservadas al 2% v/v con HNO<sub>3</sub> de alta pureza concentrado y almacenadas a 4°C en el refrigerador del laboratorio.

### 2.4. Preparación de muestras

El método 3015A US-EPA fue usando en este estudio. El método consistió en tomar 45 mL de muestra de agua y ponerla en un vaso de teflón con 5 mL de HNO<sub>3</sub> de alta pureza. Además, se añadieron 50 pg L<sup>-1</sup> de <sup>242</sup>Pu como trazador. El método de digestión en el horno de microondas fue realizado mediante una rampa de temperatura y potencia, donde el tiempo de digestión fue durante 15 min a 180 °C a una potencia de 1000 watts. El tiempo total del programa fue de 45 min. Finalmente, la muestra digerida fue evaporada a sequedad en una placa calefactora y resuspendida en 10 mL HNO<sub>3</sub> al 3% v/v para su cuantificación por ICP-SFMS.

Tabla 1. Ubicación de los pozos estudiados.

Pozos	Comunidad	Latitud/Longitud
1	Peñuelas	21°23'12.02" N 100°47'18.38" O
2	Ejido Redondo y Rosalito	21°22'37.70" N 100°46'38.47" O
3	Catalán del refugio	21°24'58.32" N 100°46'46.96" O
4	Parritas	21°19'22.52" N 100°44'07.79" O
5	El Colorado	21°31'24.28" N 100°46'09.91" O
6	Ex Hacienda de Jesús	21°30'10.00" N 100°48'08.81" O
7	Guanajuatito	21°22'48.74" N 100°40'08.33" O
8	Intermedio la Noria	21°25'52.25" N 100°44'51" O
9	Tanque Nuevo	21°27'6.20" N 100°50'33.72" O
10	San Atonio	21°24'27.49" N 100° 53' 14.31"
11	Presa de Monjas	21°27'25.0" N 100°51'30.7" O
12	Ranchito de los Hernández	21°24'33.11" N 100° 53'28.43" O
13	Ex Hacienda de ojuelos	21°22'23.38" N 100° 55'58.62" O
14	Pozo Ademado	21°20'59.60" N 100° 58'30.11" O
15	Ovejas	21°19'45.86" N 101° 1'40.29" O
16	Barranca de Cano	21°21'47.58" N 100° 49'53.55" O
17	Carboneras	21°19'44.05" N 100° 48'10.11" O
18	Cabras	21°19'44.05" N 100° 49'53.58" O
19	La Jaula	21°20'03.63" N 100° 51'33.68" O
20	El Salitre	21°19'51.22" N 100° 58'46.95" O
21	La Sauceda	21°26'57.57" N 100° 47'1.28" O
22	La Granja	21°26'19.95" N 100° 54'47.11" O

#### 2.4. Optimización de las condiciones instrumentales en ICP-SFMS

Monitorización y ajuste de la señal del instrumento para las relaciones  $m/z$  de  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{115}\text{In}$ ,  ${}^{238}\text{U}$  y  $\text{UO}$  fue usando la solución XXIII.

El proceso está enfocado al ajuste de diversos parámetros instrumentales en el sistema de introducción de muestra y el ajuste de gas Ar (gas de muestra y auxiliar). Los parámetros de aceptación en términos de intensidad (cps) son:  ${}^7\text{Li} > 1 \times 10^5$  cps,  ${}^{115}\text{In} > 1 \times 10^6$  cps,  ${}^{238}\text{U} > {}^{115}\text{In}$  y  $\text{UO} < 10\%$ .

Posteriormente, se realiza la comprobación de la sintonización y calibración de las masas, esto se lleva a cabo ejecutando una secuencia de estabilidad, la cual proporciona un promedio en

término de cps durante un total de diez medidas. El promedio de todas las desviaciones estándar relativas (RSD) debe ser inferior al 2%.

Una vez realizados estos ajustes en el equipo, se procede a ajustar las regiones de m/z de  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  y  $^{242}\text{Pu}$ . Este ajuste se realiza mediante una secuencia llamada ajuste de la región de m/z, donde se adquiere los datos m/z experimental de cada uno de los isótopos y se fijan la integración de los picos.

Para realizar este ajuste se usaron en disoluciones de 1, 500 and 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de U natural, las cuales fueron trazadas 50  $\text{pg L}^{-1}$  de  $^{242}\text{Pu}$ . Cabe mencionar que el método de detección fue triple (pulso, analógico y Faraday). La Tabla 2 se muestran los parámetros instrumentales empleados en el establecimiento y optimización del método para medir U total e isótopos de U.

Por otra parte, para realizar la cuantificación de  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  fue preparada una curva de calibración de U en las siguientes concentraciones: 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50 y 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Además, cabe mencionar que en la adquisición de datos para cada isótopo de U, la concentración teórica en los puntos de la curva fue acorde a la abundancia natural. La cuantificación de  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  en las muestras de agua subterránea fue realizada mediante calibración externa.

En la Figura 1 se muestran las curvas de calibración para  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  usando ICP-SFMS.

Tabla 2. Condiciones instrumentales optimizadas para medir isótopos de U usando ICP-SFMS.

Parámetros	Valores
Solution uptake rate, mL min <sup>-1</sup>	0.1
RF power, W	1325
Cool gas flow rate, L min <sup>-1</sup>	16.0
Auxiliary gas flow rate, L min <sup>-1</sup>	0.75
Nebulizer gas flow rate, L min <sup>-1</sup>	1.036
Ion extraction lens potential, V	-2000
Mass Resolution (m/m)	LRM = 300
Isotopes	<sup>234</sup> U (233.78-234.35), <sup>235</sup> U (234.78-235.36), <sup>238</sup> U (237.73-238.37) and <sup>242</sup> Pu (241.74-242.30)
Run and pass	15 and 10
Samples per peak	100
Setting time, ms	10
Sample time, ms	10
Points per width	10
Peak shift	1.0
Mass window, %	60
Integration window, %	30
Scan type	E-scan
Detection mode	Triple (ion counting, analogue and Faraday)
Total analysis time per sample, min	5
Sample / skimmer cone	Nickel
Spray chamber	Twister helix, 50 mL cyclonic,
Nebulizer	MicroMist U-series nebulizer 0.1

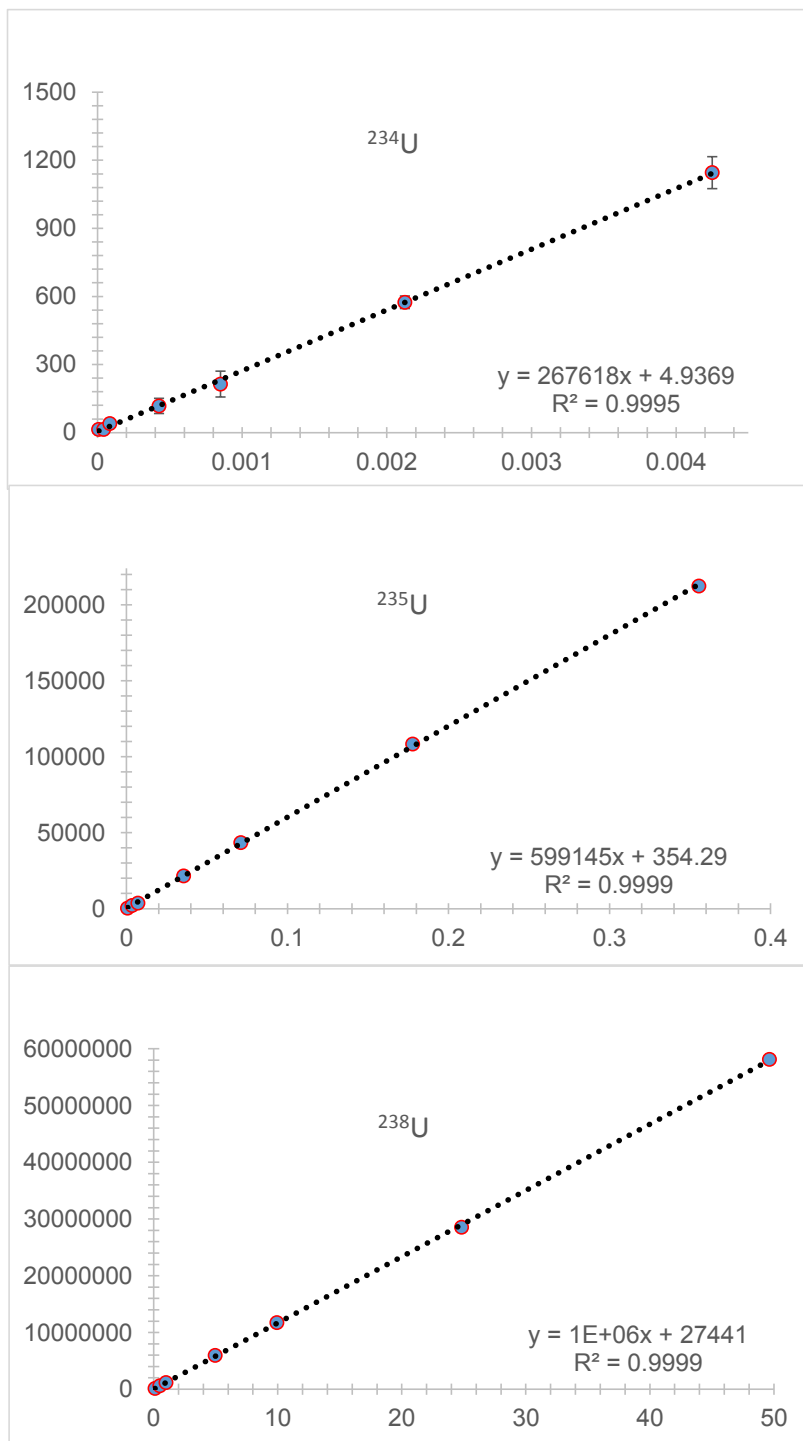


Figura 1. Curvas de calibración de  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ .



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en la calibración del equipo fueron:  ${}^7\text{Li}= 1.44 \times 10^5$  cps,  ${}^{115}\text{In}= 1.65 \times 10^6$  cps,  ${}^{238}\text{U}= 2.1 \times 10^6$  cps y  $\text{UO} < 4.5\%$ . Por otro lado, los promedios obtenidos en términos de RSD en el test de estabilidad fueron: 0.9%, 1.1% y 1.0% para  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{115}\text{In}$  y  ${}^{238}\text{U}$  en modo baja resolución, respectivamente. El porcentaje que fue optimizado en ajuste de la región de  $m/z$  fue el 30% para cada uno de los isótopos (Tabla 2). En el caso de curva de calibración de  ${}^{234}\text{U}$ ,  ${}^{235}\text{U}$  y  ${}^{238}\text{U}$ , los resultados obtenidos muestran un coeficiente de determinación para cada uno de los isótopos de  $U > 0.999$ . Además, se analizó la intensidad de  ${}^{242}\text{Pu}$  obtenida de la curva de calibración mostrando un promedio de  $95.6 \pm 0.8\%$  ( $\sim 47.8$  pg  $\text{L}^{-1}$ ). La recuperación de  ${}^{242}\text{Pu}$  fue incluido en los cálculos de cuantificación de U, donde Los resultados promedios obtenidos de U total por zona fueron se muestran en la Tabla 3.

Acorde con la Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, lo niveles de U total encontrados en las aguas subterráneas de San Diego de la Unión no superan los límites permisibles de 30  $\mu\text{g/L}$ . Sin embargo, los valores de las relaciones de actividad obtenidos son mayores a 1, esto indica que hay un desequilibrio entre los isótopos de  ${}^{234}\text{U}$  y  ${}^{238}\text{U}$  debido a procesos de lixiviación de U por potenciales actividades antropogénicas en la zona. En resumen la relación isotópica de  ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$  en este trabajo tiene un rango desde 2.9-22.9 y el promedio de  ${}^{234}\text{U}$ ,  ${}^{235}\text{U}$  y  ${}^{238}\text{U}$  en agua subterránea en municipio fue  $0.0022 \pm 0.0019$   $\mu\text{g L}^{-1}$ ,  $0.0284 \pm 0.0017$   $\mu\text{g L}^{-1}$  y  $4.4362 \pm 1.815$   $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Por otra lado, se ha demostrado la aplicabilidad del método ICP-SFMS para el agua subterránea, donde se puede decir que el ICP-SFMS es una técnica de análisis múltiplemente e isotópica, la cual es bastante rápida en la adquisición de datos, requiere mucho menos muestra y no produce residuos.

El valor natural de la relación isotópica  ${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U}$  es  $7.25 \times 10^{-3}$ , esta relación isotópica ha sido utilizada para la identificación de escenarios antropogénicos de contaminación (Bellis *et al.*, 2001). El  ${}^{235}\text{U}$  es un isótopo clave en la fabricación y reprocesamiento de combustible nuclear, por lo tanto cualquier desviación de la proporción de isótopos naturales en muestras

ambientales es una indicación de contaminación por actividad nuclear. Además, la presencia de  $^{236}\text{U}$  puede estar presente cuando existe una desviación en la relación isotópica  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , dando así una confirmación clara de la presencia de uranio irradiado. Sin embargo, la determinación de  $^{235}\text{U}$  es considerado en este trabajo como un resultado preliminar (Tabla 3), por ende es necesario poder confirmar la relación isotópica  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mediante otras técnicas analíticas y a su vez la identificación y cuantificación de  $^{236}\text{U}$  en agua subterránea.

Los resultados obtenidos en la validación del método usando el material de referencia certificado de agua potable que fue suministrado por IAEA muestran errores en incertidumbre  $<5\%$ . Los resultados obtenidos fueron los siguientes:  $^{235}\text{U} = 0.0213 \pm 0.0012 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $^{238}\text{U} = 2.971 \pm 0.015 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $\text{U total} = 3.011 \pm 0.000 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Tabla 3. Promedio de los resultados obtenidos de  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  y U total.

ZONA	POZOS	U TOTAL ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
A	11, 12, 17, 18	$3.65 \pm 1.89$	$7.8 \pm 1.0$ (6.7-8.9)	$0.05153 \pm 0.00214$
B	8, 9, 10, 19	$6.37 \pm 1.46$	$6.1 \pm 3.1$ (3.9-11.6)	$0.04579 \pm 0.00377$
C	4, 5, 7, 20, 21, 22	$3.20 \pm 2.27$	$16.0 \pm 6.7$ (7.0-22.9)	$0.05121 \pm 0.00242$
D	3, 6	$3.87 \pm 1.31$	$5.1 \pm 3.1$ (2.9-7.3)	$0.04935 \pm 0.00029$
E	1, 2, 13, 14, 15, 16	$4.44 \pm 1.17$	$11.6 \pm 3.4$ (6.3-15.8)	$0.04968 \pm 0.00143$

#### 4. CONCLUSIONES

La técnica de ICP-SFMS es una herramienta altamente sensible para determinar relaciones isotópicas, en especial isótopos de un elemento con abundancias semejantes. En este estudio se ha demostrado la capacidad de optimización de un método analítico para medir isótopos de U sin usar materiales de referencia certificado de  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  enriquecidos. Por otra parte, este método propuesto fue usado para cuantificar los niveles de U en agua subterránea del municipio de San Diego de la Unión, Estado Guanajuato México, donde los resultados en

términos de concentración muestran que el U se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles por la Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, el cual es de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ . Sin embargo, los valores de las relaciones isotópicas  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  fueron mayores a 1, esto indica que hay un desequilibrio entre los isótopos de  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  debido a los procesos de lixiviación preferencial.

### Agradecimientos

Se agradece al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Forense Nuclear (LANAFONU-CONACYT) por el apoyo recibido para el análisis de U isotópico en muestras de agua subterránea.

### REFERENCIAS

- Camacho A; Devesa R; Valles I; Serrano I; Soler J; Blazquez S; Ortega X; Matia L (2010). *Distribution of uranium isotopes in surface water of the Llobregat river basin (Northeast Spain)*. Journal of Environmental Radioactivity **101**(12):1048-54.
- Gascoyne M (1982) *Geochemistry of the actinides and their daughters. In Uranium series disequilibrium: applications to environmental problems*, ed. Ivanovich M and Harmon R.S. Oxford, England: Clarendon Press.
- Grabowski P and Bem H (2012). *Uranium isotopes as a tracer of groundwater transport studies*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **292**(3): 1043-1048.
- Ivanovich M (1994). *Uranium series disequilibrium: concepts and applications*. Radiochimica Acta **64**: 81-94.
- Reynolds BC; Wasserburg GJ; Baskaran M. (2003). *The transport of U- and Th-series nuclides in sandy confined aquifers*. Geochimica et Cosmochimica Acta **67**:1955–1972.
- Samaropoulos I; Efstathiou M; Pashalidis I; Ioannidou1 A (2012). *Determination of uranium concentration in ground water samples of Northern Greece*. EPJ Web of Conferences **24**: 03005.