



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Ciencias de la Tierra

Instituto de Geología

Estación Regional del Noroeste

Control fisicoquímico en la especiación, solubilidad y precipitación de los complejos de uraninita en granitoides del Cretácico Tardío - Eoceno Medio y su aplicación en la exploración de depósitos de uranio: ejemplo de la Sierra La Madera, Sonora, México

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
Doctor en Ciencias de la Tierra

PRESENTA:

Tomás Israel Grijalva Rodríguez

DIRECTOR:

Dr. Martín Valencia Moreno

Instituto de Geología

COMITÉ TUTOR

Dr. Thierry Calmus - Instituto de Geología

Dr. Juan Carlos García y Barragán - Instituto de Geología



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tabla de contenido

Abstract	1
Resumen	2
1. Introducción	3
1.1 Definición del problema	5
1.2 Antecedentes históricos	6
2. Marco teórico	7
2.1 Planteamiento	7
2.2 Características físico-químicas del uranio.....	8
2.2.1. Especiación del uranio e implicaciones en la exploración	12
2.2.2. El decaimiento radioactivo	21
3. La anomalía radiométrica El Horror: Caso de estudio.....	24
3.1 Localización	25
3.2 Importancia	26
4. Objetivos.....	27
4.1 General.....	27
4.2 Específicos	27
5. Marco geotectónico regional	27
6. Descripción del área de estudio	28
6.1 Geología	28
7. Evaluación geoquímica.....	32
7.1 Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS)	34
7.1.1 Metodología	34
7.1.2 Resultados.....	35
7.2 Geoquímica de sedimentos	36
7.2.1 Metodología	36

7.2.2 Resultados.....	37
7.3 Estudio mineralógico por Espectroscopia Raman	37
7.3.2 Metodología.....	39
7.3.3 Resultados.....	39
7.4 Análisis por Emisión de Rayos X Inducida por Protones (PIXE).....	42
7.4.1 Metodología.....	43
7.4.2. Montaje de muestras y presentación de equipo	54
7.4.3. Resultados.....	56
7.5 Espectroscopia Mössbauer (EM)	59
7.5.1 Metodología.....	59
7.5.2 Resultados.....	66
7.6 Difracción de Rayos X	70
7.6.1 Metodología.....	70
7.6.2 Resultados.....	71
7.7 Análisis radiométrico	72
7.7.1. Metodología.....	72
7.7.2. Resultados.....	74
7.8 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM-EDS)	77
7.8.1 Metodología.....	77
7.8.2. Resultados.....	78
8. Interpretación y discusión de resultados	80
9. Recomendaciones	86
10. Conclusiones	88
10.1 Generales	88
10.2 Particulares	91
11. Referencias bibliográficas	93

Lista de Figuras

Figura 1. Mapa de relaciones U/Th para el estado de Sonora, detectadas con espectroscopía de rayos gamma.....	4
Figura 2. Gráfica que muestra las series de decaimiento del uranio para llegar a distintos isótopos estables de plomo.....	9
Figura 3. Efecto de la contracción de los lantánidos y actínidos.	10
Figura 4. Configuración electrónica para los elementos de los grupos de los lantánidos y los actínidos.....	11
Figura 5. Radio iónico para las distintas configuraciones electrónicas del uranio	12
FIGURA 6. Esquema de la variabilidad de especies que forma el uranio en función del potencial iónico.	15
Figura 7. Coeficiente de partición del uranio en distintos tipos de rocas, minerales y miembros finales de los mismos	16
Figura 8. Campo de estabilidad del uranio y el campo de estabilidad del agua	18
Figura 9. Relación del número de oxígenos y la energía libre de Gibbs para los minerales de uranio.....	19
Figura 10. Correlación entre el aumento del grado de oxidación y la disminución en el valor de a_0 para los complejos de uraninita-pechblenda	20
Figura 11. Interacción de los rayos gamma.....	23
Figura 12. Espectro típico de los rayos gamma empleados en la prospección por uranio	25
Figura 13. Mapa mostrando las anomalías radiométricas detectadas en Sonora	26
Figura 14. La anomalía radiométrica El Horror se ubica en el municipio de Huásabas, 175 km al noreste de Hermosillo, Sonora.	28
Figura 15. Mapa geológico simplificado del área de estudio.....	29
Figura 16. La fotografía superior muestra un aspecto de la estructura de mingling observadas en los granitoides expuestos en la parte sur-central de la SLM.	31
Figura 17. Micrografías de los minerales indicados en la Tabla 5	41
Figura 18. Diagrama de flujo de la metodología empleada para el análisis PIXE.	43
Figura 19. Energías características de los rayos X del <i>Standar Reference Materials</i> (SRM) - <i>Obsidian Rock 278</i>	44
Figura 20. Curva de eficiencia en la producción de Rayos X $K\alpha/Q_p$ vs (Z).....	47
Figura 21. Esquema de la cámara de irradiación y del sistema de detección.	48
Figura 22. Variación de cuentas en el escalador con la carga Q en el <i>Chopper</i> (punto anómalo).....	50

Figura 23. Variación de cuentas en el escalador con la carga Q en el <i>Chopper</i> (punto corregido).....	51
Figura 24. Determinación del área observada A_o de los picos correspondientes usando Software GUPIX.....	52
Figura 25. Proceso de montaje y equipos que componen el método de análisis PIXE.....	55
Figura 26. Esquema del acomodo de los detectores PIXE, NRA, PIGE y RBS.....	56
Figura 27. Concentración de elementos presentes en las muestras irradiadas (ppm).....	57
Figura 28. Conteo de incidencia por canal de las muestras irradiadas (Cuentas).	58
Figura 29. Gráfica del conteo por canal de las incidencias para la técnicas RBS.	59
Figura 30. Valores del corrimiento isomérico observado para los compuestos con ^{57}Fe a temperatura ambiente.....	62
Figura 31. Parámetros hiperfinos principales del espectro Mössbauer.....	63
Figura 32. Montaje de muestras en el Espectrómetro Mössbauer	65
Figura 33. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra L2 que corresponde a una traquiandesita fuertemente alterada e intemperizada.	66
Figura 34. Espectro Mössbauer de la Ferrihidrita a temperatura ambiente de la muestra L3 que corresponde a una traquiandesita fuertemente alterada e intemperizada.	67
Figura 35. Espectro Mössbauer de la ilita a temperatura ambiente de la muestra L4 que corresponde a una traquiandesita fuertemente alterada e intemperizada.	67
Figura 36. Espectro Mössbauer de la Ferrihidrita a temperatura ambiente de la muestra L5 que corresponde a una traquiandesita fuertemente alterada e intemperizada.	68
Figura 37. Difractograma de la muestra L3.....	72
Figura 38. Los mapas muestran la distribución de las muestras en la anomalía radiométrica El Horror.....	73
Figura 39. Dispersión espacial de los datos radiométricos y el Modelo Digital de Elevación para la anomalía El Horror	75
Figura 40. Mapa mostrando los sitios de muestreo donde los datos XRF fueron colectados de los sedimentos, usando un equipo portable de XRF modelo X-5000.....	77
Figura 41. Izquierda: Composición micrográfica de las muestras para las más altas lecturas radiométricas en la anomalía El Horror. Derecha: Espectro del análisis de Microscopío de Barrido Electrónico y Energía Dispersiva de rayos X (SEM-EDX) para las regiones seleccionadas en las imágenes	79
Figura 42. Los mapas muestran cuatro regiones indicadas en la Figura 38, donde los nuevos datos son previstos en este trabajo.	82

Figura 43. Modelo propuesto para explicar la detección de la anomalía radiométrica El Horror	86
Figura 44. Pigmentación que adquiere el macizo rocoso en el que se localiza la anomalía El Horror, y su mineralogía respectiva.	87

Listado de Tablas

Tabla 1. Elementos que conforman los minerales con el uranio	13
Tabla 2. Resumen estadístico de los valores medidos para el uranio (U) en partes por millón (ppm) y potasio en porcentaje (% peso), obtenido de las muestras de roca en el área de Tonibabi, calculado de los datos reportados por el SGM.....	35
Tabla 3. Resumen estadístico de los valores medidos para el uranio (U) en partes por millón (ppm) y el potasio en porcentaje (% peso), para las esquirlas en la anomalía El Horror.	36
Tabla 4. Resumen estadístico para los valores medidos de uranio (U) en partes por millón (ppm) y potasio en porcentaje (% peso), para muestras de sedimentos de corrientes. .	37
Tabla 5. Especies minerales de muestras tomadas de la anomalía radiométrica El Horror, identificada por su espectro Raman.	40
Tabla 6. Energía característica y calculada para picos del Si y Zr.	45
Tabla 7. Datos de trabajo con la que se realiza la interpolación para la construcción de la curva de eficiencia.	46
Tabla 8. Valores empleados en la calibración del Chopper.	49
Tabla 9. Concentración por elemento químico en ppm en cada una de las muestras y de los estándares.....	57
Tabla 10. Muestras representativas del cuerpo litológico donde se detecta la anomalía radiométrica El Horror.	64
Tabla 11. Tasas Paramagnética para las muestras L2-L5.....	68
Tabla 12. Valores de los Espéctros Mössbauer obtenidos para las muestras L2, L3, L4 y L5.....	69
Tabla 13. Resultado del análisis de las muestras con el Espectrómetro Mössbauer.....	70
Tabla 14. Resumen estadístico de los valores medidos para el uranio equivalente (eU) y el torio equivalente (eTh) en partes por millón (ppm), porcentaje de potasio (%) y cuencas por segundo (cps) en Becquereles (Bq).....	75

Listado de Fotografías

Fotografía 1. Textura “boxwork” en la traquiandesita donde se localiza la anomalía El Horror	84
Fotografía 2. Óxidos de hierro presentes en la tranquiandesita sobre la que se registra la anomalía radiométrica El Horror.....	89

Control Fisicoquímico en la especiación, solubilidad y precipitación de los complejos de uraninita en granitoides del Cretácico Tardío - Eoceno Medio y su aplicación en la exploración de depósitos de uranio: ejemplo de la Sierra La Madera, Sonora, México

Abstract

This work reviews, describe and present the context of the Mexican exploration program in the past. Their outcomes are characterized for many particularities, specially related with the assessment of spatial data and the proper evaluation of the uranium deposit grade. Thirty four years later, many uranium resources in Mexico are still unknown, even though they are already located. The El Horror is one of the more promising prospected occurrences, as was described by the Mexican Geological Survey and the Electrical Federal Commission. The anomaly was detected in the 70's by airborne gamma ray exploration, followed by ground filed works. After we evaluated and incorporated the state of the art for the site were the anomaly is located, we performed a new series of radiometric, sediments and rock chip geochemistry surveys, x-ray diffraction and fluorescence, Raman spectrometry and scanning electronic microscopy.

We found that the El Horror historical anomaly is composed for at least five individual peaks, being the original anomaly the biggest. It is necessary to indicate that the elemental U values and equivalent U don't coincide in many parts, but in the point of dispersion or from the source, apparently they do. The sediment geochemistry let us find that the Sierra La Madera is a big source of uranium, due to the highest U concentration comes from it upper part and decrease toward the anomaly. The XRD and Raman spectrometry let us found that the anomaly (tranquiandesite) contains some minerals that are capable to incorporate U into their crystal structure, contributing with radioactivity. Employing the SEM, it was possible to identify a processes, which consists of a mechanism of concretion formation, which suggests us that all the uranium was incorporated in the system

initially by sorption and also liberated during their formation, during the incorporation of Fe⁺³.

Resumen

Este trabajo revisa, describe y presenta el contexto de los programas mexicanos de exploración en el pasado. Sus resultados son caracterizados por varias particularidades, especialmente aquellas relacionadas con la evaluación de los datos espaciales y la correcta evaluación de las concentraciones de los depósitos de uranio. Treinta y cuatro años después de iniciar con la exploración en México, varios recursos uraníferos siguen ocultos, incluso aunque estén localizados. La anomalía radiométrica El Horror es una de las ocurrencias prospectadas más prometedoras, como fue descrita por el Servicio Geológico Mexicano y la Comisión Federal de Electricidad. La anomalía fue detectada en los años 70 mediante exploración aéro-radiométrica (rayos gamma), seguido de los trabajos de campo. Después de evaluar e incorporar el estado del arte sobre el sitio donde está la anomalía, se condujeron una serie de análisis radiométricos, geoquímica de sedimentos y esquirlas, difracción y fluorescencia de rayos X, espectroscopia Raman y Microscopía de Barrido Electrónico.

Se encontró que la anomalía histórica El Horror está compuesta por al menos 5 picos individuales, siendo la anomalía original el mayor de éstos. Es necesario indicar que los valores elementales de U y equivalentes no coinciden en varias partes pero en el punto de dispersión o en la fuente, aparentemente si lo hacen. La geoquímica de sedimentos permitió determinar que la Sierra La Madera es la gran fuente de uranio, debido a que las concentraciones más altas provienen de la parte superior y la concentración disminuye en dirección a la anomalía. La difracción de rayos X y la espectroscopia Raman se emplearon para encontrar que el cuerpo donde se encuentra la anomalía (traquiandesita) contiene varios minerales que son capaces de incorporar U en su estructura cristalina, contribuyendo con radioactividad; *i.e.*, rutilo-anatasa, uvita y otros minerales accesorios. Empleando el Microscopio de Barrido Electrónico, fue posible

identificar el proceso denominado como “*Mechanism of Concretion Formation*” que sugiere que todo el uranio fue incorporado en el sistema inicialmente por sorpción y fue liberado durante su formación, durante la incorporación del Fe^{+3} .

1. Introducción

Los grandes avances en el conocimiento y manejo de la energía nuclear, que se alcanzaron cerca de la primera mitad del siglo XX, generaron un gran interés en la localización y cuantificación de los recursos uraníferos en todo el mundo. Motivados por el carácter estratégico de los radionúclidos, en 1955 el gobierno mexicano comenzó un programa ambicioso de exploración para estimar el potencial y reservas nacionales de uranio. Con la finalidad de administrar esta tarea, la Comisión Nacional de Energía Nuclear (CNEN) fue constituida. Las distintas campañas de exploración conducidas por CNEN se centraron en la determinación radiométrica de anomalías, sugiriendo la presencia de uranio para estimar su potencial. Para 1970, la CNEN estimó un recurso de 3,157 ton de óxido de uranio en depósitos distribuidos en Sonora, Durango, Chihuahua, Nuevo León y San Luís Potosí (CNEN, 1963; Bazán-Barrón, 1979, 1981; Dahlkamp, 2010). El programa de exploración localizó un total de 67 prospectos por uranio, de los cuales, La Preciosa, en Durango, es la más importante (U.S. Atomic Energy Commission, 1967; CFE, 2011).

La exploración por uranio usualmente incluye aero-radiometría y radiometría por suelo, los cuales producen información para calcular indirectamente la cantidad de uranio equivalente (e.g., Løvborg et al., 1968; Czubek and Lenda, 1968; Foote, 1968; IAEA, 1976; Grasty and Cox, 1997; IAEA, 2003; Cunha and Narayana, 2012). En México, con excepción de los prospectos de Peña Blanca, en Chihuahua (GEOCA, 1959; CRM, 1986) y Los Amoles, en Sonora (URAMEX, 1983; Gómez-Tagle, 1976), la mayoría de las anomalías detectadas con base en esta metodología de exploración no han sido estudiadas directamente para identificar si existe una buena correspondencia entre las cantidades de uranio reales y las detectadas en la exploración indirecta.

En el caso de Sonora, existen varios sitios donde las anomalías radiométricas fueron señaladas históricamente (Figura 1). De todas éstas, el prospecto El Horror es considerada como la más importantes, con base en su relativa alta intensidad y el tamaño inferido (CFE, 2012; SGM, 2013). Debido a esto, El Horror es considerado como un candidato con altas posibilidades, para albergar un potencial importante de mineralización de uranio.

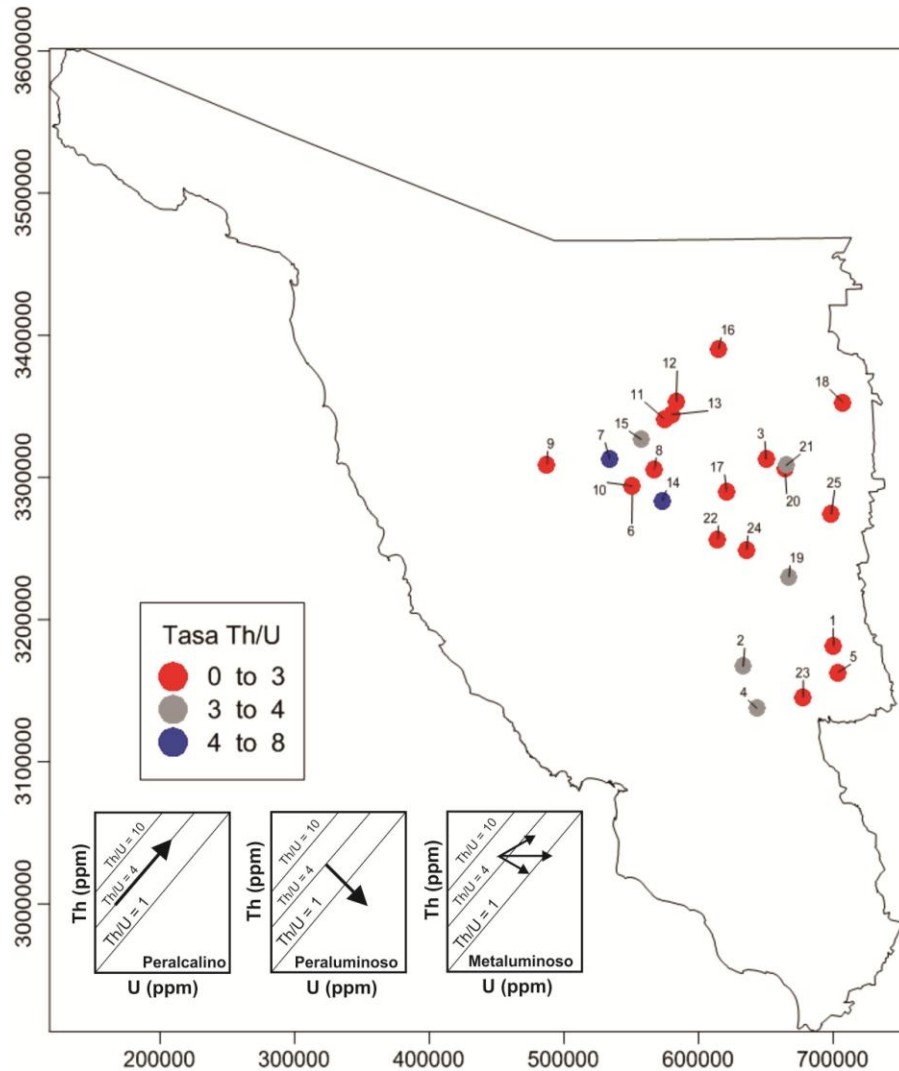


Figura 1. Mapa de relaciones Th/U para el estado de Sonora, detectadas con espectroscopía de rayos gamma. Los números corresponden a las siguientes anomalías: 1) La Iglesia, 2) Luz del Cobre, 3) El Horror, 4) La Dura, 5) El Carricito, 6) La Ramada, 7) Meresichi, 8) El Llano, 9) Noche Buena, 10) Los Amoles, 11) María de Tepirí, 12) Baviácora, 14) El Jaralito, 15) La Fortuna, 16) La Valdeza, 17) Las Arenillas, 18) La Escofina, 19) Puente Grande, 20) La Pirinola, 21) La Mancha, 22) El Moho, 23) Santa Rosa, 24) Rancherías, 25) El Álamo.

1.1 Definición del problema

En un documento de la División de Materia Prima de la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos se reconocen 67 depósitos de uranio en México, entre los cuales La Preciosa es considerado el depósito más significativo (Gabelman y Krusiewski, 1967). Este depósito se ubica en la sierra La Cal, en el estado de Durango, y su tamaño se estima en varios cientos de toneladas con una concentración de 0.1% de U_3O_8 (CNEN, 1963). El depósito de La Preciosa fue re-evaluado en el año 2012 por el Servicio Geológico Mexicano mediante radiometría y fluorescencia de rayos X (FRX). A diferencia del estudio realizado anteriormente en 1967, el nuevo estudio reporta una concentración de uranio prácticamente nula. Esta falta de correlación entre los datos radiométricos y las técnicas analíticas se observa en otros estudios conducidos; incluyendo la Anomalía Radiométrica El Horror (en ésta la correlación es parcialmente buena), en el estado de Sonora.

Al revisar los procedimientos y técnicas empleadas en la prospección de elementos radioactivos en el país, resalta que la prospección se realizó mediante técnicas radiométricas en su totalidad, y los resultados sirvieron para identificar puntos de interés para la exploración de uranio. En los trabajos de tesis de licenciatura y reportes técnicos disponibles, no se menciona el origen de este fenómeno, y sólo se aportan datos con interpretaciones poco sustentadas (*p. ej.*, Secretaría de Economía, 1954; Elías-Herrera, 1976; Parga-Pérez 1976; Ferriz-Domínguez 1977; Hernández-Hernández, 1977; Chávez 1974; Urbina-Galán, 1982; Guillén-Ramos, 1981, Murillo-Olayo, 1978; De la Vega, 1973; Ibarra-Mora, 1975; Sánchez-Mendoza, 1977; Cabrera-Valdez, 1975; López-Santoyo, 1976; Partida-Agustiniano, 1977; Ibarra-Mora, 1975; Ruiz-Reyes, 1974). De esta manera, el potencial real de uranio en la Anomalía El Horror, y probablemente en muchos de los sitios considerados anteriormente como favorables, pudieran ser descartados como falsas anomalías o poseer valores equivocados.

Resulta clara la necesidad de plantear una metodología más sencilla y práctica para la prospección y evaluación del potencial uranífero del país.

1.2 Antecedentes históricos

El interés estratégico de México por conocer sus reservas de uranio, torio y otros elementos radiactivos, se hizo público por primera vez en agosto de 1945, cuando la Secretaría de Economía incorporó estas sustancias a las reservas mineras nacionales. Posteriormente, en octubre de 1946 se adiciona la exclusividad de explotación por el Estado. Dicho interés fue ratificado con la creación de la Comisión Nacional de Energía Nuclear (CNEN), en 1955.

A principios de 1958, la CNEN se avocó a la prospección geológica y radiométrica, incluyendo el desarrollo de obras mineras y barrenación, en lugares cuyas evidencias geológicas parecían más sólidas. En el segundo semestre del mismo año, la CNEN contrató los servicios de empresas con equipo de radiometría aérea. En 1970, la CNEN reportó un estimado de 3,157 ton de óxido de uranio, distribuido en 34 localidades en los estados de Sonora, Durango, Chihuahua, Nuevo León y San Luis Potosí. Las erogaciones que realizó la CNEN, entre 1956 y 1976, fueron del orden de los 384 millones de pesos, los cuales, considerando la inflación acumulada, representarían en la actualidad un gasto de más de 1, 475,174.4 millones de pesos, correspondientes a una devaluación de 3,841.6 % del periodo de 1954-2017 (BANXICO, 2009; 2017).

Por si fuese poco, existieron dos partidas extras adicionales: la primera para cubrir los gastos del Programa 2000: Prospección y Verificación Aérea, con un fondo de 270,424 millones de pesos (1,038,860,838.4 millones de pesos actuales (BANXICO, 2009; 2017)) y la segunda para cubrir los gastos del Programa 3000: Exploración, con un fondo de 803,921 millones de pesos (3,088,342,913.6 millones de pesos actuales (BANXICO, 2009; 2017)) (URAMEX, 1980). El objetivo de las distintas campañas de exploración fue detectar altos radiométricos, determinar zonas susceptibles de contener elementos radiactivos y verificar la existencia de los mismos, a través de análisis físicos, químicos y petrográficos. Finalmente, la idea era determinar las reservas de uranio y otros elementos radiactivos asociados.

En el 2010, la Comisión Federal de Electricidad (CFE) firmó un convenio con el Servicio Geológico Mexicano (SGM), instrumentando un programa de exploración de minerales energéticos, para la verificación de las áreas de interés señaladas por los organismos que operaron en la década de los 70's, con el fin de actualizar la información en relación a los recursos existentes en Sonora y otros estados de la República Mexicana.

Durante el año 2011 La Comisión Federal de Eléctricidad (CFE) realizó los estudios radiométricos con el dispositivo *carborne* -se le conoce así al acoplamiento de un Espectrómetro de Rayos Gamma montado en un vehículo automotor-, en el estado de Sonora, logrando localizar alrededor del rancho El Horror 11 sitios con anomalías de uranio. En los trabajos previos conducidos por otras organizaciones distintas a CFE, no se determinó el potencial y contenido de uranio, el ambiente geológico, ni la génesis de la anomalía.

Los últimos estudios llevados a cabo en esta zona indicaban que la mineralización es de origen hidrotermal y que está constituida por minerales de uranio en forma de óxidos y silicatos. En dichos estudios, se consideró que el uranio estaba asociado al emplazamiento de intrusivos ricos en cuarzo, como pechblenda, autunita, torbenita, y probablemente kasolita, uranofano y carnotita. Campos (1981), indica que la mineralización se localiza en zonas de falla con intenso fracturamiento y ocasionalmente diseminado en la roca. Sin embargo, los reportes no incluyen resultados de la Difracción de Rayos X o de los estudios realizados en el Microscopio de Barrido Electrónico, por lo varias descripciones u obsevaciones, no pudieron ser verificadas.

2. Marco teórico

2.1 Planteamiento

México presenta un rezago importante en materia de exploración y explotación de los recursos uraníferos, los cuales pueden ser resueltos, solo si se entiende el

comportamiento, génesis y mecanismos de los factores físico-químicos que controlan la especiación, solubilidad y precipitación (mineralización) de los complejos que forma la uraninita, así como el papel que juega la historia geológica y tectónica que ha experimentado una determinada región. Por lo tanto, los resultados de los trabajos previos son únicamente una parte del total de estudios que deben ser realizados, y en general están basados en técnicas que no son determinantes, sino son parte de un conjunto de "pasos" para este tipo de estudios. En este sentido, la señal radiométrica de El Horror pudiera no ser representativa del potencial de uranio en esta zona o sobrevalorar el depósito.

2.2 Características físico-químicas del uranio

El uranio se encuentra en la naturaleza con los isótopos ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U , cuyas abundancias relativas son de 99.275%, 0.72% y 0.005%, respectivamente (Holden, 1977). El número atómico del uranio es 92, lo que quiere decir que su núcleo posee 92 protones, variando su número de neutrones según lo muestran sus tres isótopos. Otra peculiaridad que presenta el uranio es que posee dos series de decaimiento, pese a que existen tres isótopos naturales (Figura 2).

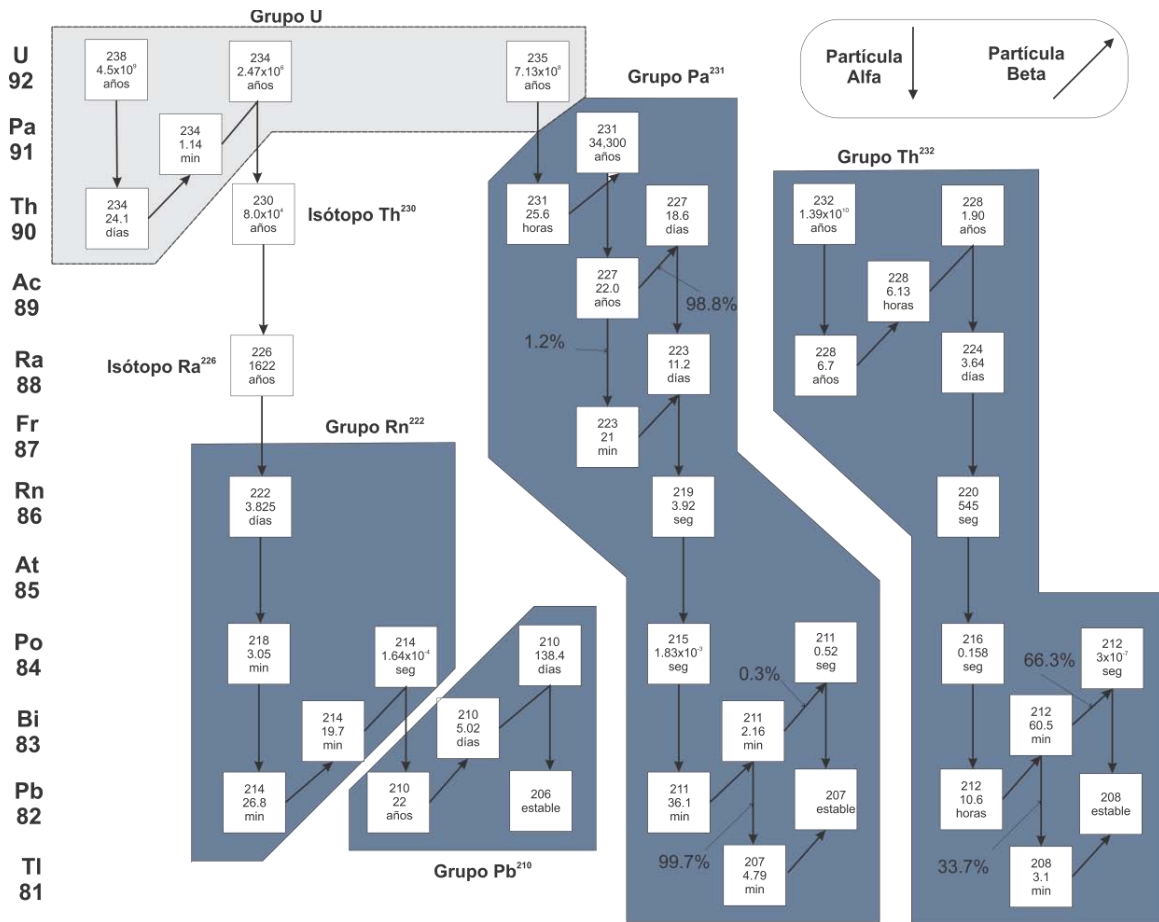


Figura 2. Gráfica que muestra las series de decaimiento del uranio para llegar a distintos isótopos estables de plomo (modificado de USGS, 1959).

El uranio pertenece al grupo de elementos ultra-pesados, también denominados como actínidos. El U puede presentar los estados de oxidación +3,+4,+5 y +6 (Shannon 2015). Una propiedad interesante que presenta este grupo de elementos es la contracción progresiva del radio iónico con el aumento del número atómico (Figura 3).

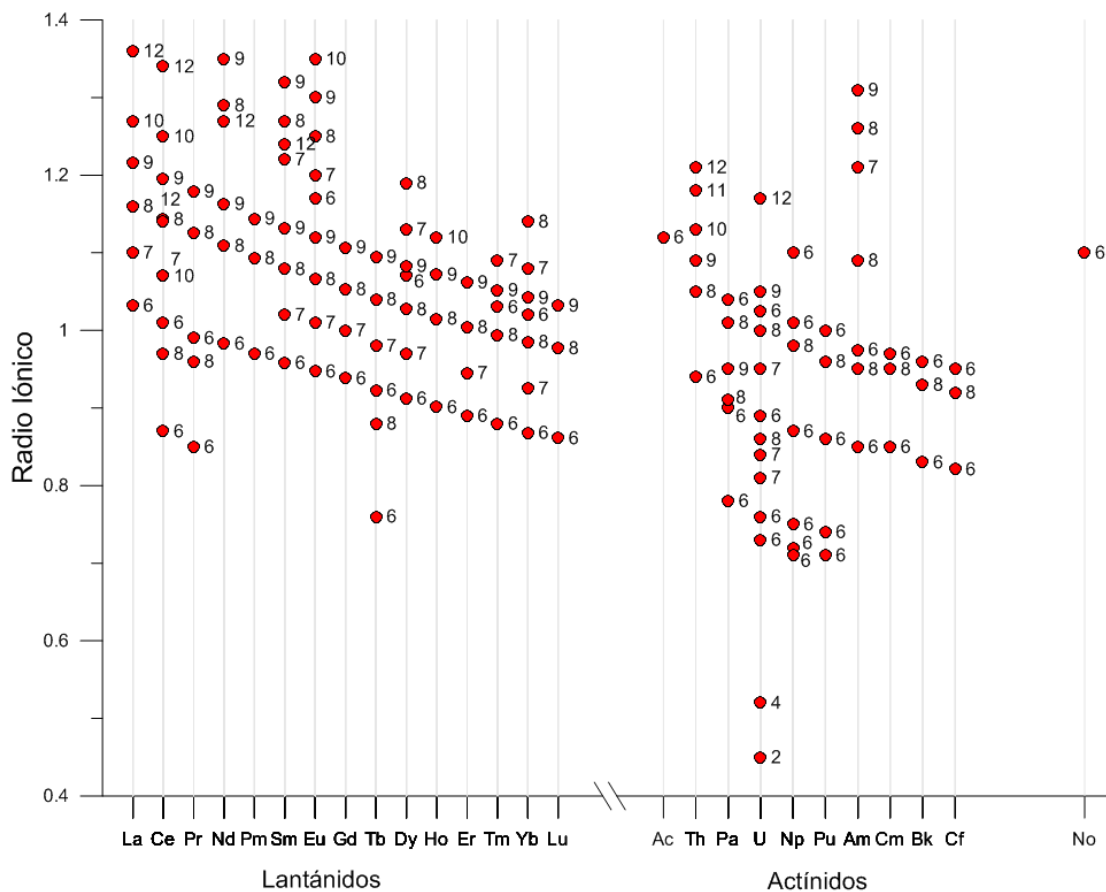


Figura 3. Efecto de la contracción de los lantánidos y actínidos. El eje horizontal representa los elementos que componen la serie de los lantánidos ($57 \leq Z \leq 71$), a la izquierda, y los actínidos ($89 \leq Z \leq 98$), a la derecha; arreglados en orden creciente en relación a su número atómico. El número junto a los círculos rojos indica el número de coordinación. El eje de las ordenadas muestra el radio iónico para cada lantánido y actínido en función de su número de coordinación, en Armstrong (elaborado a partir de datos de Shannon, 2015).

Al igual que en los actínidos, esta contracción del radio iónico también se observa en los elementos del grupo de los lantánidos. Este fenómeno ocurre, debido a que el llenado electrónico ocurre en los orbitales $5f$ y $4f$, respectivamente (Figura 4), los cuales se encuentran dentro de la estructura electrónica, mismos que promueven un progresivo incremento en la atracción nuclear; razón por la cual también se denominan como elementos de transición interna.

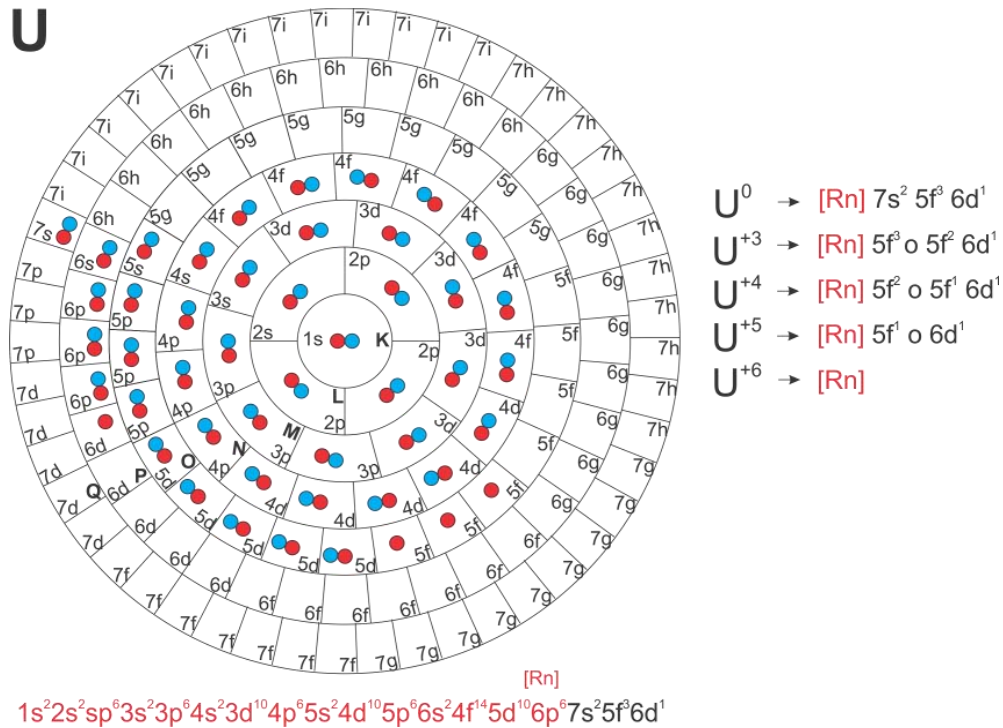


Figura 4. Configuración electrónica para los elementos de los grupos de los lantánidos y los actínidos. Los círculos rojos y azules, se encuentran llenando la configuración electrónica para el uranio; se muestran distintos números de oxidación. La diferencia de color en los círculos es sólo para resaltar que se trata de electrones que giran (spin) en sentidos opuestos.

Desde el punto de vista geoquímico, el uranio es interesante debido a su inestabilidad, pero también debido a sus diversos números de valencias, número de coordinación, potencial de ionización y radio iónico. Esto lo hace sumamente útil e interesante desde la perspectiva geoquímica, ya que no solo es una herramienta para desentrañar procesos geológicos, sino que permiten la formación de distintos enlaces con una amplia diversidad de elementos, que confeccionan estructuras cristalinas bien definidas y una variedad de complejos que permiten identificar las condiciones de Eh-pH de su formación (Burns, 1999; Shannon, 2015). El uranio posee 4 estados de oxidación bien estudiados (Figura 5), de éstos, solo el U^{+4} , U^{+5} y U^{+6} se han podido detectar en la naturaleza; mientras que el U^{+3} se encuentra en el magma.

Valencia	Número de coordinación	Radio iónico	Limite Inferior radio iónico	Limite Superior radio iónico
+4	VI	1.025 ●	0.87125 ○	1.17875 ●
+6	XII	1.17 ●	0.9945 ○	1.3455 ●
	IX	1.05 ●	0.8925 ○	1.2075 ●
	VIII	1.0 ●	0.85 ○	1.15 ●
	VII	0.95 ●	0.8075 ○	1.0925 ●
	VI	0.89 ●	0.7565 ○	1.0235 ●
+3	VII	0.84 ●	0.714 ○	0.966 ●
	VI	0.76 ●	0.646 ○	0.874 ●
+5	VIII	0.86 ●	0.731 ○	0.989 ●
	VII	0.81 ●	0.6885 ○	0.9315 ●
	VI	0.73 ●	0.6205 ○	0.8395 ●
	IV	0.52 ●	0.442 ○	0.598 ●
	II	0.45 ●	0.3825 ○	0.5175 ●

Figura 5. Radio iónico para las distintas configuraciones electrónicas del uranio, conforme a la variación del número de oxidación y el número de coordinación; los límites inferior y superior del radio iónico se refieren a los valores referidos en la ley del Goldshmitd ($\pm 15\%$ del tamaño) para que un catión pueda sustituir a un catión de uranio (basado en datos disponibles en Shannon, 2015).

2.2.1. Especiación del uranio e implicaciones en la exploración

El U es un elemento litófilo, es decir, que se combina fácilmente con el oxígeno, y posee un alto potencial iónico. En la superficie terrestre, el U se presenta predominantemente como U^{+6} (Calas, 1979); sin embargo, en la mayoría de los ambientes subterráneos se reduce químicamente a U^{+4} , el cual es relativamente menos móvil que el U^{+6} . En un ambiente mantélico, se piensa que el uranio está presente en sus formas más reducidas, U^{+3} y U^{+4} . El uranio elemental no existe en forma nativa debido a su alta afinidad con el oxígeno, el cual forma parte de los 249 minerales conocidos al término del año 2017 (Tabla 1).

Tabla 1. Elementos que conforman los minerales con uranio, ordenados de manera decreciente según su ocurrencia y/o porcentaje. Se observa que el único elemento que se encuentra en los 249 minerales es el oxígeno, seguido del hidrógeno en 219 minerales, después, la tendencia disminuye por debajo del ~32% (elaboración a partir de los datos publicados en webmineral, 2017).

elemento	ocurrencia	% frecuencia	elemento	ocurrencia	% frecuencia	elemento	ocurrencia	% frecuencia
O	249	100	Ba	18	7.23	Te	3	1.20
H	219	87.95	S	18	7.23	Co	3	1.20
Ca	78	31.33	Cu	17	6.83	Zr	3	1.20
P	55	22.09	K	17	6.83	Sr	3	1.20
Pb	37	14.86	V	14	5.62	Zn	3	1.20
As	30	12.05	Ce	13	5.22	Sm	2	0.80
Fe	29	11.65	Th	11	4.42	N	2	0.80
C	28	11.24	F	10	4.02	Gd	2	0.80
Si	26	10.44	Mo	9	3.61	Ni	2	0.80
Y	25	10.44	Bi	7	2.81	Li	1	0.40
Ti	22	8.84	Se	7	2.81	Be	1	0.40
Al	21	8.43	Mn	5	2.01	Cr	1	0.40
Nb	21	8.43	Nd	5	2.01	Cs	1	0.40
Na	20	8.03	La	5	2.01	Yb	1	0.40
Mg	19	7.63	REE	5	2.01	W	1	0.40
Ta	19	7.63	B	3	1.20			

La oxidación del U^{+6} va acompañada de la incorporación de enlaces U-O para formar UO_2^{+2} (ion uranilo), el cual es la unidad básica para la formación de los distintos complejos uraníferos, no solo porque la mayoría de los minerales son formados con este estado de valencia, sino porque es la forma en la que el uranio es transportado.

2.2.1.1. Potencial iónico y el arreglo cristalino del uranio

La uraninita, que es el mineral más simple que forma el uranio, posee la composición de $UO_{2.0}$. Sin embargo, tiende a incorporar oxígenos a su estructura al entrar en contacto con una atmósfera oxidante, variando hasta adquirir la composición de la pechblenda $UO_{2.26}$. Debido al incremento en el contenido de U^{+6} en la celda unitaria, ésta se vuelve más densa y el balance de cargas dentro de esta estructura se mantiene debido a la adición de aniones O^{-2} , en lugar de reducir el número de cationes U. La tasa mínima de O/U es de 2, y varía hasta 12 para la mourita ($UMo_5O_{12}(OH)_{10}$). El amplio intervalo de las tasas O/U, pueden ser explicadas por la meta-estabilidad del sistema durante la cristalización y depósito del mineral de origen hidrotermal. Esta tasa, se relaciona con la energía de

formación y con las condiciones o ambiente de ocurrencia, como se verá más adelante en el apartado 2.2.1.2.

La Figura 6 relaciona los estados de oxidación del uranio con sus números de coordinación, radios iónicos, y potenciales de ionización. Los criterios establecidos por Goldshmitd y Paulin en Ahrens (1952), permiten predecir que características debe poseer el uranio para permanecer o ser reemplazado por otro elemento en un mineral:

1. Un ion puede reemplazar a otro sólo si su radio varía en $\pm 15\%$ en la estructura cristalina (Figura 6).
2. Los iones con cargas distintas, pueden substituirse, siempre y cuando mantengan la neutralidad en el cristal, por ejemplo la abernathyta $K(UO_2)(AsO_4)\cdot 4(H_2O)$ posee la siguiente distribución electrónica $K^+(U^{+6}O_2^{-2})(As^{+5}O_4^{-2})\cdot 4(H_2^{+1}O^{-2})$, donde el K y UO_2 aportan la carga positiva (+3) y el AsO_4 aporta la carga negativa (-3), mientras que la molécula de agua posee una carga neutra.
3. Cuando dos iones con el mismo radio compiten por un lugar en la estructura cristalina, el ion con una densidad iónica (ϕ) mayor, es aquel con la probabilidad más alta de ocupar o reemplazar al otro ion. La densidad iónica (ϕ) se define como la carga electrónica entre el radio iónico (Z/r).
4. Cuando dos iones poseen la misma carga pero distinto radio, aquél con el radio más pequeño será incorporado preferentemente.
5. Otro factor crítico para la comprender la sustitución iónica es mediante la electronegatividad que presentan entre los elementos químicos en relación al U. Esta propiedad controla el carácter iónico de los enlaces.

Con estas reglas resultan claras las asociaciones mineralógicas del uranio con otros elementos químicos. Por ejemplo, las REE^{+3} poseen un intervalo de radio iónico de ~ 0.94 a 1.16 Å, por lo que el U^{+4} en estructuras con números de coordinación VII, VIII, IX y XII (Figura 6), puede substituir ciertos elementos, siempre y cuando exista una compensación de las cargas netas y, se pueda

asegurar la neutralidad electrónica de la molécula. En el caso del Pb^{+2} (1.29 Å), el cuál se encuentra en 37 especies de minerales con uranio, tiende a separarse de la estructura mineral, ya que no cumple con los criterios mencionados y da origen al proceso de auto-oxidación (Burns, 1999).

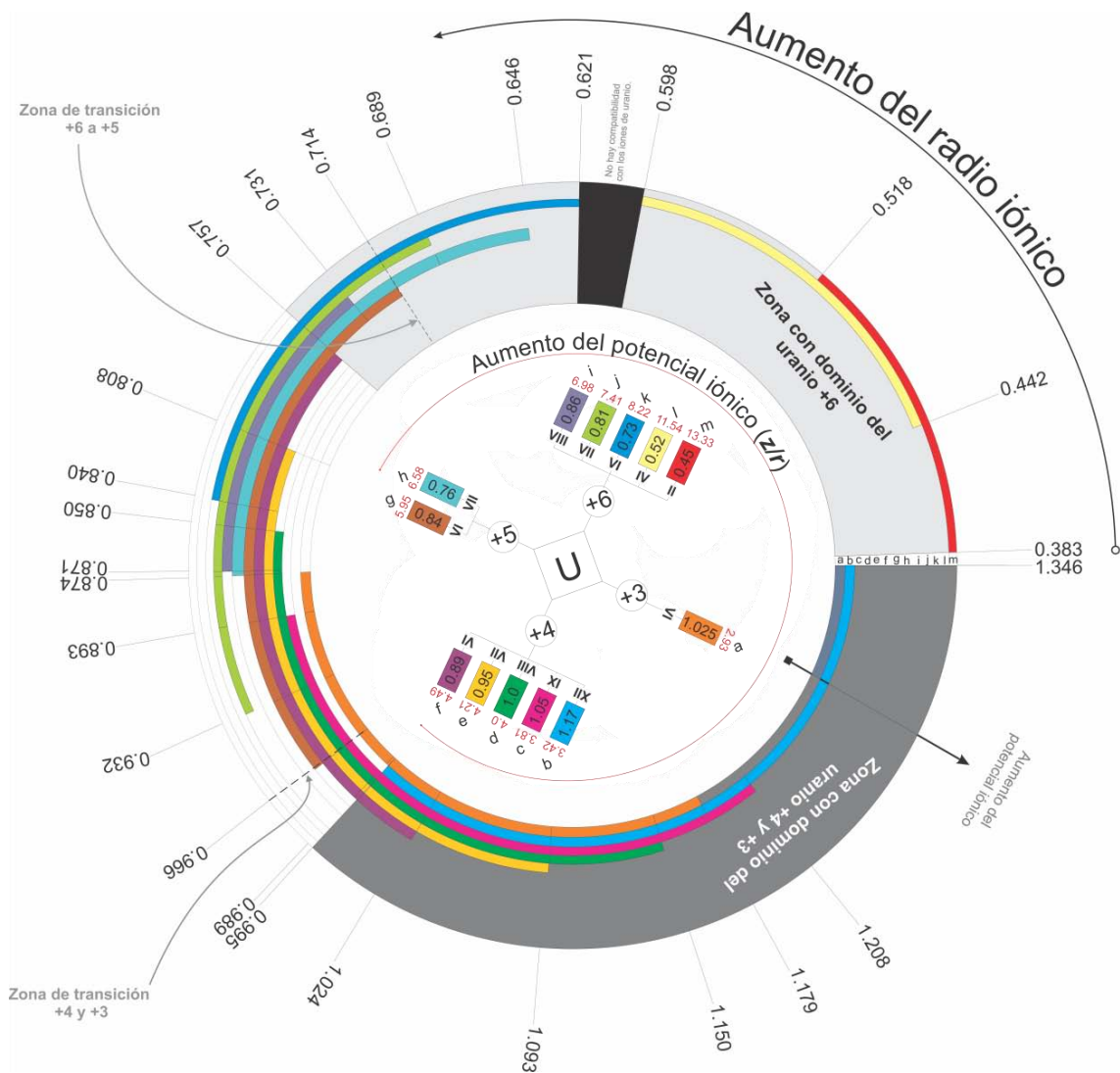


FIGURA 6. Esquema de la variabilidad de especies que forma el uranio en función del potencial iónico. Los colores muestran el potencial iónico de cada especie de uranio; las letras representan el potencial iónico que ocupa cada especie en relación a la valencia y el radio iónico. Es importante notar que los potenciales iónicos más altos, pertenecen a la zona con dominio del U^{+6} y radio iónico más pequeño. La zona gris oscura, comprende al uranio en su etapa menos evolucionada, desde su fuente en el manto, hasta su incorporación en los minerales primarios. Posteriormente existe una zona de transición en la cual intervienen preferentemente el U^{+4} . La franja que interrumpe la zona del U^{+6} , en negro, indica una zona donde el uranio no forma parte de ningún mineral (elaborado con datos de Shannon, 2015).

2.2.1.2. Termoquímica y estructura electrónica-cristalina

Los parámetros físico-químicos, como la fugacidad del oxígeno (fO_2) y el pH , son los factores de control más importantes en la solubilidad de la uraninita (Kojima et al., 1994). El uranio en una solución acuosa natural es transportado principalmente en especies uranilo (UO_2^{+2}) en lugar de la especie (U^{6+}), la cual usualmente forma complejos estables con aniones de carbonato, en ambientes geológicos de neutralización o cambio de las condiciones REDOX (Kojima et al., 1994). Las observaciones geológico-mineralógicas, involucran el magmatismo granítico como principal promotor de las múltiples etapas de formación de los minerales con uranio (Cherkasova y Ryzhenko, 2010). Los coeficientes de partición del uranio son mayores en minerales y rocas formadas a altas presiones y temperaturas (Figura 7).

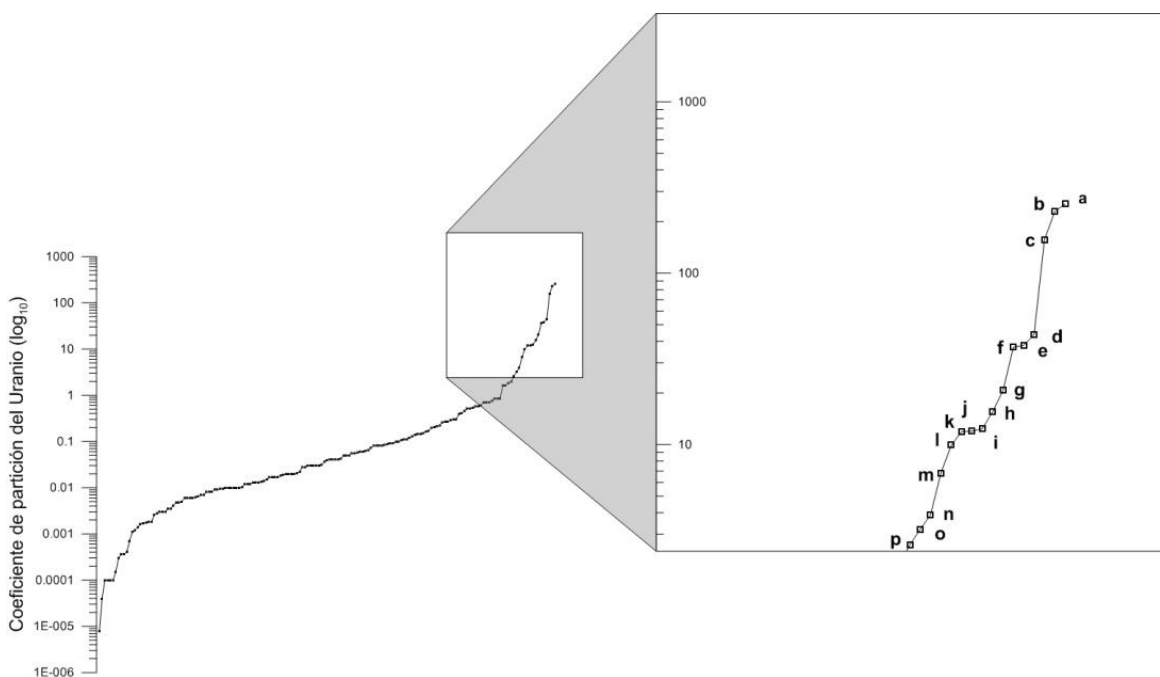


Figura 7. Coeficiente de partición del uranio en distintos tipos de rocas, minerales y miembros finales de los mismos. a) zircón, b y c) eclogita, d) apatito, e) perovskita-Ca, f) carbonatita, g) eclogita, h) alanita, i) perovskita-Ca, j y k) alanita; l) esfena; m) fluido de la zona de subducción; n) eclogita; o) riolita y p) riolita (elaborado a partir de datos de <https://earthref.org/KDD/>). Es importante resaltar que gran parte de los minerales mencionados son polimorfos, pero cada fase o miembro final posee un nombre específico, p.e., rutilo y anatasa.

Bajo condiciones oxidantes, existe la tendencia de transformar el U^{+4} a UO_2^{+2} y, desplazar el equilibrio hacia la formación de compuestos con U^{+6} . En condiciones reductoras ocurre lo contrario. La formación del UO_2^{+2} puede ser expresada mediante la ecuación:

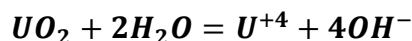
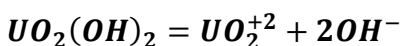


La energía libre de formación se expresa como sigue:

$$\Delta F^0 = \Delta F_{UO_2^{+2}}^0 + 4\Delta F_{H^+}^0 - \Delta F_{U^{+4}}^0 - 2\Delta F_{H_2O}^0$$

$$\Delta F^0 = -236.4 + (0) - (-138.4) - (-113.4) = +15.4 \text{ kcal}$$

De lo cual se interpreta que sin tomar en cuenta una actividad significativa para todos los constituyentes, el valor positivo en las energías libres de formación, implica que el UO_2^{+2} tienden a reducirse a U^{+4} . Quizá el mecanismo que sigue el U^{+6} es mediante la ionización del $UO_2(OH)_2$, y el sistema del U^{+4} con el compuesto UO_2^{+2} está controlado por las siguientes reacciones:



Las relaciones de equilibrio son:

$$a_{UO_2^{+2}} \cdot a_{OH^-}^2 = 10^{-23}$$

$$a_{U^{+4}} \cdot a_{OH^-}^4 = 10^{-52}$$

$$Eh = -E^0 + 0.03 \log \left(\frac{a_{UO_2^{+2}} \cdot a_{H^+}^4}{a_{U^{+4}}} \right)$$

Si ambas especies, $UO_2(OH)_2$ y UO_2^{+2} , están en equilibrio, entonces:

$$Eh = 0.364 - 0.006 pH$$

Esta ecuación permite delimitar los campos de estabilidad de las distintas especies de uranio y el área redox en la que ocurren (Figura 8).

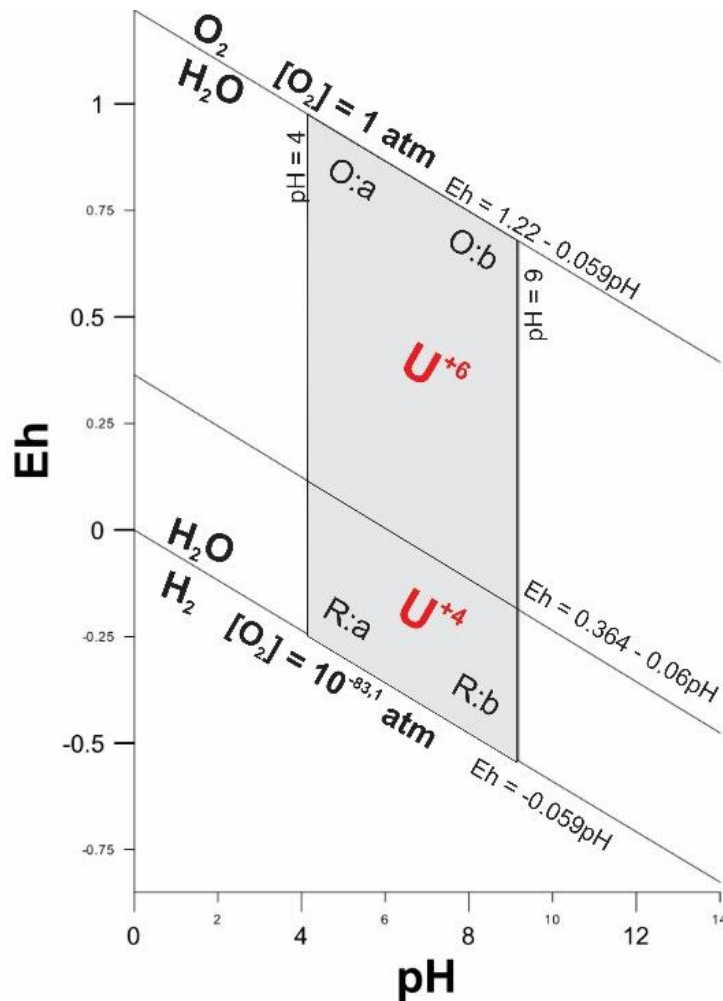


Figura 8. Campo de estabilidad del uranio y el campo de estabilidad del agua. En la figura se delimita el dominio de las especies uraníferas con valencia +6 y +4. El uranio, además de poseer un área de oxidación y reducción bien definido, además tiene un sub-dominio ácido, y otro básico. Se observa que el rango de predominio del U^{+4} es ~25% del total del campo de estabilidad del agua (elaborado con datos de Krauskopf, 1967; Garrels, 1955; y Shock et al., 1997).

La energía libre de Gibbs es una medida del grado de oxidación – valencia para el uranio (como se ha comentado, el uranio es fuertemente afín al oxígeno). La Figura 9 muestra la relación entre la energía libre de Gibbs (factibilidad de formación de un compuesto) y el número de oxígenos que componen la molécula que formará el uranio; dicha formación puede expresarse mediante una ecuación lineal, con un coeficiente de correlación que explica el 89.56% de los minerales que forma el uranio. Resulta estadísticamente curioso que el uranio posee una energía libre de -458.86 kcal/mol para una molécula o mineral, con 5.137 átomos

de oxígenos en promedio; es decir, que el uranio trabaja preferentemente con los números de coordinación entre IV y VI (como U^{6+}) para las condiciones globales, lo cual se corrobora al analizar algunos minerales que están conformados por uranio tetravalente y hexavalente, mediante la incorporación de los aniones complejos O-H, C-O, S-O, Cl-O, N-O e I-O.

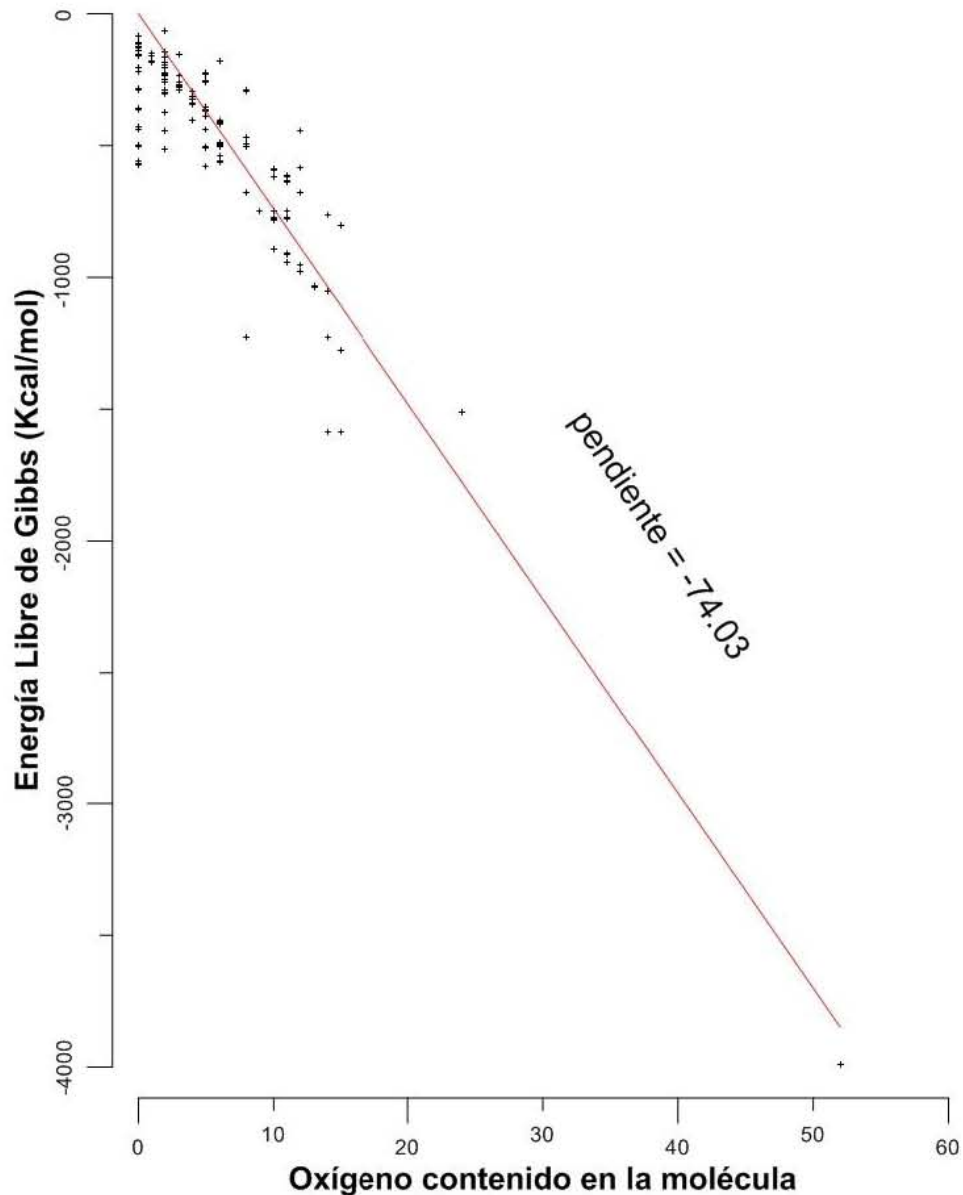


Figura 9. Relación del número de oxígenos y la energía libre de Gibbs para los minerales de uranio. Se observa claramente que entre más oxígenos conformen la molécula, será más probable su formación (valor de G más negativo, *i.e.*, termodinámicamente más estable). (Elaborado con datos de Schmiermund, 2014).

Por tanto, en las zonas con una importante presencia de oxígeno, el UO_2 es separado de las soluciones acuosas tan pronto éstas pierden su efecto oxidante; es decir disminuye la concentración de oxígeno (Frodel, 1958). En condiciones de un ambiente reductor, la secuencia de estabilidad estará en función de la disponibilidad del oxígeno, siendo más estable el UO_2 , después el U_3O_8 y finalmente el UO_3 , lo cual conlleva a una reducción en su energía libre de formación (Figura 9). El mismo ambiente soporta el origen del UO_{2+x} , siempre que $X \leq 0.25 - 0.3$ (posterior de un evento de auto-oxidación), lo que explica la presencia de los primeros contenidos de U^{+6} . Los complejos uraníferos pueden ser clasificados por el tamaño de las dimensiones de la celda unitaria del mineral formado, que varía según el valor de la tasa $\text{U}^{+6}/\text{U}^{+4}$ u O/U , que permite tener valores que van desde $a_0 = 5.38$ a 5.49 (Figura 10), y a su vez, permite discriminar el proceso que le ha dado origen a dicho mineral.

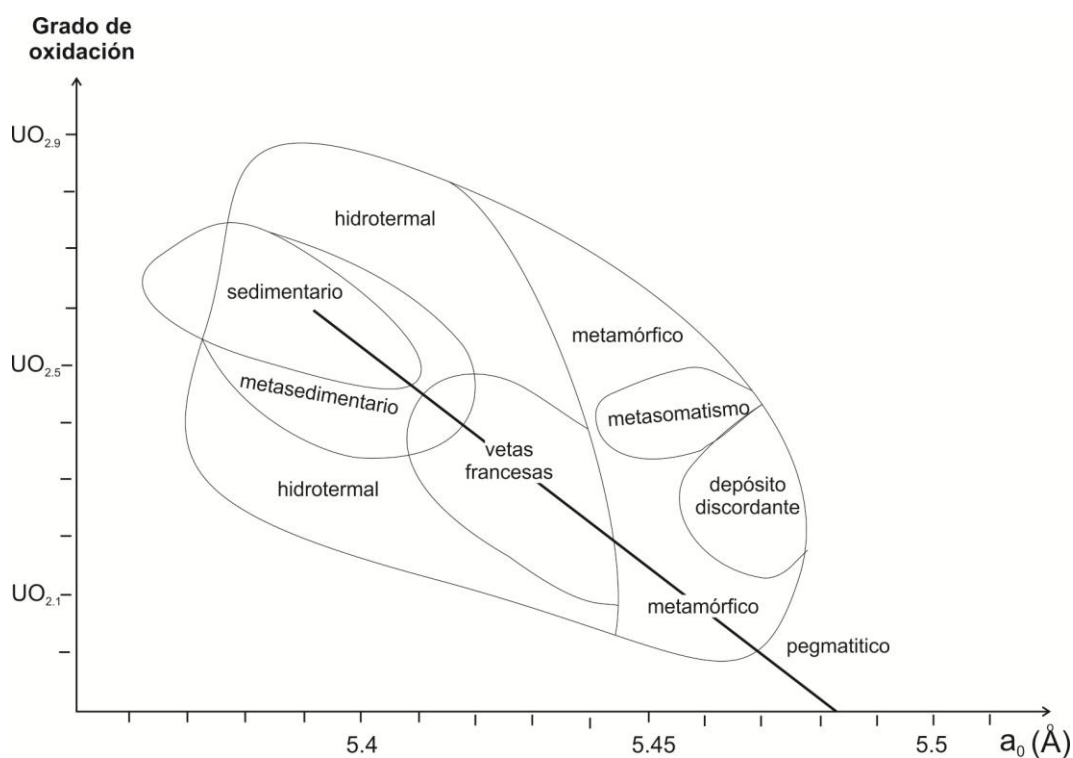


Figura 10. Correlación entre el aumento del grado de oxidación y la disminución en el valor de a_0 para los complejos de uraninita-pechblenda, la cual, posee una relación lineal, para UO_{2+x} , en el rango de $X = 1.9 \leq X \leq 2.6$. (Modificado de Dahlkamp, 1993).

Las especies minerales que contienen uranio poseen una estructura bien definida, contando grupos moleculares característicos. Del estudio estadístico de las especies conocidas, se tiene que el 77.11% de los minerales se encuentran hidratados, el 73.09% contienen el uranio como UO_2 , 40.56% contienen el oxianión OH^- , 22.49% de las especies poseen al oxianión PO_4^{-2} , el 20.84% poseen al uranio como catión, ya sea U^{+4} o U^{+6} , el 11.65% poseen el oxianión AsO_4^{-2} ; los demás complejos con los que se forman los minerales de uranio y su porcentaje son los siguientes: 11.24% CO_3^{-2} , 8.03% SO_4^{-2} , 4.82% VO_4^{-2} , 4.42% H_3O^+ , 3.21% SiO_4^{-2} , 2.81% SeO_3^{-2} , 2.01% MoO_4^{-2} , 2.01% UO_3^{-2} , 1.21% AsO_3^{-2} , 1.21% BiO , 1.21% $U_2O_7^{-2}$, 0.80% NH_4^+ , 0.80% TeO_3^{-2} , 0.40% $Mo_2O_7^{-2}$, 0.40% $Si_8O_{20}^{-2}$, 0.40% $U_2O_7^{-2}$, 0.40% $U_3O_{10}^{-2}$, 0.40% UO_4^{-2} .

2.2.2. El decaimiento radioactivo

Varios elementos que ocurren de forma natural poseen isótopos inestables o radiactivos, pero sólo las series de decaimiento del potasio, uranio y torio, poseen radioisótopos capaces de producir suficiente energía para ser detectados por los espectrómetros de rayos gamma. La radiación no originada sobre la superficie de la Tierra es usualmente nombrada como “radiación de fondo”, la cual es removida durante el proceso de adquisición-filtrado de datos, procedimiento realizado automáticamente por los equipos analíticos modernos. Existen tres principales fuentes de la radiación de fondo: el radón atmosférico, el fondo cósmico y el fondo instrumental (IAEA, 1991).

Los rayos gamma de alta energía, y las partículas de origen cósmico reaccionan con los átomos y moléculas en la capa superior de la atmósfera, y generan una radiación secundaria bastante compleja. Esta radiación secundaria reacciona con la materia disponible a su alrededor para producir un “fondo cósmico de rayos gamma”. La radiación de fondo instrumental, se refiere a la radiación debido a las cantidades traza de U, K y Th en el material del detector y del equipo; también se

incluye la radiación que proviene del vehículo empleado para movilizar el detector, y también es constante.

Los rayos gamma (γ) son las radiaciones más penetrantes en la materia, en contraste con las partículas alfa (α) y beta (β), ya que éstas no poseen masa y carga. Las mayores fuentes de radiación gamma tienen su origen como:

- Producto del decaimiento del ^{40}K .
- Productos del decaimiento de los núclidos hijos de las series de decaimiento del ^{238}U y ^{235}U .
- Productos del decaimiento en la serie de decaimiento del ^{232}Th .

Los rayos gamma interactúan con la materia por cualquiera de estos procesos:

1. Dispersión Compton, en el cual los protones pierden parte de su energía cuando chocan con los electrones y son refractados.
2. El efecto fotoeléctrico, en el cual un fotón cede toda su energía al expulsar un enlace con electrón.
3. Producción de pares, en el cual la energía de un fotón incidente es completamente absorbido a través de la creación de un par electrón-positrón en el campo electrostático de un núcleo.

De éstos, la Dispersión Compton es la interacción predominante y con la que se estudian los depósitos o anomalías de uranio en el medio natural (IAEA, 1991) (Figura 11).

Interacción de los rayos gamma

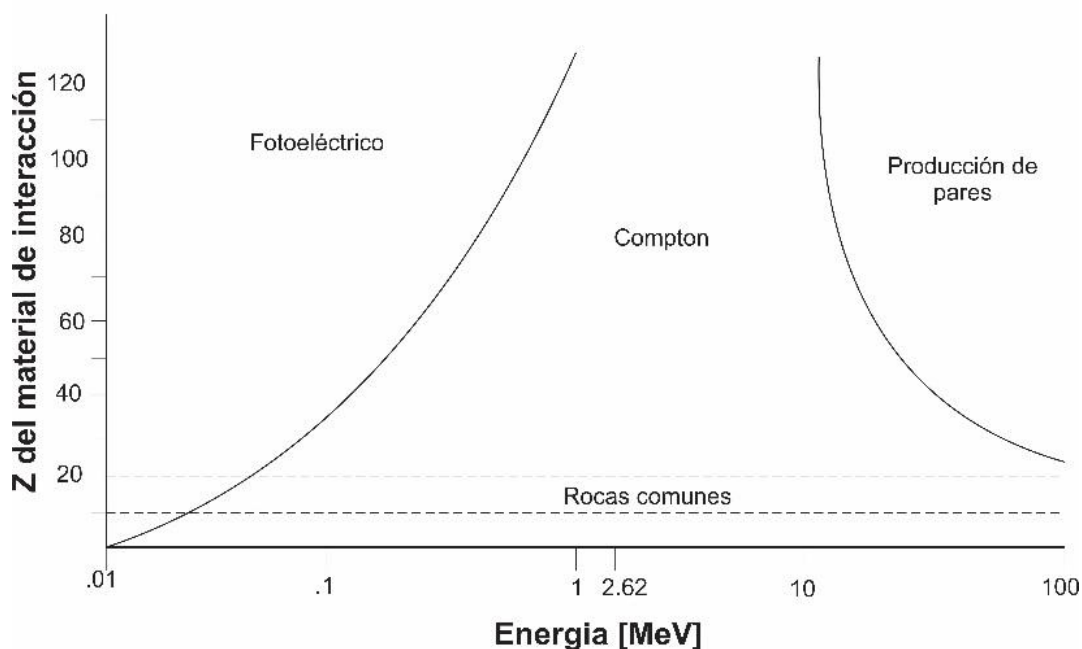


Figura 11. Interacción de los rayos gamma, según la energía correspondiente y el número de protones de los elementos que componen los materiales con el que interactúa (modificado de IAEA, 1991).

El proceso de radioactividad es espontáneo y aleatorio, y el momento exacto en el que ocurre no puede ser predicho. Sin embargo, este proceso se relaciona a una constante de decaimiento (λ), la cual no se ve afectada por ningún proceso químico o físico, durante el tiempo geológico. La mayoría de los rayos gamma emanados de la superficie terrestre se originan en los 30 cm superiores del suelo (Ford et al., 2008), cuya interpretación requiere la comprensión de procesos superficiales como: el intemperismo, la erosión, el depósito y la relación entre los materiales de la superficie y la geología del basamento. El desequilibrio en la serie de decaimiento del uranio es una fuente de error seria y común. Las estimaciones en la concentración de uranio mediante el empleo de las distintas energías o radiaciones, producto de las series de decaimiento, generalmente se asumen en condiciones de equilibrio, lo cual no es necesariamente cierto.

Igualmente importante es evaluar las condiciones ambientales, las cuales afectan a las variables que se miden. Los rayos gamma se atenúan exponencialmente con

la distancia en relación a la fuente. La vegetación y la humedad del suelo pueden afectar adversamente las estimaciones de las concentraciones superficiales de los radioelementos, entre otra serie de factores.

3. La anomalía radiométrica El Horror: Caso de estudio

Varios elementos que ocurren de forma natural poseen isótopos radiactivos; sin embargo, sólo las series de decaimiento del potasio, uranio y torio, poseen radioisótopos que producen rayos gamma con suficiente energía e intensidad para ser detectados por los espectrómetros de rayos gamma empleados en la prospección por uranio (Grasty,1997). Es importante tener en cuenta que no sólo los minerales con uranio son capaces de producir radiación gamma, ni que todos los minerales con uranio son deseables para la explotación de este recurso. Además, el uranio y el torio son detectados indirectamente, ya que éstos no decaen con emisiones gamma, sino que se emplean los isótopos de ^{214}Bi y ^{208}Tl , que están en la cadena de decaimiento radioactivo, para detectar U y Th respectivamente (Figura 12).

Un espectro típico de radiación natural (Figura 12) muestra las cuentas relativas de cada nivel energético de 0 a 3 MeV. El intervalo de 0 a 0.4 MeV no es empleado porque es dominado por la Dispersión Compton de la radiación de alta energía (Grasty, 1997).

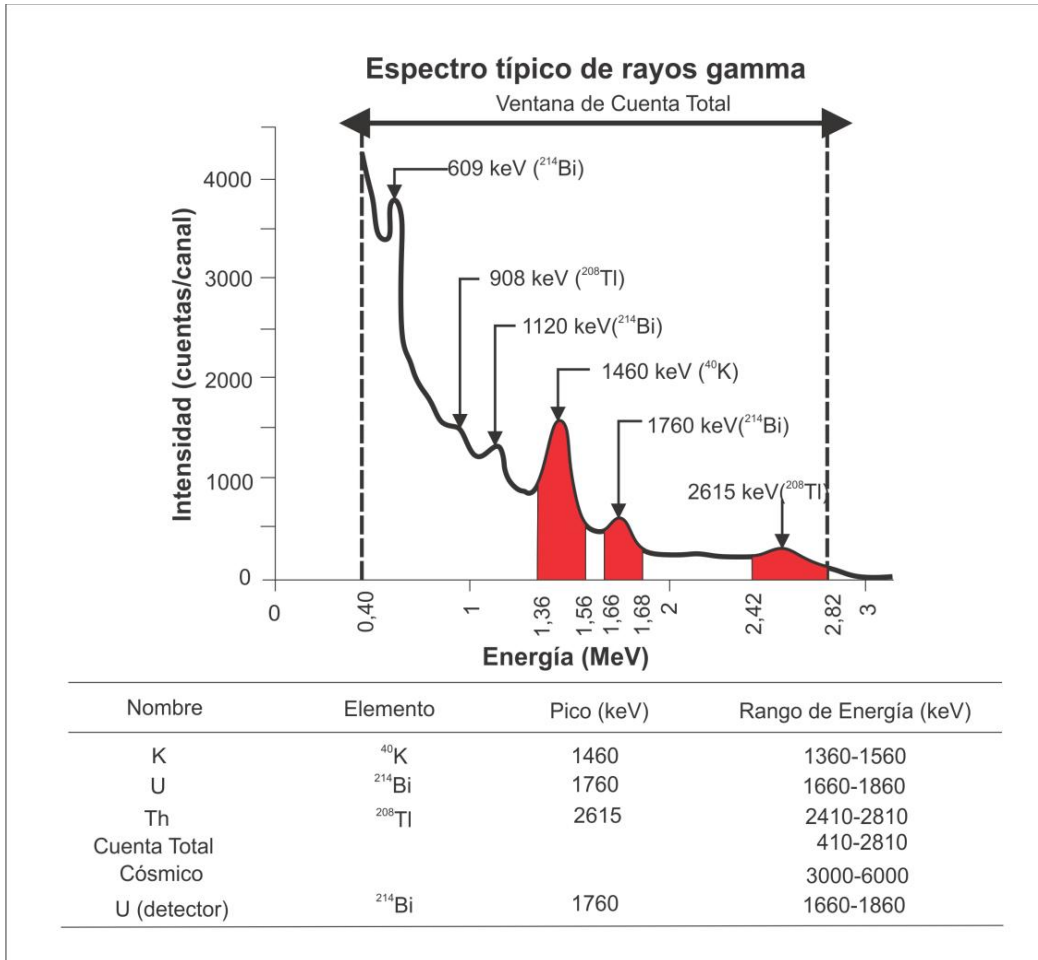


Figura 12. Espectro típico de los rayos gamma empleados en la prospección por uranio. (A partir de Ford et al., 2008).

Una anomalía radiométrica es el valor superior o inferior al valor de fondo en $\pm 2\sigma$ en la relación U/Th y U/K (Saunders y Potts, 1976), lo que en realidad es la relación es $^{214}\text{Bi}/^{208}\text{Tl}$ y $^{214}\text{Bi}/^{40}\text{K}$.

3.1 Localización

El prospecto uranífero El Horror está localizado en la porción sureste del estado de Sonora, aproximadamente a 170 km al noreste desde Hermosillo, la capital del estado, siguiendo las carreteras 14 y 17. El prospecto se encuentra a 14 km hacia el noroeste del poblado de Huásabas, y 25 km al noreste del poblado de Moctezuma (Figura 13).

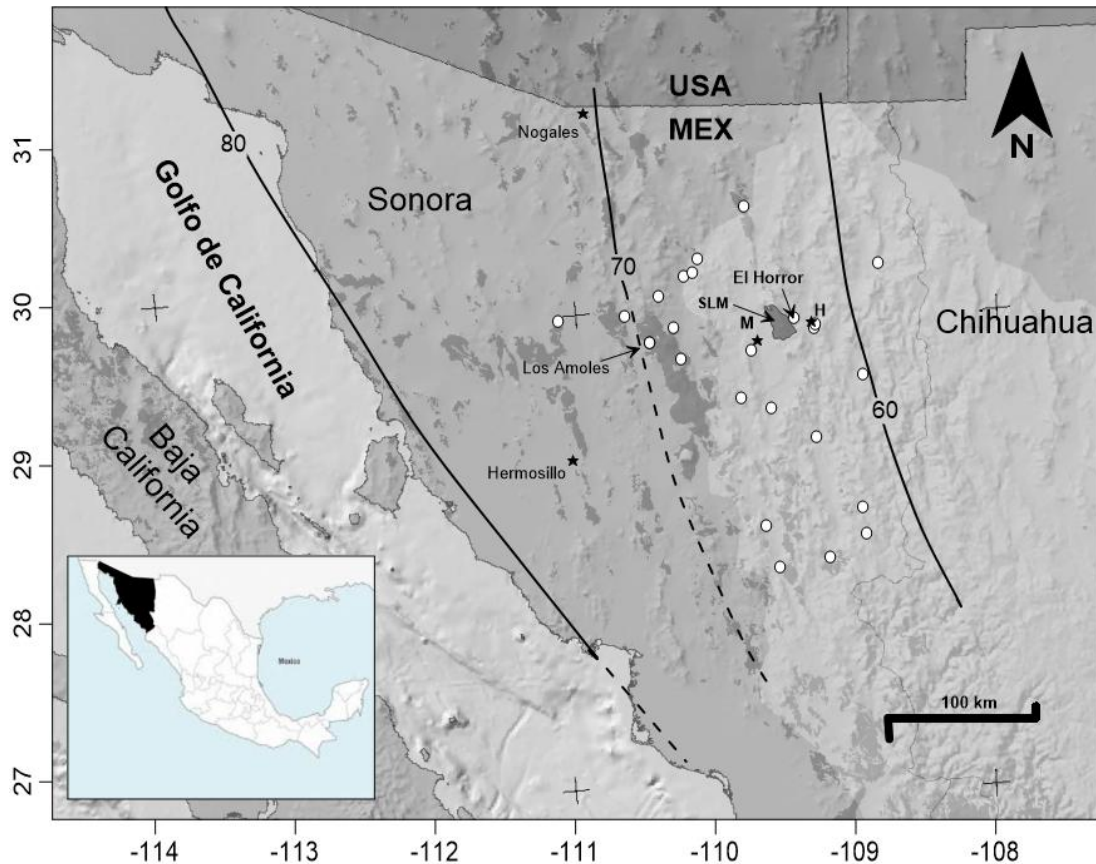


Figura 13. Mapa mostrando las anomalías radiométricas detectadas en Sonora (círculos blancos). M = Moctezuma, H = Huásabas, SLM = Sierra La Madera. Las líneas con números son las isócronas mostrando la migración hacia el este del magmatismo Larámide acorde con Valencia-Moreno et al., (2006). Las áreas en gris oscuro representan los plutones del Larámide, y las regiones con gris claro representan la Provincia Volcánica de La Sierra Madre Occidental del Oligoceno (modificado de Valencia-Moreno et al., 2017).

3.2 Importancia

La anomalía radiométrica El Horror es considerada como una de las más importantes del estado de Sonora (CFE, 2012; SGM, 2013, 2014). Los recursos uraníferos, el transporte y precipitación del uranio es un tema ampliamente estudiado, sin embargo, en El Horror no se ha podido identificar alguna especie uranífera, aunque en diversos informes de compañías paraestatales (URAMEX, 1983; CFE, 2012) se presume la presencia de pechblenda, descrita como "embarraduras" en las paredes de fallas. Por otra parte, aunque en los análisis químicos por fluorescencia de rayos X e ICP-MS, se reportaron valores por encima

del valor de fondo para uranio en algunos casos, no son valores cercanos a los reportados radiométricamente o uranio equivalente.

4. Objetivos

4.1 General

Caracterizar el control fisicoquímico y geológico de la especiación, solubilidad y precipitación de los complejos de uraninita en el área de la sierra La Madera, municipio de Huásabas, Sonora durante el Cretácico Tardío – Eoceno Medio.

4.2 Específicos

- Definir el contexto geológico, radiométrico y geoquímico de la concentración de uranio en el área de Huásabas, Sonora.
- Conocer los aspectos físicos y geoquímicos del uranio como elemento en los minerales formadores de rocas y minerales accesorios en Huásabas.
- Aplicar las técnicas actualmente empleadas para caracterizar la geoquímica de los yacimientos de uranio.
- Proponer técnicas nuevas en la exploración de uranio en el Norte de México.
- Determinar la génesis e historia del emplazamiento del uranio, así como ubicar la fuente mineral en la roca huésped y el proceso de mineralización del uranio.

5. Marco geotectónico regional

El Horror está incluido en la unidad fisiográfica de Sierras y Valles (Figura 14), y pertenece a la zona mineralizada Tonibabi. Es importante señalar que las anomalías radiométricas más cercanas, identificadas por la Comisión Federal de Electricidad, el Servicio Geológico Mexicano y el Instituto Nacional de Energía Nuclear, son: Las Emes, Huásabas, Granados y El Reliz, situados a ~20 km al

este de las poblaciones de Granados y Huásabas. Esta anomalía representa el segundo depósito en importancia para el estado de Sonora (URAMEX, 1983; CFE, 2012; SGM,2014), con un potencial de 241,955 ton con una concentración promedio de 198 ppm de uranio (SGM,2013).



Figura 14. La anomalía radiométrica El Horror se ubica en el municipio de Huásabas, 175 km al noreste de Hermosillo, Sonora. La zona de estudio se encuentra en la provincia fisiográfica de la Sierra Madre Occidental. El área se encuentra comprendida en la Región +12 con coordenadas E 647,800 m a 650,400 m y N 3, 311,000 a 3, 315,000 m. La litología principal son rocas intrusivas de composición intermedia a félsica, afectadas por diques que varían en composición de básica a félsica.

6. Descripción del área de estudio

6.1 Geología

La anomalía El Horror se localiza en la porción sureste de la sierra La Madera, la cual es un importante rasgo topográfico del este de Sonora (Figura 15). La

anomalía ocurre en una zona mineralizada genéticamente vinculada al complejo de rocas magmáticas del evento orogénico Larámide (90-40 Ma; Damon et al., 1983), las cuales subyacen a la porción oeste de la Provincia Volcánica del Oligoceno de la Sierra Madre Occidental (Figura 15).

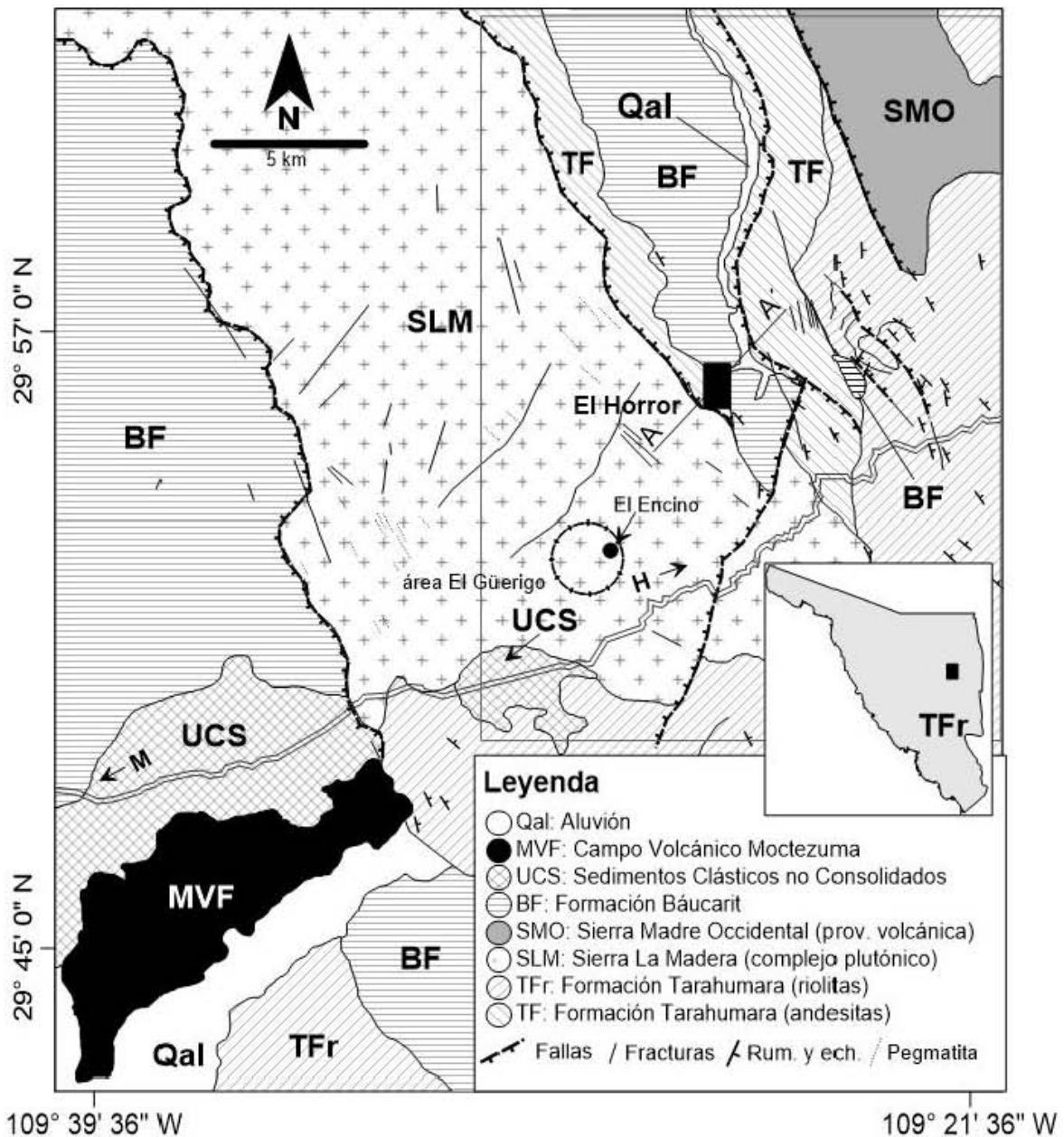


Figura 15. Mapa geológico simplificado del área de estudio mostrando las distintas unidades litológicas, modificado de Calmus et al.,(2011). La información estructural esta adaptada del SGM (2002) y Roldán-Quintana (1994). El cuadro encierra el prospecto El

Horror, que corresponde con el área de la Figura 14. MVF - 0.5 a 0.3 Ma (K-Ar); SLM - 59.6 ± 1.3 y 62.7 ± 1.4 Ma; TF - 90 a 70 Ma (U-Pb); SMO - 33 a 37 Ma; BF - 24.9 a 21.3 Ma.

La mayor parte de la Sierra La Madera (SLM) consiste de un batolito que varia su composición en: granito porfídico, cuarzo monzonita, granodiorita, microgranito, cuarzodiorita, e intrusiones máficas locales (Roldán-Quintana, 1994; Calmus et al., 2011). La edad K-Ar de sericita y biotita presentes en el batolito es de 59.6 ± 1.3 y 62.7 ± 1.4 Ma, respectivamente (Damon et al., 1983), que implica que estas rocas forman parte del arco magmático Larámide. En algunos lugares, particularmente al norte de la carretera Moctezuma-Huásabas, las rocas intrusivas comunmente muestran una mezcla de magmas félsico-máfico y texturas de *mingling* (Figura 16a).

Las rocas volcánicas Larámide, están regionalmente asignadas a la Formación Tarahumara por Wilson y Rocha (1949), están ampliamente dispersas en las partes sur y sureste de la SLM, y consisten de flujos volcánicos andesíticos y riolíticos, así como flujos volcanoclásticos (Roldán-Quintana, 1994; SGM, 2013). Las rocas magmáticas Larámide están cubiertas por rocas del Oligoceno de la Provincia Volcánica Sierra Madre Occidental y depósitos clásticos del Mioceno que rellenaron la cuenca (Formación Báucarit). El evento vulcanogénico más joven registrado en esta región corresponde a los flujos de lava horizontales de composición basáltica, del campo volcánico Moctezuma de 0.5 Ma (K-Ar) (Paz-Moreno et al., 2003), que se exponen al sur del poblado de Moctezuma (Figura 16b), parcialmente observados en la porción suroeste de el mapa en la Figura 15. Las unidades más jóvenes corresponden a gravas no consolidadas y depósitos de arena y sedimentos aluviales.

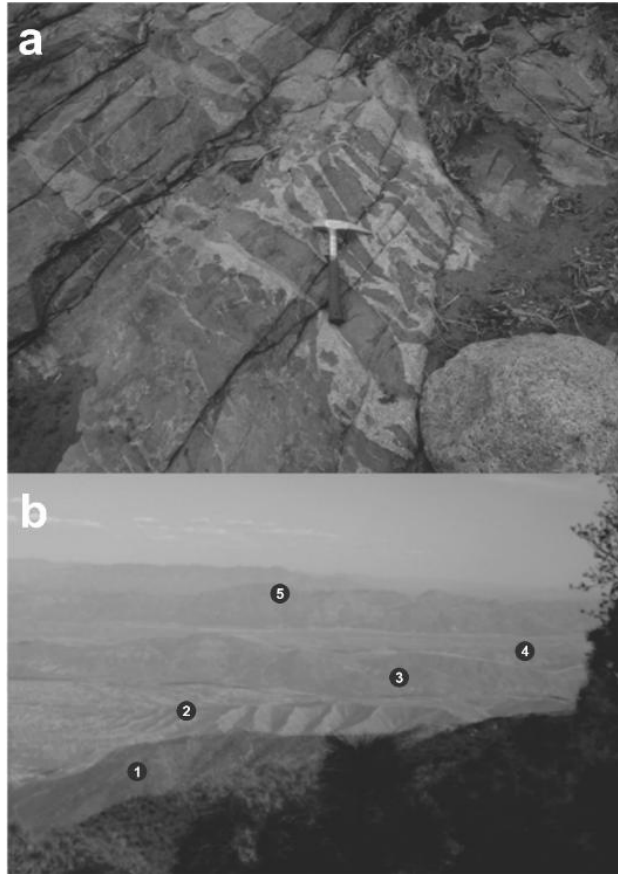


Figura 16. La fotografía superior muestra un aspecto de la estructura de mingling observadas en los granitoides expuestos en la parte sur-central de la Sierra La Madera. La fotografía inferior muestra una perspectiva panorámica orientada hacia el este desde la SLM (1) hacia el valle de Huásabas. La típica textura rugosa mostrada en sitios (2) y (4) corresponden a la Formación Báucarit; (3) afloramientos de andesitas de la Formación Tarahumara; (5) flujos de lava riolítica y tobas de la Provincia Volcánica de la Sierra Madre Occidental.

Los mayores rasgos estructurales son fallas normales de alto ángulo con tendencia NE-SW, que limitan la SLM para formar una estructura de horst (Figura 15). Este horst es un importante rasgo topográfico del este de Sonora, y uno de los mayores batolitos en el noroeste de México, que es fácilmente observado a la escala de la Figura 15. Otra familia de estructuras posee una dirección NE-SW, cercanamente perpendicular a la primera dirección. Los sedimentos de la Formación Báucarit están claramente inclinados hacia el este, al igual que la mayoría de los estratos volcánicos de la Formación Tarahumara y la Sierra Madre Occidental.

7. Evaluación geoquímica

Varios procesos pueden ser deducidos del "virtual" ambiente de depósito de la anomalía radiométrica El Horror, que ocurre durante una fase hidrotermal, donde el oxígeno no está disponible, ya que estos fluidos proviene desde ambientes anóxicos, saturados en agua, dióxido de carbono, metano, etc., y el movimiento del uranio se debe a la incompatibilidad de éste con el magma de composición probablemente félsico. Esto permite suponer que, en lugar de cristalizar como minerales primarios, el uranio pudo haber sido segregado en las fases más evolucionadas e incompatibles, por lo que su distribución en los últimos procesos de la cámara magmática, quizá lo incorporaran en fluidos hidrotermales con temperaturas <200 °C (Cuney y Kyser, 2008).

La principal incógnita de la anomalía es el origen de la radiación que ha dado lugar a una falsa expectativa sobre el contenido de uranio. Existe una clara evidencia del transporte del uranio asociado al drenaje ácido (Aubert et al., 2004; Fernandes et al., 2006; Crespo et al., 2003), proceso que movilizó al uranio, junto con otros elementos, excepto al torio y a otros elementos como los HFSE (*high field strength elements*), ya sea fuera de la roca huésped o a través de ella. La alternativa del drenaje ácido es la única viable, ya que el Th y las LREE no poseen la misma capacidad de movilidad que el U, además el tiempo necesario para que el uranio pudiera ser detectado por la espectroscopía gamma, requeriría (por la magnitud de la anomalía) de por lo menos 3.5 veces la vida media del uranio.

Es importante resaltar que ni el U ni el Th decaen emitiendo rayos gamma, por lo que se emplean los isótopos hijos de su cadena de decaimiento (Vértes et al., 1998; USGS, 1959). Por tanto, se asume que la radioactividad tiene su origen como resultado de un proceso de adsorción iónica (e.g., Idemura S. 1989; Valášková y Martynková, 2012; Taylor et al., 1968), y que éste no llegó a cristalizar en ninguna especie mineralógica en este cuerpo.

Como evidencia, la zona de interés posee rocas con una alta radioactividad, mismas que presentan una fuerte alteración argílica y están fuertemente fracturadas, por lo anterior, es imposible identificar a simple vista o incluso con

microscopio petrográfico alguna especie uranífera, por lo que diversas técnicas analíticas fueron necesarias para realizar un análisis detallado de estos cuerpos arcillosos y minerales uraníferos. En este sentido, la Espectroscopia Mössbauer (EM) para ^{57}Fe es una herramienta que puede brindar información sobre el entorno químico, dentro del cual puede encontrarse el uranio y eventualmente ofrecer información sobre los posibles mecanismos de adsorción que están presente en la anomalía radiométrica El Horror (Sitek J. *et al.*, 2013; Kuzmann *et al.*, 2003; Diamant y Pasternak, 1982; Greenwood y Gibb, 1971; Wilson, 1996; Crespo *et al.*, 2003). En términos generales, la distribución del uranio en estos cuerpos arcillosos estaría principalmente controlada por las condiciones de oxidación-reducción y, en un segundo plano, por el *pH* del medio en el que se movió el uranio desde el fundido/fluido incompatible (Diamant y Pasternak, 1982; Merkel y Hasch-Berger, 2008).

La pigmentación que adquieren las rocas, revela en gran medida los distintos cambios que el medio ha experimentado (e.g. Taylor, 2011; Aubert *et al.*, 2004; Crespo *et al.*, 2003), lo que ayuda, en una primera instancia a definir si existe un medio oxidante o uno reductor (e.g. Diamant y Pasternak, 1982; Farrell *et al.*, 1999; Taylor, 2011); en determinados casos, también ayudará a definir las variables físico-químicas características del transporte y depósito de las especies químicas del uranio U^{+6} (Farrell *et al.*, 1999; IAEA, 1984; Garrels, 1953; Marie-Thérèse *et al.*, 1992). Dado que los minerales ferromagnesianos son componentes esenciales en la mayoría de las rocas (Taylor, 2011; Misra K.C., 2012), sus coloraciones, que van desde ocre, café, naranja y rojizo, pueden sugerir cierto contenido de uranio (e.g. Taylor, 2011; Crespo *et al.*, 2003), debido a que éstos exhiben su exposición al oxígeno; en este sentido, la EM puede brindar información útil derivada del estudio de los distintos estados de oxidación y de la estructura electrónica de los minerales que contengan ^{57}Fe en su hábito cristalino, los cuales a su vez revelarán información sobre las condiciones de reducción-oxidación del entorno químico del uranio (Greenwood y Gibb, 1971; Wilson, 1996; Taylor, 2011).

Como un esfuerzo para determinar los tipos de roca específicos y los sitios donde los valores de uranio ocurren, el Servicio Geológico Mexicano (SGM), estudió la porción sur de la SLM, incluyendo el prospecto El Horror, en la hoja de escala 1:50,000 nombrada como Tonibabi, donde se analizaron 401 muestras de esquirlas. La base de datos generada incluye la concentración por 33 elementos traza; sin embargo, para los propósitos de esta tesis, solo las concentraciones de uranio, torio y potasio fueron consideradas. Adicionalmente, 26 muestras más fueron analizadas por elementos traza y algunos óxidos mayores, con la finalidad de caracterizar geoquímicamente el ambiente en el que se encuentra la anomalía y determinar la composición de las unidades rocosas. La petrología fue caracterizada por petrografía de láminas delgadas. Durante el curso de este trabajo, 115 muestras de sedimentos fueron tomadas de las corrientes que drenan la parte sureste de la SLM, para tener una perspectiva más regional sobre la ubicación de una fuente de la mineralización, y reforzar la teoría de la migración del uranio en el cuerpo que hospeda la anomalía radiométrica.

7.1 Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS)

7.1.1 Metodología

La base de datos conformada por el SGM, incluye muestras de esquirlas de ~ 1 in, y fueron analizadas por ICP-MS en el laboratorio instalado en la oficina del SGM en Chihuahua, México.

Para su preparación, 300 gr de muestra son tomados y pulverizados a 177 μm , correspondiendo a la malla #80. Las muestras pulverizadas son colocadas en viales con 10 ml de agua regia (3:1 HCl-HNO₃) por 5 min. Después los viales son colocados dentro de un microondas (50/60 Hz, y 120/240 volts) para su digestión total. Después de esto, las muestras son transferidas a un matraz volumétrico y diluidos con agua desionizada tipo ASTM II a 100 ml. Las soluciones fueron pasadas por un papel filtro # 40 y depositados en un frasco de nalgene. Las muestras fueron analizadas por ICP-OES (Espectroscopía de Emisión Óptica - con

Plasma Inductivamente Acoplado), iCAP 6500 Thermo Scientific y las señales analíticas fueron convertidas con el software iTEVA de Thermo Scientific en concentraciones finales.

También, 16 muestras con las concentraciones más altas de uranio, de acuerdo con los datos preliminares obtenidos con un equipo portátil de Fluorescencia de Rayos-X, el X-5000 de Olympus, fueron seleccionadas. Las muestras de roca fueron analizadas por algunos elementos traza, incluyendo U y Th, en los laboratorios de ALS en Vancouver, Canada, siguiendo los protocolos WEI-21, CRU-QC, PUL-QC, LOG-22, CRU-31, SPL-21 y PUL-31; por ICP-MS.

7.1.2 Resultados

Los datos disponibles de elementos trazas reportados por el SGM en el área que comprende al prospecto El Horror, no incluyen al torio. Sin embargo, las concentraciones de U y K fueron medidas, y empleadas en este estudio. Los valores de uranio oscilan entre 1 y 621 ppm, mientras que los rangos de valor para el K inician en 0.042 a 4.050 % (Tabla 2).

Tabla 2. Resumen estadístico de los valores medidos para el uranio (U) en partes por millón (ppm) y potasio en porcentaje (% peso) con base anhidra, obtenidos de las muestras de roca en el área de Tonibabi, calculado de los datos reportados por el SGM. Los procedimientos estadísticos se realizaron empleando el *freeware* RStudio. La población total de lecturas (N) es igual a 401.

	U (ppm)	K (%)
Min.	1.00	0.04
1st Qu.	8.00	1.99
Median	14.00	2.48
Mean	31.39	2.36
3rd Qu.	28.00	2.18
Max.	621.00	4.05

Los valores promedio de estos análisis son 2.363 % de K y 31.39 ppm de U, valores relativamente cercanos a los valores promedio de la radiometría en la Tabla 2.

Respecto a las dieciseis muestras de esquirlas analizadas para este estudio, los valores promedio para el uranio, torio y potasio son 3.76 ppm, 20.21 ppm y 0.18%, respectivamente (Tabla 3).

Tabla 3. Resumen estadístico de los valores medidos para el uranio (U) en partes por millón (ppm) y el potasio en porcentaje (% peso), para las esquirlas en la anomalía El Horror. Los procedimientos estadísticos se realizaron con el freeware RStudio. La población total de lecturas (N) es igual a 16.

	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)
Min	0.11	0.30	0.01
1st Qu.	0.96	7.43	0.13
Median	2.08	12.85	0.16
Mean	3.76	20.21	0.18
3rd Qu.	4.33	31.53	0.20
Max.	15.30	57.00	0.66

7.2 Geoquímica de sedimentos

7.2.1 Metodología

En el caso de las muestras de sedimentos, éstas se analizaron empleando el equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X de Olympus X-500, con la finalidad de estimar la probabilidad de medir fuentes distales de uranio, particularmente aquellos provenientes de la SLM. El analizador del equipo fue calentado durante 150 seg y una revisión del sistema es realizado para asegurar el correcto funcionamiento del equipo. Primero, el medallón de aleación de acero inoxidable Cal-Check_cupon se coloca en el detector antes del análisis. Una vez realizado este procedimiento, se emplea el estandar SRM-2709 para calibrar el instrumento para las muestras de sedimentos. Todas las muestras fueron colocadas en briquetas cubiertas por una película de polipropileno con un espesor de 4.0 µm. Las muestras se colocan dentro del sitio marcado para este fin y analizadas empleando el modo "Soil" del equipo con tres series de disparos de 60 seg, para obtener un total de 3 min por muestra. Los resultados se procesan con el software provisto para el Olympus X-5000.

7.2.2 Resultados

Debido a la falta de consistencia entre los valores de uranio elemental y equivalente para la anomalía El Horror, los análisis por fluorescencia de rayos X se realizaròn para los sedimentos de corrientes tomadas de los tributarios al este de la SLM, como un esfuerzo de localizar las fuentes cercanas de uranio. Los valores medidos para el U, Th y K indican un promedio de 26.10 ppm, 57.12 ppm y 1.72%, respectivamente (Tabla 4). Estos datos encajan bien con los estudios radiométricos y también con los estudios geoquímicos regionales conducidos por el SGM.

Tabla 4. Resumen estadístico para los valores medidos de uranio (U) en partes por millón (ppm) y potasio en porciento (% peso), para muestras de sedimetos de corrientes. Los procedimientos estadísticos se realizaron empleando el freeware RStudio. La población de lecturas (N) es igual a 131.

	U	Th	K
Min	5.00	9.00	35.00
1st Qu.	10.40	25.00	1.52
Median	16.00	35.00	1.84
Mean	26.10	57.12	1.72
3rd Qu.	31.00	67.00	2.05
Max.	281.00	220.00	3.09

7.3 Estudio mineralógico por Espectroscopia Raman

En la petrología y mineralogía clásica, todas las rocas y las fases mineralógicas que las componen son identificadas por sus propiedades mineralógicas, mismas que sirven para clasificar las rocas mediante su textura y relaciones espaciales; en este análisis, se asume que se alcanzaron condiciones de equilibrio durante la constitución de la roca (cristalización). Aunque existe gran cantidad de información en ocasiones no es posible analizarlas mediante las técnicas tradicionales, existen algunas limitaciones que son resueltas mediante la Espectroscopia Raman, especialmente ahora que se cuenta con una vasta librería de espectros Raman, para distintos minerales (<http://rruff.info/>).

Una de las limitantes que la espectroscopia Raman permite solventar es el análisis de una fase amorfa, la cual ópticamente suele mostrarse como un material isotrópico con un índice de reflectancia particular. En cambio, con esta técnica, no solo es posible identificar la fase, sino que brinda información sobre el estado estructural de la fase (vítrea o gel), su grado de hidratación, e indicar la presencia de fases embebidas en ésta (partículas sub-microscópicas).

El potencial de detección de la espectroscopia Raman es muy útil para estudiar las fases minerales incluidas en otros minerales o en la fábrica de las rocas; además es muy útil para identificar entre fases isomorfas, y en rangos de micrómetros - algo quizá impensable de realizar con los métodos tradicionales-, detalles de gran importancia para el estudio de la anomalía El Horror, en la que se busca identificar la fase mineral que emite la radioactividad y, en concreto, los minerales de uranio. La técnica permite identificar micropartículas con masas tan pequeñas como 10^{-12} g (Etz et al., 1977, 1978) y tamaños de partículas que van de 2 a 30 μm (Goyperon et al., 1982), incluso en el estudio de iones poliatómicos como NO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- y HS^- con un límite de detección de 0.01 mol/l (Dubessy et al., 1982).

7.3.1 Principios básicos de la Espectroscopia Raman

Esta técnica ha tenido un amplio desarrollo dentro de las Ciencias de la Tierra, específicamente en las ramas de la mineralogía y petrología; ya que al ser un método no destructivo, bastante rápido, con bajos costos de operación, y que además, el material a analizar no requiere de ninguna clase de preparación; mismo que puede estar en cualquiera de los tres estados de agregación de la materia (Lounejeva et al., 2000)

El método espectroscópico Raman ofrece cada vez mejores posibilidades para su aplicación, ya que brinda información para identificar minerales, estudiar inclusiones fluidas, determinar el grado de isotropía o desorden en distintas fases mineralógicas (Ishikawa et al., 1985; Lounejeva et al., 2000); e incorporando un análisis estadístico-químico del estado sólido, es posible calcular las características termodinámicas del material que se analiza.

7.3.2 Metodología

El estudio de las propiedades estructurales de las ocho muestras seleccionadas, fue realizada mediante la aplicación de la técnica de espectroscopía Raman empleando el sistema HR LabRam 800, equipado con un microscopio confocal Olympus BX40 y un haz de laser Nd:YAG (532 nm). Este equipo está instalado en el laboratorio de física del estado sólido en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), ubicado en la carretera México Toluca - La Marquesa, Ocoyoaca, Estado de México. Las muestras fueron preparadas en el laboratorio de preparación de rocas del ININ, empleando una sierra circular para preparar bloques de roca de 3 x 2 x 1 cm, los cuales son montados sobre una lámina delgada sin pulir. Para los análisis, los bloques se colocaron en el porta-muestras del microscopio y se empleó un objetivo de 100X para seleccionar los objetivos de $\sim 1 \mu\text{m}$ de diámetro. Se ilumina la muestra con un láser, y el material analizado dispersa esa luz (dispersión Raman), misma que es colectada por la misma óptica del microscopio y dispersada con una rejilla de dispersión de 1800 g/mm, la cual permite una resolución espectral de 1.0 cm^{-1} . La cámara CCD (*charge couple device*) fue empleada para registrar el espectro producido, usualmente promediados para 100 acumulaciones, con la finalidad de mejorar la tasa de señal - ruido. Todo espectro es calibrado empleando la línea 521 cm^{-1} que corresponde a un wafle de silicon hiperpuro, e identificado empleando el freeware Crystal Sleuth (Laetsch y Downs, 2006).

7.3.3 Resultados

La espectroscopía Raman permite identificar minerales que la Difracción de Rayos X (DRX) no detecta, ya sea porque son escasos, se localizan en vetas o dentro de fracturas. Las especies minerales obtenidas y/o fases minerales fueron aquellas que obtenían un empate superior al 87% de los patrones Raman almacenados en la librería del freeware empleado. De acuerdo con los resultados, los datos indican

la presencia de minerales diagnóstico que comúnmente acomodan uranio en su red cristalina, y se resumen en la Tabla 5 y se muestran en la Figura 17.

Tabla 5. Especies minerales de muestras tomadas de la anomalía radiométrica El Horror, identificada por su espectro Raman.

Nombre	Formula	Comentarios
Rutilo/Anatasa^{&}	TiO ₂	Mineral accesorio de alta presión y alta temperatura. La presencia de ambos, rutilo y anatasa, se detectó con espectroscopía Raman. La anatasa deriva de la alteración hidrotermal del rutilo.
Uvita	(Ca,Na)(Mg,Fe ⁺²) ₃ Al ₅ Mg(BO ₃) ₃ Si ₆ O ₁₈ (OH,F) ₄	Este mineral es reportado como comúnmente asociado a vetas pegmatíticas, los cuales afloran en el sitio de estudio, y son muy comunes en la porción oeste de la sierra La Madera.
Bukovskyita	Fe ²⁺ ₂ (AsO ₄)(SO ₄)(OH)•7(H ₂ O)	La bukovskita es un mineral comúnmente localizado como subproducto de sulfuros, particularmente la arsenopirita, la cual está diseminada en el área de estudio.
Alanita-La[*]	Ca(REE,Ca)Al ₂ (Fe ⁺⁺ ,Fe ⁺⁺⁺)(SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	La alanita es un mineral accesorio común en las rocas graníticas laramídicas, y se cree que es el responsable del enriquecer en tierras raras ligeras la roca huésped (Valencia – Moreno, et al., 2001).
^{&} Portadores de U y Th (Melgarejo, 1997). [*] Mineral Radioactivo.		

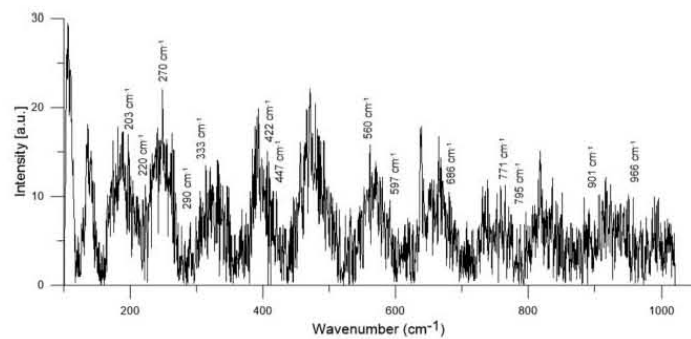
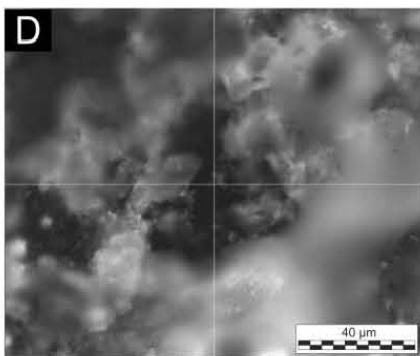
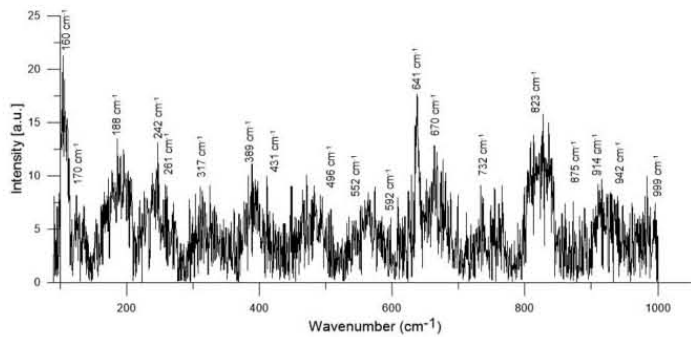
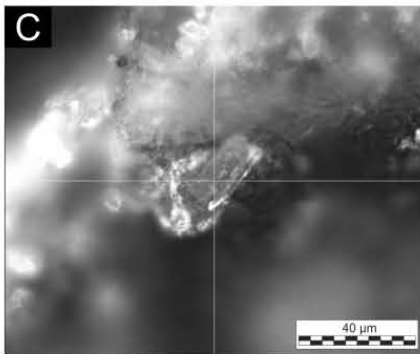
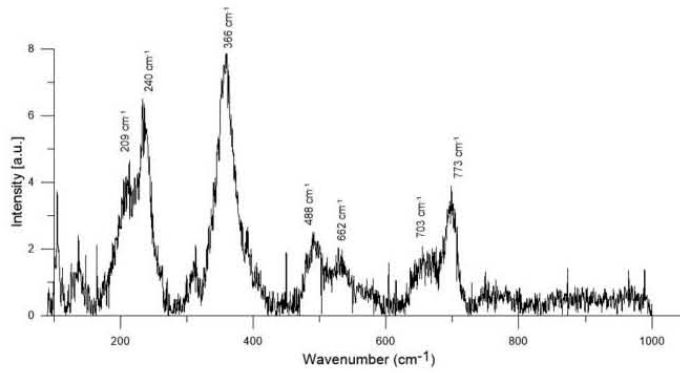
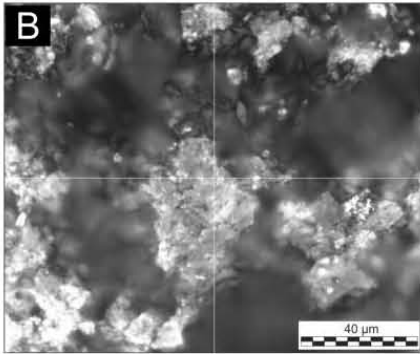
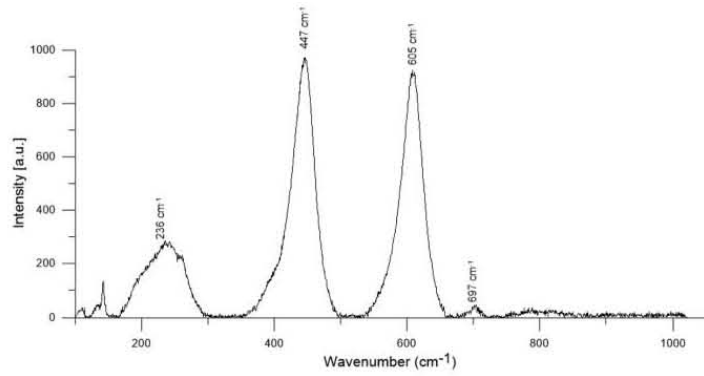
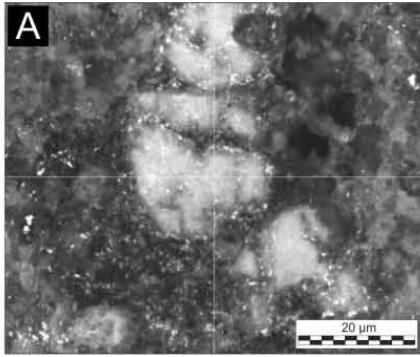


Figura 17. Fotomicrografías de los minerales indicados en la Tabla 5, mismos que son clasificados acorde con su espectro Raman (mostrado a la derecha). La carencia de foco en algunas partes de las imágenes se debe a que las secciones de roca no fueron

pulidas, para evitar la pérdida de algunos minerales por abrasión. A - Rutilo/Anatasa; B - Bukovskyita; C-Uvita; D-Alanita (La).

7.4 Análisis por Emisión de Rayos X Inducida por Protones (PIXE)

Los elementos traza, aunque componen menos del 1% en la roca, poseen un papel determinante para entender los procesos petrogenéticos, siendo en algunas ocasiones las “huellas” más importantes en cuanto a información geológica se refiere. En geología, mineralogía, yacimientos y medio ambiente, se necesita de un análisis rápido, multi-elemento y razonablemente sensible; además, se prefieren si requieren de nada o poca preparación de la muestra.

PIXE es muy superior a XRF en sensibilidad y posee errores menores, excepto en los elementos ligeros; sin embargo, cuenta con la técnica analítica *Particle Induce Gamma-ray Emission* (PIGE) que se contrapone a esta parte de los elementos ligeros en la tabla periódica, siendo la combinación de estas técnicas la ideal. PIGE como se ha mencionado, es el complemento para PIXE en el análisis de elementos ligeros ($Z \leq 25$) poseyendo límites de detección de 10-1000 veces mayores que en PIXE, sin embargo en las Ciencias de la Tierra, debido a las altas concentración que poseen los elementos ligeros, la resolución de la técnica no tiene ningún problema.

Si se desea determinar la composición de la matriz, se puede emplear la técnica espectrométrica *Rutherford Backscattering* (RBS) para determinar los compuestos que forman los elementos más ligeros como lo son el C y O. Si comparamos PIXE con la técnica de Análisis de Activación Neutrónica (NAA), los análisis dan generalmente el mismo resultado con una desviación de 3σ y un error estándar del 9 %; error predominantemente estadístico.

PIXE (*Particule Induced X-ray Emission*)

No destructiva

- Analiza elementos traza.

- Brinda información de la estructura electrónica de los materiales (enlaces), mediante el empleo de los canales a través de los cuales se arreglan los átomos del material.
- Para elementos con $Z > 13$ y resolución de $[10^{-6}]$ (ppm).

PIGE (*Particle Induced Gamma-ray Emission*)

- Para elementos con $Z \leq 25$ $[10^{-9}]$
- Este método permite discriminar la energía que emite cada isótopo, por lo que es posible determinar los isótopos de los elementos que se aplican a esta técnica.

7.4.1 Metodología

El diagrama de flujo de la Figura 18 resume la metodología llevada a cabo para evaluar la presencia multielemental en las muestras, mediante un análisis PIXE.

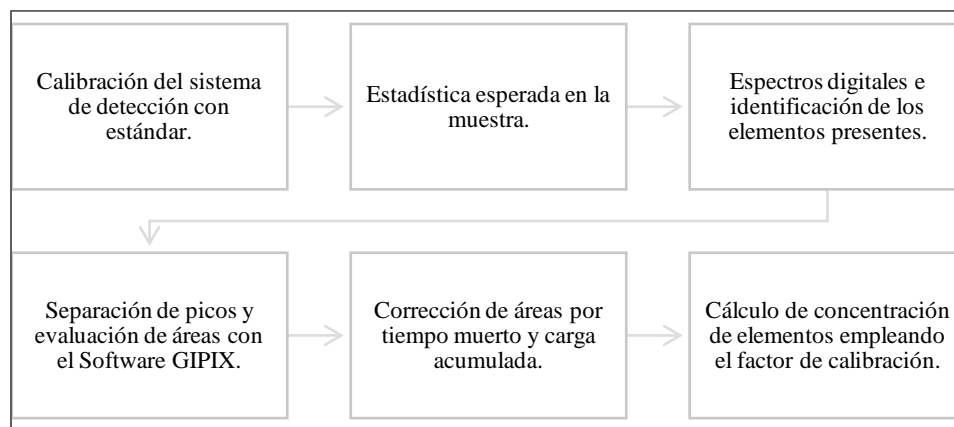


Figura 18. Diagrama de flujo de la metodología empleada para el análisis PIXE.

7.4.1.1 Calibración del Multicanal con Muestra Estándar

El análisis multielemental por la técnica PIXE en el Acelerador *Tandem Van de Graaff*, requiere de dos calibraciones:

1. La primera, consiste en la calibración en energía del sistema multicanal;

2. La segunda es una calibración que *determinar la curva de eficiencia de la producción del número de rayos X característicos*, que registra el detector de SiLi (con una geometría fija), como función de la carga depositada por el haz de bombardeo (a una energía fija) y, como función del número atómico (Z) de los elementos productores de los rayos X característicos.

La calibración se asocia con la energía característica de los rayos X y los picos conocidos del estándar; se bombardea con un haz de protones de 3 MeV, y una intensidad de Corriente de 10 nA, una muestra estándar (*Stand Reference Materials (SRM) obsidian Rock 278*) y un detector de Si-Li con una resolución de 1,865 eV.

Los picos identificados en el estándar, corresponden a las energía características del $K\alpha$ del Si: 1,739 eV, identificado en el canal 51, (51, 1739 eV); y del circonio (481,15775 eV). El espectro correspondiente se despliega en la Figura 19.

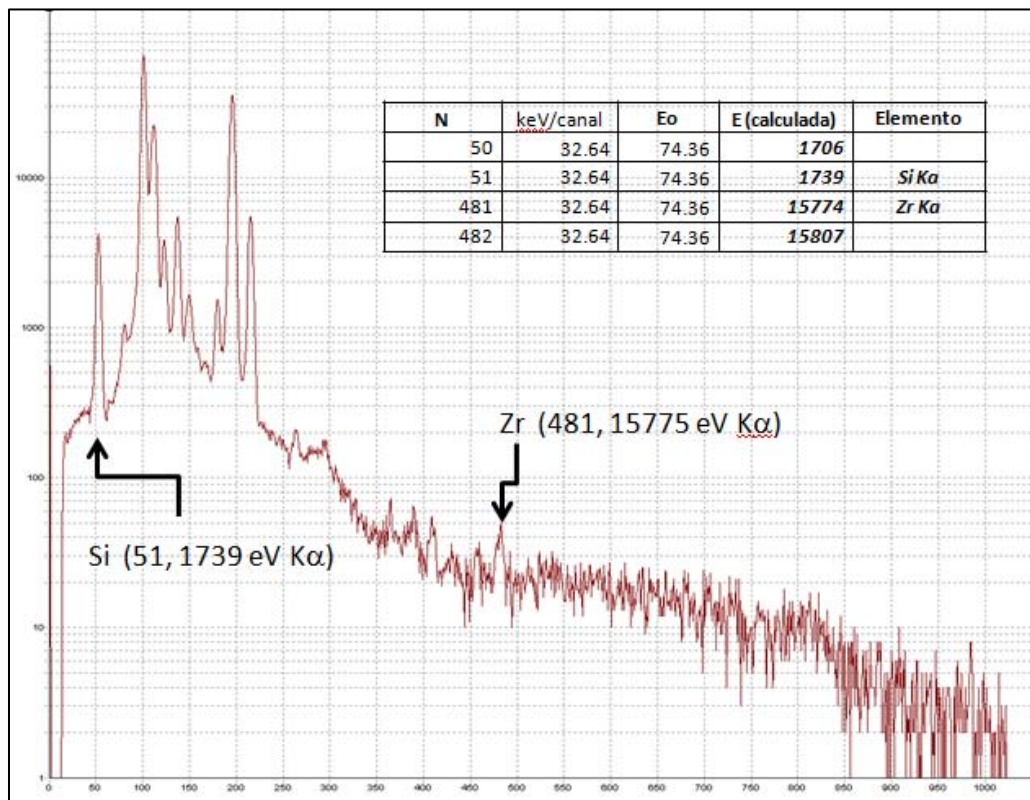


Figura 19. Energías características de los rayos X del *Standar Reference Materials (SRM) - Obsidian Rock 278*.

La ecuación de calibración es:

$$E = E_0 + \left(\frac{\Delta E}{\Delta N}\right) N \quad (\text{ec.1})$$

Dónde:

E: Energía correspondiente al canal N.

E₀: La ordenada al origen. Energía de partida.

ΔE: Diferencia de energía entre dos picos característicos.

ΔN: Diferencia entre los canales de los picos característicos considerados.

N: Número de canal.

La pendiente se calcula como sigue:

$$\frac{15,775 - 1,739}{481 - 51} = \frac{14,035}{430} = 32.64 \text{ eV/Canal}$$

Por lo tanto, de la ecuación (1) se deriva la ecuación de calibración final (1-4) como:

$$E_0 = 1,739 \text{ eV} - \left(32.64 \frac{\text{eV}}{N}\right) (51 N) \quad (\text{ec. 1-1})$$

$$E_0 = (1,739 - 1,664.64) \text{ eV} \quad (\text{ec. 1-2})$$

$$E_0 = 74.36 \text{ eV} \quad (\text{ec. 1-3})$$

$$E = 74.36 \text{ eV} + \left(32.64 \frac{\text{eV}}{N}\right) N \quad (\text{ec. 1-4})$$

La energía calculada **E** para los picos característicos de los elementos químicos empleados en la calibración, se enlistan en la Tabla 6. Éstos muestran una buena concordancia.

Tabla 6. Energía característica y calculada para picos del Si y Zr.

N	ΔE/ΔN	E₀	E Calculada	E Característica	Elemento
51	32.64	74.36	1,739	1,739	Si Kα
481	32.64	74.36	15,774	15,775	Zr Kα

La segunda calibración, que determina la curva de eficiencia de producción del número de rayos X característicos, requiere de varios estándares que relacionen el área de las curvas para cada pico en un amplio rango de energía característica. Si la geometría de detección, y la eficiencia del detector se mantienen constantes, entonces, es posible almacenar información de varios estándares, con el objetivo de crear una curva de producción de rayos X, basados en las energías características de los números atómicos de los elementos (**Z**), en función de la carga total depositada en la muestra.

La Tabla 7 muestra las concentraciones (columna 4) obtenidas de estándares para las **Z** de los elementos (columna 1), el área bajo la curva de sus picos **K α** (columna 3) correspondientes, irradiados con una carga Q (columna 5); lo que permite evaluar la producción de los rayos X para los nueve picos, con una geometría de irradiación constante. La columna 6 presenta los valores de las **Z** no conocidas, mediante interpolación, y se construye la curva de eficiencia de producción de rayos X, en función de las **Z** mostradas en la Figura 20.

Tabla 7. Datos de trabajo con la que se realiza la interpolación para la construcción de la curva de eficiencia.

Número Atómico (Z)	Elemento	Área – Cuentas (K α)	Densidad- ρ (ppm)	Q- μ C	Producción: K α /Q*r (ppm)
14	Si	12,700.5	341,457.6	1.66	0.022
15	P			1.66	0.368
16	S			1.66	0.957
17	Cl	1,733.9		1.66	1.733
18	Ar			1.66	2.642
19	K	207,889	34,534.2	1.66	3.626
20	Ca	57,903.6	7,025.4	1.66	4.965
21	Sc	1,458.3		1.66	5.985
22	Ti	15,845.4	1,468.4	1.66	6.501
23	V	635.5		1.66	6.327
24	Cr			1.66	5.847
25	Mn	3,423.1	402.7	1.66	5.120
26	Fe	130,734	24,839.7	1.66	3.171
27	Co			1.66	2.660
28	Ni			1.66	2.213
29	Cu			1.66	1.828
30	Zn	337.1	13.7	1.66	14.823
35	Br	88.9	109.8	1.66	0.488
37	Rb	114.4	127.5	1.66	0.541

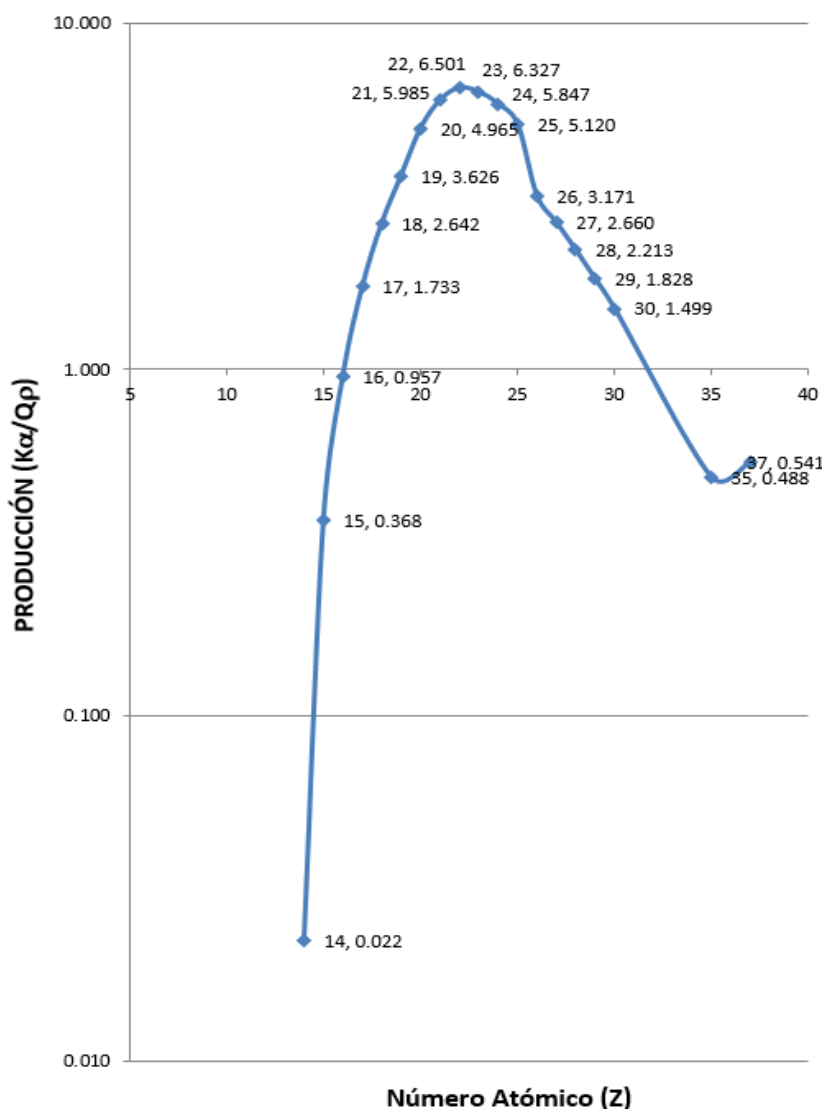


Figura 20. Curva de eficiencia en la producción de rayos X Kα/Qp vs (Z).

7.4.1.2 Estadística esperada en la muestra problema

Las muestras son irradiadas utilizando un haz de protones con una energía de 3 MeV, provenientes del acelerador de partículas *Tandem Van de Graaff* del ININ, con una intensidad de corriente i de 10 nA; como los objetivos poseen un espesor variable, para tener una integración que permita normalizar la cantidad de carga en la irradiación de todas las muestras, se utiliza un *Chopper*. El *Chopper* es un dispositivo circular colocado a la entrada de la cámara, que deja pasar el 100% del

haz de protones por un orificio central, pero que colecta el haz retrodispersado (*backscattering*) por la muestra, colectándose la carga Q en la porción anular del mismo, de tal forma que la integración que resulta en el *Chopper* es la relación directa entre la carga integrada Q en el *Chopper* con el número de cuentas C en el escalador (Figura 21).

Este número de cuentas, o carga integrada (Q), se compara con el área de los picos resultantes de la muestra patrón, con el objetivo de normar un criterio de carga Q (valor del número de cuentas en el escalador) deberá seleccionarse adecuadamente para obtener una estadística adecuada, en los picos correspondientes a los elementos identificados.

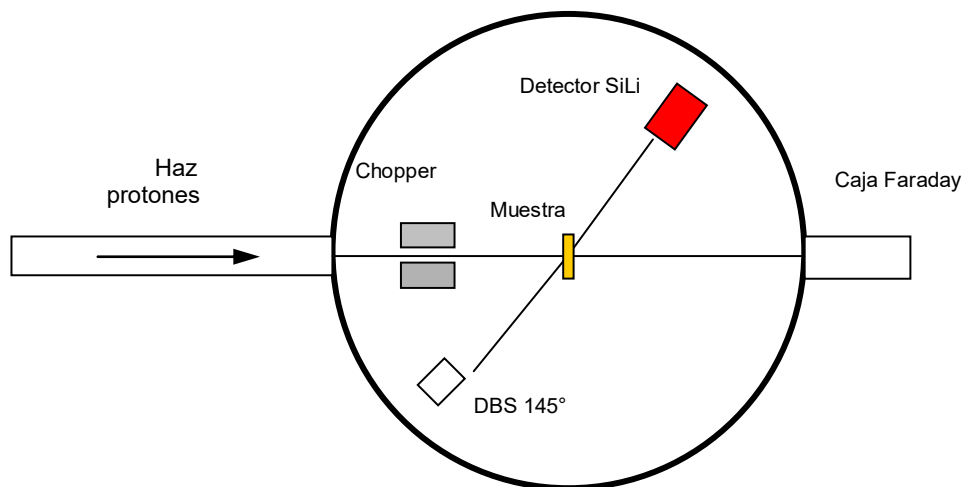


Figura 21. Esquema de la cámara de irradiación y del sistema de detección del Acelerador de Partículas Tandem van de Graaff, para los análisis PIXE y RBS.

La Tabla 8 muestra la relación entre la carga Q y el conteo C . Los rayos-X producidos por el bombardeo de protones, fueron registrados por un detector de Ge-Li (EG&G Ortec, IGLET C 6135-S). La señal generada como pulso eléctrico, pasa a través de un preamplificador-amplificador –sistema multicanal (GENIE 2000). En este sistema multicanal se obtiene el espectro característico de los rayos-X, a través del cual se determinan los elementos presentes en la muestra, así como su concentración.

Tabla 8. Valores empleados en la calibración del Chopper.

Clave Muestra	Carga Q Chopper μC	# Cuentas Escalador C	Observaciones
TGL4A	4.2	21,000	
TGL4B	4.01	20,074	
TG8	2.8	14,319	
TG6A	1.96	9,780	600 s
TGC	2.08 (1.69)	13,417 (10,946)	Valor Corregido en paréntesis
TG3.2	1.5	7,513	
TG2	2.4	12,103	
TG6B	8.6	42,856	
TGB	8.6	42,845	
TH	2.3	11,713	
(SRM) obsidian Rock 278	8.4	41,869	

Con tiempos de irradiación de 500 seg aproximados; el *Chopper* registra la carga **Q** que mantiene una relación lineal con la carga depositada en la muestra, la buena estabilidad del *Chopper* se verificó con el ajuste lineal mostrado en la Figura 22.

La carga 2.08 de la muestra TGC (tabla 8, en azul), se desvía de lo esperado; por lo que se ajusta el valor de las cuentas, en función de la siguiente ecuación:

$$C = 4,884.3Q + 787.28 \quad (\text{ec. 2})$$

Entonces el número correspondiente a 2.08 al ser aplicado en la ecuación anterior (ec. 2), resulta en: 10, 946.

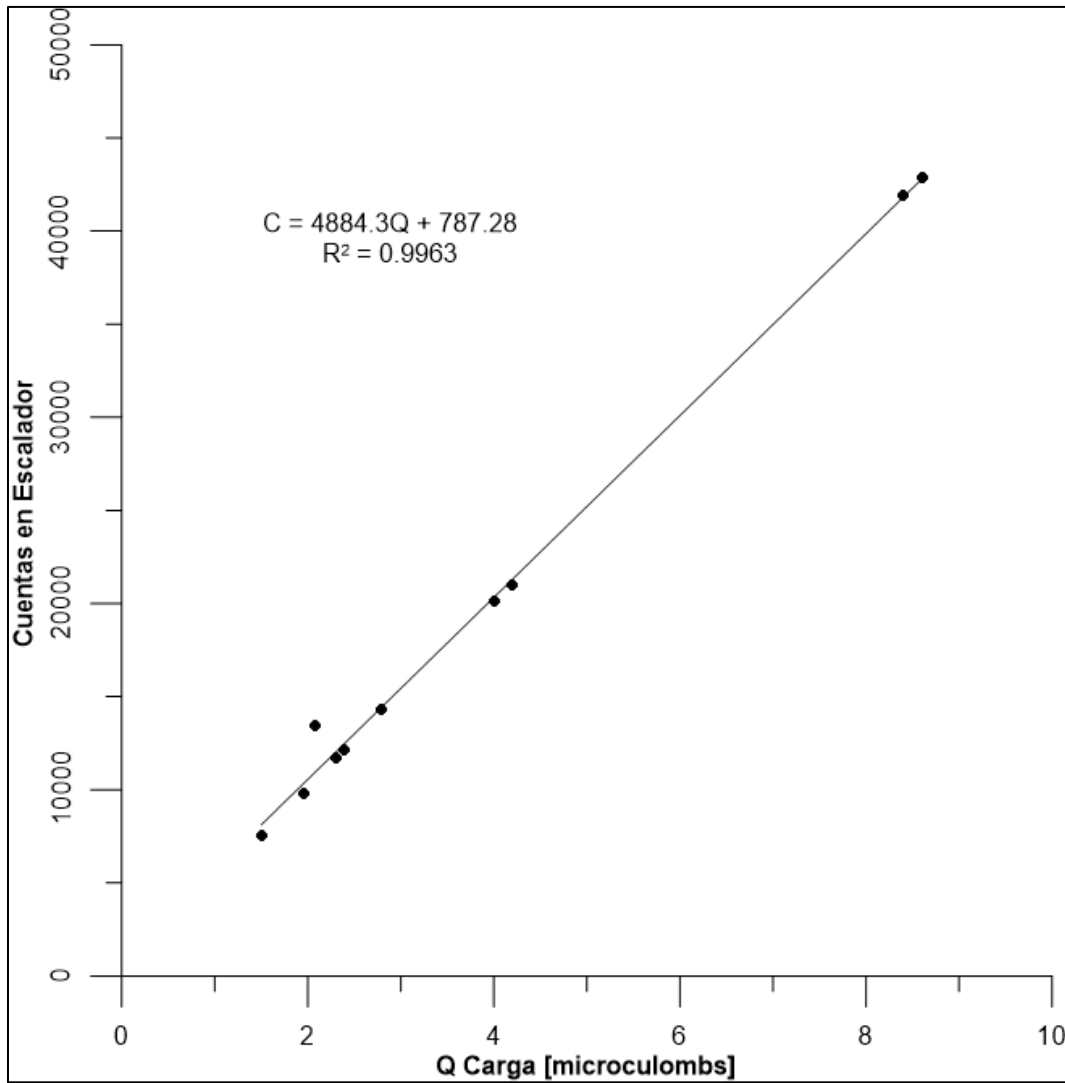


Figura 22. Variación de cuentas en el escalador con la carga Q en el *Chopper* (punto anómalo).

De la Tabla 8 y la Figura 22, se observa que la muestra TGC cuyo número de cuenta, en el escalador 13,417 no está alineado, por lo que utilizando la ecuación de ajuste (ec. 2) ($C = 4,884.3Q + 787.28$), se obtiene un valor de 10,946. Este valor se introduce en la ecuación de ajuste y se despeja Q , obteniéndose una carga de 2.1892 μC , la gráfica correspondiente se muestra en la Figura 23.

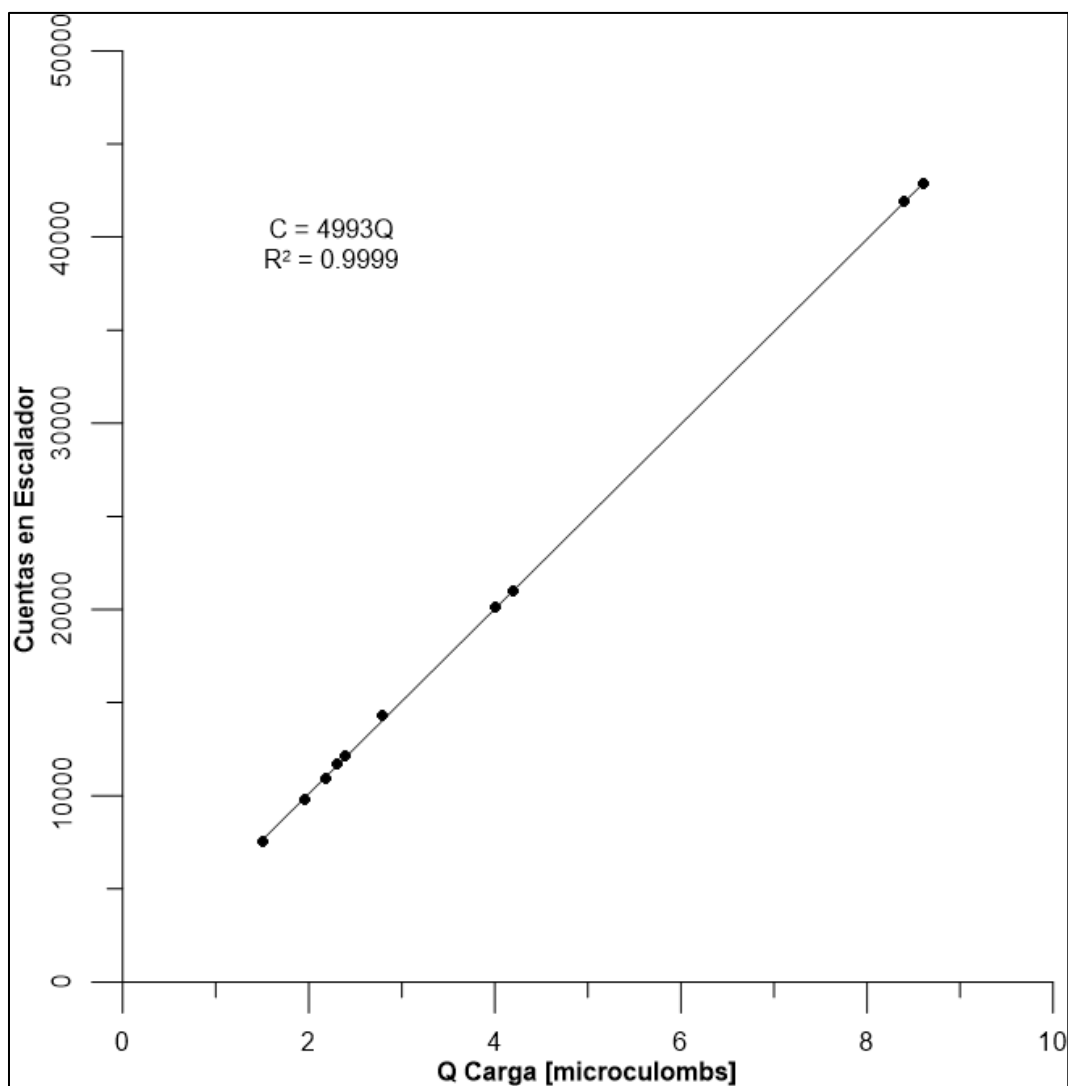


Figura 23. Variación de cuentas en el escalador con la carga Q en el *Chopper* (punto corregido).

La carga correspondiente para la muestra TGC es 2.1892 μC , valor que se utiliza en los cálculos de la concentración, con la que se obtienen las concentraciones corregidas (Tabla 8). La obtención del espectro e identificación de los elementos presentes, acorde con la energía característica para cada elemento (Figura 24).

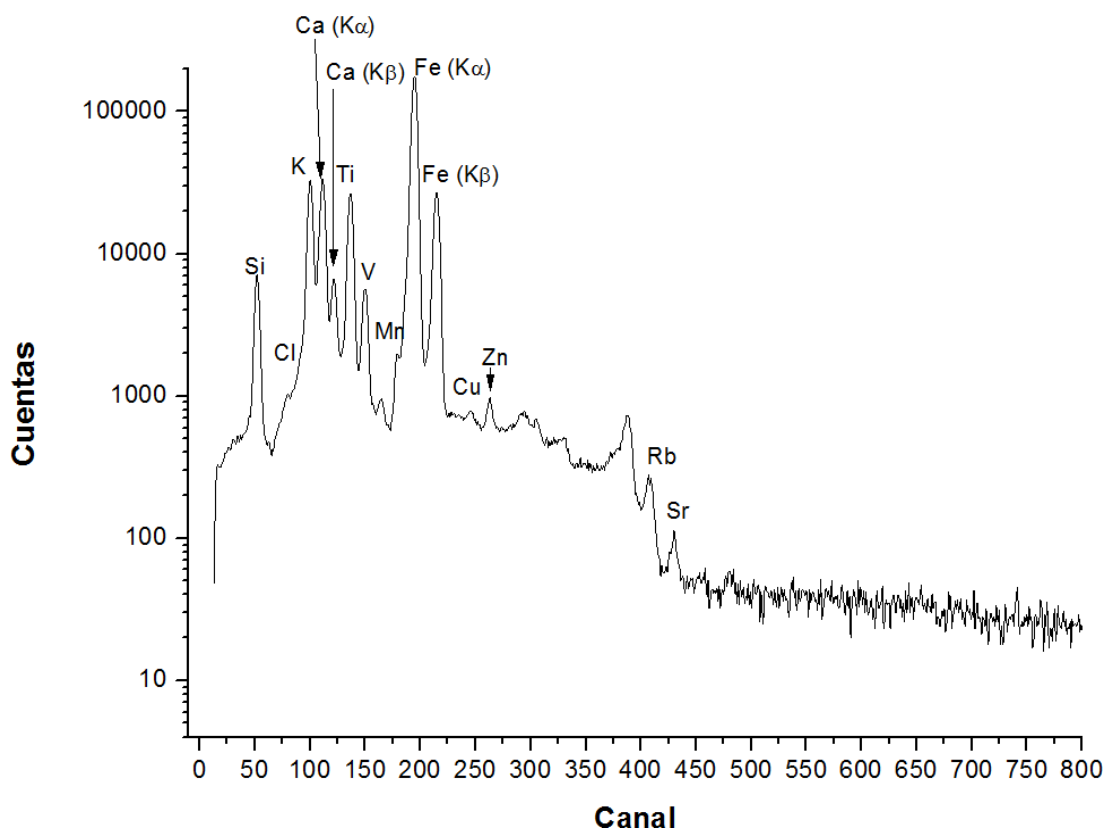


Figura 24. Espectro de los elementos presentes y sus respectivas energías, elaborado en el Software GUPIX.

7.4.1.3 Separación de picos y evaluación de áreas con el Software GUPIX

La determinación de las áreas A_0 en los espectros de energía se realiza con el *software* GUPIX; para ello, es necesario que los datos del espectro característico obtenido en el sistema multicanal, estén en un formato que GUPIX pueda procesar. Los datos adquiridos por el sistema Multicanal tienen el formato *.CNF o *.TKA, la conversión de formato se realiza usando un programa libre (SPECON 2000).

7.4.1.4 Procedimiento espectral con GUPIX

1. Se abre el archivo que contiene el espectro característico a analizar.

2. Se verifica la calibración de energía utilizando los estándares irradiados a las mismas condiciones.
3. En el menú SETUP se ingresa a Experimental Setup Options, se ingresan las características experimentales.
4. En el menú Sample se ingresa a sample structure, aquí se ingresa el tipo de blanco (muestra problema), que fue analizado por PIXE.
5. En ese mismo menú se ingresa, ahora a *Matrix Element Solution - Define Fit Elements*, sitio en donde se ingresan los elementos de interés a analizar en las muestras (la curva de eficiencia de producción de número de rayos X característicos).
6. En el menú FIT se ingresan las condiciones de la región del espectro a analizar y los parámetros de calibración.
7. En el menú GUPIX, se corre el programa para que realice el ajuste y cálculo de las áreas.
8. Aparece en la pantalla las gráficas del ajuste y tablas con el valor ajustado.

7.4.1.5 Obtención del área corregida Ac por el tiempo muerto durante la colección de datos

Las áreas obtenidas, requieren ser corregidas por el tiempo muerto del detector, para ello se emplea la ecuación (ec. 3):

$$Ac = \frac{A}{(1-DT\%)} \quad (\text{ec.3})$$

Dónde:

A = Área obtenida en el análisis.

Ac = Área Corregida.

$DT\%$ = Tiempo Muerto en porcentaje.

7.4.1.6 Cálculo de la concentración de cada elemento utilizando el factor de calibración resultante de la muestra estándar y la carga acumulada (C)

El cálculo se realizó en el software Excel, el resultado se muestra en la Tabla 9.

7.4.2. Montaje de muestras y presentación de equipo

La muestra es cortada en rectángulos de aproximadamente $2 \times 5 \text{ m}^2$ (Figura 25a), y se colocan en una regleta de acero dulce (Figura 25b), misma que se introduce en la cámara de vacío (Figura 25c). La Figura 25d muestra el interior de la cámara de vacío y los distintos detectores involucrados en el análisis PIXE, DIGE, PIGE y RBS. La Figura 25e muestra el acelerador de partículas *Tandem Van de Graaff* empleado, los conductos por los que viajan las partículas y los detectores junto con la cámara de vacío.



Figura 25. Proceso de montaje y equipos que componen el método de análisis PIXE. a) montaje de las muestras en la regleta metálica sobre la que incide el haz de protones. b) Sostén metálico sobre el que se monta la regleta y que se ajusta en la cima de la cámara de vacío. c) colocación del sostén metálico en la cámara de vacío. d) vista dentro de la cámara de vacío, se muestran las entradas del haz de protones y dos detectores. e) acelerador de partículas Van der Graff (izq), conductos por tipo de partícula producidos (medio), entrada de cada conducto en la cámara de vacío (der).

La Figura 26a muestra la cámara de vacío y los detectores, la Figura 26b muestra el espectro medido con el instrumento y finalmente la Figura 26c muestra el arreglo esquemático de los detectores y el haz de partículas incidentes desde el acelerador.

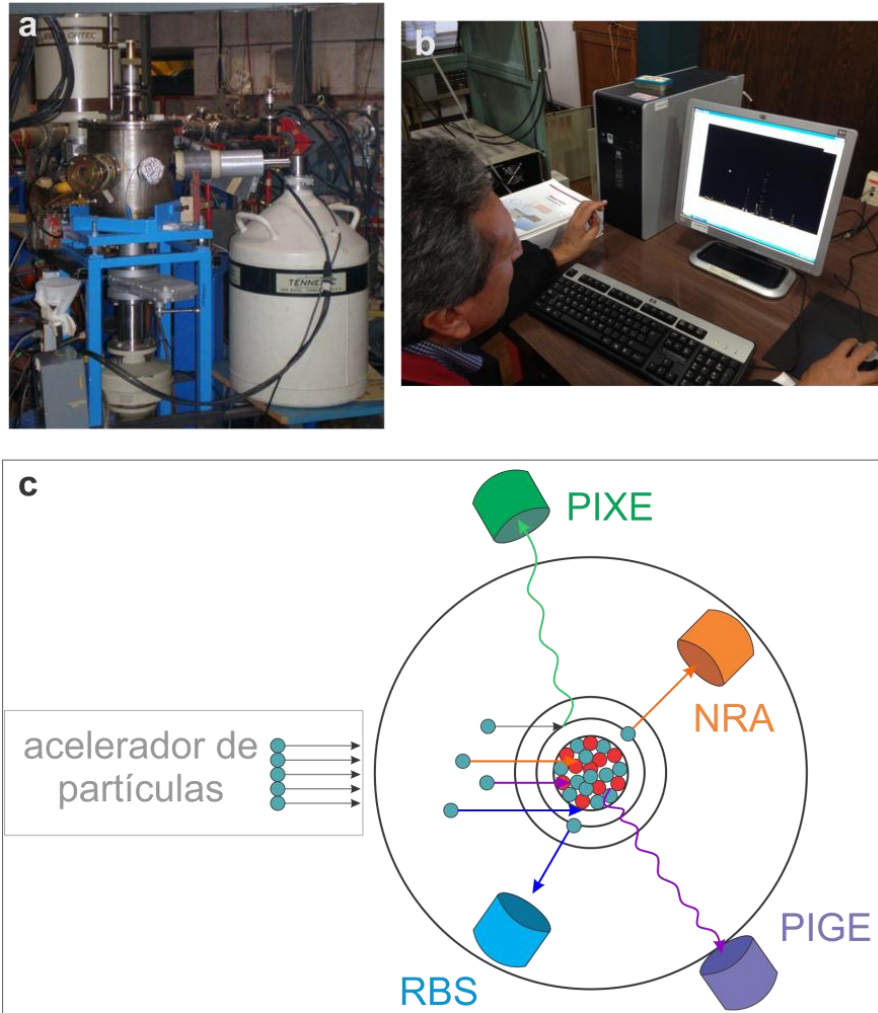


Figura 26. Esquema del arreglo de los detectores PIXE, NRA, PIGE y RBS. a) vista panorámica de la cámara de vacío y del acomodo de los detectores en físico. b) equipo de cómputo y software donde se detecta y procesa la información recuperada en los detectores. c) esquema del acomodo de los detectores.

7.4.3. Resultados

La Tabla 9 muestra la concentración en ppm de las muestras analizadas con una energía de 3 MeV y bombardeada con protones. Los elementos analizados poseen un Z de entre 14 – 37, lo que las ubica entre los elementos formadores de minerales y trazas. En la Figura 27 se puede observar el gráficamente los valores registrados en la Tabla 9. Hasta este punto todos los resultados se expresan en términos de concentración (ppm).

Tabla 9. Concentración por elemento químico en ppm en cada una de las muestras y de los estándares. La **p** hace referencia al bombardeo con protones y **3** a la energía empleada de 3.0 MeV.

		Muestras analizadas															
elemento	Z	suelo_2_p_3	suelo_p_3	tg2_p_3	tg3	tg6a_p_3	tg6b_p_3	tg8_p_3	tg6_p_3	tg6c_p_3	tg14a_p_3	tg14b_p_3	th_p_3	th_p_3	th_p_3	th_p_3	
Si	14	70.46	82.67	166.51	0.00	0.00	124.28	0.00	119.36	53.89	155.13	166.26	172.98				
P	15	0.00	0.00	0.00	61.86	183.84	0.00	29.36	99.00	0.00	0.00	0.00	4.77				
S	16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	111.00	178.00	4.02				
Cl	17	120.00	78.00	179.00	162.00	270.00	206.00	43.00	56.00	58.00	104.00	96.00	0.00				
Ar	18	0.00	0.00	0.00	515.00	116.00	0.00	90.00	0.00	81.00	0.00	0.00	405.00				
K	19	7.05	5.98	15.11	2.09	22.88	25.26	68.00	3.47	6.00	18.46	15.95	1.63				
Ca	20	1.46	120.94	40.98	71.61	17.28	7.92	3.19	2.65	5.73	328.00	392.00	6.04				
Sc	21	38.00	1.87	737.00	97.25	0.00	158.00	573.00	35.00	39.00	2.00	7.00	66.00				
Ti	22	306.00	1.45	5.01	0.00	0.00	1.35	38.00	1.76	1.95	1.84	1.21	127.00				
V	23	10.00	42.00	301.00	24.71	0.00	94.00	64.00	114.00	234.00	104.00	84.00	652.00				
Cr	24	0.00	0.00	0.00	1.52	70.00	0.00	20.00	25.00	0.00	0.00	0.00	112.00				
Mn	25	87.00	112.00	364.00	937.00	9.49	250.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
Fe	26	5.15	23.06	85.44	6.41	0.00	26.30	281.00	26.95	96.39	21.93	19.47	422.40				
Co	27	21.00	172.00	414.00	405.48	0.00	196.00	5.17	145.00	784.00	159.00	74.00	6.63				
Ni	28	5.00	0.00	0.00	25.19	0.00	0.00	274.00	22.00	181.00	0.00	0.00	1.46				
Cu	29	1.00	164.00	101.00	5.99	0.00	50.00	87.00	32.00	116.00	36.00	32.00	1.40				
Zn	30	3.00	17.00	24.00	195.00	2.00	8.00	21.00	14.00	0.00	3.00	4.00	649.00				
Br	35	22.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	203.00	0.00	0.00	0.00				
Rb	37	27.00	152.00	224.00	977.00	0.00	164.00	0.00	120.00	912.00	126.00	82.00	6.41				

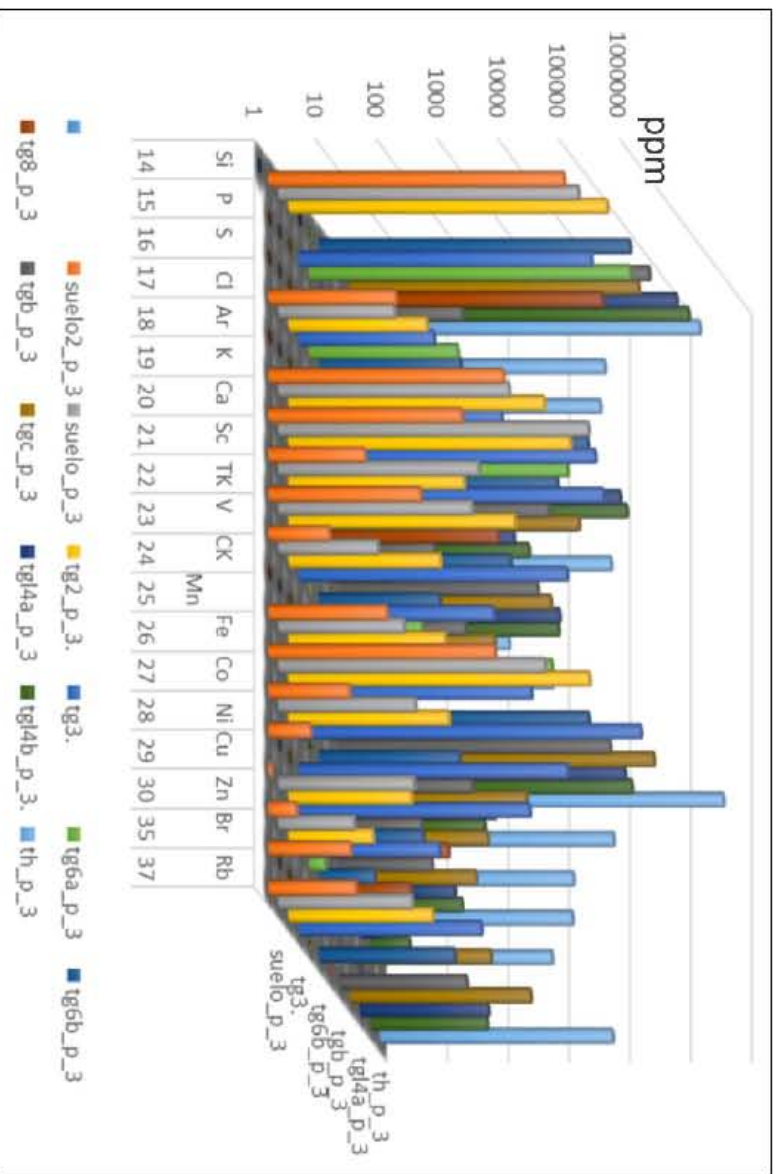


Figura 27. Concentración de elementos presentes en las muestras irradiadas (ppm).

La Figura 28 muestra la incidencia de los rangos energéticos en el detector según la resolución del mismo, lo que se conoce como canal. Las cuentas en general no sobrepasarán las 70,000 cuentas, sin embargo, se registro un valor extraordinario en la muestra **tg_b** en el canal que va de 200-240.

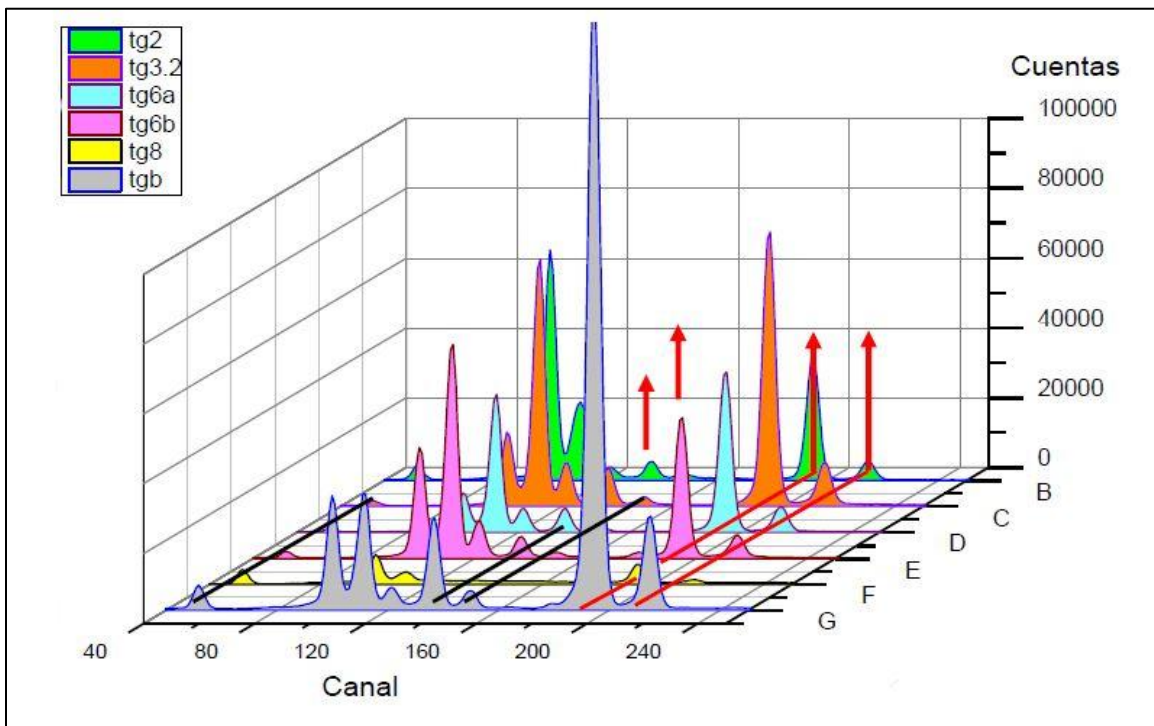


Figura 28. Conteo de incidencia por canal de las muestras irradiadas (cuentas).

La Figura 29 muestra el resultado de la técnica Rutherford Backscattering, en esta técnica el canal es asignado con una energía característica de un elemento, en nuestro caso C, O, Si, Fe. La particularidad de esta técnica es que permite detectar el elemento en función del espesor de la muestra irradiada. Los resultados del experimento se interpretan con el software SIMNRA.

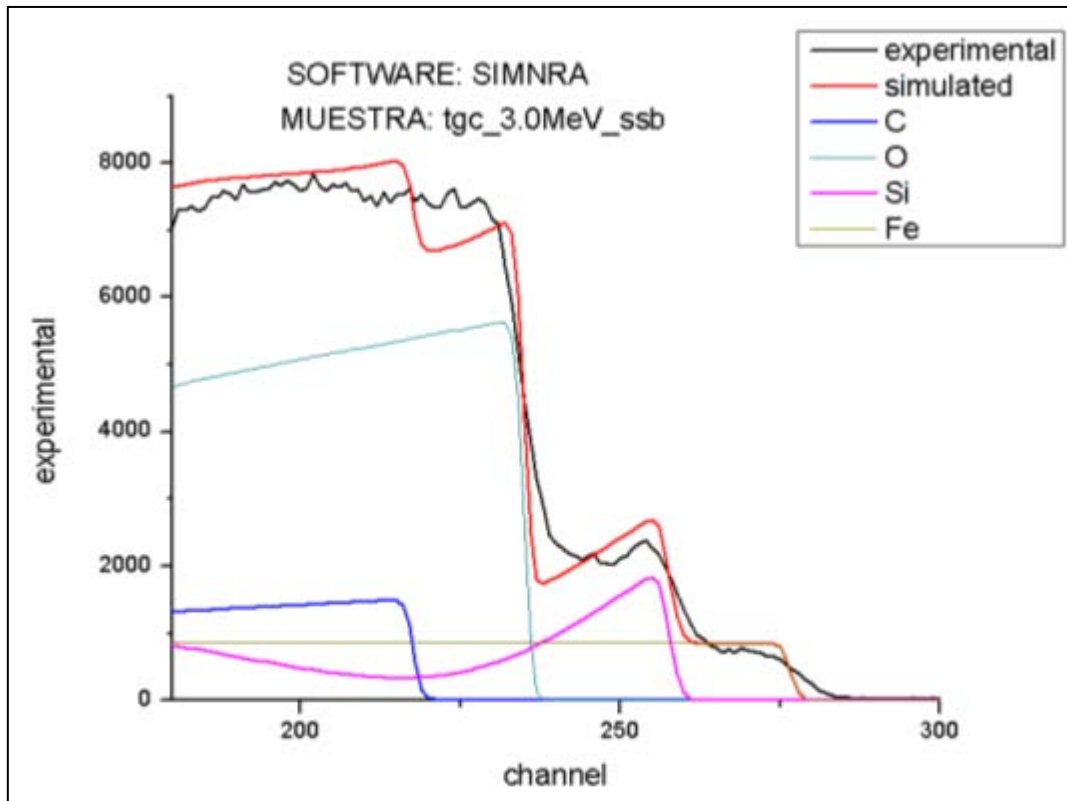


Figura 29. Gráfica del conteo por canal de las incidencias para la técnica RBS.

7.5 Espectroscopia Mössbauer (EM)

7.5.1 Metodología

La Espectroscopia Mössbauer analiza las propiedades hiperfinas de la materia, es decir, en los niveles energéticos del núcleo atómico, lo que permite conocer el estado iónico, campos eléctricos y magnéticos, entre otros parámetros. El empleo del ^{57}Fe en la Espectroscopia Mössbauer (Diamant y Pasternak, 1982) es una técnica bastante robusta y desarrollada para el estudio de minerales y arcillas. Además, es una técnica no destructiva que brinda información cuantitativa y cualitativa sobre los iones de hierro y su configuración electrónica, tipos y simetría en sus enlaces, y la relación $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, o viceversa.

La pigmentación que adquieren las rocas revela, en gran medida, los distintos cambios que el medio ha experimentado (Taylor, 2011; Aubert et al., 2004; Crespo

et al., 2003), lo que ayuda, en una primera instancia a definir si existe un medio oxidante o reductor (Diamant y Pasternak, 1982; Farrell et al., 1999; Taylor, 2011), que posteriormente ayudará a definir las variables fisicoquímicas características del transporte y depósito de las especies químicas de uranio U^{+6} (Farrell et al., 1999; IAEA, 1984; Garrels, 1955; Marie-Thérèse et al., 1992). Dado que los minerales ferromagnesianos son una componente esencial de la mayoría de las rocas (Taylor, 2011; Misra K.C., 2012), presentando estas coloraciones que van desde ocre, café, rojizo o violeta, los cuales a su vez están asociados al contenido de uranio (Taylor, 2011; Crespo et al., 2003). En este sentido, la EM puede brindar información útil derivado del estudio de los distintos estados de oxidación y de tipo estructural de los minerales que contengan ^{57}Fe , los cuales a su vez revelaran información sobre las condiciones redox del entorno químico de uranio (Greenwood y Gibb, 1971; Wilson, 1996; Taylor, 2011).

El ion ferroso y férrico del hierro puede coexistir en varios minerales formadores de rocas y como componentes en los materiales geológicos intemperizados. El efecto Mössbauer provee de un excelente método espectroscópico para estudiar las posiciones de estos cationes en los minerales, en especial las arcillas. El corrimiento isomérico, obtenido en los espectros Mössbauer, brinda información sobre el estado de valencia del hierro en el mineral (Taylor, 2011). La magnitud del desdoblamiento cuadrupolar describe el contexto que rodea a estos cationes. La posición exacta de los iones de hierro puede ser determinada en las arcillas o rocas altamente intemperizados debido a las vacantes o vacíos intersticiales en la red cristalina y debido a que entre más complejas sean las redes cristalinas, tanto los valores del desdoblamiento cuadrupolar como el corrimiento isomérico pueden ayudar a determinar el número de coordinación, con lo que es posible mediante difracción de rayos X y los espectros Mössbauer en la literatura recrear algunas condiciones del mineral original.

El ^{57}Fe es el isótopo de hierro más empleado en la espectroscopia Mössbauer con aplicación en Ciencias de la Tierra, debido a la abundancia de éste, que se estima ocurre en un porcentaje igual al 2.17% del hierro presente en la naturaleza (Wilson, 1996). Los niveles nucleares de energía son influenciados por los

campos magnéticos y la carga electrónica a través de las interacciones Coulumbianas, las cuales se conocen con el nombre interacciones nucleares hiperfinas.

7.5.1.1 Efecto Mössbauer

El efecto Mössbauer se presenta con la emisión y absorción de rayos gamma, proveniente de la des-excitación de un núcleo atómico, donde ocurre la absorción nuclear resonante de la radiación emitida por los rayos gamma emitidos. Dos núcleos, los cuales son idénticos en principio, son necesarios para observar el efecto Mössbauer. La fuente es el núcleo, el cual emite fotones γ , y el absorbente es el núcleo que absorbe resonantemente fotones. Debido a que la fuente emite los fotones, el núcleo fuente posee niveles energéticos nucleares inestables y preparados principalmente por reacciones nucleares inducidas por el bombardeo de núcleos estables por partículas como deuterones, protones, neutrones, etc. La velocidad Doppler es empleada para modular la energía de los rayos γ mediante el efecto Doppler de primer orden, por ejemplo, por el movimiento mecánico de la fuente.

La espectroscopia registra la absorción resonante nuclear como función de la energía del rayo gamma emitido. La distribución de energías del rayo emitido, en un evento libre de dicho retroceso, es conseguida moviendo la fuente; que provee una energía Doppler adicional. Los parámetros más útiles, son determinados del espectro Mössbauer, los cuales son el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar. El corrimiento isomérico se genera como producto de la interacción electrostática entre el núcleo y la densidad de los electrones $-s-$ que se superponen en la nube electrónica. El desdoblamiento cuadrupolar resulta de la interacción entre el momento nuclear cuadrupolar y el gradiente del campo eléctrico en el núcleo. Es importante señalar que cada nivel nuclear posee una energía única, así como un único: spin, paridad y constante de decaimiento λ .

El efecto Mössbauer se presenta como resultado de la absorción nuclear resonante de la radiación gamma (γ) emitida por un núcleo de ^{57}Fe , que posee

una energía equivalente a 14.4 keV. El núcleo de un átomo interactúa con las cargas que le rodea (sus propios electrones e iones de átomos vecinos), dicha interacción re-distribuye los niveles energéticos de los núcleos.

Los iones ferrosos y férricos existen en varias capas de los silicatos. El Efecto Mössbauer permite el estudio de la posición de los cationes de Fe en las capas de los silicatos. El corrimiento isomérico, obtenido del Espectro Mössbauer, indica los estados de valencia de los iones de hierro, como se muestra en la Figura 30.

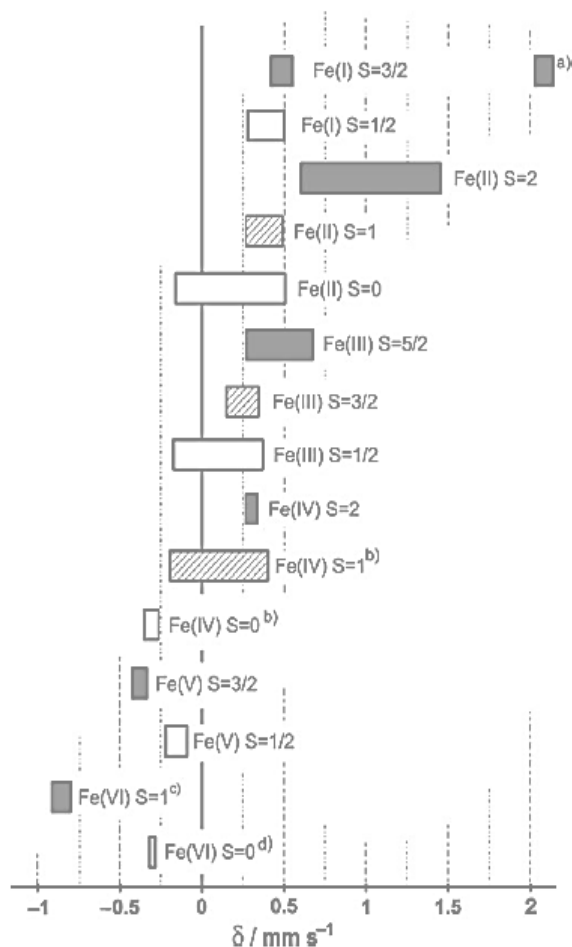


Figura 30. Valores del corrimiento isomérico observado para los compuestos con ⁵⁷Fe a temperatura ambiente. (Fontcuberta, 1985).

El corrimiento isomérico depende directamente de la densidad electrónica de los núcleos donde la mayoría de los electrones S pueden ser encontrados con una probabilidad distinta a cero. Sin embargo, debido a la interacción electrónica, la

densidad de Fe-3d afecta la densidad S en los núcleos, si la densidad 3d incrementa, la densidad s en el núcleo disminuye y esto resulta en un incremento del corrimiento isomérico (Kuzmann et al., 2003). Por lo que el corrimiento isomérico es sensible a los estados de valencia, y no solo a este fenómeno, sino a los cambios finos de la densidad electrónica en la capa de valencia del átomo Mössbauer (Figura 31). El rango de un corrimiento isomérico típico para un spin elevado con compuestos Fe^{+3} va de 0.2 a 0.6 mm/s (Gütlich et al., 1978).

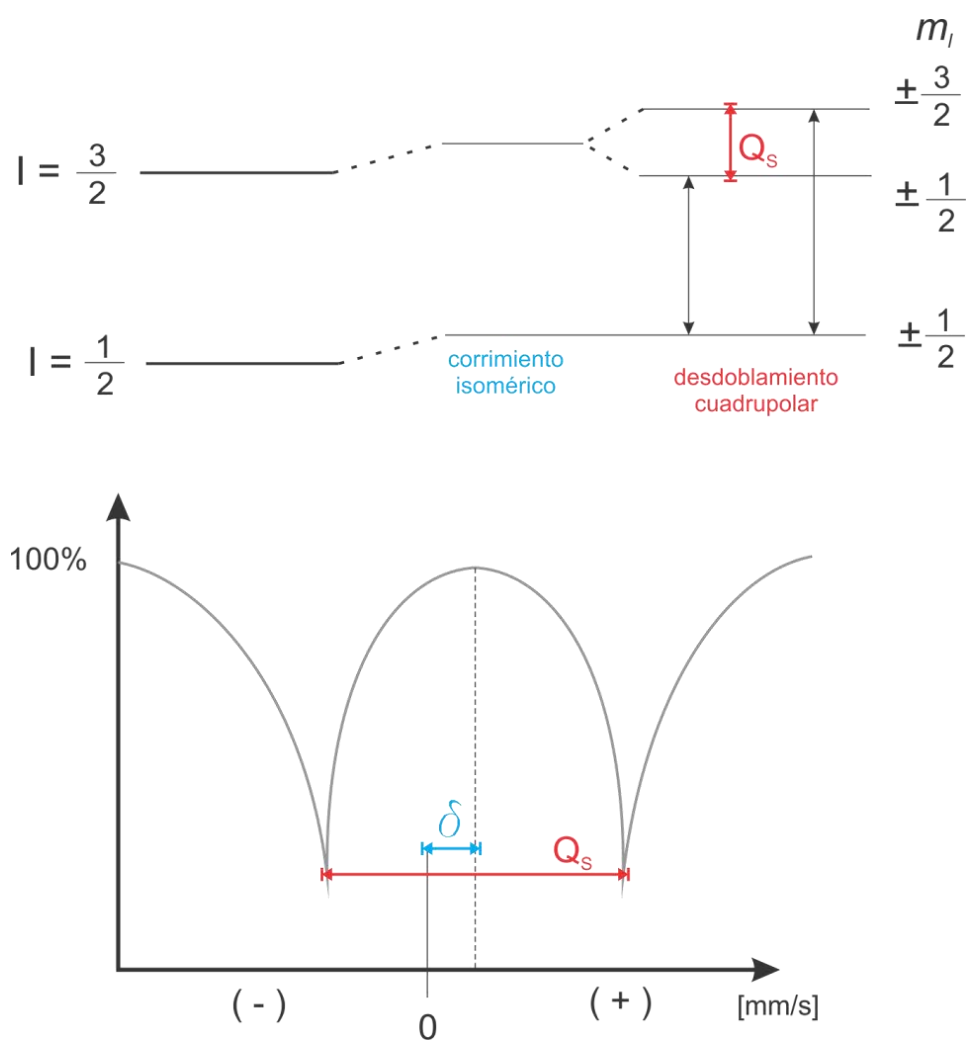


Figura 31. Parámetros hiperfinos principales del espectro Mössbauer. En la parte de arriba se muestra esquemáticamente un núclido en estados con un momentum angular $I > 1/2$ el cual no posee una distribución de carga esférica. Esta distribución permite la producción de un momento nuclear cuadrupolar. La presencia de un campo eléctrico asimétrico (distribución asimétrica en los arreglos ligantes) corre los niveles energéticos nucleares. En el caso de un isótopo con un estado de excitación $I = 3/2$, como ocurre con el ^{57}Fe , éste es dividido en dos sub-estados $m_l = \pm 1/2$ y $3/2$. En la parte inferior se muestra los dos subestados, como los dos picos o dobletes. (Modificado de Fontcuberta, 1985).

7.5.1.2 Recolección de muestras

Las muestras fueron tomadas directamente del cuerpo donde se detecta la anomalía radiométrica, debido al alto grado de alteración argílica, sólo se puede suponer que se trató de una traquiandesita porfídica; aunque existe la posibilidad de una roca leucogranítica o una toba de composición riolítica. En la Tabla 10 se muestran más detalles sobre las “mejores” muestras tomadas en el cuerpo de la anomalía radiométrica El Horror.

Tabla 10. Muestras representativas del cuerpo litológico donde se detecta la anomalía radiométrica El Horror, analizadas petrográficamente.

Muestra	Clasificación	Mineralogía	Mineralogía Secundaria	Observaciones
VL-12-1	Traquiandesita	Pl, Fe-Mg (Psd), Op, Qz	Ep (Pist), Cl (Pen), Cal, Arc, Op, Ser	Roca fuertemente alterada (epidotizada, cloritizada, calcificada, argilizada). Alteración meteórica + posible hidrotermalismo. Alteración propilítica. Roca volcánica de flujo.
VL-12-3	Traquiandesita	Pl, Op, Qz	Arc, Ser, Cal, Ab, Op (Lim), Ep	Roca fuertemente alterada (argilizada, sericitizada, calcificada, albitizada, oxidada, epidotizada). Alteración meteórica + posible hidrotermalismo. Roca volcánica de flujo.
Qz - cuarzo; Feld - feldespato; Pl - plagioclasa, Ser - sericita; Cl - clorita; Pen - penina; Fe-Mg - minerales ferromagnesianos; Ep - epidota; Pist - pistachita; Cal - calcita; Op - minerales opacos; Lim - limonita; Psd - pseudomorfos; Arc -arcillas.				

7.5.1.3 Espectrómetro Mössbauer

El equipo Mössbauer Handler-displex marca Wissel operando en el modo de aceleración constante con una fuente de ^{57}Co . La compilación se realiza con el software Normos Mössbauer Fitting versión 19.02.1995 – Wissel GmbH.

7.5.1.4 Montado de Muestras

Las muestras obtenidas en el campo son pulverizadas, hasta un tamaño de partícula tal que pasen por la malla #200, posteriormente se colocan en el equipo de Espectroscopía Mössbauer como se ilustra en la Figura 32.



Figura 32. Montaje de muestras en el Espectrómetro Mössbauer, en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)., a) Se muestra el recipiente con la muestra pulverizada y con la placa de color negro donde se coloca una película delgada de la muestra pulverizada, la cual es retenida por una resina por la parte posterior; b) el cilindro observado es donde se produce el efecto Doppler y el dispositivo color naranja en forma de disco en la parte inferior, es la fuente de cobalto-57; c) coraza de plomo que aísla el equipo del exterior o protege al operador de la emisiones gamma generadas por la fuente radioactiva dentro del mismo; d) monitor, donde se muestra el Espectro Mössbauer que describe las interacciones hiperfinas de la muestra analizada; e) estación de análisis del ININ.

7.5.2 Resultados

Los cuatro espectros Mössbauer que se muestran, corresponden a muestras analizadas de la roca huésped, clasificada como andesita-traquiandesita (Tabla 10). Las Figuras 33-36 muestran el espectro Mössbauer experimental para las muestras L2, L3, L4 y L5 respectivamente.

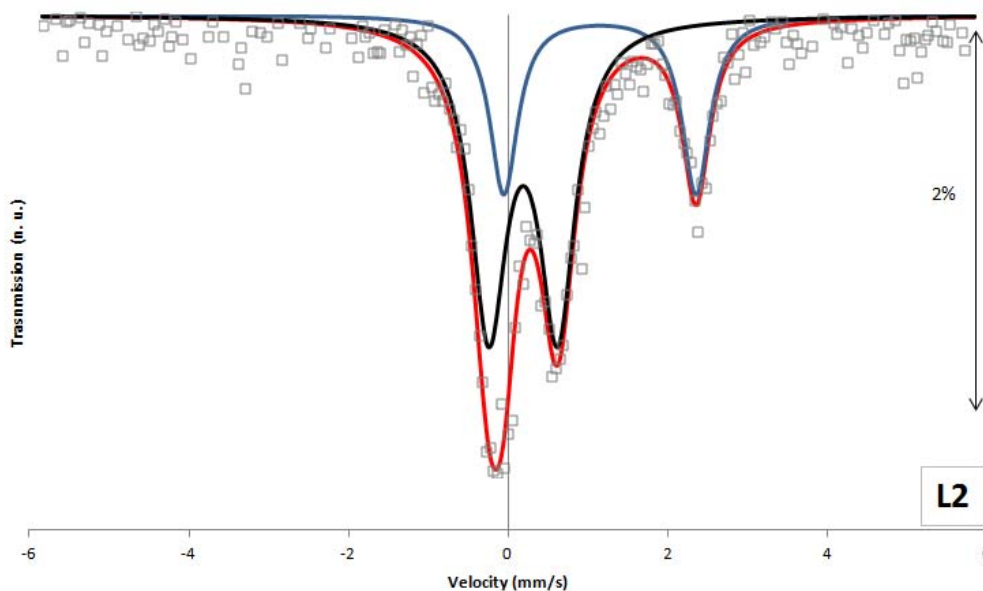


Figura 33. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra L2 que corresponde a una traquiandesita fuertemente alterada e intemperizada. El espectro corresponde a muscovita. Cuadros = espectro medido; línea roja = espectro calculado; línea azul = contribución del ión ferroso; línea negra = contribución del ión férrico.

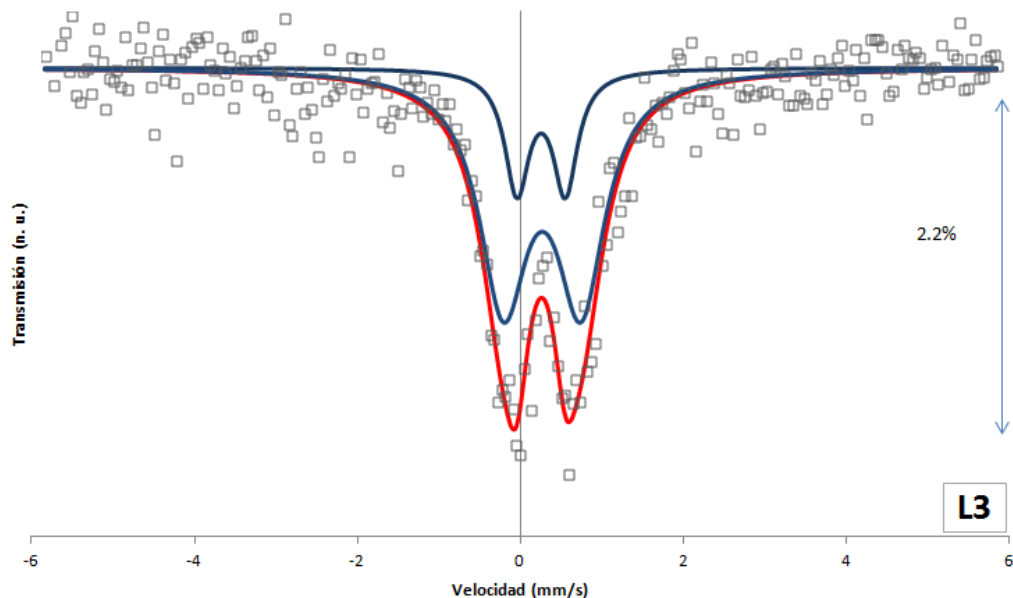


Figura 34. Espectro Mössbauer de la Ferrihidrita a temperatura ambiente de la muestra L3 que corresponde a una traquiandesita fuertemente alterada e intemperizada. Cuadros = espectro medido; línea roja = espectro calculado; línea azul = contribución del ión ferroso; línea negra = contribución del ión férrico.

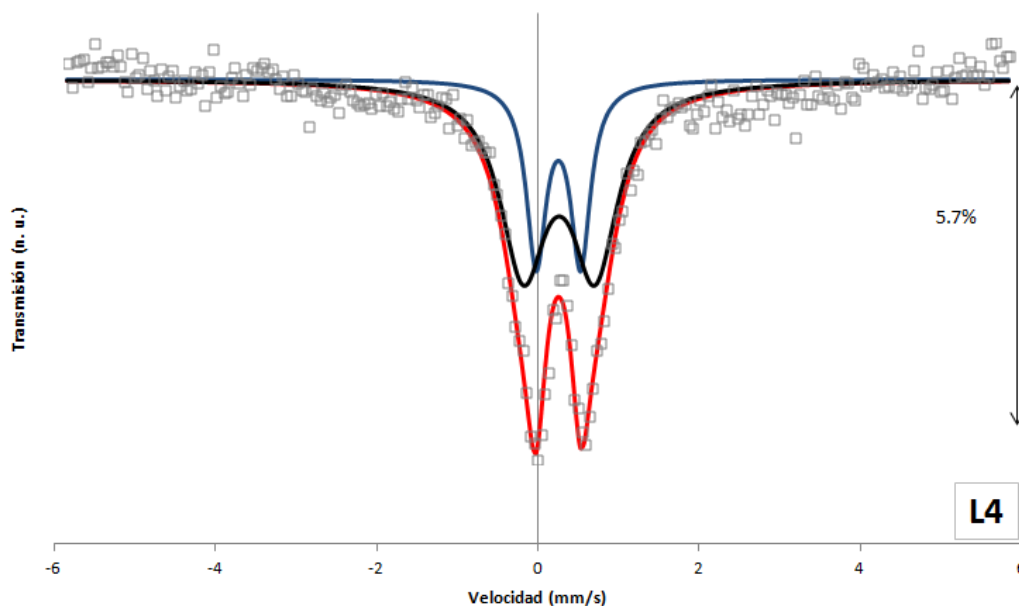


Figura 35. Espectro Mössbauer de la illita a temperatura ambiente de la muestra L4 que corresponde a una traquiandesita fuertemente alterada e intemperizada. Cuadros = espectro medido; línea roja = espectro calculado; línea azul = contribución del ión ferroso; línea negra = contribución del ión férrico.

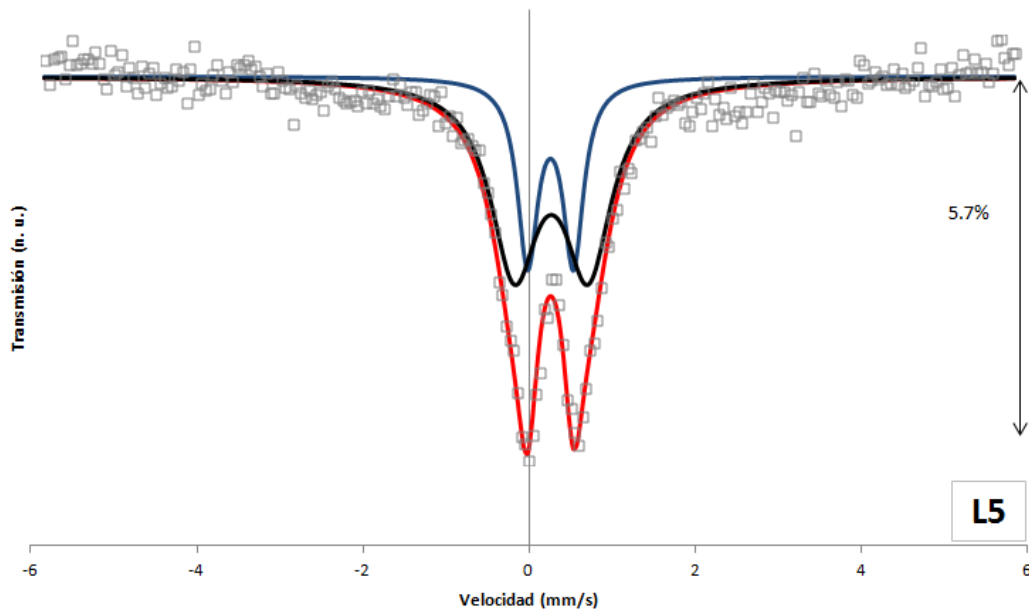


Figura 36. Espectro Mössbauer de la ferrihidrita a temperatura ambiente de la muestra L5 que corresponde a una traquiandesita fuertemente alterada e intemperizada. Cuadros = espectro medido; línea roja = espectro calculado; línea azul = contribución del ión ferroso; línea negra = contribución del ión férrico.

Existe una clara relación entre el área de cada componente del espectro Mössbauer y la concentración de las fases correspondientes. La Tabla 11 muestra las tasas paramagnéticas Fe^{+3}/Fe^{+2} y la contribución de cada hierro paramagnético al contenido total de hierro. Los valores han sido calculados de los espectros Mössbauer.

Tabla 11. Tasas paramagnética para las muestras L2, L3, L4 y L5.

Muestra	Tasa paramagnética W
L2	0.54
L3	0.73
L4	0.00
L5	0.58

Los parámetros Mössbauer correspondientes a los dobletes presentes en las muestras indican la presencia de iones de hierro +2 y +3 pertenecientes a distintos

minerales de hierro; el aporte del Fe^{+3} es aportado esencialmente por la jarosita, goethita, hidroferrita y parcialmente por hematita, mientras que el Fe^{+2} es aportado principalmente por la illita. El desdoblamiento cuadrupolar posee valores que muestran la distorsión en la configuración electrónica que poseen los iones de hierro. Los anchos de línea (Γ) en los dobletes de Fe^{+2} van de 0.29 - 0.48 mm/s, mientras que para el Fe^{+3} van de 0.54 - 0.71 mm/s, que puede deberse a las heterogeneidades en el ambiente que circunscribe al catión, así como la meta-estabilidad y el impacto del intemperismo que han sufrido los minerales. Por lo tanto, los minerales identificados en los espectros Mössbauer son producto del intemperismo como es la ferrihidrita e illita (Tabla 12).

Tabla 12. Valores de los espectros Mössbauer obtenidos para las muestras L2, L3, L4 y L5.

Muestra	Corrimiento isomérico/ Fe metálico [mm/s]	Desdoblamiento cuadrupolar [mm/s]	Ancho de línea [mm/s]	Intensidad relativa [%]	Valencia y número de coordinación del Fe
L2	1.25	2.41	0.42	31.6	$[\text{6}]\text{Fe}^{+2}$, octahédrica
	0.29	0.86	0.54	68.4	$[\text{4,6}]\text{Fe}^{+3}$, tetrahédrica, octahédrica
L3	0.36	0.59	0.36	21.2	$[\text{4,6}]\text{Fe}^{+3}$, tetrahédrica, octahédrica
	0.37	0.95	0.71	78.8	$[\text{5}]\text{Fe}^{+3}$
L4	0.36	0.64	0.48	100	$[\text{4,6}]\text{Fe}^{+3}$, tetrahédrica, octahédrica
L5	0.36	0.54	0.29	29.7	$[\text{4,6}]\text{Fe}^{+3}$, tetrahédrica, octahédrica
	0.37	0.89	0.69	70.3	$[\text{4,6}]\text{Fe}^{+3}$, tetrahédrica, octahédrica

Los datos obtenidos experimentalmente se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultado del análisis de las muestras con el Espectrómetro Mössbauer, donde se muestra la clave de la muestra; temperatura, todas fueron conducidas a temperatura ambiente; Mineral, indica el mineral identificado gracias a los valores del Corrimiento Isomérico y Desdoblamiento Cuadrupolar; Área Total, se refiere al valor de la integral bajo la curva del Espectro Mössbauer; Corrimiento Isomérico y Desdoblamiento Cuadrupolar, presenta los valores medidos en la muestra para los parámetros con los mismos valores.

Muestra	Temp.	Mineral	Área total (%)	Corrimiento isomérico (mm/s)		Desdoblamiento cuadrupolar (mm/s)	
				inicio	final	inicio	final
L2	25°C	muscovita	31.645	1.254	1.14403	2.6094	2.4063
			68.355	0.354	0.182159	0.6094	0.862242
L3	25°C	ferrihidrita	100	-0.254	0.252706	0.6094	-0.8115
L4	25°C	ilita	100	0.254	0.248369	0.5494	0.6386
L5	25°C	ferrihidrita	29.756	0.264	0.252879	0.6094	0.5499
			70.244	0.304	0.261875	0.3094	0.88989

7.6 Difracción de Rayos X

7.6.1 Metodología

Las mismas muestras de roca pulverizadas recuperadas de los análisis de elementos traza, realizados en los laboratorios de ALS, se emplearon para identificar las fases minerales que contienen uranio. Esta parte de la investigación fue realizada en el equipo Bruker D8 Advance instalado en el Departamento de Geología de la Universidad de Sonora, México. En una etapa subsecuente; diez muestras más fueron colectadas para incrementar el detalle analítico en la anomalía El Horror. Estas muestras fueron molidas y pulverizadas hasta 75 μm en el laboratorio de preparación de muestras en el Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), en Hermosillo, Sonora. Las muestras fueron analizadas en el difractómetro Siemens D-5000 instalado en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), localizado en el Estado de México. El instrumento es acoplado con un tubo emisor de rayos X (ánodo de Cu) a 35 kV y 20 mA, con una longitud de onda K- α seleccionado por un monocromador de grafito como un difractor de haces. Los patrones de difracción son colectados por un rango 2θ desde 2.5 a 70°, con pasos de 0.02° para adquirir

el patrón de difracción a intensidades suficientemente altas, suficiente para la identificación de los minerales en la muestra. La identificación fue realizada empleando la base de datos JCPDS (Bayliss et al., 1986).

7.6.2 Resultados

Una de las metas de este estudio fue determinar las fases minerales que contienen U, Th y K. Los datos del análisis XRD sólo permitieron la determinación de algunos minerales que contienen K en su estructura cristalina, pero no aquellos que contienen U y/o Th; sin embargo, algunos minerales con K pueden incorporar estos elementos por sorción. La Figura 37 muestra una serie de minerales identificados en el estudio, incluyendo cuarzo (SiO_2), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) y phillipsita ($\text{K}_{2.5}\text{NaAl}_{4.7}\text{Si}_{11.3}\text{O}_{32} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$); mismos que aparecen reiteradamente en los difractogramas resultantes del análisis conducido tanto en el laboratorio de la UNISON como en el del ININ.

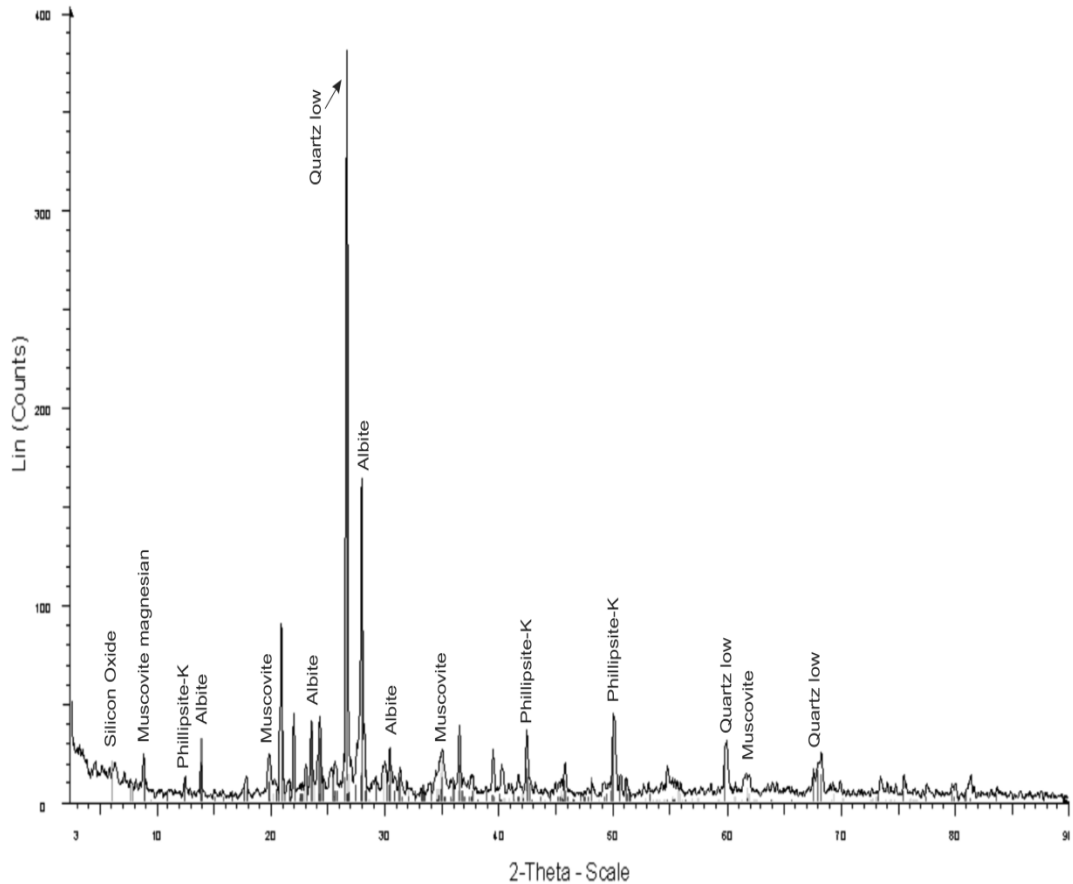


Figura 37. Diffractograma de la muestra L3, que corresponde a la unidad de roca andesítica en la anomalía El Horror.

7.7 Análisis radiométrico

7.7.1. Metodología

Previo a los trabajos realizados en este estudio, varios estudios radiométricos fueron realizados por Uranio Mexicano (URAMEX), Instituto Nacional de Energía Nuclear (INEN) y Geólogos, Consultores y Asociados (GEOCA); pero fue difícil incorporarlos en el presente estudio, básicamente por la carencia de una información espacial adecuada. Sin embargo, los mapas configurados con estos datos claramente revelan la presencia de una importante anomalía en el rancho El Horror. Por esta razón, datos radiométricos adicionales fueron obtenidos para re-evaluar las características de estas anomalías. Éstas consisten en una serie de 1,773 lecturas radiométricas, las cuales fueron adquiridas empleando un

espectrómetro RS 230 BGO SUPER-SPEC de la compañía Radiation Solutions Inc. Los nuevos datos incluyen las cuentas por segundo (cps), concentración de ^{40}K , y concentraciones equivalentes de U y Th, calculados del ^{214}Bi y ^{208}Tl , que son producto de las series de decaimiento del ^{238}U y ^{208}Th , respectivamente (Duval, 1990). Los datos de los puntos fueron medidos a cada 100 m, sobre una red con líneas de 1,000 m de largo separadas cada 100 m unas de otras (Figura 38a). Los datos de cada punto fueron localizados espacialmente en coordenadas UTM en un GPS Oregon 300, marca GARMIN, con una precisión de ± 2 m. La Figura 38b muestra el arreglo espacial de los puntos de los que se recuperaron las esquirlas para el análisis de uranio elemental.

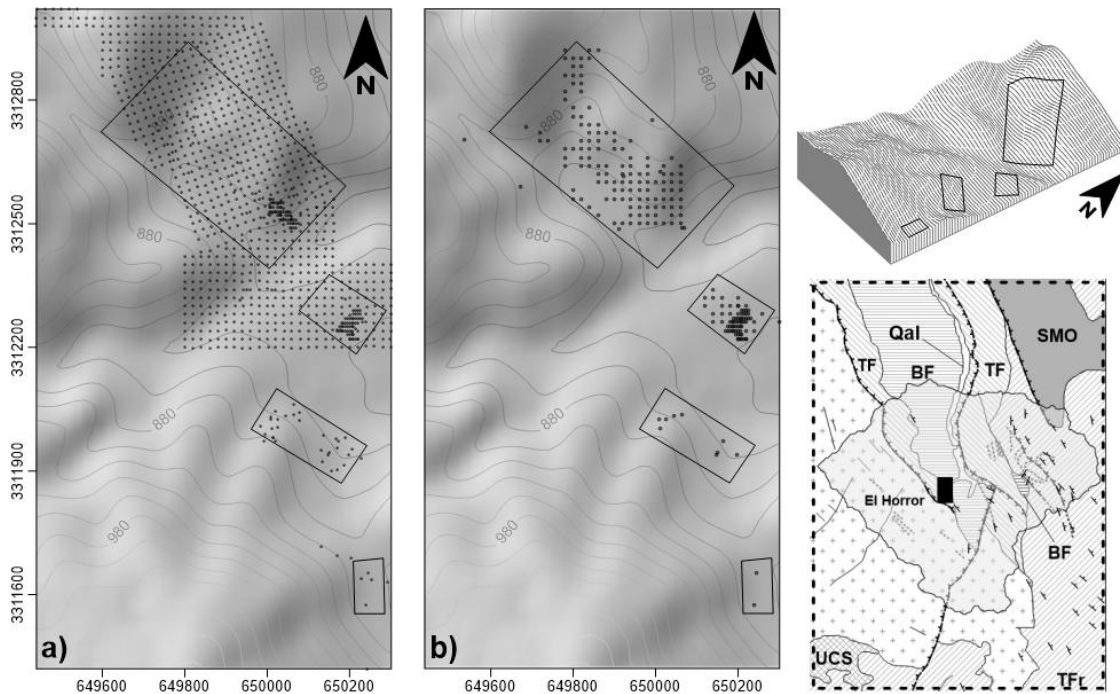


Figura 38. Los mapas muestran la distribución de las muestras en la anomalía radiométrica El Horror. Los cuatro polígonos indican las regiones donde las más altas anomalías fueron detectadas, que comprenden los picos para los valores de uranio equivalente. a) Sitios donde las lecturas radiométricas fueron realizadas; b) sitios donde las muestras de esquirlas fueron colectadas. Las zonas punteadas corresponden a las áreas más densamente muestreadas, donde las lecturas radiométricas fueron más altas. Los cuadros muestran diferentes áreas en las que se cuenta con valores radiométricos y geoquímicas, para facilitar la comparación de los valores de uranio equivalente y químico. El mapa muestra la ubicación del área de estudio. El Modelo Digital de Elevación (MDE) en la parte superior derecha de la figura muestra el aspecto topográfico de las áreas mostrados en a) y b). Las curvas de nivel están en msnm.

7.7.2. Resultados

La nueva base de datos con la radiometría del prospecto El Horror incluye 1,668 lecturas con concentraciones equivalentes de uranio (eU), torio (eTh) y concentraciones de potasio (K) (Tabla 14). La Figura 39 muestra una representación esquemática con los valores resultantes, relativos con su posición en el área de estudio. La Figura 39a muestra un aspecto topográfico de esta área, proyectando sobre éste el sistema de hidrológico que drena hacia el noreste del rancho El Horror (Figura 38). Los valores equivalentes de uranio varían entre 2.8 a 2,718 ppm, con las concentraciones más altas situadas en las cuatro sub-áreas indicadas en la Figura 38, las cuales se localizan a aproximadamente 200 m hacia el noroeste del rancho El Horror, y por esta razón esta anomalía es referida como la anomalía radiométrica El Horror.

Esta área ocupa un nivel topográfico relativamente alto, en el flanco noroeste de la SLM. La anomalía yace en el bloque deslizado al este del sitio de la falla normal El Horror, la cual pone en contacto el batolito de la SLM con las rocas volcánicas coetáneas de la Formación Tarahumara (Figura 39).

Los modelos georeferenciados para las concentraciones equivalentes de uranio equivalente (eU), y torio (eTh) y el potasio (K), revelan que estos altos se concentran en la parte noroeste del área (Figura 39b-d), que describe una ligera pero notable particularidad de un "plateau radiométrico" para el uranio y torio (Figura 39b, c). El resumen estadístico para el K, eTh y U se muestra en la Tabla 14.

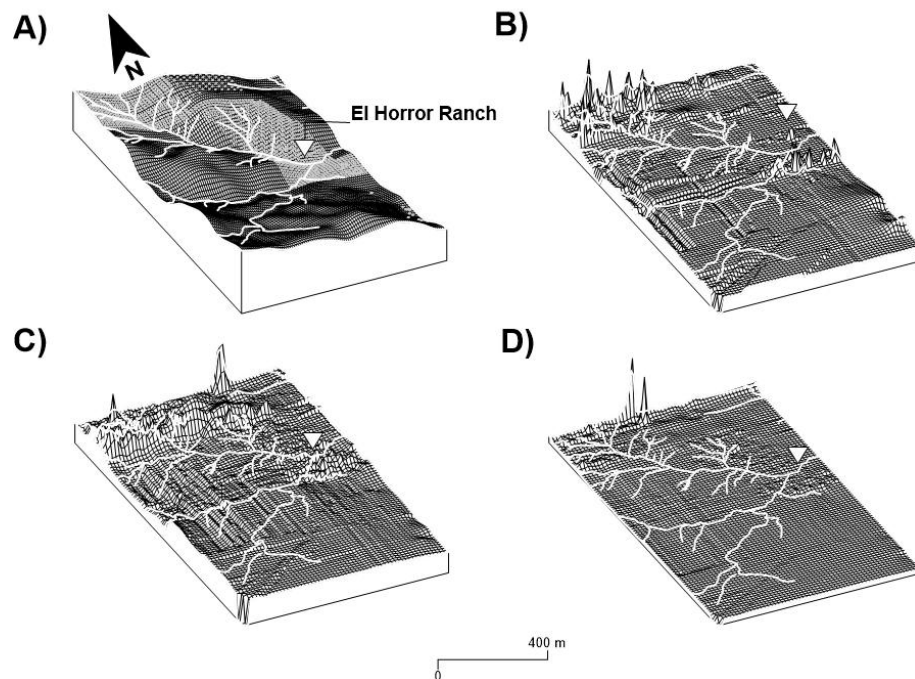


Figura 39. Dispersión espacial de los datos radiométricos y el Modelo Digital de Elevación para la anomalía El Horror. A) Vista topografica; B) distribución del uranio equivalente (eU); C) torio equivalente (eTh); D) distribución del potasio. Las variaciones en el eje vertical de la figura se deben a la homogeneidad de los datos (en D), por tanto, las diferencias entre los valores mínimos y máximos para K son muy cercanos en el área. Los modelos se configuraron empleando SURFER v.13.0 de GoldenSoftware®.

Tabla 14. Resumen estadístico de los valores medidos para el uranio equivalente (eU) y el torio equivalente (eTh) en partes por millón (ppm), porcentaje de potasio (%) y cuencas por segundo (cps) en Becquerels (Bq), obtenidos de los estudios realizados en la anomalía radiométrica El Horror. Los procedimientos estadísticos se realizaron empleando el *freeware* RStudio. La población total de lecturas (N) es igual a 1,668.

	eU (PPM)	eTh (ppm)	K (%)	CPS (Bq)
Min.	2.80	0.00	0.10	244.00
1st Qu.	7.00	20.60	3.40	504.50
Median	8.90	24.20	3.80	570.00
Mean	26.55	28.55	3.99	884.88
3rd Qu.	14.20	32.00	4.50	720.50
Max.	2,718.00	134.40	27.20	32,600.00

La anomalía radiométrica El Horror (Figura 13), detectada por radiometría aérea fue re-evaluada por espectrometría gamma portable en un marco reticular amplio. Los datos resultantes, sin embargo, no soportan las observaciones previas (CNEN, 1963; Bazán-Barrón, 1979; GEOCA, 1959; URAMEX, 1983; Gómez-

Tagle, 1976). En lugar de un sólo pico de uranio, como se esperaba, los estudios indican la presencia de varios sitios con anomalías radiométricas más pequeñas y separadas (Figura 39a-d).

Los altos radiométricos medidos se encuentran en la pendiente sureste de la SLM, justo donde la topografía cambia abruptamente. Más hacia el este, los suelos ricos en materia orgánica rodean al rancho El Horror (Figura 39b) producen valores de uranio equivalente por encima del valor de fondo regional. Esta situación fue el primer indicio para considerar la posibilidad de que los sedimentos provenientes del este de la SLM pudieran haber transportado uranio desde cuerpos mineralizados en los granitoides.

El estudio geoquímico realizado con los sedimentos colectados a lo largo de las corrientes de la porción oeste de la cuenca de El Horror, produce valores relativamente más altos para el uranio. Los resultados son interpolados, y la zona más importante se localiza en el flanco este de la SLM (Figura 40), donde la fracción de sedimentos incrementa progresivamente. Otras dos anomalías en los sedimentos de corriente fueron detectadas al norte y sureste del rancho El Horror (Figura 40). Esta tarea no fue realizada sistemáticamente en toda el área, sin embargo, es justa para indicar que los valores más importantes de uranio en el área de El Horror están en los sedimentos.

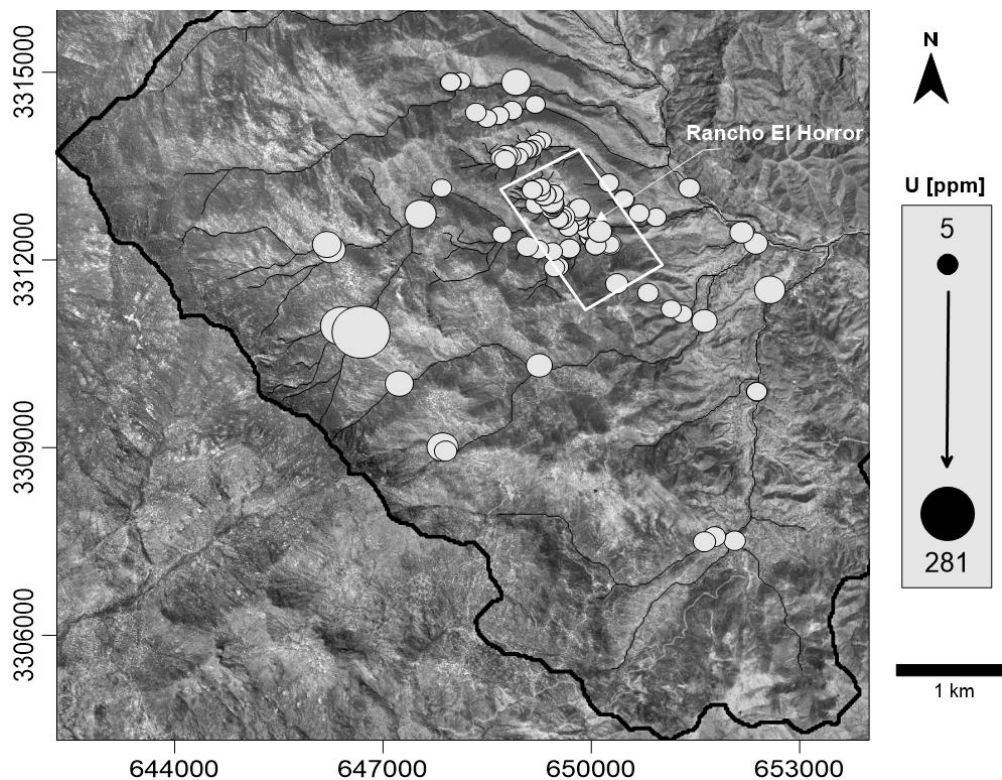


Figura 40. Mapa mostrando los sitios de muestreo donde los datos XRF fueron colectados de los sedimentos, usando un equipo portable de XRF modelo X-5000. Esta área representa un sistema de drenaje en la cuenca al este de la SLM. Las zonas sombreadas representan una interpolación de las concentraciones de uranio, de acuerdo con los valores indicados en la escala de color.

7.8 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM-EDS)

7.8.1 Metodología

Para determinar las fases minerales que contienen U, ocho muestras fueron seleccionadas de las rocas pulverizadas. Las muestras se colocaron en adhesivo de grafito de 1 cm² que se ubica en la cima de un contenedor de muestras de aluminio. Estos contenedores se montan en un carrusel de aluminio y se coloca en una cámara de vacío del SEM. Las muestras fueron determinadas topográficamente y morfológicamente empleando el microscopio JEOL 5900LV equipado con un detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y un sistema de análisis, calibrado para un voltaje de 25 keV, con una magnificación máxima de 1000X. La composición química semi-cuantitativa de las muestras estudiadas fue obtenida

por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), empleando un microsonda Oxford acoplada al Microscopio de Barrido Electrónico.

7.8.2. Resultados

La técnica de alta resolución, como lo es la Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), se empleó para identificar los minerales que continen U y Th, lo cual no fue posible con DRX convencional y por petrografía. Morfológicamente, algunas zonas de las muestras estudiadas poseen rasgos interesantes, como vetillas, zonas de alteración, etc.. El SEM permitió el estudio detallado, y las imágenes de éstos se muestran en la Figura 41. Imágenes a distintas escalas revelan áreas donde los valores de U y picos del La y Ce son ubicados (Figura 41a). La Figura 41b muestra un acercamiento de esta área, donde los valores elementales permanecen relativamente constantes, y las variaciones son probablemente debido a la escala. La Figura 41c muestra otra área con un brillo vitreo donde el uranio también fue detectado en una posible región con un contenido importante de caolinita, acorde con el contenido elemental, el cual muestra que el uranio está en una proporción más baja. La Figura 41d muestra una región magnificada a la izquierda del área analizada, la cual morfológicamente está saturada por un tipo de esférulas. Un acercamiento a esta morfolología revela que corresponde a una superficie rica en hierro, donde el uranio es empobrecido. Una vista más cercana a esta esférula muestra la presencia de pequeñas estructuras en forma de rosetas (Figura 41e). El espectro del análisis de estas rosetas, posee un patrón similar al de las esférulas (Figura 41d), con diferencia en las intensidades de los picos; en estas morfológicas no fue posible detectar el uranio.

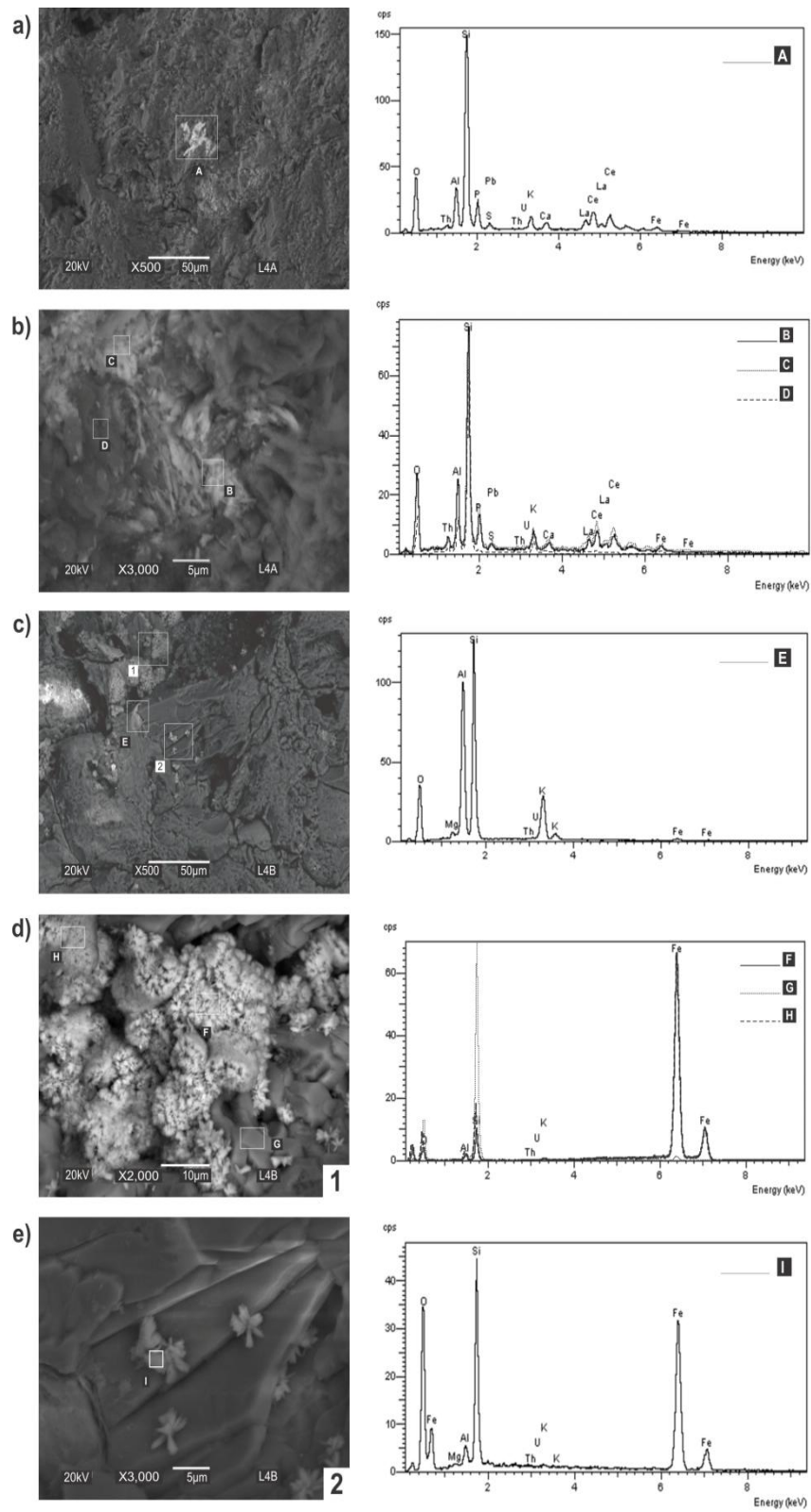


Figura 41. Izquierda: Composición micrográfica de las muestras para las más altas lecturas radiométricas en la anomalía El Horror. Derecha: Espectro del análisis de Microscopío de Barrido Electrónico y Energía Dispersiva de rayos X (SEM-EDX) para las

regiones seleccionadas en las imágenes. a) el área brillante en la parte central de la imagen produce el espectro mostrado a la derecha, que corresponde a un aluminosilicato con un modesto pico de uranio; b) un acercamiento del área brillante del área en (a), donde B, C y D son los puntos donde se incidió el haz de rayos X, y el correspondiente semi-cuantitativo espectro químico que se muestra a la derecha; c) la muestra fue incidida en la region E y el resultante espectro parece corresponder a la sericita. El área brillante a la izquierda puede pertenecer a un óxido de hierro, sin embargo no fue posible determinarlo; 1 y 2 se refiere a las dos siguientes fotomicrografías; d) región 1 de (c) fue estudiada en tres sitios, que corresponden al espectro SEM que se muestran a la derecha. F) y G) muestra una estructura parecida a una esférula comunmente observada se correlaciona fuertemente con un óxido de hierro (goetita); H) revela el espectro que se correlaciona al cuarzo; e) acercamiento a la región 2 en (c), revela la presencia de pequeñas rosetas de un silicato rico en hierro I), el cual, también refuerza esta caracterización, sin embargo no fue posible identificarlo por este medio.

8. Interpretación y discusión de resultados

La anomalía radiométrica El Horror ocurre en un área que muestra evidencia de un fuerte intemperismo y alteración hidrotermal anterior a la mineralización con uranio. Esto explica que el uranio está en desequilibrio en varios lugares del área de estudio, exceptuando aquellos sitios donde los valores de uranio equivalente y elemental es muy similar; si el sistema no es alterado a través del tiempo, la tasa $U/eU \sim 1$, que compara los valores de U elemental contra el U equivalente. Por tanto, entre más desviación posea esta tasa, más grande es el desequilibrio esperado, y la radiometría se vuelve menos precisa como una herramienta para la exploración. En este estudio, sin embargo, no fue posible evaluar esta suposición, básicamente porque los datos radiométricos y elementales no coinciden exactamente en el espacio; sin embargo, podemos realizar la medida central del comportamiento radiométrico y elemental del uranio a nivel regional (Figura 42), que explica porque en la mayor parte de los casos los resultados elementales no concuerdan con los registros en campo, y porque en la mayor parte de los casos éstos indican valores superiores, es decir, $eU \gg U$ y por tanto tienden a valores de U/eU mucho menores que 1.

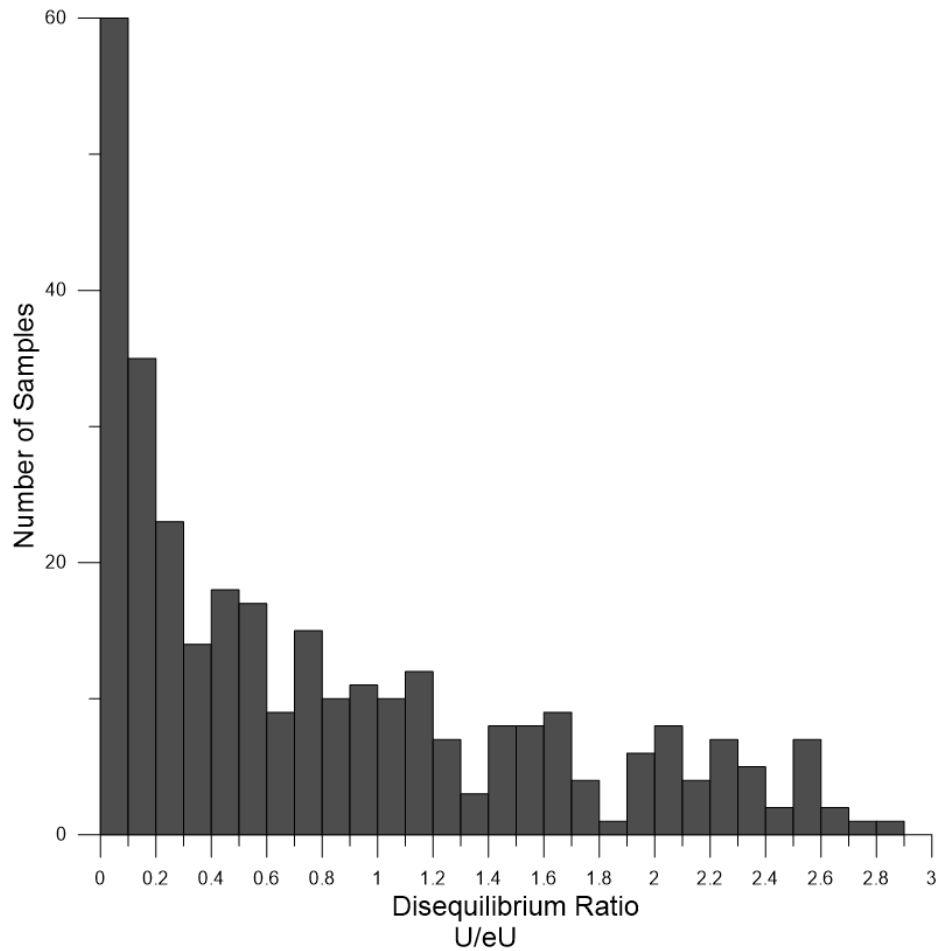


Figura 42. Histograma de las tasas U/eU para para porción sureste de la Sierra La Madera, para evaluar el nivel de desequilibrio en la zona de estudio.

La Figura 43a muestra que los valores radiométricos son consistentemente observados en las cuatro regiones indicadas en la Figura 38 y 39. La Figura 43b también muestra la presencia de uranio elemental en estas regiones, aunque no son regulares, posiblemente debido a la diferencias en la densidad de muestreo. Además, esta situación puede ser aumentada por el hecho de que los valores <60 ppm no fueron tomados en cuenta para realizar la figura. Las diferencias más notables se observan en la región más cercana al norte, donde el área marcada es revelada radiométricamente y no por su contraparte de uranio elemental. Quizá esto sólo es aparente debido a la escala empleada y el método de interpolación.

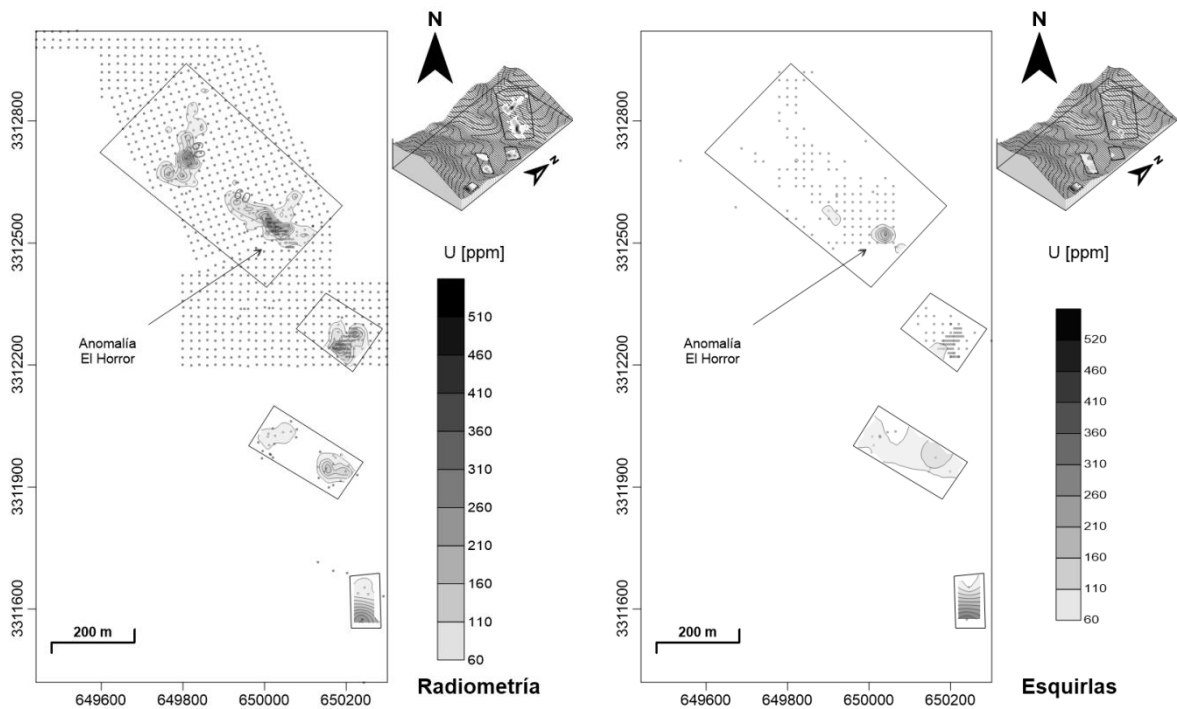


Figura 43. Los mapas muestran cuatro regiones indicadas en la Figura 38, donde los nuevos datos son previstos en este trabajo. a) Mapa radiométrico que muestra los contornos del eU (ppm); b) Mapa de las muestras de esquirlas que muestra los contornos del U (ppm).

La Figura 42a muestra la ubicación de los nuevos estudios radiométricos realizados con el espectrómetro-gamma portátil. Puede notarse que las zonas anómalas con valores de alrededor de 60 ppm se encuentran en las cuatro regiones seleccionadas, pero los valores más regulares y más altos son concentrados en el área localizada más al norte, la cual incluye al Horror. La Figura 42b muestra los contornos basados en los valores de uranio elemental obtenidos. Aunque no exactamente, existe una aparente correspondencia en las zonas anómalas basado en estos datos con anomalías radiométricas mostradas en la Figura 42a. Nuevamente, los valores más altos se localizan en la anomalía histórica El Horror, donde los valores más altos de uranio elemental es ~284 ppm. En ambos estudios la región más pequeña y más al sur es interesante, ya que alcanza una concentración de uranio elemental de ~504 ppm. Sin embargo, este descubrimiento requiere de estudios más detallados para probar esta anomalía, ya que fue detectada a partir de muy pocos puntos con datos. Además, esta

anomalía no fue detectada por los estudios radiométricos realizados por URAMEX durante los años 70s.

En nuestro esfuerzo por identificar las especies mineralógicas que contienen uranio, no fue posible detectar algún espécimen en el laboratorio como en el trabajo de campo, incluso la presencia de autunita que fue reportada en los primeros estudios. Así, ningún mineral de uranio se localizó durante los estudios posteriores en los laboratorios en el ININ. Sin embargo, la existencia de uranio se probó en una forma muy singular, acorde con el espectro SEM (Figura 41). Basado en estos estudios, nuestra interpretación es que los valores de uranio fueron involucrados en un proceso particular, similar al descrito por Tardy y Nahon (1985), que consiste en el mecanismo de formación de concreción, que sugiere que todo el uranio fue incorporado en estas estructuras por el fenómeno de sorción (adsorción/absorción no es posible distinguir entre éstos). Ésto se ilustra en la Figura 41, donde en la primer etapa el uranio es adsorbido desde una fase fluida y fijado en un aluminosilicato, el cual puede corresponder con una arcilla (Figura 41a-c). Posteriormente, en una etapa subsecuente, durante la nucleación de las concreciones, el uranio es remplazado por hierro y es removido del sistema (Figura 41d-e).

La Espectroscopía Raman permite determinar distintas fases minerales que continen uranio, caracterizadas como rutilo/anatasa, uvita, bukouvskite y alanita-La como las fases más probables que potencialmente pueden colocar uranio por sorción, particularmente a los iones uranilo (UO_2^{+2}).

El análisis de los espectros Mössbauer permiten la identificación del Fe^{+3} y Fe^{+2} con relaciones superiores para el Fe^{+3} en los sitios octahedrales, con una muy marcada distorsión y con claras inhomogeneidades (Tabla 12). Aunque la cantidad de Fe^{+2} está en una misma porción en el 75% de los espectros L2, L3 y L5 (Figuras 33-36).

La variación del nivel freático o la exhumación del terreno permite la generación de drenaje ácido, principal precursor en la movilización del uranio. Este mecanismo permite la liberación del uranio ya sea de una roca o un depósito. La evidencia de

que este mecanismo ocurrió en El Horror es la presencia de los vacíos en la roca, que dejó la destrucción de la pirita (*boxworks*) (Fotografía 1) y que se tienen puntos muy localizados con concentraciones de uranio por encima del valor modal para el mismo material de manera espacial y radiométrica (Tabla 14, Figura 42).



Fotografía 1. Textura *boxwork* en la traquiandesita donde se localiza la anomalía El Horror. La generación de esta textura requiere de la fluctuación del nivel freático, además del desarrollo de fracturas en el macizo rocoso, seguido de un lixiviado de sulfuros remanentes en la zona de oxidación. La textura es producto de la destrucción de la pirita, misma que es afectada por el intemperismo, por lo que gradualmente desaparece.

El valor promedio del uranio es significativamente más bajo que el valor promedio calculado con los datos del SGM. Se pensaba que sería posible tener valores mucho más elevados para el uranio, en las rocas expuestas en el área de El Horror; sorpresivamente no fue así, pese a que los estudios radiométricos señalan la presencia de una importante anomalía. Por su parte, ni el torio ni el potasio mostraron tales variaciones.

Finalmente, el cuerpo que presenta la anomalía radiométrica posee una serie de coloraciones que van desde el amarillo hasta un rojo oscuro, los cuales han sido interpretados como los niveles de alteración o exposición de la roca fresca al

oxígeno o agentes reductores. El U^{+6} y U^{+4} pueden ser vinculados mediante el ion UO_2^{+2} ; bajo condiciones oxidantes existe una tendencia a transformar el U^{+4} a UO_2^{+2} y no directamente a compuestos con U^{+6} , lo mismo ocurre durante la reducción. La energía necesaria para este proceso es de ± 15.4 kcal (62.76 kJ) (Garrels 1955). Por otra parte (Parker y Khodakovskii, 1995) el monto energético para la oxidación-reducción del hierro es de ± 17.75 kcal (74.27 kJ). Lo anterior indica que el uranio se oxida antes que el hierro, por lo que una vez oxidado el Fe, el uranio ya se habrá movilizado, razón por lo cual las distintas coloraciones son útiles si se relacionan con la movilidad del uranio o para relacionarlo con el desequilibrio secular entre eU/U.

El ^{214}Bi es el primero hijo, producto de la desintegración del ^{238}U , que es detectable por un espectrómetro de rayos gamma. Idealmente, en un sistema cerrado, la concentración del ^{214}Bi (eU) es directamente equivalente al uranio químico (U). Sin embargo, la diferencia de la movilidad de los hijos del uranio entre ^{238}U y ^{214}Bi pueden no ser equivalentes. Cualquier condición donde eU no es equivalente con la concentración de U se conoce como desequilibrio secular (Bradshaw y Lett, 1980). Por tanto, se sugiere que en El Horror, transitó una gran cantidad de uranio, con concentraciones tan altas como las anomalías más altas detectadas, pero que sólo dejaron detrás ^{214}Bi y otros productos de la serie de decaimiento del ^{238}U , lo que permite la detección de la anomalía radiométrica en la actualidad. El mecanismo propuesto se muestra en la Figura 43.

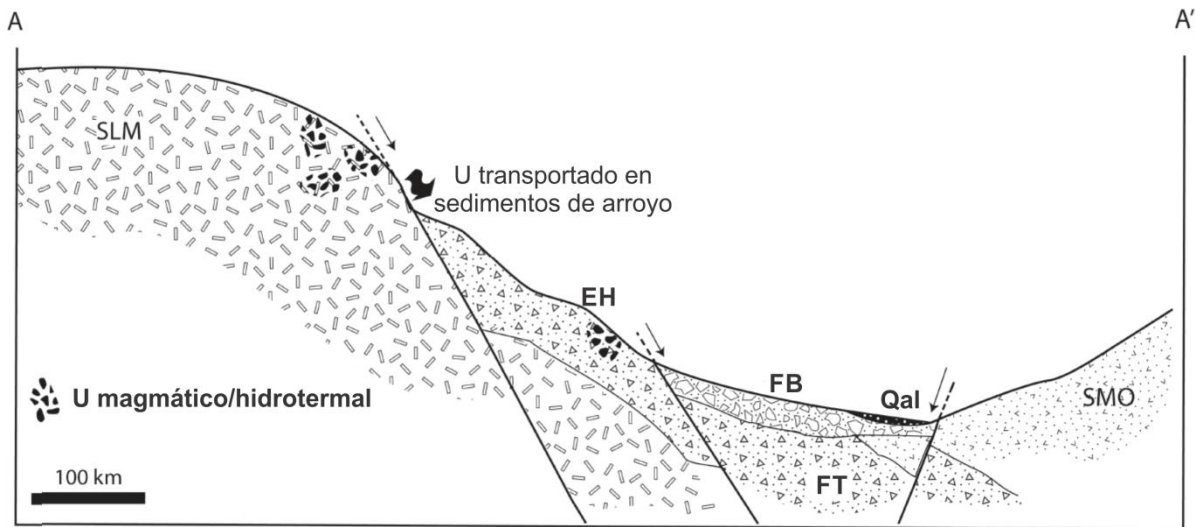


Figura 44. Sección geológica y el modelo propuesto para explicar la detección de la anomalía radiométrica El Horror. El modelo anticipa que la paragénesis en los sistemas hidrotermales está definido por la tasa de cationes/ H^+ en solución (Utada, 1980), permite concluir que el tipo de alteración fue intermedia a una distancia superior a 2 km, como lo señala la mineralización identificada mediante los espectros Raman y los difractogramas de rayos X. SLM = Sierra La Madera; EH = El Horror; FB = Formación Baúcarit; FT = Formación Tarahumara y SMO = Sierra Madre Occidental. La sección corresponde al mapa de la Figura 15.

9. Recomendaciones

La radioactividad posee una relación al color que posee el óxido de hierro y su mineralogía (Figura 45). Por lo que sería interesante analizar las tasas Fe^{+3}/Fe^{+2} para evaluar el grado de oxidación y su intensidad en la roca hospedante. La escala de colores y el porcentaje de los óxidos de hierro se tomaron de Roger (2011), y empíricamente se observaron variaciones en la radiometría y el color de la roca, obteniendo los valores más altos en las zonas con mayor cantidad de jarosita (zonas de color amarillo).

La posibilidad de existencia de uranio en el área de estudio, está sugerida por las altas medidas radiométricas que emite la roca huésped; esta anomalía radiométrica fue nombrada como El Horror (URAMEX, 1983). Sin embargo, la presencia de uranio en esta anomalía, la especiación y su mecanismo de depósito, permanecen desconocidos o, por lo menos, inciertos. Lo anterior depende de la distribución de los agentes reductores que pudieron encontrarse en

la roca, o como lo sugiere la condición actual de la anomalía, la actividad de oxígeno y el mecanismo de oxidación que liberó el uranio, dejando detrás cantidades significativas de radionúclidos hijos como para emitir las actividades anómalas. Las diferencias en la pigmentación de la roca indican cambios sustanciales en el ambiente del depósito; su identificación es de gran importancia para definir los principales mecanismos y ambientes característicos de los procesos fisicoquímicos. Se sabe que los óxidos de hierro toman esta pigmentación o son causa de ello (Figura 44). Una herramienta muy útil para el estudio de los óxidos de hierro es la espectroscopía de Mössbauer (Herzenberg y Riley, 1970; Greenwood y Gibbs, 1971).

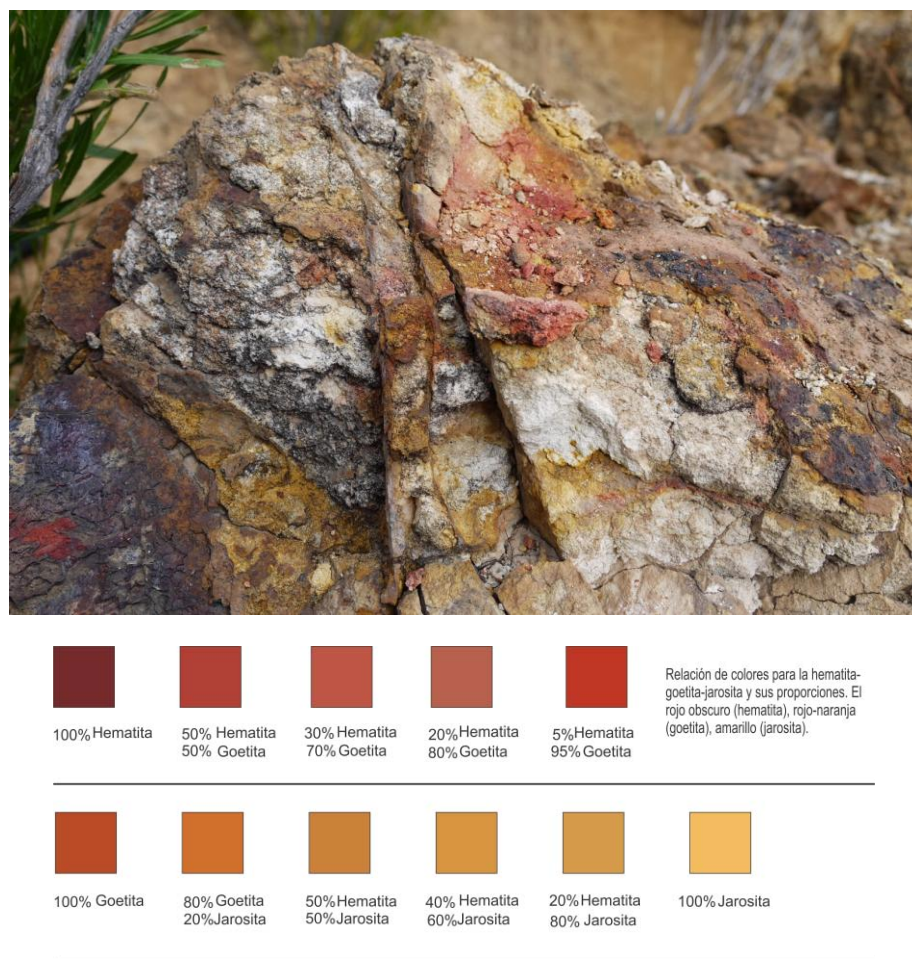


Figura 45. Pigmentación que adquiere la roca en el que se localiza la anomalía El Horror, y su mineralogía respectiva. El índice de colores es una propuesta de Taylor (2011), la

radiometría aumenta en los colores claros (amarillos) y disminuye en los colores oscuros (rojo mate).

10. Conclusiones

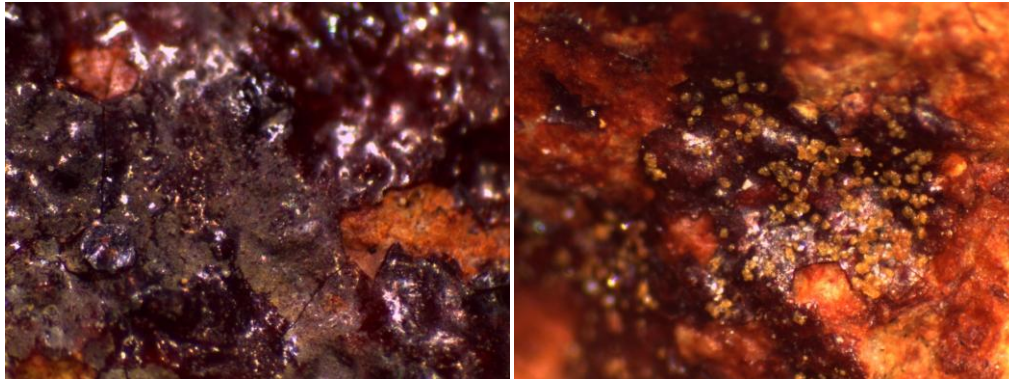
10.1 Generales

Las muestras con un bajo contenido de Fe^{+3} corresponden a la ilita, de la roca clasificada como andesita-traquiandesita con un alto grado de alteración, sin evidencia de las "embarraduras" o una especie mineral de uranio. Por el contrario, las muestras con altas concentraciones de Fe^{+3} se ubican en los minerales de hidroferritas en la misma roca, que corresponden con la coloración ocre en la roca, lo que se ubica espacialmente en las zonas con mayor alteración, en la cual se ubican las anomalías radiométricas más altas, lo que no implica que existan concentraciones de uranio químico coincidente. El resultado de los análisis nos permite corroborar la presencia de procesos fisicoquímicos que crearon un ambiente moderadamente oxidante en lugar de uno reductor durante el depósito. Este ambiente permitió la neo-formación de ferridrita y esférulas de goetita, proceso que liberó el uranio adsorbido en las arcillas en un proceso similar al reportado por Tardy y Nahon (1985).

La presencia del uranio en este depósito y el mecanismo de transporte, especiación y depósito permanecen aún inciertos; la única evidencia de su existencia está sugerida por las altas medidas radiométricas que emite la roca huésped.

En el sitio de estudio se puede observar que la coloración de los óxidos de hierro va desde amarillo brillante hasta rojo, lo cual sugiere las distintas fases de oxidación o especies de hierro en el depósito. La presencia de estos óxidos es "normal" en el sitio debido al intenso fracturamiento y a la evidente influencia de alteración hidrotermal, mecanismo que preparó la roca para que pudiera adsorber los cationes de uranio o al ión uranilo sobre su superficie, usualmente en forma de pátina sobre la roca, que puede interpretarse como una neo-mineralización de carácter meta-estable (Fotografía 2), el cual solo es identificado por su

radioactividad y por presentar fluorescencia con luz UV, solo en sitios con alta concentración de éste.



Fotografía 2. Óxidos de hierro presentes en la traquiandesita que hospeda la anomalía radiométrica El Horror. Los óxidos de hierro observados son una transición que va desde goetita (rojo oscuro) - hematita (rojo claro) - jarosita (amarillo), los cristales observados sobre la costra de goetita es jarosita.

En su trabajo de 1996, Murakami et al., reportan que los minerales de hierro son formados durante el intemperismo de la clorita, y que la ferrihidrita es el primer mineral que se forma (Murakami et al. 1997). Sato et al. (1997) recientemente encontró nódulos de Fe en depósitos secundarios, donde éstos reportan que los nódulos contienen más del 8% de U (Murakami et al. 1997). Parecidos a los observados mediante SEM en las muestras de este estudio (Figura 41d).

Se especula que estos óxidos fueron precipitados debido a la variación del nivel freático, dando origen a un drenaje ácido, cuya mejor evidencia son los vacíos debido a la destrucción de la pirita en la roca huésped de la anomalía (Fotografía 1), lo que dio origen a las distintas pigmentaciones y costras de alteración del material que recubre la roca (traquiandesita) que hospeda la anomalía radiométrica. Aquellas de color rojo oscuro, corresponde a goetita, un hidróxido de Fe^{+3} que tiene su origen al incorporar más oxígeno a la molécula de hematita. Sobre este mineral se forma una pátina de color amarillo, formada, ya sea por, limonita o jarosita, óxidos de hierro con más exposición al oxígeno (Fotografía 2).

La generación de ácidos debido al intemperismo de los sulfuros, resulta en una agresiva disolución de uranio de las rocas y sedimentos (Wanty et al.1999). Las soluciones ácidas de los drenajes ácidos son generados al oxidar la pirita y otros sulfuros (Wanty et al.1999). La lixiviación del uranio de las rocas por estas soluciones ácidas ricas en sulfuros son análogas a los procesos industriales de lixiviación del uranio con soluciones de ácido sulfúrico (Riese, 1978; White et al. 1984).

La principal incógnita en la anomalía radiométrica de uranio El Horror (ARUH) es el origen de la radiación que ha dado lugar a una falsa expectativa sobre el contenido de uranio. Existe una clara evidencia del transporte del uranio por drenaje ácido (i.e., Aubert et al., 2004; Fernandes et al., 2006; Crespo et al., 2003), proceso que se espera ha dado origen a las anomalías radiométricas, las cuales, tienen su origen en los isótopos hijos de la cadena de decaimiento del U y Th (Vértes et al., 1998; USGS, 1959). La anomalía está contenida en un cuerpo arcilloso donde se asume que la radioactividad tiene su origen como resultado de un proceso de adsorción iónica (i.e., Idemura S. 1989; Valášková y Martynková, 2012; Taylor et al., 1968). La geología de la zona de interés es de suma complejidad y diversas técnicas analíticas son necesarias para realizar un análisis detallado de estos cuerpos arcillosos.

La Espectroscopia Mössbauer (EM) para ^{57}Fe es una de estas herramientas que pudiera brindar información sobre el entorno químico dentro del cual puede encontrarse el uranio y eventualmente ofrecer información sobre posibles mecanismos de adsorción que están presente en la anomalía radiométrica El Horror (i.e., Sitek J et al., 2013; Kuzmann E. et al., 2003; Diamant y Pasternak, 1982; Greenwood y Gibb, 1971; Wilson, 1996; Crespo et al., 2003). En términos generales, la distribución del uranio en estos cuerpos arcillosos estaría principalmente controlada por las condiciones óxido-reductoras (redox) y en un segundo plano por el pH del medio en el que se movió el uranio de inicio (i.e., Diamant y Pasternak, 1982; Merkel y Hasch-Berger, 2008).

10.2 Particulares

- La anomalía uranífera El Horror en el noroeste de Sonora no es un depósito hidrotermal asociado al magmatismo Laramide (80-40 Ma), aunque si es hospedado en una andesita fuertemente alterada debido al hidrotermalismo, y secuencias de traquiandesita. La mineralización consiste esencialmente de óxidos de hierro, y no se tienen especies minerales de uranio identificadas en campo.
- Los estudios radiométricos previos y nuevos, confirman un potencial anómalo para el uranio en El Horror. Sin embargo, la geoquímica elemental revela que el uranio esperado fue en su mayor parte removido por fluidos hidrotermales y/o meteóricos, y los estudios radiométricos conducidos posiblemente registraron el ^{214}Bi y ^{208}Tl . El uranio es más fácil de remover en relación al hierro, debido a su habilidad para cambiar a estados de oxidación más altos (particularmente U^{+6} en complejos UO_2^{+2}). Esto explica porque el uranio equivalente y elemental no son consistentes en el estudio, particularmente donde los óxidos de hierro son dominantes (hematita, goetita y jarosita).
- Aparte de la anomalía El Horror, los valores de uranio más importantes están asociados con sedimentos provenientes del flanco este de la Sierra La Madera (SLM) (Figura 40). Actualmente, los valores más altos son aquellos cercanos al batolito. Esto señala el potencial del uranio hospedado en el cuerpo de la SLM, la cual necesita de más estudios para evaluarla.
- La espectroscopía Raman revela que el rutilo/anatasa, uivita, bukouvskyta y alanita-La, pueden representar una mineralización primaria de uranio. Esto es confirmado por difractogramas, los cuales se refieren a la muscovita, albita y philipsita como candidatos para incorporar uranio al sistema.

- Como recomendación, debido a que este estudio no pudo concluir sobre el verdadero potencial del Horror, y de la región de la SLM en general, como contenedores del uranio, es necesario realizar una campaña más ambiciosa basado en el muestreo sistemático de esquirlas, sedimentos de arroyos, estudios radiométricos y el análisis asistido por sensoria remota. Un estudio complementario puede incluir muestreo de agua subterránea y emanaciones de radón, para evaluar el sistema bajo condiciones reductoras; es decir, cero movilidad para el uranio.

La identificación de la mineralogía de las muestras se llevó a cabo mediante petrografía, Difracción de Rayos X, Espectroscopia Raman y Microscopia de Barrido Electrónico. Estos estudios permitieron la definición de una asociación mineral complementaria con minerales de hidroferrita e illita, mediante los espectros Mössbauer, sin embargo, sólo es posible localizar uranio absorbido en las arcillas (illita) y en yttrotantalita-Y, pero en ningún mineral uranífero per-se. Sin embargo, los minerales de uranio suelen estar acompañados por minerales como el rutilo, titano-magnetita, zircón, barita y apatita, también por anatasa, siderita, dolomita, calcita, hematita, óxidos de hierro y minerales arcillosos (montmorillonita, illita y caolinita).

11. Referencias bibliográficas

- Ahrens L.H., 1952, The use of ionization potentials Part 1., Ionic radii of the elements, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2:155-169 p.
- Aubert D., Probst A. y Stille P., 2004, Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France), *Applied Geochemistry*, 19:899-916 p.
- BANXICO, 2009, Regímenes Cambiarios en México a partir de 1954, Banco de México, 14p.
- BANXICO, 2017, Sistema de Información Económica, www.banxico.org.mx.
- Bayliss, P.; Erd, D. C.; Mrose, M. E.; Sabina, A. P.; Smith, D. K., 1986, Mineral Powder Diffraction File Date Book. JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania, 1986.
- Bazán-Barrón 1981, Distribución y metalogénesis de la provincia uranífera del Mesozoico de México. *Revista GEOMIMET*, 112:65-96 p.
- Bazán-Barrón S., 1979, Metalogénesis de la faja estructural mexicana, *Geología Económica y Metalogénesis*, URAMEX, 44 p.
- Bradshaw P.M.D. y Lett R.E.W., 1980, Geochemical Exploration for Uranium Using Soils, *Journal of Geochemical Exploration*, 13:305-319 p.
- Burns P.C., 1999, The crystal chemistry of uranium, in: Burns P.C. y Finch R., 1999, Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, *Reviews in Mineralogy*, v.38, 23-90 p.
- Cabrera-Valdez M.E., 1975, Exploración geológica de depósitos uraníferos en la Cuenca de Burgos, Instituto Politécnico Nacional – Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, 80 p., (Tesis).
- Calas G., 1979, Etude expérimentale du comportement d l'uranium dans les magmas, etats d'oxydation et de coordinance., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43:1521-1531 p.
- Calmus T., Vega-Granillo R., and Lugo-Zazueta R., 2011, Evolución geológica de Sonora durante el Cretácico Tardío y el Cenozoico, en Calmus T. ed., *Panorama de la geología de Sonora*, México: Universidad Nacional

- Autónoma de México, Instituto de Geología, Boletín 188, Cap. 7, 227-266 p.
- Campos M. M. H., 1981, Informe de geología superficial en proyecto huasabas en municipios de Huasabas y Granados, Informe Técnico, URAMEX, 49 p.
- CFE, 2011, Informe de avance de los estudios de evaluación geológico minera del proyecto mina La Preciosa, Mpio. de Nazas, estado de Durango, I-KA3AJ-GEOL-GEOL-10-0211-17, Comisión Federal de Electricidad, 93 p.
- CFE, 2012, Informe de estudio geológico de los recursos energéticos en el proyecto Húasabas, Sonora, México, I-KA3BB-GEOL-GEOL-26-0212-4, Comisión Federal de Electricidad, 150 p.
- Chávez-Aguirre J.M., 1974, Estudio geológico radiométrico del área al SW de Ciudad Mier, Tamaulipas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 87 p., (Tesis).
- Cherkasova E.V., and Ryzhenko, 2010, Physicochemical Computer Model for the Formation of the Granitoid-Associated Uranium Mineralization, *Geochemistry International*, 48:238-259 p.
- CNEN, 1963, Posibilidades uraníferas del estado de Sonora, especialmente por lo que respecta a los depósitos cupro-uraníferos, Comisión Nacional de Energía Nuclear, Hermosillo, Sonora, 21 p.
- CNEN, 1955, Búsqueda de yacimientos de uranio-traducción y adaptación del folleto publicado por la comisión de energía atómica y por la oficina de levantamientos geológicos de los Estados Unidos (The United States Atomic Energy Commission and The United States Geological Survey), Dirección General de Minas y Petróleo, 49p.
- Crespo M.T., Pérez del Villar L., Quejido A.J., Sánchez M., Cózar J.S. y Fernández-Díaz M., 2003, U-series in Fe-U-rich fracture fillings from the oxidised cap of the "Mina Fe" uranium deposit (Spain): Implications for processes in a radwaste repository, *Applied Geochemistry*, 18:1251-1266 p.
- CRM, 1986, Marco geológico general para la exploración por uranio, Consejo de Recursos Minerales - Gerencia de Exploración Geofísica - División:

- Exploración por Uranio, SIGMA-CRM: TI-330182, 57p.
- Cuney M. y Kyser K., 2008, Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration, Short Course Series, 39, Mineralogical Association of Canada, 256 p.
- Cunha P.D. and Narayana Y., 2012, Comparison of methodologies of gamma ray spectrometer and X-ray fluorescence, Indian Journal of Pure and Applied Physics, 50:524-526 p.
- Czubek J.A. and Lenda A., 1968, Energy distribution of scattered gamma-rays in natural gamma-logging. Symp. Use Nuclear Techniques Prospecting, Develop. Mineral Resources, Buenos Aires, International Atomic Energy Agency, Vienna, 11 p.
- Dahlkamp F.J., 1993, Uranium ore Deposits, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg, Germany, 471 p.
- Dahlkamp F.J., 2010, Uranium Deposits of the World: Asia, Springer, 536 p.
- Damon, P.E., Shafiqullah, M., Roldán-Quintana, J., Cochemé, J.J., 1983, El batolito Laramide (90-40 Ma) de Sonora: Memorias de la XV Convención Nacional de la AIMMGM, Guadalajara, Jalisco, 63-95 p.
- De la Vega C.J.J., 1973, Métodos de explotación de la mina El Nopal, Universidad Autónoma de Chihuahua-Escuela de Ingeniería, México, 103 p., (Tesis).
- Diamant A. y Pasternak M., 1982, Characterization of adsorbed iron in montmorillonite by Mössbauer Spectroscopy, Clays and Clay Minerals, 30:63-66 p.
- Dubessy J., Audeoud D., Wilkins R.W.T. y Kosztolanyi C., 1982, The use of the Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions, Chemical Geology, 37:137-150 p.
- Duval J.S., 1990, Modern aerial gamma-ray spectrometry and regional potassium map of the conterminous United States, Journal of Geochemical Exploration, 39:249-253 p.
- Elías-Herrera M., 1976, Explotación y Beneficio de los minerales uraníferos del yacimiento Las Margaritas, sierra de Peña Blanca, Mpio. De Villa Aldama,

- estado de Chihuahua, Universidad Autónoma de Zacatecas- Escuela de Ingeniería, 92 pp. (Tesis).
- Etz E.S., Rosasco G. y Cunningham W.C., 1977, en: G.W. Ewing, ed., Environmental Analysis, Academic Press, New York, pp. 295-340 p.
- Etz E.S., Rosasco G. y Blaha J.J., 1978, en: Toribara T.Y. y Colema J.R., ed., Environmental Pollutants, Plenum Publishing Corp., New York, 413 - 458 p.
- Farrell J., Bostick W.D., Jarabek R.J. y Fiedor J.N., 1999, Uranium Removal from Ground Water using zero valent iron media, Ground Water, 37:618-624 p.
- Fernandes H.M., Reinhart D., Lettie L., Franklin M.R., 2006, Innovative Approach to Prevent Acid Drainage from Uranium Mill Tailing Based on the Application of Na-Ferrate (VI), WM'06 Conference, February 26-March 2, Tucson, Az, 13 p.
- Ferriz-Dominguez H., 1977, Estudio Metalogénico del Yacimiento Uranífero de La Coma, Universidad Nacional Autónoma de México – Facultad de Ingeniería, México, 230 pp., (Tesis).
- Fontcuberta J., 1985, Revista Colombiana de Química, 14:99-116 p.
- Foot R.S., 1968, Improvement in airborne gamma-radiation data analyses for anomalous radiation by removal of environmental and pedologic radiation changes (SM-122/13), in: Nuclear Techniques and Mineral Resources, International Atomic Energy Agency, Vienna, 187-194 pp.
- Ford K., Harris J.R., Shives R., Carson J. y Buckle J., 2008, Remote predictive mapping 2, Gamma Ray Spectrometry: a tool for mapping Canada's North, 35,109 p.
- Frodel C., 1958, Systematic mineralogy of uranium and thorium, U.S. Geological Survey Bulletin, 1064, 400 p.
- Gabelman J.W. y Krusiewski S.V., 1967, Uranium Deposits of Mexico, U.S. Atomic Energy Commission-Division of raw materials, RME-4099|TID UC-51, 27 p.
- Garrels M.R., 1955, Some thermodynamic relations among the uranium oxides and their relation to the oxidation states of the uranium ores of the Colorado

- plateaus, U.S. Geological Survey, 25, 1004-1021 p.
- Gasty R.L., Minty B.R.S., 1995, A guide to technical specifications for airborne gamma-ray surveys, Record 1995/60, Australian Geological Survey Organisation, 89 p.
- GEOCA, 1959, Informe de avance de los trabajos de exploración por berilo y uranio, llevados a cabo en la Sierra Oposura, en el municipio de Moctezuma, estado de Sonora, Geólogos Consultores Asociados, 45 p.
- Gómez-Tagle V.A., 1976, Informe anual de actividades geológico-radiométricas desarrolladas por las superintendencia Sonora, durante 1976, 26p.
- Goypiron A., Foglizzo R., Forgerit J.P., de Lozé C., Lambert C. y Chesselet R., 1982, en: Albaiges J., ed., Analytical Techniques in Environmental Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 389-395 pp.
- Grasty, R.L., 1997. Radon emanation and soil moisture effects on airborne gamma ray measurements. Geophysics, 62:1379-1385 p.
- Grasty, R.L., Cox, J.R., 1997. A carborne gamma ray spectrometer system for natural radioactivity mapping and environmental monitoring. In RESUME 95, Rapid Environmental Surveying Using Mobile Equipment, Report, Nordic Nuclear Safety Research Secretariat, 71-90 p.
- Greenwood N.N. y Gibbs T.C., 1971, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London, 659 p.
- Guillén-Ramos O.E., 1981, Estudio Geológico – Radiométrico de exploración por uranio en el área de Tlaxiaco, Edo. de Oaxaca, Instituto Politécnico Nacional – Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, 80 pp., (Tesis).
- Gütlich P., Link R., Trautwein A., 1978, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer Verlag, Berlin, 569 p.
- Hernández-Hernández A., 1977, Modelo Metalogenético de los yacimientos uraníferos del área de la Sierrita Nuevo León y Tamaulipas, Universidad Nacional Autónoma de México – Facultad de Ingeniería, México, 77 pp., (Tesis).
- Herzenberg C.L. y Riley D.L., 1970, Current Application on Mössbauer Spectroscopy in Geochemistry. En: E.L. Grove (editor), Developments in

- Applied Spectroscopy, VIII. Plenum Press, New York, N.Y., 177-291 p.
- Holden N.E., 1977, Atomic Weights of the Elements, International Union of Pure and Applied Chemistry, Inorganic Chemistry Division-Commission on Atomic Weights, Pure and Applied Chemistry, 51:405-433.
- IAEA, 1976, Exploration for uranium ore deposits, Proceedings of a symposium Vienna, 29 March- 2 April 1976 jointly organized by the IAEA and NEA (OECD), 806p.
- IAEA, 1991. Airborne Gamma Ray Spectrometer Surveying, Technical Reports Series, 323, IAEA, Vienna, 116 p.
- IAEA, 2003, Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data, IAEA-TECDOC-1363, International Atomic Energy Agency, 179 p.
- IAEA, 1984, Surficial Uranium Deposits-Report of the working group on uranium geology organized by the international atomic energy agency, Vienna, 236 p.
- Ibarra-Mora P., 1975, Estudio Geológico radiométrico de la anomalía San Martín, municipio Sierra Mohada, Coahuila, Universidad Nacional Autónoma de México – Facultad de Ingeniería, México, 108 pp., (Tesis).
- Idemura S., Suzuki E. y Ono Y., 1989, Electronic State of iron complexes in the interlayer of hydrotalcite-like materials, Clay and Clay Minerals, 37:553-557 p.
- Ishikawa Y., Saito N., Arai M., Waanabe Y. y Takei H., 1985, A new oxide spin-glass system of (1-x) FeTiO₃-XFe₂O₃ Magnetic properties, Journal of the Physical Society of Japan, 54:312-325 p.
- Kojima S., Takeda S. and Kogita S., 1994, Chemical factors controlling the solubility of uraninite and their significance in the genesis of unconformity-related uranium deposits, Mineralium Deposita, 29:353-360 p.
- Krauskopf K.B., 1967, Introduction to Geochemistry, McGraw-Hill, 721 p.
- Kuzmann E., Homonnay Z., Nagy S., Nomura K., 2003, Mössbauer Spectroscopy, En: Handbook of Nuclear Chemistry, ed., Vértes A., Nagy S., Klencsár Z., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 3:109-187 p.
- Laetsch T. and Downs R., 2006, Software for identification and refinement of cell

- parameters from powder diffraction, Data of minerals using the RRUFF Project and American Mineralogist Crystal Structure Databases, Abstracts from the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, Kobe, Japan, 23-28 July.
- López-Santoyo F. A., 1976, Estudio Geológico-Geofísico de la sierra Peña Blanca, Estado de Chihuahua, Universidad Nacional Autónoma de México – Facultad de Ingeniería, México, 93 pp., (Tesis).
- Lounejeva E., Ostroumov M. y Sánchez-Rubio G., 2000, Polimorfos de alta presión de sílice en las impactitas de Chicxulub, México – Resultados de espectrometría Raman, Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 17:137-141 p.
- Løvborg, L., Kunzendorf, H. & Hansen, J. 1968: Use of field gamma-spectrometry in the exploration of uranium and thorium deposits in South Greenland. En: Nuclear techniques and mineral resources, Vienna: International Atomic Energy Agency, 197–211 p.
- Marie-Thérèse Ménager, Catherine Menet, Jean-Claude Petit, Cathelineau M. y Côme B., 1992, Dispersión of U, Th, and REE by water-rock interaction around an intragranitic U-vein, Jalerys Mine, Morvan, France, Applied Geochemistry, 1:239-252 p.
- Melgarejo, J.C., 1997, Atlas de asociaciones minerales em lámina delgada. Universitat de Barcelona, 1,706 p.
- Merkel B.J. y Hasche-Berger A., 2008, Uranium, Mining and Hydrogeology, Springer, 988 p.
- Misra K.C., 2012, Introduction to Geochemistry-Principles and Applications, Blackwell Publishing, 456 p.
- Murakami T., Isobe H., Sato T. y Ohnuki T., 1996, Weathering of chlorite in a quartz-chlorite schist: I. Mineralogical and chemical changes, Clays and clay minerals, 44:244-256 p.
- Murakami T., Ohnuki T., Isobe H. y Sato Tsutomu, 1997, Mobility of uranium during weathering, American Mineralogist, 82:888-899 p.
- Murillo-Olayo E., 1978, La Geoestadística aplicada al mineral de uranio,

- Universidad Nacional Autónoma de México – Facultad de Ingeniería, México, 107 p., (Tesis).
- Parga-Pérez J. J., 1976, Proyecto de explotación y beneficio por el sistema de lixiviación in-situ del yacimiento cuprouranífero Luz del Cobre, Municipio de Soyopa, estado de Sonora, Universidad Autónoma de Zacatecas- Escuela de Ingeniería, 120 p., (Tesis).
- Parker V. B. y Khodakovskii I.L., 1995, Thermodynamic Properties of the aqueous ions (2+ and 3+) of iron and the key compounds of iron, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24:1699-1745 p.
- Partida-Agustiniano M.A., 1977, Geología y desarrollo exploratorio por uranio en el área de Buenavista, estado de Nuevo León, Instituto Politécnico Nacional – Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, 122 p., (Tesis).
- Paz Moreno, F.A., Demant, A., Cochemé, J.-J., Dostal, J., and Montigny, R., 2003, The Quaternary Moctezuma volcanic field: A tholeiitic to alkali basaltic episode in the central Sonoran Basin and Range Province, México, en Johnson, S.E., Paterson, S.R., Fletcher, J.M., Girty, G.H., Kimbrough, D.L., and Martín-Barajas, A., eds., *Tectonic evolution of northwestern México and the southwestern USA: Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper 374*, 439–455 p.
- Riese A.C., 1978, An application of solution mineral equilibrium chemistry to uranium leaching: Unpub. M.S. thesis, New Mexico Institute of Mining and Technology.
- Roldán-Quintana J., 1994, Geología del sur de la sierra de Oposura, Moctezuma, Estado de Sonora, México, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 11:1-10 p.
- Ruiz-Reyes J.A., 1974, La exploración magnética como guía para localizar uranio, Universidad Nacional Autónoma de México – Facultad de Ingeniería, México, 108 p., (Tesis).
- Sánchez-Mendoza C.A., 1977, Estudio Geológico y Radiométrico del Área de Sta. Rosalía, Mpio. De Arizpe, Sonora, Instituto Politécnico Nacional – Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, 119 p., (Tesis).

- Sato T., Murakami T., Yanase N., Isobe H., Payne T.E. y Airey P.L., 1997, Iron nodules scavenging uranium from groundwater, *Environmental Science and Technology*, 281-290 p.
- Saunders y Potts, 1976, Interpretation and application of high-sensitivity airborne gamma-ray spectrometer data, IAEA-SM-208/45: 107-125 p.
- Schmiermund R.L., 2014, Tabulation of Free Data for aqueous uranium species, Economic and Environmental Geochemistry, Inc., E2geochemistry.com, N.2, supplement.
- Secretaría de Economía, 1954, Búsqueda de yacimientos de uranio-traducción y adaptación del folleto publicado por la comisión de energía atómica y por la oficina de levantamientos geológicos de los Estados Unidos (The United States Atomic Energy Commission and The United States Geological Survey), Dirección General de Minas y Petróleo, 49p.
- SGM, 2002, Carta Geológico-Minera Tonibabi H12-D15, 2 ed., Sonora, Servicio Geológico Mexicano.
- SGM, 2013, Proyecto Verificación de Anomalías de Uranio - Uranio 4201, Dirección de Minerales Energéticos-Gerencia de Exploración por Uranio Zona NW, Servicio Geológico Mexicano, 59 p.
- SGM, 2014, Proyecto Oposura - Informe Final de Actividades, Dirección de Minerales Energéticos-Gerencia de Exploración por Uranio Zona NW, Servicio Geológico Mexicano, 55 p.
- Shannon, 2015, <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php?Element=U>.
- Shock E.L., Sassani D.C. and Betz H., 1997, Uranium geologic fluids; estimates of standard partial molal properties, oxidation potentials, and hydrolysis constants at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:4245-4266 p.
- Sitek J., Sedláčková K y Dekan J., 2013, Some applications of Mössbauer Spectroscopy, *Journal of Physical Science and Applications*, 3:295-300 p.
- Tardy Y. and Nahon D., 1985, Geochemical of laterites, stability of Al-Goethite, Al-Hematite, and Fe+3-Kaolinite in Bauxites and Ferricretes: An approach to the mechanism of concretion formation, *American Journal of Science*,

285: 865-903 p.

- Taylor G.L., Routsala A.P. y Keeling R.O., 1968, Analysis of iron in layer silicates by Mössbauer Spectroscopy, *Clays and Clay Minerals*, 16:381-391 p.
- Taylor R., 2011, *Gossans and Leached Cappings-Field Assessment*, Springer, 165 p.
- URAMEX, 1980, Presencia de URAMEX en el desarrollo de México, *Uranio Mexicano*, 658 p.
- URAMEX, 1983, Geología de semidetalle de la anomalía El Horror, Proyecto Huasabas, municipio de Huasabas, estado de Sonora, *Uranio Mexicano*, 25 p.
- Urbina-Galán L.I., 1982, Geoestadística aplicada a la estimación de reservas uraníferas, Instituto Politécnico Nacional – Escuela Superior de Física y Matemáticas, 129 p., (Tesis).
- US Atomic Energy Commission, 1967, Uranium deposits of Mexico, U.S. Atomic Energy Commission-Division of Raw Materials, RME-4099, 27p.
- USGS, 1959, Natural Radioactive Disequilibrium of the Uranium Series – Contributions to Chemistry, *Geological Survey Bulletin* 1084-A, 40p.
- Valášková M. y Martynková G.S., 2012, *Clay Minerals in Nature: Their Characterization, Modification and Application*, Intechopen, 325 p.
- Valencia-Moreno, M., Camprubí, A., Ochoa-Landín, L., Calmus, T., Mendivil-Quijada, H., 2017, Latest Cretaceous-early Paleogene “boom” of porphyry Cu mineralization associated with the Laramide magmatic arc of Mexico: *Ore Geology Reviews*, 18:1113-1124 p.
- Valencia-Moreno, Martín; Iriondo, Alexander; y González-León, C.M., 2006, New $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ hornblende dates of granitic rocks from central Sonora, NW Mexico—a systematic study of crystallization age during east migration of the Late Cretaceous-early Tertiary magmatic activity: *Journal of South American Earth Sciences*, 22:22–38 p.
- Valencia-Moreno, Martín; Ruiz, Joaquín; Barton, M.D.; Patchett, P.J.; Zürcher, Lukas; Hodkinson, D.; y Roldán-Quintana, Jaime, 2001, A chemical and isotopic study of the Laramide granitic belt of northwestern Mexico—

- identification of the southern edge of the North American Precambrian basement: Geological Society of America Bulletin, 113, 1409–1422 p.
- Vértes A., Nagy S. y Süvegh K., 1998, Nuclear Methods in Mineralogy and Geology- Techniques and Applications, Springer Science + Business Media, 559 p.
- Wanty R.B., Miller W.R., Briggs P.H y McHugh J.B., 1999, Geochemical Processes Controlling Uranium Mobility in Mine Drainages - Chapter 9. en: The environmental Geochemistry of Mineral Deposits, part B: Case studies and research topics, Reviews in Economic Geology, 6, Part B, 433-445 p.
- White A.F., Delany J.M., Narasimhan T.N. y Smith A., 1984, Groundwater contamination from an inactive uranium mill tailing pile, 1. Application of a chemical mixing model: Water Resources Research, 20:1743-1752 p.
- Wilson M.J., 1996, Clay Mineralogy: Spectroscopy and Chemical Determinative Methods, Springer-Science + Business Media, 376 p.
- Wilson, F.I., Rocha, S.V., 1949, Coal deposits of the Santa Clara district near Tónichi, Sonora, México: United States Geological Survey Bulletin, 962A, 80 p.