

Moluscos Marinos como Bioconcentradores de Uranio y Plutonio

Ordoñez Regil E., Almazán Torres M.G. y Escalante Gutierrez D.C.

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Departamento de Química

Carretera México-Toluca, s/n, La marquesa, Ocoyoacac C.P. 52750

eduardo.ordonez@inin.gob.mx; guadalupe.almazan@inin.gob.mx

Resumen

La súbita presencia de ciertos radionúclidos en el ambiente marino ha sido motivo de preocupación a nivel mundial y ha despertado la inquietud por conocer la naturaleza y abundancia de estos, en un intento por establecer los patrones de dispersión a partir de sus puntos de descarga. En el caso particular de nuestro país, se tienen pocos datos sobre la presencia y concentración de emisores alfa, como el uranio y el plutonio en los litorales y debido a este hecho se presenta la necesidad de establecer sus niveles de referencia en algunos puntos específicos del litoral mexicano. Este trabajo plantea así el estudio de parte de la biota que crece y se desarrolla en sitios aledaños a los puntos de muestreo. Se sabe que los moluscos bivalvos son bio-concentradores naturales por su capacidad de absorber algunos metales disueltos en el agua, pudiendo encontrar a los metales contaminantes en su cuerpo blando, pero también acumulan grandes cantidades cuando generan sus conchas a partir de carbonatos disueltos que se complejan con uranio y plutonio. Las conchas de los moluscos se estudiaron para determinar las características fisicoquímicas de sus conchas y también se separó el U y el Pu por medio de técnicas radioquímicas, siendo luego electrodepositados en discos de acero y evaluadas por medio de la espectroscopia alfa. Se presentan los resultados del prototipo de metodología para determinar el U y el Pu disperso en el litoral por medio del análisis de algunos moluscos de la zona.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a la creciente actividad antropogénica, los residuos generados por las industrias han sido cada vez más abundantes. Las industrias que manejan productos químicos han encontrado que los grandes volúmenes de desechos son difíciles de manejar. Aunado a la falta de experiencia en su disposición final, se han presentado fugas y derrames, que al principio fueron imperceptibles, pero se esparcieron rápidamente en el ambiente, ya sea en suelos, aire y en las aguas continentales o marítimas. Entre estas, las aguas presentan el mayor riesgo pues se consideran como el soporte de la vida tanto silvestre como de las aglomeraciones humanas (Järup, 2003).

La primera gran contaminación marítima registrada hace referencia al mercurio dispersado en la bahía de Minamata, Japón, y tuvieron que pasar 35 años antes que los efectos empezaran a ser letales y así apareció la llamada "Enfermedad de Minamata" para hacer referencia al envenenamiento paulatino debido al mercurio (Harada, 1995). Otro de los contaminantes que gradualmente han invadido nuestro planeta son el cadmio y el plomo que han incrementado sus

niveles en el ambiente de manera significativa debido su extenso uso en la industria, que de manera creciente generan desechos, que muchas veces son tóxicos. Esto se ve reflejado principalmente en la biota que circunda las fuentes emisoras, como lo ha mostrado el contenido de estos elementos en ostiones de la laguna de San Andres en Tamaulipas (Luna et al. 2002). Otro de los elementos que causo mucha alarma entre los habitantes de la bahia de Cienfuegos en Cuba, es el mercurio, pues se encontró en grandes concentraciones en sedimentos, pero sobretodo en moluscos, (almejas) que concentraban hasta 100 veces el contenido en los sedimentos (García-Chamero et al. 2016): La mayoría de estas contaminaciones se ha detectado básicamente por su presencia en los alimentos y en el agua corriente. Algunos organismos marinos son muy resistentes a la presencia de contaminantes y pueden concentrarlos en grandes cantidades sin producirles efectos nocivos notorios. A este tipo de organismos se les ha denominado BIOCONCENTRADORES en forma genérica (Vazquez-Sauceda, 2005).

En la segunda mitad del siglo pasado aparecieron en escena otros elementos pesados con la peculiaridad de ser radiactivos. Durante el desarrollo de la industria nuclear en varios puntos del planeta, se uso mucho mineral de uranio y evidentemente los derrames fueron abundantes alcanzando incluso los ríos que desembocan en el mar (Meinrath et al. 1999. Shuey-2007). No fue sino hasta que hubo varios incidentes nucleares (el más conocido fue el de Chernobyl) que alertaron a la población de la presencia de radionúclidos dispersos en el ambiente y se iniciaron grandes esfuerzos por hacer una evaluación de los lugares y cantidades de radionúclidos dispersos. (Métivier, 2002)

Se ha visto la necesidad de hacer un inventario de elementos radiactivos a lo largo de los litorales de todo el planeta pero esa empresa es muy difícil y solo se han obtenido valores para algunos puntos críticos, por lo que nuestro país ha sido muy poco estudiado (WOMARS, 2005). Debido a ese hueco de información, en el presente trabajo se plantea un estudio para determinar el contenido de uranio y eventualmente al plutonio por medio del análisis radioquímico de conchas de moluscos bivalvos ya que toman los elementos dispersos en el mar para formar sus conchas, especialmente los carbonatos disueltos (Dance 1993). Los carbonatos, en las condiciones de pH del agua de mar tienen la propiedad de formar complejos con el uranio y el plutonio y de esta manera al ser metabolizados conjuntamente con las proteínas de la materia organica con que se nutren, se fijan en la estructura de los moluscos a medida que crecen sus conchas (Djogic 1986).

El método de elección para estudiar estos elementos ha sido por muchos años la espectroscopia alfa que es capaz de detectar cantidades traza, aunque su tiempo de detección es muy grande se obtienen resultados satisfactorios con respecto a la naturaleza isotópica de los componentes de la muestra. Por lo que es necesario hacer una “preconcentración” por el método radioquímico. Es así como se podido hacer la evaluación de radioisótopos en aguas, arenas y sedimentos marinos, solo que se requieren grandes cantidades de muestra. Una variante interesante es el uso de bioconcentradores naturales, que soluciona en parte la necesidad de recolección y acondicionamiento de grandes cantidades de muestra.

Este estudio propone además la evaluación de parte de la biota que crece y se desarrolla en sitios aledaños a los puntos de muestreo. Los moluscos bivalvos como bioconcentradores de los radioelementos dispersos en el agua marina, resultan ser buenos indicadores de contaminación acumulada en periodos de tiempo discretos y en sus conchas se puede encontrar la presencia de uranio y plutonio en areas bien definidas de los litorales estudiados.

2. METODOLOGIA

En la Figura 1 se presenta un diagrama de flujo que describe la metodología aplicada en el estudio de los moluscos bivalvos. La descripción detallada de cada etapa se presenta en los párrafos subsiguientes.



Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología de estudio.

2.1. Universo de trabajo

Se colectaron algunos tipos de moluscos bivalvos de la laguna de Tamiahua, Veracruz, de la bahía de Santa María, Acapulco y de la Bahía de San Felipe en Baja California Norte. De estos especímenes se escogieron específicamente las conchas correspondientes a las almejas, ostiones y caracoles para ser analizadas, todas estas especies comestibles.

2.2. Análisis Fisicoquímico

Los especímenes de conchas se despojaron de la materia orgánica llamada pulpa, después se lavaron con abundante agua destilada y se secaron en estufa a 70°C por 24 horas. La mayor parte de las conchas secas se molieron de manera gruesa y otra parte fue molida finamente hasta alcanzar gránulos de menos de 100 mesh, de esta fracción se separaron algunos gramos para hacer análisis cristalográfico (rayos X) y de área superficial (BET).

2.2.1. Cristalinidad

La identificación de las fases minerales presentes en las muestras de conchas de moluscos bivalvos se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvos (DRX) en un equipo marca Bruker, modelo Discover D8 acoplado a un tubo con ánodo de cobre (Cu K α).

2.2.2. Análisis BET

Este parámetro se obtiene en el equipo Gemini 2360 V3.03. La técnica BET multipunto nos ayuda a determinar el área superficial total, el volumen total de poro y la dimensión fractal que presentan los materiales en estudio.

2.3. Análisis Radioquímico

De la fracción gruesa de concha se pesaron 20 g y se calcinaron a 900°C, al final se separaron 10 g y se disolvieron en una solución de 30 mL de HCl en 70 mL de agua, calentando suavemente hasta obtener una solución transparente, la cual fue filtrada en papel Whatman # 4 y se disolvió hasta un volumen de 500 mL.

2.3.1. Separación radioquímica

Los extractos ácidos fueron pasados lentamente por una columna de intercambio líquido/líquido con ácido di 2 etil hexil fosfórico (D2EHPA) como fase estacionaria sobre gránulos de teflón. Sobre esta fase quedan retenidos el hierro, el uranio y el plutonio entre otros radionúclidos menores. Una primera elución con HCl 3M se usó para remover al hierro, que es concomitante con el uranio. En la segunda fracción se usó el HCl concentrado que eluye eficientemente al uranio (VI) y finalmente se usó una fracción de HNO₃ para eluir al plutonio. Los elementos en estado de oxidación 4 o 3 quedan retenidos en la columna (Ordóñez, 1986).

2.3.2 Deposito electrolítico

Los extractos ácidos se evaporaron casi a sequedad y se retomaron con el electrolito adecuado. Para el uranio se usó fluoruro de sodio 0.1 M y se ajustó el pH a 8, para el plutonio se usó una solución de ácido sulfúrico con un pH de 5. Ambas soluciones se pasaron a una cuba electrolítica con ánodo de platino para depositarlos en discos de acero inoxidable como catodos. Finalmente, las fuentes finas se midieron en un espectrómetro alfa, por espacio de tiempo mayor a los 500 000 segundos (Ordóñez, 1986). La calibración en energías del espectrómetro alfa se realizó mediante una fuente triple de ²³⁹Pu, ²⁴¹Am y ²⁴⁴Cm. La eficiencia del depósito de uranio fue determinada por el análisis por activación neutrónica realizado en el electrolito después del proceso de electrolisis.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Análisis Físicoquímico

Los resultados del análisis cristalográfico, realizado por medio de difracción de rayos X, se presentan en la Tabla I. Como se puede observar en esta tabla, las conchas de los moluscos bivalvos analizados, excepto el ostión que contiene calcita magnésica, están conformados esencialmente de carbonatos de calcio en forma de aragonita, que es un material de alta dureza.

Tabla I. Especies minerales determinadas por DRX

Conchas Tamiahua, Veracruz.

Muestra	Especies
Almeja chirla	Aragonita (CaCO ₃)
Ostion	Calcita Magnesica (Ca _{0.97} , Mg _{0.03} , CO ₃)
Pata Mula	Aragonita (CaCO ₃)

Conchas 3 Marías, Acapulco

Muestra	Especies
Almaja chirla	Aragonita (CaCO ₃)

Conchas Sn Felipe, Baja California Norte

Muestra	Especies
Almeja chirla	Aragonita (CaCO ₃)
Almeja Chocolata	Aragonita (CaCO ₃)
Ostión	Aragonita (CaCO ₃)

Los resultados de las curvas de las isothermas BET multipunto de donde se calcularon el área superficial, volumen de poro y dimensión fractal, que son los principales parámetros de la micro estructura física de estos materiales son mostrados en la Tabla II. Los valores de área superficial para las muestras de concha analizadas se encuentran entre 0.6 y 3.15 m²g⁻¹, mientras que los valores del volumen de poro van de 5.463 E-3 a 1.620 E-2 cm³ g⁻¹. Por otro lado, los valores de dimensión fractal (Df) calculados indican que las conchas tienen muy poca rugosidad.

Tabla II. Area superficial, volumen de poro y dimensión fractal del polvo de concha

Conchas de bivalvos, Tamiahua, Veracruz

Muestra	a _{sBET} (m ² g ⁻¹)	Vol Poro (p/p ₀) cm ³ g ⁻¹	Df
Almeja chirla	1.49	5.502 E-3	2.21
Pata de mula	3.15	1.432 E-2	2.48
Ostión	3.07	1.203 E-2	2.60

Conchas de bivalvos, Sn Felipe, Baja California

Muestra	a _{sBET} (m ² g ⁻¹)	Vol Poro (p/p ₀) cm ³ g ⁻¹	Df
Almeja Chocolata	0.647	5.463 E-3	2.21
Almeja chirla	1.79	1.065 E-2	2.21
Ostion l	1.565	1.620 E-2	2.21

Conchas de bivalvos 3 Marías, Acapulco.

Muestra	a _{sBET} (m ² g ⁻¹)	Vol Poro (p/p ₀) cm ³ g ⁻¹	Df
Almeja chirla	1.78	1.065 E-2	2.21

3.2. Análisis Radioquímico

La separación de los radionúclidos se realizó exitosamente en los extractos de ácido clorhídrico y nítrico, por lo que la fabricación de las fuentes radiactivas correspondientes al uranio y al plutonio se consideran correctas. Por el momento, solo se tienen los datos de un sólo análisis, por lo que los valores mostrados no presentan desviación estándar.

Tabla III. Análisis alfa de las muestras de concha

Conchas Sn Felipe, Baja California Norte

Muestra	^{238}U cuentas	^{234}U cuentas	^{239}Pu cuentas	Tiempo segundos	R Actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	R actividades $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$	^{238}U Bq/kg
A.Chocolata	582	278	14	1 000 000	0.47	0.024	0.06
Almeja chirla	50	35	1	455632	0.70	0.020	0.01
Ostion	trazas			300000			

Conchas 3 Marías, Acapulco

Muestra	^{238}U cuentas	^{234}U cuentas	^{239}Pu cuentas	Tiempo segundos	R Actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	R actividades $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$	^{238}U Bq/kg
Almeja chirla	491	436	10	1 000000	0.88	0.020	0.05

Conchas Tamiahua, Veracruz

Muestra	^{238}U cuentas	^{234}U cuentas	^{239}Pu cuentas	Tiempo segundos	R Actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	R actividades $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$	^{238}U Bq/kg
Almeja chirla	254	119	28	605 000	0.46	0.110	0.04
Ostión	6613	2373	80	371 085	0.35	0.012	1.78
Pata de Mula	1503	589	21	630 000	0.39	0.013	0.24

La concentración de uranio es muy variada encontrándose el valor más bajo (0.01 Bq/kg) en la almeja chirla procedente de Baja California Norte, y el valor más alto (1.78 Bq/kg) en el ostión de Tamiahua, Veracruz. La diferencia puede ser asociada a la concentración de los radioelementos en el medio donde se desarrolló el espécimen. Otro factor es la edad del espécimen, ya que a mayor edad se concentra una mayor cantidad de material subyacente a los carbonatos que conforman la estructura de las conchas. Esta interpretación está basada en el hecho de que en todos los casos la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ es inferior a la unidad (Tabla III), de igual manera que la encontrada a lo largo de un núcleo de sedimento extraído en las costas de Nayarit en el pacífico mexicano (Almazán et al. 2016). Esto nos indica que el uranio en el material de rejuvenecimiento en los sedimentos, así como los carbonatos constitutivos de las conchas proviene de los radioelementos presentes en el agua de mar. La gran diferencia entre ambos casos es que la actividad encontrada en las conchas marinas es al menos 10 veces mayor que en los sedimentos donde se encontró un máximo de 0.173 Bq/kg a lo largo del perfil, mientras que en las conchas este valor fue de 1.78 Bq/kg. La presencia de plutonio también ha

sido observada de manera recurrente en la superficie de varios núcleos de sedimentos obtenidos en el litoral del Pacífico Mexicano (Ordoñez et al. 2011, Almazán et al. 2016). Por lo que respecta al contenido de plutonio se presenta el mismo panorama que para las muestras del núcleo de sedimento de Nayarit: la concentración es 10 veces mayor en las muestras de concha de los bivalvos. La gran ventaja de analizar conchas de moluscos reside en su facilidad de manejo y de la mayor concentración de radionúclidos, lo que facilita su análisis isotópico. Pero, para una mejor interpretación de los resultados, se requiere además tomar en cuenta la edad de los especímenes y la evaluación del medio (agua, arena) en el que se desarrollaron, lo que implica realizar muestreos completos en los sitios seleccionados, lo cual no siempre es factible.

4. CONCLUSIONES

- ❖ Las características de los especímenes seleccionados presentan grandes similitudes, por lo que se puede adelantar que las concentraciones de radionúclidos se deben esencialmente a la dieta local de estos moluscos.
- ❖ Las concentraciones de los radionúclidos en las conchas de bivalvos es 10 veces mayor que en los núcleos de sedimentos, por lo que se revelan como buenos bioconcentradores.
- ❖ El contenido de uranio y plutonio se encontró muy elevado en la concha de los ostiones, por lo que se debe privilegiar su análisis en posteriores muestreos.
- ❖ Las muestras de la Bahía de San Felipe no tienen cantidades apreciables de radionúclidos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Tec. Pavel López Carbajal. por los difractogramas y a la Tec. Iris Zoet López Malpica por su valiosa colaboración obtención de las isoterms BET.

REFERENCIAS

1. Järup L., " Hazards of heavy metal contamination" British Medical Bulletin. **68,1**(2003) 167-182
2. Harada M. "Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution". *Critical Reviews in Toxicology*. 25,1 (1995)1-24
3. Luna, J.M., Rendon V.O., Alpuche G.L. "Presencia de plomo y cadmio en agua y ostión en las lagunas de Alvarado y la Mancha. *Centro de Estudios Ambientales A.C., Universidad Autónoma de Campeche*, (2002) 427 pp.
4. García-Chamero A., Gómez-Batista M., Alonso-Hernandez C., Helguera-Pedraza C.M., "Distribución demercurio en la Bahía de Cienfuegos. Evaluación de Perna Viridis como bioconcentrador" *Revista Cubana de Química*, **28,1** (2016) 1507-509
5. Vazquez-Sauceda M.L., Aguirre Guzman G., Pérez-Castañeda R., Rábago-Castro J., Genaro-Sanchez J. "Contenido de cadmio y plomo en agua, ostión y sedimento de la laguna de San Andrés, Aldama, Tamaulipas". *Ciencia y Mar*, **XI,27** (2005)3-9
6. G. Meinrath, P. Volke, C. Helling, E.G. Dudel, B.J. Merkel, "Determination and interpretation of environmental water samples contaminated by uranium mining activities", *Fresenius J. Anal. Chem.* **364** (1999) 191-202
7. Shuey C. ," Report of the Church Rock Uranium Monitoring Project" (2007)

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY

8. Métivier H., “Chernovil-Assessment of Radiation and Health Impacts” (2002) Nuclear Energy Agency.
9. IAEA-TECDOC-1429 “Worldwide marine radioactivity studies(WOMARS) 2005, International Atomic Energy Agency.
10. Dance S.P., “Conchas marinas: manuales de identificación”,. Editorial Omega, S.A. Barcelona, año 1993.
11. Djogic R., Sipos L.,Bronica M. “Characterization of uranium (VI) in sea water” *Limnol. Oceanogr.***31,1** (1986) 1122-113.
12. Ordóñez Regil E. “Preparación de Fuentes Finas de Uranio para la Espectroscopía Alfa.” *Revista de la Sociedad Química de México* **30,2**(1986)84-88.
13. Almazán Torres M.G., Ordóñez Regil E., Ruiz Fernández A.C. “Uranium and plutonium in anoxic marine sediments of the Santiago River mouth (Eastern Pacific, Mexico)” *Journal of Environmental Radioactivity.* **164**(2016)395-399
14. Ordóñez Regil E., García-Rosales G., Gutiérrez-Muñiz O. E. “Analysis of lanthanides and actinides in sea sediments from the Gulf of Tehuantepec” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **289,1** (2011) 197-201.