



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Verificación y aplicación de una técnica analítica para la determinación de elementos mayores por ICP-OES. Caracterización y clasificación de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México.

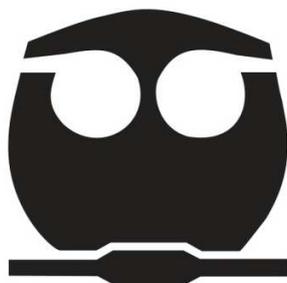
T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Química**

**PRESENTA
Daniela Ortega Camacho**

MÉXICO, D.F.

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Liliana Virginia Raquel Saldívar y Osorio

VOCAL: Profesor: María Isabel Gracia Mora

SECRETARIO: Profesor: Ofelia Morton Bermea

1er. SUPLENTE: Profesor: Araceli Patricia Peña Álvarez

2° SUPLENTE: Profesor: Susana Gema Cano Díaz

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de Ciencias del Agua, Centro de Investigación Científica de Yucatán.

ASESOR DEL TEMA: Dra. Ofelia Morton Bermea

SUPERVISOR TÉCNICO: Dra. Laura Margarita Hernández Terrones

SUSTENTANTE : Daniela Ortega Camacho

AGRADECIMIENTOS ESPECIALES

A la Dra. Ofelia Morton Bermea y a la Dra. Laura Margarita Hernández Terrones por la dirección de esta tesis y por la valiosa oportunidad de involucrarme en sus respectivos grupos de trabajo.

A la M. en C. Elizabeth Hernández Álvarez por todo el apoyo para la realización de esta tesis.

A los integrantes del jurado por la revisión y valiosas contribuciones al trabajo.

Al Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Unidad de Ciencias del Agua del Centro de Investigación Científica de Yucatán por permitir la realización de esta tesis.

Este trabajo se realizó con el apoyo económico de:

- CONACyT, mediante el Sistema Nacional de Investigadores, programa ayuda de investigador.
- El Programa de Becas del Instituto de Geofísica de la UNAM.
- Proyecto 10897 – Propuesta de creación de una reserva hidrológica para el norte del estado de Yucatán financiado por FOMIX-YUC-Conacyt

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la vida, fuerza y astucia para seguir adelante.

A la UNAM y a la Facultad de Química; por el conocimiento y disciplina; por la oportunidad de crecer académicamente y como persona.

A mis padres: María Elena e Ignacio, por ser tan buenos guías. Son los mejores ejemplos de fortaleza e inteligencia que pude tener, además de los mejores patrocinadores. Gracias por darme el mejor conocimiento de todos: el de una familia verdadera.

A mi hermana María Elena, por protegerme y presionarme tanto. Gracias por procurar que siempre tenga una sonrisa en el rostro, en todos los sentidos. A mi hermana Sandra, por ser tan espontánea y genuina; por compartir esa gran personalidad. Contigo conocí por primera vez el concepto de la verdadera amistad (gracias por meter mano en mi tesis). Gracias por ser el mejor ejemplo de profesionistas, madres y mujeres; gracias por convertirme en una feliz tía. Las quiero infinitamente.

A mis cuñados Carlos y Rolando por convertirse en los hermanos mayores que no tuve; y por dejarme fungir en su vida como una hermana más.

En estricto orden de aparición, a los pequeños de la familia: Alejandro, Diego, Mariana, Rodrigo y Carlitos. Porque junto a ustedes nadie puede negarse a una sonrisa sincera. Gracias por presionarme día a día para convertirme en un buen ejemplo, que espero sigan a futuro. No hay palabras para expresarles cuánto los adoro.

A la familia Flores Camacho, por todo el apoyo que recibo de ustedes. A mi abuelita Ale, por consentirme y quererme tanto.

A Cindy, por ser mi mejor amiga; la amistad ha cambiado mucho pero a pesar de todos seguimos en el camino; 18 años nos avalan. A Yozune, Diana, Celia y Lizet, por tantas risas y anécdotas de aquella época.

A mis queridísimos y adorados HMB: Mariela (manita, te quiero); Luis, Alfonso (gracias por no abandonarme desde primer semestre, los quiero); Gusano, Erick, Chabetty. Gracias por tantos viajes, experiencias, risas, café, cigarros, fiestas, baile, horas en la oficina, horas en el metro y demás historias que aún no terminan.

A Tania, Mirna, Diego y Ramón porque aparte de lo que ya mencioné arriba, compartieron conmigo valiosas horas de estudio. Los conocí en el momento y en el salón adecuado. Con cada uno tengo una relación diferente pero no por ello menos especial. Gracias por su cariño, comprensión y paciencia. Son mis Químicos favoritos.

A Carmen, Alicia, Adrián, Arita, Sergio, Jairo, Alma, Rodrigo, Daniel y amiga Luisa; por ser grandes amigos y compañeros de salón. A Marco; por la amistad más rara que tengo, pero de las más sólidas.

Para los integrantes del Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica. A Ofelia, por confiar en mí; por darme siempre su apoyo y un lugar dentro de su grupo de trabajo. Por ser una guía académica y una amiga. A Liz, por darme tanta confianza y convertirse en una gran amiga. A Isa por ser tan alegre y simpática conmigo (aunque me regañes por todo) por ser mi compañía y un apoyo más; a Claudia por las pláticas y por ser una gran compañera de cubículo, sé muy bien que no olvidaremos ese viaje juntas.

A todos aquellos que convivieron conmigo laboralmente en la Unidad de Ciencias del Agua, especialmente a la Dra. Laura que siempre ha confiando en mí y en mi trabajo.

A Viridiana, Dama y Yino por hacer de Cancún un lugar más feliz.

A Meli, Gaby y Karen por la honestidad y el ánimo.

*Não sou nada.
Nunca serei nada.
Não posso querer ser nada.
À parte isso, tenho em mim todos os sonhos do mundo.*
Tabacaria
Álvaro de Campos (Fernando Pessoa)

A Sandra y María Elena

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	3
2. HIPÓTESIS	5
3. OBJETIVOS	
3.1 Objetivos generales	6
3.2 Objetivos particulares	6
4. ANTECEDENTES	
4.1 Métodos instrumentales de análisis	7
4.1.1 Espectrometría de absorción	7
4.1.2 Espectrometría con plasma de acoplamiento inductivo	7
4.1.3 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo	8
4.1.4 Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo	9
4.2 Verificación analítica	14
4.2.1 Material de referencia certificado	15
4.2.2 Método del estándar interno	15
4.2.3 Desempeño analítico	16
4.3 Hidrogeoquímica	18
4.3.1 Evaluación de datos	18
4.3.2 Clasificación de agua subterránea	19
4.3.3 Caracterización de agua subterránea	20
4.4 Sistema hidrológico de la Península de Yucatán	25
4.4.1 Rocas carbonatadas	25
4.4.2 Sistema cárstico	26
4.4.3 Agua subterránea	27
4.5 Acuífero de la Península de Yucatán	30
4.5.1 Península de Yucatán	30
4.5.2 Geología	30
4.5.3 Acuífero	31
4.5.4 Cenotes	31
4.5.5 Anillo de cenotes	32
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
5.1 Verificación de la técnica analítica	33
5.1.1 Curvas de calibración	33
5.1.2 Cuantificación por ICP-OES	33
5.1.3 Material de referencia certificado	34

5.1.4	Límite de detección del método	34
5.1.5	Selección de la longitud de onda	34
5.2	Aplicación de la técnica verificada en muestras de agua subterránea	36
5.2.1	Muestreo	36
5.2.2	Preparación de muestras	38
5.3	Análisis de parámetros fisicoquímicos	39
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
6.1	Verificación de la técnica analítica	40
6.1.1	Linealidad	40
6.1.2	Límite de detección del método	40
6.1.3	Exactitud y precisión	41
6.2	Estudio hidrogeoquímico de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México	43
6.2.1	Aplicación de la técnica analítica verificada – análisis de cationes	43
6.2.2	Análisis de aniones y parámetros fisicoquímicos	44
6.2.3	Cálculo del aporte de agua marina en muestras de agua subterránea	45
6.2.4	Evaluación de datos experimentales	46
6.3	Clasificación de agua subterránea	48
6.3.1	Diagramas de Piper	48
6.3.2	Diagramas de Stiff	53
6.4	Caracterización de agua subterránea	59
6.4.1	Correlaciones lineales, relaciones y deltas iónicos	59
6.4.2	Iones estroncio y potasio	66
7.	CONCLUSIONES	68
8.	BIBLIOGRAFÍA	69

1. INTRODUCCIÓN

El acuífero subterráneo de la Península de Yucatán ha sido de interés para numerosas investigaciones debido a sus características y formaciones geológicas. En los últimos años, este interés ha ido en aumento ya que esta reserva hidrológica, la más grande del país, representa a corto y largo plazo, un suministro potencial de agua para la zona.

El agua subterránea presente en los sistemas cársticos, como el caso de la Península de Yucatán, tiene asociados diversos procesos naturales (disolución de rocas carbonatadas y evaporitas, evapotranspiración y precipitación). Otro proceso importante es la mezcla entre el agua subterránea y el agua marina, ya que también se considera un acuífero costero por su ubicación. La composición del agua subterránea en la península de Yucatán como consecuencia de lo anterior se describe en términos generales como rica en elementos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Sr^{2+} , y en aniones como HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- .

La cuantificación de cationes y aniones presentes en agua subterránea, así como parámetros fisicoquímicos como pH, temperatura y conductividad eléctrica, brindan información de gran utilidad para la clasificación y caracterización hidrogeoquímica. La interpretación y análisis de resultados depende directamente de la calidad de los datos obtenidos, por lo que se requiere de la verificación de las técnicas analíticas utilizadas para su obtención, asegurando la calidad y confiabilidad del análisis global.

El estudio del acuífero de la Península de Yucatán es fundamental para la Unidad de Ciencias del Agua del Centro de Investigación Científica de Yucatán, (UCIA), por lo que la validación y verificación de técnicas analíticas son de vital importancia.

Este trabajo presenta los resultados obtenidos para un material de referencia certificado, el cual fue analizado en el equipo ICP-OES disponible en la UCIA, verificando la cuantificación de cationes simultáneamente en el equipo, dentro de los parámetros de precisión, exactitud y límites de detección.

Esta técnica analítica, después de su verificación, fue aplicada al análisis de muestras reales de agua subterránea proveniente del “Anillo de Cenotes” del estado de Yucatán; los datos obtenidos, también presentados en esta tesis, fueron utilizados para la clasificación y caracterización de 13 cenotes considerados en este trabajo.

1.1 Planteamiento del problema

La ciudad de Mérida, capital del estado de Yucatán, es la más importante del sureste mexicano con una población total de 830,732 habitantes (INEGI, 2010). El abastecimiento de agua se limita a tres yacimientos de agua subterránea de apenas 60m de espesor; además de que en el estado no existen cuerpos de agua superficiales. (Escolero *et al.*, 2000).

La geología del lugar está constituida por una plataforma de rocas carbonatadas y evaporíticas, formando un sistema cárstico maduro; con características especiales como una alta infiltración de agua de lluvia, convirtiéndolo en un sistema vulnerable a la contaminación (Cicerol *et al.*, 2006). El acuífero presente se describe como un lente delgado de agua “dulce” que yace sobre una capa de agua marina y se ha determinado que la intrusión salina está presente 100 Km de la costa al continente (Perry *et al.* 2002), obstaculizando con el paso del tiempo el uso del agua subterránea.

Debido a la problemática anterior, y con el objetivo de ayudar a mantener y asegurar un abastecimiento de agua (en cantidad y calidad) para la zona, que cubra desde las necesidades humanas de consumo hasta las productivas (industria y agricultura), el proyecto FOMIX-YUC-2008-C06 tiene como objetivo el proponer la creación de una zona de reserva hidrogeológica; lo que conlleva a realizar estudios hidrogeoquímicos previos adecuados para poder evaluar distintas zonas de estudio como óptimas. Esta tesis cubre uno de los objetivos principales del proyecto mencionado.

Para el estudio hidrogeoquímico, diversos autores reportan distintas técnicas analíticas para la medición de cationes en agua (Boss *et al.*, 1997; Cheng *et al.*, 2004; Namiesnik *et al.*, 2010; Calderón *et al.*, 2007). Las posibles interferencias debido a la matriz obligan analíticamente a la combinación de técnicas analíticas con el fin de reportar un resultado más confiable y preciso. Muchos otros, consideran que un solo procedimiento analítico, generalmente la espectrometría de emisión óptica o de masas, con acoplamiento inductivo (ICP-OES o ICP-MS, por sus siglas en inglés respectivamente) son capaces de hacer una medición simultánea confiable.

Con el fin de verificar un método analítico apropiado a las condiciones propias del presente trabajo, se utilizará el espectrómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) con el que cuenta la Unidad de Ciencias del Agua y se verificará la calidad de los resultados obtenidos por medio de la evaluación de los resultados para un material de referencia certificado en términos de precisión y exactitud; asegurando que se puede efectuar una medición de cationes con un control de calidad adecuado.

2. HIPÓTESIS

La verificación de la calidad de un procedimiento analítico permitirá una cuantificación confiable de elementos mayores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , y K^+) por ICP-OES en muestras de agua subterránea. El análisis de aniones, en conjunto con otros parámetros (físicoquímicos), permitirá realizar una clasificación y caracterización de la hidrogeoquímica de agua subterránea proveniente del Anillo de Cenotes, Yucatán México.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos generales

- Verificar la calidad de una técnica analítica para la cuantificación simultánea de elementos mayores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , y K^+) por ICP-OES; así como aplicar dicha técnica analítica en la medición de elementos mayores en muestras de agua.
- Realizar una clasificación y caracterización geoquímica del agua subterránea proveniente del Anillo de Cenotes, Yucatán, México.

3.2 Objetivos particulares

- Verificar un equipo ICP-OES con un material de referencia certificado adecuado; para la obtención de precisión y exactitud y límites de detección de la técnica analítica.
- Establecer el tipo de agua subterránea predominante en la zona de estudio así como la relación existente con su ubicación geográfica, mediante el uso de diagramas de Piper y Stiff.
- Evaluar distintas relaciones catiónicas y aniónicas, con el fin de ser usadas como trazadoras geoquímicas naturales, y establecer información de interés como: impacto de la intrusión salina e interacción agua/roca.
- Evaluar globalmente toda la información para concluir acerca de la calidad de agua subterránea de la zona de estudio.

4. ANTECEDENTES

La verificación analítica de los métodos instrumentales, es un procedimiento que se realiza para evaluar la calidad de los datos obtenidos (en términos de límites de detección, precisión y exactitud) en un material de referencia certificado.

Con base en los resultados de este procedimiento, evaluados en los términos ya descritos, se determina si dicho método instrumental puede aplicarse de manera rutinaria en muestras reales. Es también de vital importancia, antes de la verificación, el conocimiento de la técnica y su fundamento.

4.1 Métodos instrumentales de análisis

El análisis de elementos, en diferentes tipos de muestras (ambientales, alimentos, geológicas y farmacéuticas) precisa de métodos analíticos con alta sensibilidad. En los últimos años, las técnicas más utilizadas para la determinación analítica de elementos en este tipo de muestras se basan en los procedimientos analíticos de espectrometría atómica.

Las técnicas de espectrometría atómica se basan en la descomposición de una muestra en átomos mediante una llama o plasma; la cantidad de elemento que hay en la muestra se determina por la absorción o emisión de la radiación visible o ultravioleta de sus átomos en estado gaseoso.

En la técnica de ICP-OES, se vaporizan las muestras a 2,000-6,000K, esta energía es absorbida por el átomo, que entra en un estado excitado y/o ionizado promoviendo electrones del estado basal a otros estados con energía más alta. Cuando los electrones regresan al estado basal, decae perdiendo energía emitiendo fotones. La diferencia de energía entre dichos estados, define la longitud de onda que está considerada en esa transición. Cada elemento tiene su propio sistema de niveles de energía, por lo tanto, longitudes de onda de absorción y emisión específicas para cada estado. Esta es la propiedad que caracteriza a la espectrometría atómica, y la que le brinda gran utilidad para la cuantificación elemental.

Los métodos instrumentales, basados en la espectrometría atómica, más utilizados para el análisis de muestras ambientales son:

4.1.1 Espectrometría de absorción

Este procedimiento analítico se basa en la atomización de la muestra por medio de una flama u horno de grafito; adicionalmente se encuentra una lámpara de cátodo hueco que emite radiaciones de frecuencias específicas del elemento a analizar; esta radiación pasa a través de la muestra atomizada. Los átomos del elemento a cuantificar absorberán la luz de dicha lámpara. El valor de la absorción es relacionada directamente con la concentración del elemento.

En este proceso sólo se necesita la muestra atomizada, para evitar la ionización de la misma, generalmente no se deben exceder los 3000K; esto mediante el uso de un horno de grafito (GFAAS, Espectrometría de absorción atómica con horno de grafito) o la atomización con flama (FAAS, Espectrometría de absorción atómica con flama).

4.1.2 Espectrometría con plasma de acoplamiento inductivo

Las técnicas analíticas ICP tienen su fundamento en la generación de un gas ionizado que recibe el nombre de plasma, acoplado inductivamente por medio de un campo de alta frecuencia, constituye una de las fuentes de atomización más energéticas.

El gas utilizado para generar el plasma es el argón. Este plasma alcanza una temperatura entre 6000 y 10000K dependiendo de la región; el argón, por ser químicamente inerte, no forma compuestos con los analitos. El argón tiene la capacidad de excitar y ionizar a la mayoría de los elementos de la tabla periódica. (Nelms, 2005)

4.1.3 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo

La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, por sus siglas en inglés) utiliza un plasma como fuente para atomizar y ionizar la muestra. Los iones producidos pasan a un espectrómetro de masas, donde son separados dependiendo de su relación masa/carga por medio de un cuadrupolo.

El análisis en un ICP-MS es multielemental y con límites de detección muy bajos, debido a las pocas interferencias que se presentan en la técnica.

4.1.4 Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo

La espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) tiene como base la emisión espontánea de radiación de átomos y/o iones excitados cuando vuelven a su estado fundamental. La característica fundamental de este proceso es que cada elemento tiene un espectro de emisión propio. El número total de fotones emitidos a una longitud de onda determinada es directamente proporcional a la concentración de dicho elemento en la muestra.

4.1.4.1 Instrumentación

En la técnica ICP-OES, la muestra es transportada al instrumento en estado líquido, a través de un capilar. Dentro del instrumento, el líquido es convertido en un aerosol por un proceso conocido como nebulización. Este aerosol se transporta al plasma, que tiene una temperatura de aproximadamente 6000K, por esta interacción, la muestra se desolvata, vaporiza, atomiza y por último excita y/o ioniza. Los átomos o iones emiten radiación característica la cual es recolectada por un dispositivo que separa dicha radiación por su longitud de onda. Esta radiación es detectada y convertida en señales electrónicas las cuales pueden ser traducidas como información de concentraciones. (Figura 1)

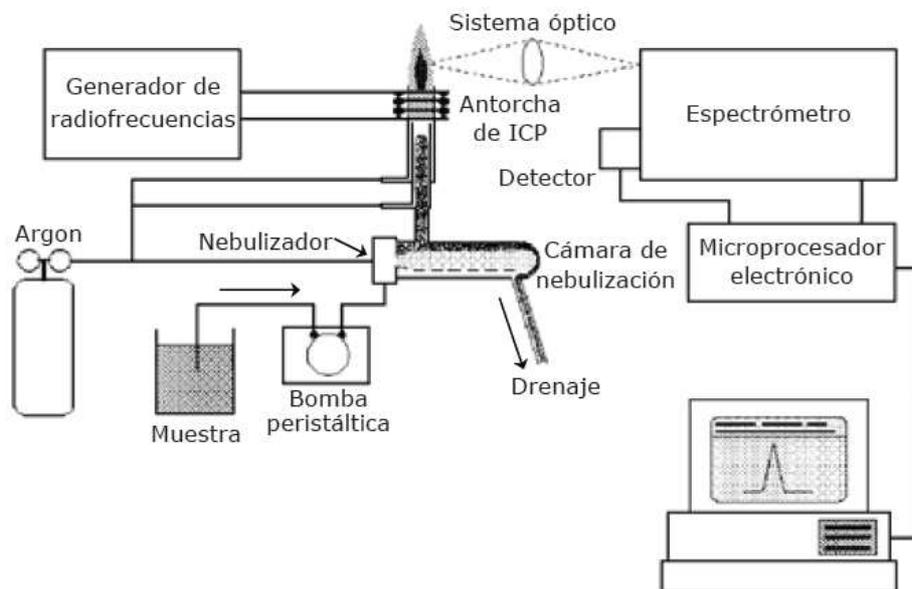


Figura 1. Componentes principales de un ICP-OES (Boss, 1997)

Sistema de introducción de muestra - Nebulizadores

Los nebulizadores son dispositivos cuya función principal es convertir la muestra líquida en aerosol para ser transportada al plasma. Este accesorio del instrumento cumple una de las funciones críticas para el análisis por ICP-OES ya que en esta parte del proceso de introducción de muestra se determina la eficiencia de los procesos de desolvatación y vaporización. Las características analíticas de un ICP-OES (sensibilidad, precisión, intervalo lineal, límite de detección, etc) están directamente relacionadas con la introducción de muestras líquidas.

Sistema óptico

El haz de fotones procedente del plasma se dirige a un espectrómetro formado por un sistema de enfoque óptico (lentes cóncavos o convexos, monocromador o policromador y detector) transformando el haz de fotones en un haz de luz definido que se dispersará de acuerdo a sus longitudes de ondas y se focalizará hacia el detector, el cual medirá la intensidad de emisión a las longitudes de onda seleccionadas.

El sistema óptico que capta y dirige los fotones emitidos puede estar posicionado de dos maneras distintas: axial o radial. La vista clásica en un ICP-OES es de modo radial implicando una altura de observación óptima del plasma. (Figura 2, (a))

A principios de 1990 se implementó la vista axial en la que el plasma rota a una posición horizontal y la zona “observada” se adquiere a lo largo de todo el plasma, mejorándose la sensibilidad y los límites de detección; ya que se disminuyen las interferencias o señales de fondo. Las principales desventajas son las interferencias de matriz más severas.

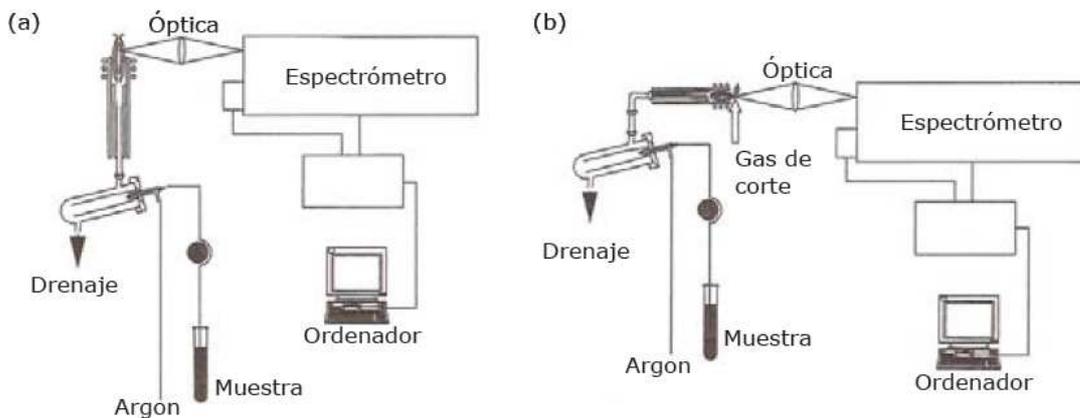


Figura 2. Configuraciones de observación del plasma; (a) vista radial, (b) vista axial (Ebdon, 1998)

4.1.4.2 Interferencias

Interferencia de fondo

Una fuente de error en las mediciones con ICP-OES es la radiación o emisión de fondo, la cual requiere aplicar ciertas correcciones. Esta fuente de radiación proviene de una combinación de fuentes que no se puede controlar durante el análisis instrumental. Esta radiación es una interferencia o “ruido” propia del equipo, la cual siempre existirá. Durante el análisis de un elemento, la medición obtenida para él será la suma de la emisión o radiación de fondo más la emisión propia de dicho analito.

Su corrección se remite a medir la intensidad del pico resultante en un material de referencia certificado y de los picos adyacentes (éstos se deben al fondo). De esta manera se delimita la zona que se debe sólo a la emisión del analito. Se establece una corrección que se define como la diferencia entre las lecturas del fondo con la lectura del pico del analito.

Interferencias espectrales

El término interferencia espectral es usado para describir el caso en el que una línea de emisión que no se encuentra bien definida, también contribuye a la intensidad total emitida y representa por tanto una fuente potencial de error. El traslape o superposición exacta de la línea no claramente definida de la matriz sobre una línea del analito es relativamente poco frecuente, pero la poca resolución que existe entre dos líneas cercanas es bastante común.

Las interferencias espectrales se detectan prácticamente al analizar una solución estándar concentrada del elemento a cuantificar y obteniendo su espectro de emisión. Este espectro mostrará las líneas que existen para ser cuantificadas. En este barrido se inspecciona la existencia de líneas de emisión cercanas; estableciendo así cuáles deben de ignorarse o evitarse en la cuantificación. (Boss *et al.*, 1997)

Efectos de matriz

Otra fuente de error en la espectrometría ICP-OES es el cambio que se presenta debido al mal transporte de la muestra. De acuerdo a la teoría de la nebulización, un incremento en la viscosidad o en la tensión superficial producirá un incremento en el diámetro de la gota, lo cual resulta en un decremento consecuente en la eficiencia del transporte de la muestra.

Esta menor eficiencia tiene dos efectos sobre la señal de emisión observada: se incrementa la emisión del fondo debido a que hay menos solvente ya que el diámetro de gota ha aumentado, y la emisión del analito es reducida simplemente porque el plasma tiene menos analito con el cual interactuar (Hill, 2007).

4.1.4.3 Aplicaciones

La versatilidad del ICP-OES la convierte en una buena técnica analítica para la determinación de elementos en distintos campos como los siguientes: Alimentos, agricultura, clínicos, biológicos, geológicos, entre otros. Es tal vez en el área ambiental en aquella en la que la técnica ICP-OES tiene mayores campos de aplicación, los cuales versan en análisis de suelos, sedimentos, tejidos animales y vegetales.

Una de las más importantes aplicaciones ambientales del ICP-OES es el análisis de muestras de agua. El análisis de agua por ICP-OES es simple debido a que, en la mayoría de los casos, no se precisa de un pre tratamiento de las muestras; sólo requieren ser estabilizadas con ácido (HNO_3 , al 2%) antes del análisis, de esta manera se asegura la completa disolución de los metales en la muestra.

Algunas muestras de agua requieren procedimientos de pre-tratamiento sencillos como la filtración o remoción de partículas. Debido a que esta técnica analítica es ampliamente recomendada para el análisis de agua, estos análisis se encuentran estandarizados por la EPA, ISO y APHA

4.1.4.4 Preparación de muestras

La Tabla 1 presenta una comparación de los métodos analíticos más usuales, reportados para la preparación de muestras de agua subterránea. Estos métodos recomendados no son considerados como manuales a seguir, sino pautas para que el análisis sea efectuado con el menor número de interferencias posibles; así como un límite de detección, valores de exactitud y precisión aceptables. La aplicación de estos métodos también depende de manera directa del funcionamiento del equipo y su correcta verificación.

Tabla 1. Cuadro comparativo de los métodos de preparación de muestras de agua para análisis elemental

<i>Método</i>	<i>Nombre</i>	<i>Elementos</i>	<i>Método</i>	<i>Equipo</i>
<i>EPA 200.5</i>	Determinación de elementos traza en agua de beber por visión axial en ICP-AES	Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, Se, Ag, Na, Sn, V, Zn	Adición de HNO ₃ y HCl a muestras reales de agua. Calentamiento a 95°C.	ICP-AES en vista axial.
<i>EPA 3015A</i>	Digestión ácida asistida por microondas de muestras y extractos acuosos	Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Sr, Ti, V, Zn	Adición de HNO ₃ o HNO ₃ /HCl a muestras reales de agua. Calentamiento a 170°C en microondas.	ICP-MS, ICP-AES, GFAA, FAAS
<i>EPA 200.7</i>	Determinación de metales y elementos traza en agua por ICP-AES	Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, K, Se, Ag, na, Sr, Ti, Sn, Ti, V, Zn	Adición de HNO ₃ hasta una concentración de 1%(v/v) con respecto al volumen de muestra	ICP-AES
<i>3030D APHA</i>	Digestión de metales en muestras de agua.	Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V, Zn	Adición de HNO ₃ y calentamiento para digestión abierta.	FAAS, GFAA, ICP-MS, ICP-OES
<i>3030K APHA</i>	Digestión ácida asistida por microondas de metales en muestras de agua.	Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V, Zn	Adición de HNO ₃ a muestras reales de agua. Calentamiento a 170°C en microondas.	FAAS, GFAA, ICP-MS, ICP-OES

Por sus siglas en inglés:

ICP-AES –Espectroscopía de absorción atómica con plasma de acoplamiento inductivo.

ICP-OES –Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo.

ICP-MS – Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.

GFAA – Espectrometría de absorción atómica con horno de grafito

FAAS – Espectrometría de absorción atómica con flama

4.2 Verificación analítica

La mejor manera para evitar resultados inexactos debido a interferencias en los métodos instrumentales es la previa verificación adecuada del equipo. La verificación analítica más utilizada es el análisis de muestras estándares o materiales de referencia certificados. Estos materiales de referencia deben ser iguales o parecerse a la matriz de las muestras a analizar y al rango de concentraciones de los elementos contenidos.

Con la obtención de resultados provenientes del material de referencia certificado, se establecen los límites de detección, la precisión y exactitud del método; siendo estos los que determinen si la técnica es adecuada para su aplicación en muestras reales.

Los componentes de la verificación se modificarán debido al tipo de muestra, el grado de precisión y exactitud requeridos.

4.2.1 Material de referencia certificado

Un material de referencia es un material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y bien definidos para ser utilizadas para la verificación de aparatos, la evaluación de un método de medición o para asignar valores a los materiales. (Eurachem, 2002)

Un material de referencia certificado es un material de referencia acompañado de un certificado, en el cuál uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad. Cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

Los materiales de referencia certificados para el control de calidad de datos son matrices reales, (suelo, agua de mar, sangre, entre otros tipos) a los cuales se les ha agregado o contienen una (s) sustancia(s) química (s) en concentraciones en las que se encuentran en las muestras reales.

El uso de los materiales de referencia certificados es para asegurar la confiabilidad de las mediciones con cierta periodicidad. La eficacia de un método se comprueba en intervalos de trabajo, aplicando análisis repetidos a un material de referencia certificado, de esta manera se asegura que los datos sean exactos y precisos.

4.2.2 Método del estándar interno

El método del estándar interno es utilizado para mejorar la precisión de un análisis cuantitativo. Un estándar interno es una solución de concentración conocida de un elemento diferente al analito, pero muy parecido, añadida a la muestra a analizar. El objetivo de la cuantificación del estándar interno es proveer una señal que puede ser distinguida aparte de aquella que proviene del analito, obteniendo así una relación entre ellas, llamada factor de respuesta.

Si consideramos que la técnica analítica obedece la relación: $y = kbx$; donde y es la respuesta del detector al analito; b es la respuesta del detector para un elemento dado (valor constante); k una variable del parámetro y x es la concentración del analito; se tienen las siguientes ecuaciones para el analito (a) y el estándar interno (e) respectivamente:

$$y_a = k_a b_a x_a \quad \text{Ec. I}$$

$$y_e = k_e b_e x_e \quad \text{Ec. II}$$

En donde y_a y y_e provienen de la misma muestra; por ello mismo k_a y k_e son iguales, estableciéndose la siguiente relación entre las ecuaciones I y II. La relación entre b_a y b_e , se establece como el factor de respuesta, R .

$$\frac{y_a}{y_e} = \frac{b_a x_a}{b_e x_e} \quad \text{Ec. III}$$

$$\frac{y_a}{y_e} = R \frac{x_a}{x_e} \quad \text{Ec. IV}$$

El método del estándar interno es especialmente útil cuando la cantidad de muestra analizada no es reproducible, cuando la respuesta absoluta varía por razones que son instrumentales difíciles de controlar o cuando ocurren pérdidas de muestra.

4.2.3 Desempeño analítico

Precisión

La precisión de un método es un valor numérico que refleja la cercanía entre los resultados obtenidos de manera independiente, se expresa en términos de desviación estándar o desviación estándar relativa (Ec. V).

$$\%RSD = \frac{s}{x} \cdot 100 \quad \text{Ec. V}$$

Es totalmente dependiente de la concentración del analito. La repetibilidad es un tipo de precisión que expresa la variabilidad del método considerando ciertas condiciones como son el material, operador, laboratorio, entre otras.

Exactitud

La exactitud es una medida de la proximidad del valor medido al valor “verdadero” o conocido. La Organización Internacional de Estándares (ISO, por sus siglas en inglés) define la exactitud como el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado del analito.

El error promedio (E_m) es la diferencia entre el valor promedio obtenido (x) y el valor verdadero (x_m) y el resultado de exactitud se puede expresar en términos de error relativo o porcentaje de error.

$$E_m = x - x_m \quad \text{Ec. VI}$$

$$\% \text{ error} = \left(\frac{E_m}{x} \right) * 100 \quad \text{Ec. VII}$$

Linealidad

La linealidad es definida como la habilidad del método para obtener resultados proporcionales a la concentración del analito, es necesario para cualquier método cuantitativo determinar el intervalo de concentraciones sobre los cuales el método va a ser aplicado; siendo las limitantes el límite de detección y el sistema de respuesta del instrumento.

En un análisis cuantitativo, el intervalo de trabajo se obtiene a través de la medición de muestras con diferente concentración conocida de analito, y seleccionando el intervalo de concentración que proporciona un nivel de incertidumbre aceptable. La linealidad se determina mediante una curva de calibración que representa la respuesta de un método analítico a concentraciones conocidas de un analito (Harris, 2004). Los resultados se utilizan para calcular una línea de regresión utilizando el método de los mínimos cuadrados.

Límite de detección del método.

En términos generales, el límite de detección del método (LDM) de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento (y) significativamente diferente a la señal del “blanco” o “ruido de fondo”; es la concentración más pequeña que puede ser reportada como presente en una muestra con un nivel de confianza significativo. La tendencia es definirlo como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, y_B , más tres veces la desviación estándar del blanco, S_B :

$$LDM = y_B + 3S_B \quad \text{Ec. VIII}$$

4.3 Hidrogeoquímica

La hidroquímica es el estudio de los iones que se encuentran en el agua, además de los parámetros fisicoquímicos asociados. La hidrogeoquímica es, aparte del estudio químico del agua, el estudio de su interacción con otras fases (sólidas y líquidas) y de los procesos que tienen lugar debido a dicho contacto.

4.3.1 Evaluación de datos

Una condición básica que debe cumplir una muestra de agua es que debe ser eléctricamente neutra y por tanto debe verificarse que la suma de cationes y aniones sea equivalente. La exactitud de un análisis de iones mayoritarios puede ser estimada a partir de la condición de electroneutralidad (E.N) o balance iónico calculado de la siguiente manera:

$$\% E.N = \frac{\sum \text{cationes} \left(\frac{meq}{L}\right) - \sum \text{aniones} \left(\frac{meq}{L}\right)}{\sum \text{cationes} \left(\frac{meq}{L}\right) + \sum \text{aniones} \left(\frac{meq}{L}\right)} \cdot 100 \quad \text{Ec. IX}$$

En la mayoría de los resultados reportados por diversos laboratorios, los valores de porcentaje de electroneutralidad se encuentran por encima del 3% pero si las desviaciones son superiores a un intervalo de 8-10% deben revisarse los métodos de muestreo y los procedimientos analíticos (Appelo y Postma, 2005)

4.3.2 Clasificación de agua subterránea

4.3.2.1 Diagramas de Piper

El diagrama de Piper es una construcción de dos diagramas triangulares que describen la composición relativa de cationes (generalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+) y aniones (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , así como un diagrama en forma de diamante que combina la composición de ambos diagramas. Para un análisis del agua, primero la composición de cationes y aniones se grafica en los diagramas triangulares; después, estos puntos se extrapolan hacia el diagrama de diamante por medio de líneas paralelas. Cada vértice del diagrama corresponde al 100% de cada una de las variables, expresadas en meq/l.

En el caso de la clasificación de agua subterránea, el más utilizado es el diagrama de Piper que separa los cationes y aniones en dos triángulos, y un campo romboidal central para el conjunto de ellos. Dicho diagrama representa la composición química mayoritaria de muchas aguas sobre un único gráfico, facilitando la comparación y la clasificación de las aguas.

4.3.2.2 Diagramas de Stiff

Un diagrama de Stiff es una herramienta para el análisis hidroquímico de agua subterránea en donde se permite apreciar de manera sencilla la variación entre cationes y aniones. La forma de cada polígono orienta sobre el tipo de agua y su tamaño da una idea relativa del contenido iónico total del agua.

La clasificación por este medio consiste en tomar sobre semirrectas paralelas segmentos proporcionales a la concentración de cada ión (meq/L) y unir los extremos para formar así un polígono. La gran ventaja es la posibilidad de ubicarlos espacialmente para la comparación entre muestras y la relación con su ubicación geográfica.

4.3.3 Caracterización de agua subterránea

Perry (2002) ha delimitado los procesos naturales que afectan la composición química del agua en la Península de Yucatán.

- a) Mezcla entre el agua subterránea y el agua marina.
- b) Disolución y precipitación de CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ y de otras fases minerales como lo son CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SrSO_4 y tal vez NaCl
- c) Reacciones redox, en particular, la reducción de sulfatos.

4.3.3.1 Intrusión salina

La química de iones mayoritarios es una buena interpretación tanto para la composición química como para elucidar procesos del agua subterránea, como es la intrusión salina (Howard, 1983). El fenómeno más característico de la intrusión salina es el impacto que tiene en la composición química del agua. (Jones *et al.*, 1999)

Si en las aguas subterráneas sólo ha intervenido el proceso de mezcla con el agua marina, las concentraciones iónicas serán iguales a las que se establecen con los cálculos teóricos, sin embargo, el contenido de cada uno de los iones no sólo depende de esta mezcla sino también de la intervención de los procesos físico-químicos que tienen lugar en la interacción agua-roca, (disolución de rocas carbonatadas, precipitación, entre otros)

En el curso de la salinización, la concentración de Na^+ no sigue la tendencia esperada en el modelo de mezcla. Parte del Na^+ será retenido e intercambiado por Ca^{2+} y Mg^{2+} , en contraparte, resulta una precipitación de minerales carbonatados para mantener el equilibrio. Como resultado, se encuentran las siguientes desviaciones del modelo de mezcla entre agua subterránea y agua marina, que se consideran como indicadores de la intrusión salina:

- a) Incremento en la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} , balanceado por decremento en la concentración de Na^+
- b) Decremento de las concentraciones HCO_3^-
- c) Decremento de la relación Na^+/Cl^- , es decir, no muestra una tendencia lineal

Estos parámetros pueden ser utilizados para reconocer procesos de salinización en etapas tempranas (Mercado, 1986) y se explican por el fenómeno de intercambio catiónico.

4.3.3.2 Composición teórica

Las reacciones químicas durante la mezcla de agua marina y agua subterránea se pueden deducir de manera más específica por medio del cálculo teórico de una composición basada en una mezcla conservativa entre el agua marina y el agua subterránea; y su comparación con los resultados obtenidos por el análisis químico de muestras de agua. Una mezcla conservativa en hidrogeoquímica, se define como aquella agua cuya composición resulta de un aporte igual de agua marina y de agua subterránea. (Appelo y Postma, 2005)

La concentración de un ión i , debido a la mezcla conservativa de agua marina y subterránea es:

$$m_{i,teo} = f_{mar} \cdot m_{i,mar} + (1 - f_{mar}) \cdot m_{i,sub} \quad \text{Ec. X}$$

Donde m_i es la concentración de i (mg/L), f_{mar} es la fracción de agua de mar en la mezcla de agua y los subíndices teo , mar y sub indican: la concentración del ión en la mezcla de tipo conservativo, en el agua de mar y en el agua subterránea respectivamente.

Cualquier cambio en la concentración de i , denominado Δ_i , es el resultado de las reacciones (no de la mezcla) llevadas a cabo en el agua subterránea, esto se simplifica por la ecuación XI, donde $m_{i,exp}$ es la concentración del ion que se determinó experimentalmente. Esto es conocido como *delta iónico*.

$$\Delta_i = m_{i,exp} - m_{i,teo} \quad \text{Ec. XI}$$

La fracción de agua de mar se basa normalmente en relación a la concentración de Cl^- de las muestras de agua real. Se asume que el Cl^- es un parámetro conservativo, es

decir: no forma sales de baja solubilidad, no se oxida ni se reduce en aguas naturales, no es adsorbido significativamente en la roca encajonante ni entra a formar parte de procesos bioquímicos, lo que le da un carácter de trazador casi ideal; de esta manera se calcula la contribución que tiene el agua de mar en el agua subterránea. f_{mar} se calcula de la siguiente manera.

$$f_{mar} = \frac{m_{Cl^{-}exp} - m_{Cl^{-}sub}}{m_{Cl^{-}mar} - m_{Cl^{-}sub}} = \frac{m_{Cl^{-}exp}}{20093} \quad \text{Ec. XII}$$

Esta ecuación se simplifica ya que se asume que $m_{Cl,sub} = 0$ y que las únicas concentraciones significativas son las de Ca^{2+} y el HCO_3^{2-} . Donde la concentración de Cl^{-} está expresada en mg/L y el valor de 20093mg/L corresponde a un aporte del 35% de Cl^{-} por parte del agua marina. Esta concentración se considera constante en toda el agua marina.

4.3.3.3 Disolución de la roca encajonante

Disolución de calcita

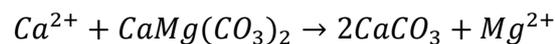
El equilibrio de solubilidad de la calcita es:



Las altas concentraciones de calcio en solución son el resultado de la reacción entre la calcita con ácido carbónico, proveniente de la materia orgánica. El ácido provee de protones que junto con el ion carbonato (CO_3^{2-}) de la calcita forman al ion bicarbonato (HCO_3^{-}) que disuelve a la roca caliza, principal mineral que forma a los sistemas cársticos.

Disolución de dolomita - Dedolomitización

El proceso de dedolomitización ocurre en acuíferos que contienen roca caliza, dolomita, yeso y anhidrita. En un acuífero que contiene tanto dolomita como calcita, se espera que el equilibrio resultante en el agua subterránea sea de la siguiente manera:



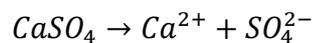
De acuerdo con la relación $[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}]$

$$K = \frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}} = \frac{K_{dol}}{K_{cal}^2} = \frac{10^{-17.09}}{(10^{-8.48})^2} = 0.8; \quad T = 25^\circ C$$

Una alta concentración de magnesio encontrada en agua subterránea, se debe en gran parte a los procesos de dedolomitización. (Zarza *et al.*, 2010)

Disolución de yeso o anhidrita

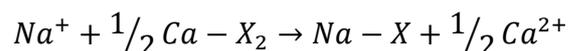
La disolución del yeso o anhidrita se lleva a cabo de la siguiente manera



El incremento de la concentración de Ca^{2+} debido a la disolución del yeso o anhidrita provoca la precipitación de la calcita. La concentración de CO_3^{2-} decrece cuando la calcita precipita, esto provoca la disolución de dolomita y el incremento de las concentraciones de Mg^{2+} . Cuando el Mg^{2+} incrementa, el Ca^{2+} también debido a la relación señalada en la ecuación XI. La disolución del yeso induce a la transformación de dolomita en calcita en la roca produciendo aguas con altas concentraciones de calcio y magnesio. (Appelo y Postma, 2005)

4.3.3.4 Intercambio catiónico

Típicamente, los intercambiadores catiónicos en los acuíferos son las rocas carbonatadas, los cuales tienen iones de Ca^{2+} adsorbidos en la superficie. En el agua de mar, Na^+ y Cl^- son los iones dominantes, y el sedimento en contacto con agua marina tiene grandes cantidades de Na^+ adsorbidos en la superficie. Cuando el agua de mar fluye hacia los acuíferos costeros de agua subterránea ocurre un intercambio catiónico de la siguiente manera; donde X indica el intercambiador en el suelo.

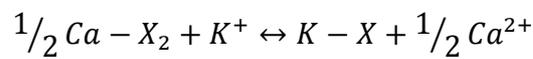


En algunos casos el agua muestra excesos de Ca^{2+} lo que indica una intrusión salina. Bajo estas condiciones, las relativas ganancias de calcio y magnesio tienen como procesos paralelos: el decremento de sodio (Vengosh *et al.*, 2002) también en muchos

casos, la liberación de Sr^{2+} (que se encuentra contenido en la calcita como elemento minoritario) a la fase acuosa (Johnson *et al.*, 1994)

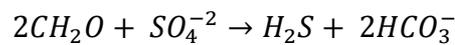
$$\Delta(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = -1/2\Delta\text{Na}^+$$

Las sales de K^+ (como los feldespatos o KCl) son muy solubles y consideradas de menor importancia en el agua subterránea. El transporte de K^+ en el agua subterránea está fuertemente controlado por el intercambio catiónico, especialmente en minerales carbonatados. El intercambio catiónico efectuado entre K^+ y Ca^{2+} se describe de la siguiente manera: (Griffioen *et al.*, 2001)



4.3.3.5 Reducción de sulfatos

Los sulfatos presentes en el agua pueden efectuar la siguiente reacción:



La vegetación que circunda los cenotes provoca el decremento de la concentración de oxígeno, lo que conlleva a una reducción de los sulfatos presentes produciendo H_2S y HS^- . La reducción de sulfatos se lleva a cabo en cenotes profundos (Socki *et al.*, 1984; Stoessell *et al.*, 1993).

4.3.3.6 Relaciones iónicas y gráficas de correlación

Dado que el cloruro prevalece en el agua de mar y que el bicarbonato caracteriza a la mayor parte de las aguas dulces, siendo muy baja su concentración en el agua de mar se recomienda utilizar la relación entre el cloruro y bicarbonato para evaluar la intrusión salina. Los altos valores en la relación $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$, se generan por las altas concentraciones de cloruros aportados por el agua marina, teniendo una baja relación resultante entre la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. Una alta concentración de cloruros así como una baja relación entre calcio y magnesio son un indicador de la contaminación de agua subterránea con agua marina. (Sarma *et al.*, 1977).

Perry (2002) propone utilizar la relación $SO_4/Cl^- * 1000$ (eq/L) como indicador de intrusión marina. El valor promedio para el agua es de 10.3; los valores menores a esta referencia indican aguas sin intrusión. Valores mayores o iguales indican tanto intrusión como disolución de evaporitas.

4.4 Sistema hidrológico de la Península de Yucatán

La Península de Yucatán está constituida por un sistema hidrológico con características especiales: debido a su geología se describe como un acuífero cárstico y por su ubicación como un sistema costero. Para realizar el estudio hidrogeoquímico, se deben conocer los conceptos descritos a continuación:

4.4.1 Rocas carbonatadas

Las rocas carbonatadas son aquellas que están formadas principalmente por minerales carbonatados; del tipo cálcico (calizas) o cálcico-magnésico (dolomías) entre otros. (Tabla 2). Originalmente, la mayoría de las rocas carbonatadas fueron formadas a partir de ambientes marinos. En la actualidad, estos carbonatos consisten en su mayoría de aragonita y calcita magnésica (calcita con un 5% o más de Mg en su estructura). Esta mineralogía aún se preserva en acuíferos jóvenes de 10,000-20,000 años. Los ejemplos típicos son las Bermudas y el acuífero de Yucatán en México. (Appelo y Postma, 2005)

Tabla 2. Principales minerales carbonatados

<i>Mineral</i>	<i>Fórmula</i>	<i>-logK</i>
<i>Calcita</i>	CaCO ₃	8.48
<i>Magnesita</i>	MgCO ₃	8.24
<i>Aragonita</i>	CaCO ₃	17.09
<i>Dolomita</i>	CaMg(CO ₃) ₂	8.34

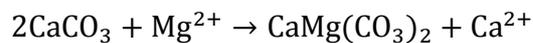
4.4.1.1 Roca caliza

Las rocas calizas están formadas principalmente por el mineral calcita que pertenece al grupo de los carbonatos. Este tipo de rocas se forman a partir de los depósitos de sedimentos de CaCO₃ en el suelo oceánico proveniente de fósiles de animales marinos (Aliaga *et al.*, 2009). La roca caliza nunca sedimenta pura, presenta una mezcla de calcita-dolomita.

En comparación con otros minerales, la calcita es más soluble en agua (Tabla 1) por lo que, la exposición de rocas calizas en zonas con alta precipitación pluvial, permite la disolución del CaCO_3 . Las rocas calcáreas constituyen en peso el 4% de la corteza terrestre y el 40% de la superficie. (Tarbuck *et al.*, 2010)

4.4.1.2 Roca dolomía

Formada principalmente por el mineral dolomita. Se origina como consecuencia de procesos postsedimentarios: generalmente cuando una roca caliza, se pone en contacto con una fuente rica en magnesio. El proceso de formación de roca dolomía recibe el nombre de *dolomitización* y es el reemplazamiento de una caliza que se resume por la siguiente reacción:



La dolomita presenta mayor densidad y una estructura cristalina más compacta que la calcita, reflejado en un aumento del volumen de huecos, es decir, de su porosidad. Es cuatro veces menos soluble que la roca caliza (Tabla 1)

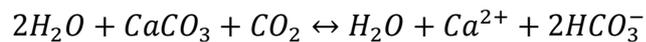
4.4.1.3 Rocas evaporitas

Las evaporitas son las principales rocas formadas por procesos de precipitación química. Suelen formarse a partir de la evaporación del agua de mar, también existen de origen continental formadas por la evaporación de lagos salados. Al alcanzarse el nivel de saturación de las sales correspondientes, se produce la precipitación del mineral. Cada roca está formada mayoritariamente por un único mineral, en su mayoría conteniendo los principales iones presentes en agua de mar; entre las principales rocas evaporitas se encuentran el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), anhidrita (CaSO_4) y halita (NaCl).

4.4.2 Sistema cárstico

Se considera comúnmente a un sistema cárstico como aquel que resulta del proceso de disolución de rocas carbonatadas el cual recibe el nombre de proceso de karstificación. Recibe entonces el nombre de karst, carst o carso a la forma de relieve que se origina por meteorización química de rocas caliza y dolomita principalmente.

La disolución de los carbonatos ocurre cuando el agua se ha acidificado por contener dióxido de carbono (CO₂) disuelto. El agua se acidifica formando bicarbonato, (HCO₃) que es soluble. Esto ocurre mediante una serie de reacciones químicas que se resumen de la siguiente manera (Bakalowicz *et al.*, 2004):



El proceso de karstificación “selecciona” discontinuidades, fracturas, o la macroporosidad de la superficie para crear un sistema hidráulico, progresivo y con ciertas características de flujo; según Palmer (2000) este patrón o sistema hidráulico resultante (cavernas) depende de la porosidad, la recarga de agua y las depresiones cársticas (cenotes o cavernas); formando así un propio sistema que podría semejar al aluvial (formado por ríos) pero de manera subterránea y con diferente tipo de roca encajonante. Como consecuencia los acuíferos formados a partir de este proceso son de los más importantes junto con los acuíferos aluviales.

4.4.3 Agua subterránea

Cuando llueve, parte del agua discurre por la superficie, parte se evapora y el resto se infiltra en el terreno. Esta última vía es la fuente primaria de prácticamente toda el agua subterránea. El agua que no es retenida como humedad del suelo, percola hacia abajo hasta que alcanza una zona donde todos los espacios libres del sedimento y la roca están completamente llenos de agua. La acción disolvente del agua subterránea va minando lentamente las rocas solubles permitiendo la formación de depresiones superficiales y cavernas. (Tarbuck *et al.*, 2010)

El subsuelo mexicano aloja gran número de acuíferos subterráneos, la importancia del agua subterránea es mayor en países como México con extensas regiones áridas, esta importancia queda de manifiesto por la magnitud del volumen utilizado; cerca del 37% (29.5 miles de millones de m³/año al 2008) del volumen total concesionado para uso, es de origen subterráneo (CONAGUA, 2009). La recarga de los acuíferos es el orden de 77Km³/año

Los acuíferos cársticos son generalmente la única fuente de agua en muchas regiones, son vulnerables a la contaminación además de que su remediación es prácticamente imposible (Bakalowicz *et al.*, 2005). A partir de la década de los setentas, ha aumentado sustancialmente el número de acuíferos subterráneos sobreexplotados, 101 acuíferos al 31 de diciembre de 2008. De los acuíferos sobreexplotados se extrae el 58% del agua subterránea para todo tipo de usos. (CONAGUA, 2007)

4.4.3.1 Composición general

Los constituyentes presentes en el agua en los ambientes acuáticos son resultado de procesos climáticos, atmosféricos, biogeoquímicos, geológicos y por las condiciones geográficas; también son consecuencia de las actividades antropogénicas. (Nanimiesnik *et al.*, 2010)

Freze y Cherry (1989) proponen una clasificación de las especies presentes en agua subterránea, en orden decreciente de concentración:

- Constituyentes mayoritarios o fundamentales

Aniones: *bicarbonato y carbonato* ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), *sulfatos* (SO_4^{2-}), *cloruros* (Cl^-), *nitratos* (NO_3^-)

Cationes: *Calcio* (Ca^{2+}), *Magnesio* (Mg^{2+}), *Sodio* (Na^+), *Potasio* (K^+)

Otros: *Dióxido de carbono* (CO_2), *oxígeno* (O_2), *sílice* (SiO_2)

- Constituyentes minoritarios

Aniones: *Fluoruro* (F^-), *sulfuro* (S^{2-}), *bromuro* (Br^-), *yoduro* (I^-), *nitritos* (NO_2^-), *fosfatos* (PO_4^{3-}), *boratos* (BO_3^-)

Cationes: *Manganeso* (Mn^{2+}), *hierro* (Fe^{2+}), *litio* (Li^+), *estroncio* (Sr^{2+}) y *zinc* (Zn^{2+})

- Constituyentes traza: *Aluminio* (Al^{3+}), *cobalto* (Co^{2+}), *cobre* (Cu^{2+}), *plomo* (Pb^{2+}), *níquel* (Ni^{2+}) y *cromo* (Cr^{3+})

La composición del agua, tanto superficial como subterránea estará determinada por la roca que se encuentra alrededor y por la cual fluye (roca encajonante). Por ejemplo, el calcio es el catión dominante en suelos calcáreos, junto con el magnesio predominan en el agua subterránea, principalmente por la existencia de dolomita. La Tabla 3 presenta las principales fuentes de cada especie presente en agua subterránea.

Tabla 3. Principales fuentes para constituyentes mayoritarios en agua subterránea.

<i>Elemento</i>	<i>Fuentes</i>
Na^+	<ul style="list-style-type: none"> • El sodio es liberado por la disolución de rocas evaporitas (NaCl). • Una fuente importante de sodio la constituyen los aportes de agua marina en regiones costeras, tanto por fenómenos de intrusión en acuíferos costeros como por infiltración del agua de lluvia.
K^+	<ul style="list-style-type: none"> • Intrusión salina • Disolución de minerales que contienen KCl, de origen marino. • El potasio tiende a ser fijado en procesos de formación de arcillas y de adsorción en las superficies de minerales con alta capacidad de intercambio iónico.
Mg^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • El magnesio procede de la disolución de rocas carbonatadas (dolomías). • También se ve afectado por el intercambio iónico, se retiene en suelos y rocas, pero en menor proporción que la participación del calcio y sodio en este proceso.
Ca^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • El calcio suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas naturales debido a su amplia difusión en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas; como caliza, dolomía, yeso, anhidrita. • Otra fuente es el intercambio catiónico que existe entre el calcio y otras especies como K^+ y Na^+
Sr^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • Intrusión salina • Presencia de minerales como celestita y aragonita, esta última contiene en su estructura, una cierta concentración de Sr^{2+}.
Cl	<ul style="list-style-type: none"> • Intrusión salina • Disolución de evaporitas y rocas de origen marino. • El agua de lluvia puede ser una fuente importante.
HCO_3^-	<ul style="list-style-type: none"> • El anhídrido carbónico se disuelve en el agua en función de su presión parcial, para dar ácido carbónico, disociándose para dar iones carbonato y bicarbonato. El CO_2 proviene de la descomposición de la materia orgánica. • La disolución de roca caliza y dolomía potenciada por el aporte de CO_2 y/o ácidos orgánicos es una de las fuentes principales de carbonatos.
SO_4^{2-}	<ul style="list-style-type: none"> • La fuente más importante de sulfato proviene de la disolución de rocas evaporíticas • Oxidación de sulfuros distribuidos en rocas sedimentarias y sustancias orgánicas.

4.4.3.2 Intrusión salina - salinización de agua subterránea

La intrusión marina se entiende como el fenómeno en el que el agua de mar se introduce por el subsuelo hacia el interior del continente, ocasionando la salinización del agua subterránea; esto ocurre cuando la extracción de agua provoca abatimientos del nivel del agua subterránea por debajo del nivel del mar, alterando el balance dinámico natural entre el agua del mar y el agua dulce. (Valencia *et al.*, 2006)

En muchas áreas costeras, el recurso de las aguas subterráneas está siendo amenazado por la intrusión de agua de mar. Cuando el bombeo excesivo hace descender el nivel freático en una cierta cantidad, el fondo de la zona de agua dulce se elevará, si continúa la extracción hasta exceder la recarga, llegará un momento en que la elevación del agua salada será suficiente como para ser extraída de los pozos contaminando así el suministro de agua dulce. Los pozos profundos y los próximos a la costa son normalmente los primeros en verse afectados. (CONAGUA, 2006)

4.5 Acuífero de la Península de Yucatán

4.5.1 Península de Yucatán

La Península de Yucatán se ubica en la parte sureste de la República Mexicana, comprendida entre las coordenadas geográficas 17° 49' 00" y 21° 36' 00" de Latitud Norte y 86° 45' 00" y 91° 20' 00" de Longitud Oeste; abarca una superficie de 141,523 km² conformada por la totalidad de los estados de Campeche, Quintana Roo y Yucatán; limita al norte y al oeste con el Golfo de México, al sur con la República de Guatemala y Belice, al suroeste con el estado de Tabasco y al este con el Mar Caribe.

Esta región tiene un volumen de precipitación anual de entre 500 y 1500mm (Soto *et al.*, 2002), que se incrementa de la costa al continente, el periodo de lluvias va de mayo a septiembre. La temperatura de la región es más o menos constante durante todo el año y se mantiene dentro de un intervalo de 23.8°C en Enero a 28.8°C en Mayo. El clima de la región es importante ya que el abastecimiento del acuífero proviene principalmente del agua de lluvia, la zona más húmeda de la península es el sur de Yucatán, de ahí la recarga más importante del acuífero.

4.5.2 Geología

La Península de Yucatán está constituida por sedimentos calcáreos de origen marino que datan del periodo Terciario y Recientes; las rocas más antiguas se localizan al sur del estado de Yucatán y corresponden al Paleoceno-Eoceno; éstas se encuentran dolomitizadas, silicificadas o recristalizadas en evaporitas. Es una plataforma carbonatada de roca caliza, dolomía y evaporita, con aproximadamente 10 metros sobre el nivel del mar; formando un sistema cárstico maduro, albergando abundantes estructuras llamadas cuevas, cavernas o cenotes. (Gondwe *et al.*, 2010).

El intemperismo y recristalización de los minerales presentes, provocan que exista una escasa cubierta de suelo (Perry *et al.*, 2009). Su “suelo” es calizo y con baja capacidad de regeneración en respuesta a actividades antropogénicas (Bautista *et al.*, 2003). La Península se caracteriza por un paisaje llano carente de montañas con algunos accidentes producto de la losa calcárea que se ha quebrado.

4.5.3 Acuífero

No hay cuerpos de agua superficiales en la Península de Yucatán. Debido al terreno cárstico, el agua de lluvia se infiltra rápidamente hacia un cuerpo de agua que se ha ido formando subterráneamente; es el acuífero más grande del país y uno de los acuíferos cársticos más grandes del mundo.

En la Península se encuentran tres cuencas hidrológicas principales: la cuenca criptorreica (de ríos ocultos), sobre el estado de Yucatán y norte de Quintana Roo; la del río Hondo, al sur de Quintana Roo y la de Champotón en Campeche. La cuenca criptorreica es donde se encuentran la mayor densidad de cenotes, en una alineación notoria: “el Anillo de Cenotes”.

Es un acuífero vulnerable a la contaminación (Marín y Perry, 1994). Consiste de una lente de agua fresca que yace sobre agua salada, la intrusión salina está presente más de 100Km de la costa al continente (Perry *et al.*, 1995; Steinich y Marín, 1996). La elevada precipitación pluvial, aunada a la gran capacidad de infiltración del terreno y la reducida pendiente topográfica, favorece la renovación del agua subterránea de la Península, toda el área funciona como zona de recarga.

4.5.4 Cenotes

El agua subterránea es la única fuente de agua disponible, cuya parte visible son los llamados cenotes, característicos alrededor de toda la Península. El número total de ellos en toda el área sobrepasa los 1000. (Gondwe *et al.*, 2010). El principal proceso de formación de cenotes es por la percolación de agua saturada de CO₂ (ácido carbónico) través de la roca caliza (Steinich *et al.*, 1996).

Entre ambas capas de agua (dulce, menos densa y marina, más densa) se establece una zona de transición abrupta llamada *haloclina*, la cual estratifica el cenote y es una barrera física que aísla la capa de agua dulce.

En el caso de los cenotes costeros, los cuales pueden ser encontrados en la Península de Yucatán, la capa marina profunda no se encuentra del todo estancada, sino que circula impulsada por las mareas, o de manera más específica las actividades antropogénicas como son la irrigación y el bombeo para el suministro humano de agua. Los cenotes se usan principalmente como fuente de agua potable, sin embargo también tienen un importante uso turístico.

4.5.5 Anillo de cenotes

El “Anillo de Cenotes” es una zona con una alta densidad de cenotes alineados de forma circular. (Perry, et al 1995). Esta estructura se encuentra altamente relacionada con el cráter del Chicxulub, una estructura de impacto que data del límite del Cretácico/Terciario (Hildebrand *et al.*, 1995). Las formaciones sedimentarias post-impacto (cenotes) han sido afectadas por la diagénesis de roca caliza en presencia de agua fresca y salina (Lefticariu *et al.*, 2006).

El Anillo de Cenotes puede ser considerado como un arco, de un círculo con 160Km de diámetro. Los cenotes se encuentran principalmente alineados en la periferia; existe una escasez notable de cenotes en la parte interna del anillo. (Connors *et al.*, 1996; Escolero *et al.*, 2000). Marín (1990) y Marín *et al.*, (1989) propusieron primeramente que el Anillo de Cenotes es una zona de alta permeabilidad que actúa como un río subterráneo, la intersección del flujo de agua subterránea con el Anillo, se lleva a cabo de sur a norte. El agua subterránea que es interceptada en este sistema tiene dos principales descargas: en el Golfo de México y Bocas de Dzilam (Perry *et al.*, 1995).

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 Verificación de la técnica analítica

5.1.1 Curvas de calibración

Para la cuantificación analítica ICP-OES se realizaron curvas de calibración con diferentes concentraciones a partir de soluciones estándar acuosas para los diferentes elementos analizados (AccuTrace Standards de la marca AccuTrace™). Las curvas de calibración se establecieron para alcanzar el rango de concentración común de los elementos a analizar en agua subterránea. La Tabla 4 muestra el rango de concentración de las curvas utilizadas.

Tabla 4. Concentraciones de los puntos que conforman las curvas de calibración, expresados en mg/L

<i>Elemento</i>	<i>Puntos de la curva de calibración</i>
<i>Ca</i>	0.1, 0.5, 1, 10, 25, 50, 75, 100
<i>Mg</i>	0.1, 0.5, 1, 10, 25, 50, 75, 100
<i>K</i>	0.1, 0.5, 1, 10, 50, 25, 75, 100
<i>Na</i>	0.1, 0.5, 1, 10, 50, 25, 75, 100
<i>Sr</i>	0.1, 0.5, 1, 10, 50, 25, 75

5.1.2 Cuantificación por ICP-OES

Las curvas de calibración, material de referencia certificado y muestras reales de agua subterránea fueron analizadas en un espectrómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, por sus siglas en inglés) ThermoElemental IRIS Intrepid II XDL DUO. La creación del método en el equipo que fue utilizado rutinariamente con las muestras problema y que se usó para el material de referencia certificado, incluyó varios factores importantes:

- La resta automática de los blancos a las muestras.
- El uso de estándar interno para contrarrestar el decaimiento instrumental. Se eligió el Escandio en una concentración de 50ppm, por no presentar interferencias espectrales con los elementos a analizar, además de no estar

presente como elemento natural ni de origen antropogénico en aguas subterráneas. Fue utilizado en el caso de estándares y muestras reales de agua.

- El análisis se llevó a cabo con las dos vistas que ofrece la técnica ICP-OES. Las vistas axial y radial, estableciendo un determinado tiempo para cada una de ellas (35s)

5.1.3 Material de referencia certificado

La calidad de los resultados obtenidos por este procedimiento analítico se determina en términos de la evaluación de los resultados obtenidos con el equipo para el material de referencia certificado (MRC) Trace Metals in Drinking Water de la marca High Purity Standards; con el método y curvas que se describen. Este estándar está principalmente diseñado para la medición de metales traza en aguas naturales, al ser un símil de agua “fresca” contiene también la concentración ideal de elementos mayores en agua; por lo cual se vuelve un material adecuado para la verificación del equipo en este trabajo. Este material es una solución que cumple también con las posibles interferencias y efectos de matriz que se presenten en la cuantificación.

5.1.4 Límite de detección del método

Para la verificación del equipo, se establecieron los límites de detección del método utilizado, con el fin de cubrir los parámetros de cuantificación deseados. Esto se llevó a cabo a partir de los resultados obtenidos del blanco para la curva de calibración, por medio de la ecuación (VIII) presentada en la sección 4.2.3

5.1.5 Selección de la longitud de onda

La determinación espectrofotométrica por ICP se basa en la emisión iónica y atómica, que empieza con el proceso de excitación electrónica. Tanto átomos como iones, al encontrarse en estado excitado pueden relajarse y retornar a su estado basal, emitiendo fotones con cierta longitud de onda. Cada metal presenta diferentes longitudes de onda asociadas (Tabla 5), para la cuantificación del elemento y posterior análisis se seleccionó una de ellas teniendo en cuenta diversos factores como:

- a) Concordancia con el material de referencia certificado
- b) Menor desviación estándar entre los resultados
- c) Buen coeficiente de relación lineal ($r^2 > 0.99$)
- d) Resolución espectral; el software TEVA del equipo ICP-OES utilizado para el análisis cuenta con datos para cada longitud de onda y sus respectivas interferencias con otros elementos; además, se obtuvieron espectros monoelementales para asegurarnos que otras longitudes no contribuyeran significativamente una vez que se analizara la solución multielemental.
- e) Después de cada análisis se obtiene un pico característico para cada longitud de onda de cada elemento, éste debía estar centrado en la longitud de onda adecuada y sin otros picos asociados que pudieran ser interferencia de otro elemento. La línea base espectral se procuró que fuera lo más baja posible, asegurando la menor interferencia por efectos de matriz.

Tabla 5. Longitudes de onda asociadas a cada elemento, en color rojo la longitud de onda seleccionada para la cuantificación; expresada en nm.

<i>Metal</i>	<i>Longitud de onda (nm)</i>
<i>Ca</i>	183.801
	184.006
	315.887
	317.933
	393.366
<i>Mg</i>	202.582
	279.553
	280.270
	285.213
<i>K</i>	293.654
	766.491
<i>Na</i>	588.995
	589.592
<i>Sr</i>	346.446
	407.771

5.2 Aplicación de la técnica verificada en muestras de agua subterránea

5.2.1 Muestreo

5.2.1.1 Descripción de la zona de estudio

La zona de muestreo se encuentra localizada en el llamado Anillo de Cenotes, ubicada al noreste del estado de Yucatán. Para la presente tesis, y con el fin de contar con una mayor representatividad, fueron seleccionados trece cenotes con diferentes características.

Estos trece cenotes se encuentran ubicados al sur de la ciudad de Mérida; son cenotes semiabiertos en su mayoría, con distintas profundidades, que van desde los 30 a los ocho metros. En esta zona no se observa actividad agropecuaria ni agrícola intensiva, pero sí una significativa afluencia ecoturística. El muestreo fue realizado en el mes de Mayo del 2010. La tabla 6 presenta la información de número de muestra, nombre del cenote y sus coordenadas geográficas.

Se colectaron muestras para el análisis fisico-químico (alcalinidad, CO₂, sulfatos, cloruros), nutrientes (nitratos, nitritos, fosfatos, silica, amonía). De igual forma se midieron *in situ* parámetros básicos (temperatura, salinidad, conductividad, pH).

Tabla 6. Ubicación y nombre de los puntos de muestreo.

Nombre o referencia del cenote	Coordenadas UTM	
	W	N
<i>Yaxputol</i>	242655	2278139
<i>Telchaquillo</i>	243234	2285077
<i>Chich</i>	242519	2276517
<i>Aguil Chinkila</i>	250308	2292088
<i>Calcuch</i>	254023	2286617
<i>Tanimax</i>	252810	2285088
<i>Chonkila</i>	255919	2285010
<i>Aktun Ha</i>	258458	2293143
<i>Teabo</i>	253756	2258828
<i>Chelentun</i>	255421	2278171
<i>Xaquiniché</i>	253341	2278893
<i>Bolonchohol</i>	251663	2278253
<i>Chichí de los Lagos</i>	275144	2278487

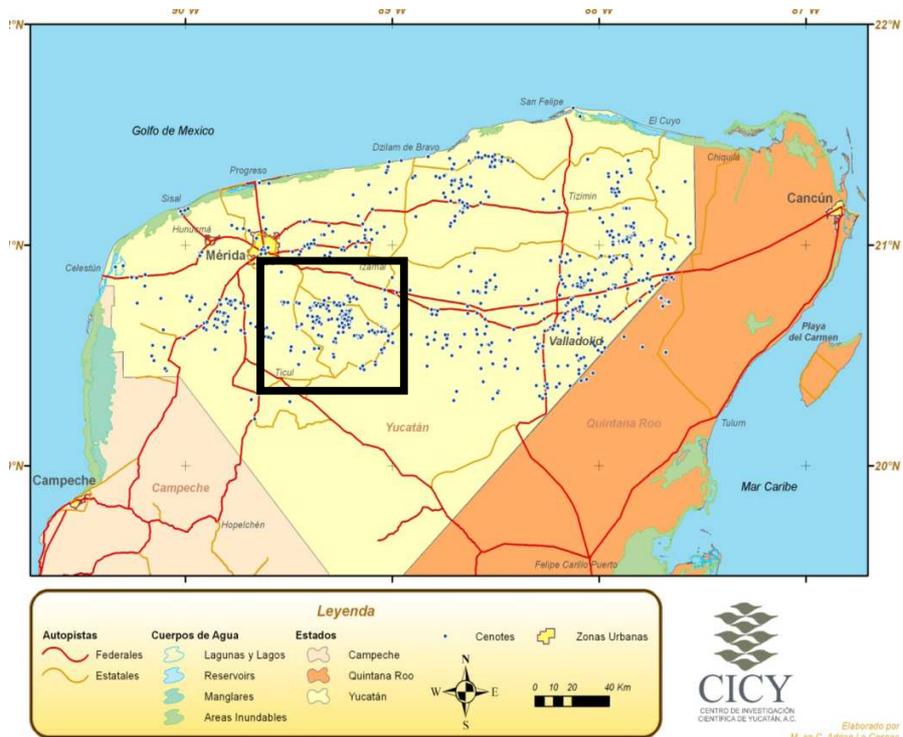


Figura 3. Cenotes georreferenciados en la Península de Yucatán (puntos azules). El rectángulo negro indica la ubicación de la zona de muestreo

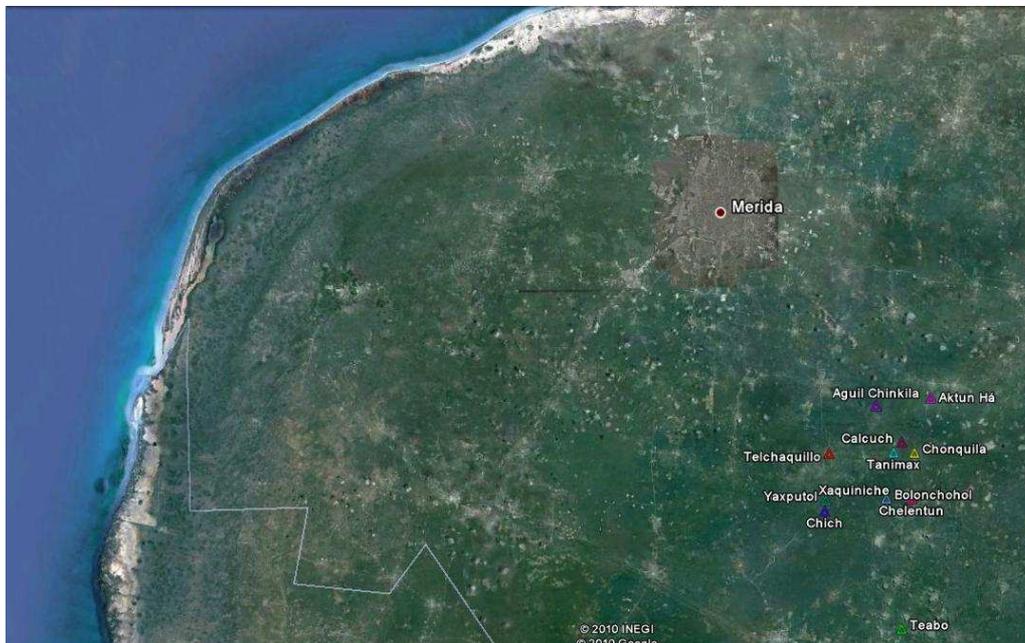


Figura 4. Ubicación de los puntos de muestreo.

5.2.1.2 Colecta de muestras

Para el análisis por ICP-OES y nutrientes, se tomaron 30 y 250mL de agua respectivamente, previamente filtrada con un poro de 0.2 μ m Whatman® y Nalgene®, recolectadas en botellas de polipropileno Nalgene®. Para el análisis de fisicoquímicos (cloruros, sulfatos y alcalinidad) se tomaron 250mL de agua sin filtrado previo. Posterior a la toma de muestra, fueron transportadas al laboratorio en hieleras adecuadas para su preservación. La colecta de muestras de agua subterránea se llevó a cabo con una botella muestreadora Van Dorn.

En campo, se realizaron mediciones de los siguientes parámetros en cada punto de muestreo: pH, temperatura, y conductividad. Las mediciones se realizaron utilizando una sonda multiparámetro (Hydrolab® DS5), calibrada con soluciones estándar buffer (Hach®); así como profundidad y diámetro aproximado para cada cenote. En el primer muestreo los datos fueron tomados con un Hydrolab DS5; mientras que en el segundo se realizaron con un CTD Sea-Bird SEACAT 19 plus. Las coordenadas geográficas fueron tomadas con un GPSMap 60CS Garmin®

5.2.2 Preparación de muestras

Todo el material utilizado para el presente estudio fue sometido a un lavado ácido (HNO₃, 30%) por aproximadamente 12 horas, enjuagado posteriormente con agua MilliQ con conductividad no menor a 18.2M Ω /cm; después de cada uso.

Las muestras reales de agua subterránea para ser analizadas en el equipo ICP-OES se prepararon tomando como modelo los métodos 3030D (Digestión de metales) y 3030K (Digestión asistida por microondas) de la referencia bibliográfica Standard Methods for Examination of Water and Wastewater del APPHA (Tabla 1, Sección 4.1.4.4)

Se tomaron 5mL de muestra y se añadieron 5mL de HNO₃ grado reactivo J.T. Baker. Se llevó a cabo una digestión en sistema cerrado en un microondas CEM MarsX press en un programa de temperatura ajustado a 1200W que consistió de tres pasos: 1)

Rampa de temperatura hasta 160°C por 10 min; 2) Mantenimiento a 160°C por 15 minutos; 3) Enfriamiento por 10 minutos.

Las muestras, una vez alcanzada la temperatura ambiente se llevaron a un aforo de 25mL con una solución de Escandio (Sc, AccuTrace Standard ICP-55N-5) usado como estándar interno con una concentración final de 50ppm. Las muestras fueron almacenadas en frascos Nalgene® y rotuladas para el posterior análisis. Cada muestra se preparó por triplicado. Fueron analizadas un total de 56 muestras y 5 blancos reactivos.

5.3 Análisis de parámetros fisicoquímicos

Con el fin de ser usado como herramienta rutinaria en la clasificación de las muestras de agua subterránea, se realizó el análisis de parámetros fisicoquímicos que se muestran a continuación (Tabla 7) Fueron realizados para cada una de las muestras, mediante técnicas espectrofotométricas y métodos descritos en la literatura. (APHA, 1998). Cabe mencionar que no es objetivo de este trabajo de tesis el verificar la calidad de estos parámetros que generalmente son utilizados de manera rutinaria en laboratorios de este tipo.

Tabla 7. Métodos estándares utilizados para la medición de aniones en muestras de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México.

<i>Parámetro</i>	<i>Método</i>	<i>Equipo utilizado</i>
Cloruros	Método Argentométrico por titulación 4500-Cl ⁻ B	APHA
Sulfatos	Método Turbidimétrico 4500-SO ₄ ²⁻ -E.	Espectrofotómetro Barnstead SP-830Plus
Alcalinidad	Método por titulación 2320 B.	APHA

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Verificación de la técnica analítica

La verificación de la técnica analítica (determinación simultánea de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Sr^{2+} por ICP-OES) se evaluará en términos de los valores obtenidos de linealidad, exactitud y precisión; para ser aplicada posteriormente en muestras reales de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México.

6.1.1 Linealidad

La linealidad de las curvas de calibración obtenidas para el análisis de los elementos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Sr^{2+}) están reportadas en la Tabla 8. De las curvas de calibración descritas en la sección 4.2.3 se obtuvieron las correspondientes ecuaciones y coeficientes de linealidad (r^2).

Se observa una buena linealidad para todos los elementos, lo que nos indica que la señal entre el instrumento y la concentración del elemento es proporcional. Las ecuaciones de la recta que describe la respuesta lineal del detector, fueron evaluadas en el intervalo de concentraciones en el que se encuentra dicho elemento en el material de referencia certificado y de las muestras de agua subterránea a analizar.

Tabla 8. Coeficiente de linealidad y ecuaciones obtenidas de las curvas de calibración

<i>Elemento</i>	<i>Coeficiente de linealidad</i>	<i>Ecuación</i>
Ca^{2+}	0.9997	$y = 2.4811x - 1.9049$
Mg^{2+}	0.9997	$y = 2.3021x + 0.0438$
K^+	0.9994	$y = 1.3682x + 0.6895$
Na^+	0.9997	$y = 3.4531x + 6.9483$
Sr^{2+}	0.9922	$y = 67.4577x + 0.3605$

6.1.2 Límite de detección del método

Los límites de detección, que representa la concentración mínima factible de detectar del procedimiento, están presentados en la Tabla 9 y fueron calculados a partir de los valores del blanco (tres veces la desviación estándar del análisis de un blanco); todos ellos son menores que las concentraciones obtenidas para el MRC y para las muestras de agua subterránea.

Tabla 9. Límites de detección del método para cada elemento, valores en mg/L

<i>Elemento</i>	<i>Límite de detección</i>
Ca ²⁺	0.1325
Mg ²⁺	0.1116
K ⁺	0.9363
Na ⁺	0.1116
Sr ²⁺	0.0074

6.1.3 Exactitud y precisión

En la Tabla 10 se presentan los valores certificados del material de referencia utilizado para verificar la calidad de los resultados obtenidos por este procedimiento implementado por ICP-OES. La solución *Trace metals in drinking water*, es una solución patrón certificada de la marca High Purity Standards cuyos elementos mayores contenidos semeja la composición del agua subterránea; por lo que cumple con los requisitos suficientes para poder verificar el procedimiento.

Los valores certificados del material de referencia se presentan en la Tabla 10, así como la media de los valores experimentales cuantificados por el equipo ICP-OES (n=10). Los elementos analizados, presentan un intervalo de error del 20.83% a 0.88%; el valor negativo (-12.94%) corresponde al Calcio (Ca²⁺) e indica una falta de cuantificación comparado con el valor real; este error puede deberse a una interferencia por efecto de matriz. Cuando se presenta este tipo de interferencia es usual encontrar concentraciones menores a las esperadas; para saber cuál es la limitante de este procedimiento se recomienda un segundo análisis del MRC.

Los elementos Na⁺, Mg²⁺, K⁺ y Sr²⁺ presentan un porcentaje de recuperación y de error positivo, lo que indica un cuantificación mayor a la concentración real, una clara interferencia de fondo y espectral, a pesar de que estas fueron minimizadas.

El valor para el calcio indica de manera opuesta, una falta de recobro de este elemento. La mayor exactitud fue obtenida por el Sr²⁺ con 0.88%. Los errores en el análisis pueden deberse a interferencias espectrales, las cuales son usuales en este tipo de instrumentos, o a la baja concentración del elemento a analizar.

La cuantificación de los elementos se realizó utilizando las dos opciones que ofrece este tipo de espectrofotómetros (axial y radial). Algunos elementos como el Sodio (Na^+) y Potasio (K^+) se determinan de mejor manera por la vista axial, mientras que los restantes por la vista radial. Para optimizar el tiempo de la determinación como se especificó en la sección 5.1.2, en cada análisis se utilizaron las dos vistas para cada muestra.

En cuanto a la precisión de la metodología analítica, se presentan en la Tabla 10 los valores de porcentaje de desviación estándar relativa obtenidos de la determinación de diez análisis los cuales se encuentran dentro de un intervalo de 5.89 a 0.786%. La menor precisión en la metodología analítica verificada la presenta el Estroncio (Sr^{2+}), el elemento con menor concentración en el MRC; sin embargo, su concentración es superior al límite de detección.

De manera general, la verificación de la calidad del procedimiento analítico en términos de exactitud, precisión, límites de detección y linealidad muestra resultados aceptables para los elementos estudiados, lo que permitió su aplicación rutinaria.

Tabla 10. Concentraciones determinadas por ICP-OES para el MRC: Trace metals in drinking water, reportadas en mg/L.

<i>Elemento</i>	<i>Valor certificado</i>	<i>Valor experimental</i>	<i>%error</i>	<i>%Recuperación</i>	<i>%Desviación estándar relativa</i>
Ca^{2+}	35	30.47 ± 0.242	-12.94	87.05	0.7869
Mg^{2+}	9	9.801 ± 0.139	8.9	108.9	1.412
K^+	2.5	2.739 ± 0.021	9.56	109.56	0.6299
Na^+	6	7.283 ± 0.0147	20.83	121.38	0.2018
Sr^{2+}	0.250	0.2522 ± 0.0149	0.88	100.88	5.898

6.2 Estudio hidrogeoquímico de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México

El estudio hidrogeoquímico de las muestras de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán consideró el análisis de cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Sr^{2+} (cuyo procedimiento analítico fue validado como parte de este trabajo), de los aniones (HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-}) y parámetros fisicoquímicos (pH, temperatura y conductividad eléctrica).

6.2.1 Aplicación de la técnica analítica verificada – Análisis de cationes.

Después de la verificación de la técnica analítica con un material de referencia certificado, se determinó la concentración de los cationes (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ y Sr^{2+}) de manera simultánea por medio de la técnica ICP-OES en muestras de agua subterránea. La Tabla 11 muestra los valores obtenidos para cada muestra.

Tanto el Calcio (Ca^{2+}) como el Magnesio (Mg^{2+}) son los cationes que presentan mayores concentraciones en las muestras de agua subterránea, seguidos del estroncio (Sr^{2+}), Sodio (Na^+) y Potasio (K^+) respectivamente.

Tabla 11. Concentraciones en mg/L, para cationes en muestras de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México.

<i>Cenote</i>	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Sr^{2+}
<i>Yaxputol</i>	127.90	44.65	3.56	2.56	8.03
<i>Telchaquillo</i>	73.31	37.04	2.98	2.75	10.11
<i>Chich</i>	168.56	41.31	5.56	5.50	11.51
<i>Aquil Chinkila</i>	19.49	59.53	3.86	2.57	16.12
<i>Calcuch</i>	35.96	27.78	0.42	0.80	7.58
<i>Tanimax</i>	34.55	26.90	1.43	0.60	14.51
<i>Chonquila</i>	13.05	44.90	0.93	4.64	11.76
<i>Aktun Há</i>	13.61	51.93	2.73	1.77	11.78
<i>Teabo</i>	65.63	65.65	4.21	4.37	14.43
<i>Yakman</i>	143.18	47.66	5.72	7.45	18.33
<i>Chelentun</i>	19.30	64.06	4.67	2.71	20.51
<i>Xaquiniche</i>	114.90	16.10	4.61	2.23	21.49
<i>Bolonchohol</i>	21.71	62.68	5.21	2.88	18.27
<i>Chichí de los Lagos</i>	19.52	52.07	13.35	6.20	3.21

6.2.2 Análisis de aniones y parámetros fisicoquímicos

Se determinaron los aniones bicarbonato (HCO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) y cloruro (Cl^-) por los métodos descritos en la sección 5.3, los cuales comprenden métodos espectrofotométricos y titulaciones; así como los valores de sólidos disueltos totales (SDT). Los datos se muestran en la Tabla 12. Los valores de HCO_3^- son los más altos, en un intervalo de 100 a 250mg/L aproximadamente; seguidos de los valores de cloruros y sulfatos, respectivamente.

Tabla 12. Concentraciones en mg/L, para aniones medidos en muestras de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México

<i>Cenote</i>	<i>Alcalinidad*</i>	<i>HCO₃⁻**</i>	<i>Cl</i>	<i>SO₄²⁻</i>	<i>SDT</i>
<i>Yaxputol</i>	184	224.48	191.25	62.10	664.6
<i>Telchaquillo</i>	166	202.52	220.30	40.40	612.4
<i>Chich</i>	204	248.88	198.52	101.20	781.1
<i>Aquil Chinkila</i>	126	153.72	140.41	13.40	409.1
<i>Calcuch</i>	184	224.48	51.32	5.60	351.8
<i>Tanimax</i>	180	219.6	44.54	6.60	348.7
<i>Chonquila</i>	164	200.08	51.32	5.90	332.6
<i>Aktun Há</i>	160	195.2	77.47	10.70	365.2
<i>Teabo</i>	184	224.48	154.94	51.60	585.3
<i>Yakman</i>	166	202.52	215.46	148	788.3
<i>Chelentun</i>	82	100.04	159.78	22.30	393.4
<i>Xaquiniche</i>	122	148.84	157.36	19.90	485.5
<i>Bolonchohol</i>	184	224.48	147.67	20.80	503.7
<i>Chichí de los Lagos</i>	336	409.92	43.00	7.63	554.9

*Los valores de alcalinidad están reportados como concentración de CaCO_3 ;

** Las concentraciones fueron calculadas a partir de los valores de alcalinidad.

Los parámetros temperatura, pH y conductividad eléctrica (CE), obtenidos en campo, se presentan en la Tabla 13; así como la profundidad determinada experimentalmente de cada cenote; es importante recalcar que para el análisis de composición química (determinación de cationes y aniones) sólo se tomaron en cuenta las muestras superficiales, es decir, aquellas tomadas de 1 a 0.5m de profundidad.

Los valores de temperatura se mantienen dentro de un intervalo de 26-27°C; con un pH mayor a 7 y menor a 8, excepto para el caso del cenote de Bolonchohol cuyo pH (9.26). Los valores de pH obtenidos indican que en todas las muestras analizadas el carbono inorgánico disuelto se encuentra de la forma HCO_3^- predominantemente.

Tabla 13. Parámetros físico-químicos medidos en campo en los puntos de muestreo ubicados en el Anillo de Cenotes, Yucatán, México.

<i>Cenote</i>	<i>Profundidad (m)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>	<i>C.E (μS/cm)</i>
<i>Yaxputol</i>	17	27.3	7.47	1300
<i>Telchaquillo</i>	<10	26.3	7.75	1400
<i>Chich</i>	3	27.5	7.35	1400
<i>Aquil</i>	<10	27.2	7.52	1000
<i>Chinkila</i>				
<i>Calcuch</i>	15	27.2	7.89	800
<i>Tanimax</i>	30	25.2	7.52	674
<i>Chonquila</i>	20	26.5	7.86	700
<i>Aktun Há</i>		27.7	7.62	900
<i>Teabo</i>	25	27.2	7.41	1100
<i>Yakman</i>	3	26.5	7.6	1400
<i>Chelentun</i>	25	27.2	7.49	1000
<i>Xaquiniche</i>	15	27.2	7.45	1000
<i>Bolonchohol</i>	10	27.2	9.26	1100
<i>Chichí de los Lagos</i>	25	27	7.35	1100

6.2.3 Cálculo del aporte de agua marina en muestras de agua subterránea

Con el propósito de determinar el aporte del agua marina en la composición química de las muestras estudiadas, se recomienda evaluar las concentraciones teóricas esperadas suponiendo un aporte hipotético de agua de mar.

El cálculo tiene como fundamento considerar una mezcla conservativa como composición inicial; es decir, un igual aporte de agua subterránea y de agua de mar. Estos cálculos se basan en la concentración experimental de cloruros (Cl⁻) medido en las muestras de agua subterránea. Fueron utilizadas las ecuaciones presentadas en la sección 4.3.3

El cloruro es un ión conservativo, es decir, no participa en ningún proceso en agua subterránea, marina o en la mezcla existente entre ellas (óxido reducción, adsorción, intercambio catiónico), su concentración se mantiene constante. Por ello, se toma como base para realizar el cálculo teórico de la composición. El factor F_{mar}, (ecuación XII)

describe la relación existente entre la concentración de Cl^- en el mar y en cada muestra real de agua subterránea.

Con las concentraciones teóricas se podrá hacer una comparación con los datos experimentales y de esta manera evaluar el porcentaje de intrusión salina y las posibles interacciones agua/roca presentes. Cabe destacar que la especie Sr^{2+} no es considerada en la mezcla teórica conservativa por ser un elemento exclusivo del agua marina.

La Tabla 14. Presenta las concentraciones resultantes del cálculo con las ecuaciones descritas en la sección 4.3.3

Tabla 14. Concentraciones teóricas en mg/L de cationes y aniones en agua subterránea

<i>Cenote</i>	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-
<i>Yaxputol</i>	123.12	12.74	3.93	106.17	26.77	191.25	358.06
<i>Telchaquillo</i>	123.57	14.68	4.53	122.30	30.84	220.30	357.75
<i>Chich</i>	123.24	13.22	4.08	110.21	27.79	198.52	357.98
<i>Aquil</i>	122.35	9.35	2.88	77.95	19.65	140.41	358.60
<i>Chinkila</i>							
<i>Calcuch</i>	120.98	3.42	1.05	28.49	7.184	51.32	359.55
<i>Tanimax</i>	120.88	2.96	0.91	24.73	6.235	44.54	359.62
<i>Chonquilla</i>	120.98	3.42	1.05	28.49	7.184	51.32	359.55
<i>Aktun/Há</i>	121.38	5.16	1.59	43.00	10.84	77.47	359.27
<i>Teabo</i>	122.57	10.32	3.18	86.01	21.69	154.94	358.45
<i>Yakman</i>	123.50	14.35	4.43	119.62	30.16	215.46	357.80
<i>Chelentun</i>	122.64	10.64	3.28	88.70	22.36	159.78	358.40
<i>Xaquiniche</i>	122.61	10.48	3.23	87.36	22.02	157.36	358.42
<i>Bolonchohol</i>	122.46	9.84	3.03	81.98	20.67	147.67	358.52
<i>Chichí de los Lagos</i>	120.85	2.86	0.88	23.87	6.019	43.00	359.64

6.2.4 Evaluación de datos experimentales

Para una evaluación de la calidad de los datos obtenidos de las muestras reales de agua subterránea, se debe cumplir con la condición básica de que la solución sea eléctricamente neutra; que la suma de cationes sea equivalente a la suma de aniones. La exactitud con la que cuentan los datos se representa con la ecuación IX de

electroneutralidad o balance iónico referida en la sección 4.3.1, la cual combina los cationes y aniones presentes en agua.

No hay un porcentaje de error establecido para descartar una muestra, ya que éste depende del tipo de técnicas analíticas que se hayan utilizado. La combinación de varias técnicas de medición aumentará el error total. En este caso de estudio, la concentración de cationes en agua subterránea del Anillo de Cenotes fue determinada por una sola técnica: espectrofotometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES); mientras que para los aniones se emplearon distintas técnicas (determinaciones espectrofotométricas y titulaciones). Por esta razón las muestras cuyos balances iónicos resultaron mayores a 10% de error fueron descartados para el posterior análisis de datos.

La Tabla 15 presenta el resultado de los balances iónicos experimentales en términos de porcentaje para las muestras de agua subterránea que se tomaron en cuenta para los análisis posteriores; el cenote Calcuch y Bolonchohol cuentan con el mayor error, pero fueron considerados por encontrarse en el límite de error aceptado. Las demás muestras se encuentran por debajo del error, lo que asegura una buena calidad de los datos para su posterior análisis.

La Tabla 15 muestra una comparación entre los valores teóricos y experimentales de conductividad eléctrica (CE) y sólidos disueltos totales (SDT). El cociente entre ellos (Valor experimental/Valor teórico) determinará la calidad de los datos. Los valores permitidos para dicho cociente deben estar dentro de un intervalo de 0.9-1.2 como error máximo.

Los valores teóricos para sólidos disueltos totales (SDT) y conductividad eléctrica (CE) corresponden a un cálculo basado en las concentraciones medidas (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-}) de las muestras reales de agua subterránea del Anillo de Cenotes.

Todos los resultados obtenidos para las relaciones entre valores de conductividad eléctrica teórica y experimental no entran dentro del intervalo de error aceptado (0.9-1.2).

Esto indica un error considerable en la medición, lo cual puede deberse a la posible poca limpieza del electrodo, una mala configuración del equipo o el tiempo de estabilidad que se consideró para realizar la lectura.

Tabla 15. Valores resultantes del balance iónico; valores teóricos y experimentales de conductividad eléctrica y sales disueltas totales.

<i>Cenote</i>	<i>Balance iónico (%)</i>	<i>C.E. teórica (μS/cm)</i>	$\frac{C.E. \text{ exp.}}{C.E. \text{ teórica}}$
Yaxputol	0.658	973.42	1.3
Telchaquillo	15	888.28	1.5
Chich	3.2	1115.50	1.2
Aquil Chinkila	4.1	620.99	1.6
Calcuch	10.6	428.03	1.8
Tanimax	8.8	405.65	1.6
Chonquila	2.1	428.20	1.6
Aktun/Há	3.3	500.76	1.8
Teabo	0.7	841.91	1.3
Yakman	3.2	1148.39	1.2
Chelentun	0.2	651.42	1.5
Xaquiniche	1.0	722.87	1.4
Bolonchohol	11.0	730.71	1.5
Chichí de los Lagos	8.0	593.13	

6.3 Clasificación de agua subterránea

6.3.1 Diagramas de Piper

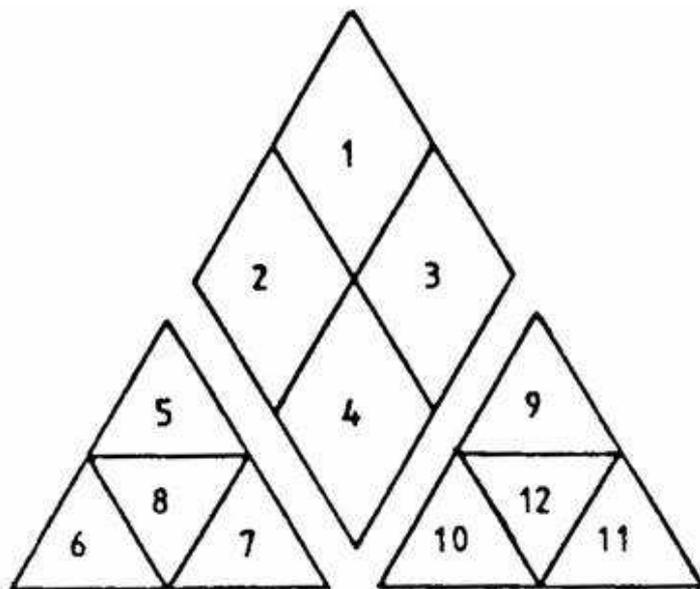
El diagrama de Piper es una herramienta gráfica que ayuda a clasificar al agua dentro de un cierto grupo debido a su composición química. Son diagramas triangulares que representan tres componentes de manera simultánea. Constan de dos triángulos que separan los cationes y aniones y un “diamante” en la parte superior que representa el conjunto de ellos. Cada vértice corresponde al 100% de cada una de las variables los cuales se expresan en %meq/L.

El triángulo derecho corresponde a los aniones. En un lado del triángulo se grafica el valor para la suma de carbonato y bicarbonato ($\text{CO}_3^- + \text{HCO}_3^-$), en otro el porcentaje de sulfato (SO_4^{2-}) y en el último el valor correspondiente para cloruros (Cl^-). Estas especies se incrementan en sentido antihorario o contrario a las agujas del reloj. La intersección entre los tres puntos ellos dentro del triángulo, será la resultante composición aniónica de la muestra de agua

De manera similar, para el caso de los cationes, los cuales se representan en el triángulo izquierdo. El ión calcio (Ca^{2+}) se expresa en un lado del triángulo, el magnesio (Mg^{2+}) en otro y en el último, la suma de los iones sodio y potasio ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$). Cada uno de ellos se incrementa en el sentido de las agujas del reloj. Dentro del triángulo, su intersección representará en términos de porcentaje la composición catiónica del agua.

El diagrama romboidal, es una gráfica integradora. Representa la suma de los cationes ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) y ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) en un par de lados paralelos. En el otro par de lados se presenta la suma de aniones ($\text{CO}_3^- + \text{HCO}_3^-$), el lado complementario corresponde a la suma de $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$. Gráficamente, resulta de extrapolar los puntos que se encuentran en los triángulos inferiores y buscar su intersección en la gráfica superior, dicha intersección será entonces la representación total de la composición tanto catiónica como aniónica de la muestra de agua real.

Dependiendo de la distribución de los puntos en el diagrama de Piper, se ubican los distintos tipos de agua, los cuales se encuentran de la siguiente manera:



1. Aguas sulfatadas y/o cloruradas cálcicas y/o magnésicas.
2. Aguas bicarbonatadas cálcicas y/o magnésicas.
3. Aguas cloruradas y/o sulfatadas sódicas.
4. Aguas bicarbonatadas sódicas.
5. Aguas magnésicas.
6. Aguas cálcicas.
7. Aguas sódicas.
8. Aguas magnésicas, cálcicas y sódicas.
9. Aguas sulfatadas.
10. Aguas bicarbonatadas.
11. Aguas cloruradas.
12. Aguas sulfatadas, bicarbonatadas y cloruradas

Figura 5. Modelo de diagrama de Piper para establecer tipos de agua.

Se elaboró el diagrama de Piper con las concentraciones teóricas de cationes y aniones que fueron calculadas, así como con las concentraciones de elementos mayores medidas por ICP-OES en muestras reales de agua subterránea y las mediciones de aniones por técnicas espectrofotométricas. Ambas series de puntos se encuentran ubicadas en la figura 6 y 7 respectivamente.

La distribución de los puntos analizados para las concentraciones teóricas en el diagrama de Piper (Figura 6) da como resultado una línea, correspondiente a una mezcla teórica o ideal (a); esta línea indica cómo sería la tendencia y composición química del agua subterránea en estudio si existiera un cierto aporte de agua de mar; un proceso de mezcla entre el agua subterránea y el agua marina.

Dicha distribución se encuentra situada en el área de agua bicarbonatada cálcica y/o magnésica, la composición química más conocida e ideal para los sistemas cársticos, apuntando hacia las composiciones clorurada/sulfatada-sódica.

En este mismo diagrama, en la línea de mezcla o teórica (a) se pueden diferenciar dos grupos; el primero que corresponde a las muestras de agua que contienen menor concentración de cloruros (tomadas de los cenotes Chichí de los Lagos, Calcuch, Aktun Há, Chonquilá y Tanimax) y el segundo grupo, formado por muestras tomadas de los cenotes Yaxputol, Telchaquillo, Chich, Aquil Chinkilá, Teabo, Yakmam, Chelentun, Xaquiniché y Bolonchohol, que corresponden a las muestras que contienen la más altas concentraciones de cloruros.

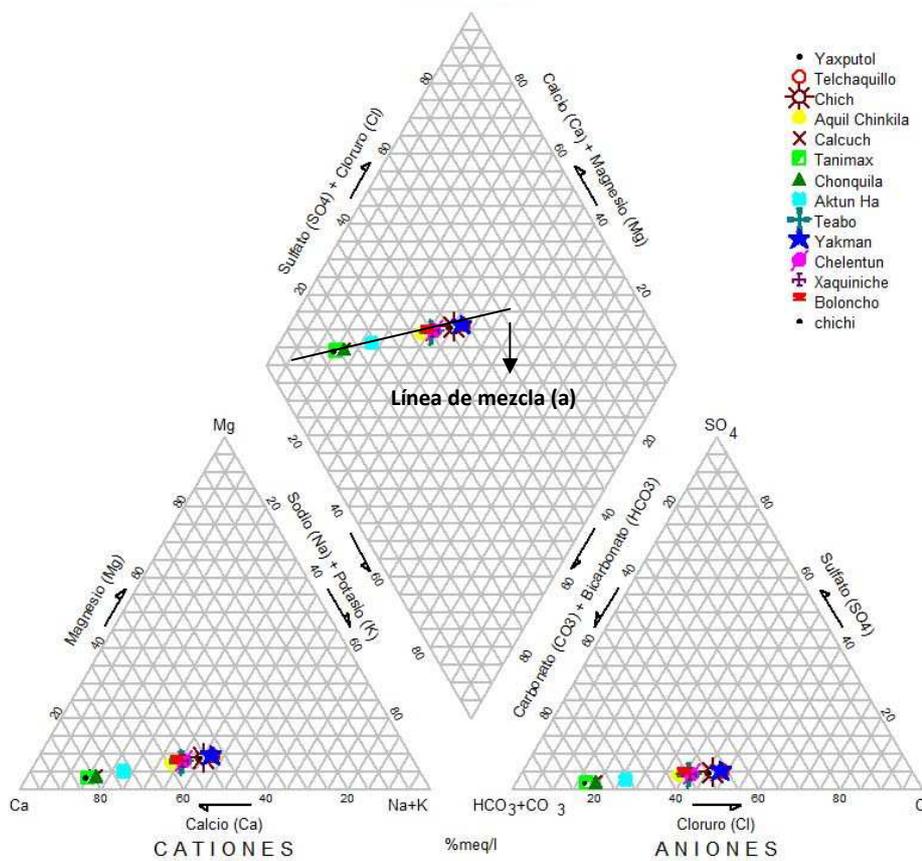


Figura 6. Diagrama de Piper teórico para la clasificación geoquímica de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México.

Las muestras reales de agua subterránea pueden clasificarse en dos familias principales según el diagrama de Piper mostrado en la figura 7.

- Aguas bicarbonatadas magnésicas: *Aktun Há, Calcuch, Tanimax, Chonquila, Chichí de los Lagos*
- Aguas cloruradas o sulfatadas
 - i. Cálcicas: *Telchaquillo, Yakmam, Yaxputol, Chich, Xaquiniché*
 - ii. Magnésica: *Aguil Chinkilá, Teabo, Chelentun, Bolonchohol*

En comparación con la Figura 6, correspondiente a la clasificación teórica de agua subterránea, se observa que las muestras reales de agua subterránea no tienen un comportamiento ideal de mezcla.

La distribución de los puntos en el diagrama de Piper para las muestras de agua real (Figura 7) también presenta un comportamiento lineal, pero desplazado en comparación con la línea de mezcla mostrada en la figura 8. Esto indica que las muestras de agua subterránea del Anillo de Cenotes tienen una mayor concentración de especies como bicarbonato, cloruros pero mayoritariamente de calcio y magnesio.

Esta diferencia en concentraciones de aniones se ve reflejado en un cambio de clasificación de agua (cenotes Yaxputol, Telchaquillo, Chich, Aquil Chinkila, Teabo, Yakman, Chelentun, Xaquiniché y Bolonchohol) de aguas bicarbonatadas a cloruradas; la mayoría de tipo magnésico por parte del catión predominante.

La tendencia lineal en ambos diagramas, indican un aumento de la concentración de cloruros en las muestras y una posible intrusión salina. Pero éste no es el proceso predominante afectando la composición química del agua del Anillo de Cenotes, Yucatán, ya que es aún mayor la predominancia que existe de los cationes calcio y magnesio ante los demás iones (Na^+ , K^+ y Sr^{2+})

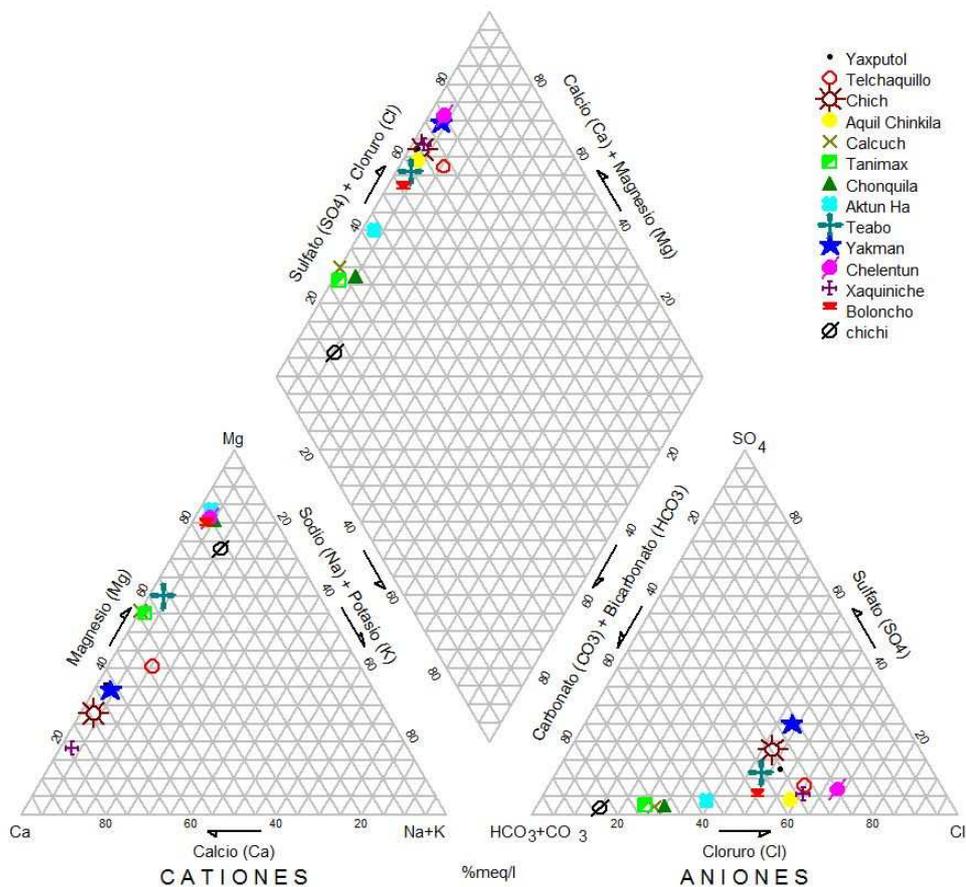


Figura 7. Diagrama de Piper experimental para la clasificación geoquímica de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México.

6.3.2 Diagramas de Stiff

Los diagramas de Stiff son esquemas que representan la concentración de aniones hacia la derecha (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) y cationes hacia la izquierda (HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-}) en semirrectas paralelas (líneas con un determinado inicio y cuyo final depende del inicio de una nueva línea). Parten de un eje central que indica cero y la unión de cada uno de sus extremos genera un polígono (Figura 8). La forma de la figura resultante da idea del tipo de agua, son útiles para relacionar la composición química del agua subterránea con la ubicación geográfica.

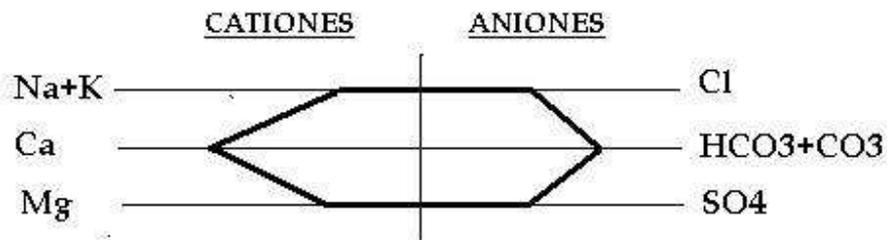


Figura 8. Ejemplo de formación de un diagrama de Stiff

Sobre cada semirrecta se toma un solo ión. En la figura 9 se muestran dos ejemplos de diagramas de Stiff para los cenotes Chonquilá y Telchaquillo respectivamente. Se observa que en cada vértice está indicado el ión correspondiente. Los vértices más alejados del centro del polígono serán aquellos iones con mayor predominancia o concentración en la muestra de agua.

De esta manera, se interpreta que para el cenote Chonquilá hay una predominancia de magnesio y bicarbonato; mientras que la composición del cenote Telchaquillo sería cálcico clorurada.

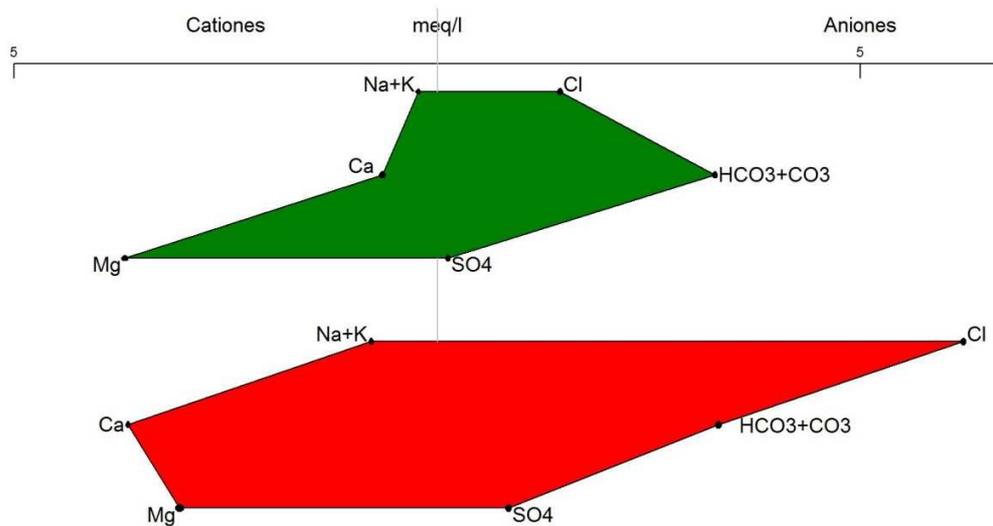


Figura 9. Ejemplo de formación de un diagrama de Stiff

En la figura 10 se observa la distribución espacial de los diagramas de Stiff correspondiente para cada cenote así como la ubicación relativa entre ellos. Esta distribución espacial es un mapa relativo, tomando en cuenta las coordenadas geográficas de cada uno de los cenotes. Todos los diagramas presentados tienen en común, por ser teóricos, que la composición es la “ideal” para el agua de un sistema cárstico (cálcico-magnésico bicarbonatada)

Se observan tres grupos de cenotes que, además de agruparse por su composición, se encuentran relacionados geográficamente. El primer grupo se encuentra en la parte central del mapa, conformado por los cenotes Tanimax, Calcuch, Chonquila; con una concentración menor de los iones: Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} y una predominancia de Ca^{2+} y HCO_3^- .

Los diagramas situados en la parte más externa, visiblemente presentan una mayor concentración de Cl^- , Na^+ y K^+ , estos son los cenotes Yaxputol, Chich, Telchaquillo, Aquil Chinkilá. Con esta misma composición química (sódico clorurada) se encuentra el tercer grupo; Xaquiniché, Chelentún y Bolonchohol pero situados en la parte central.

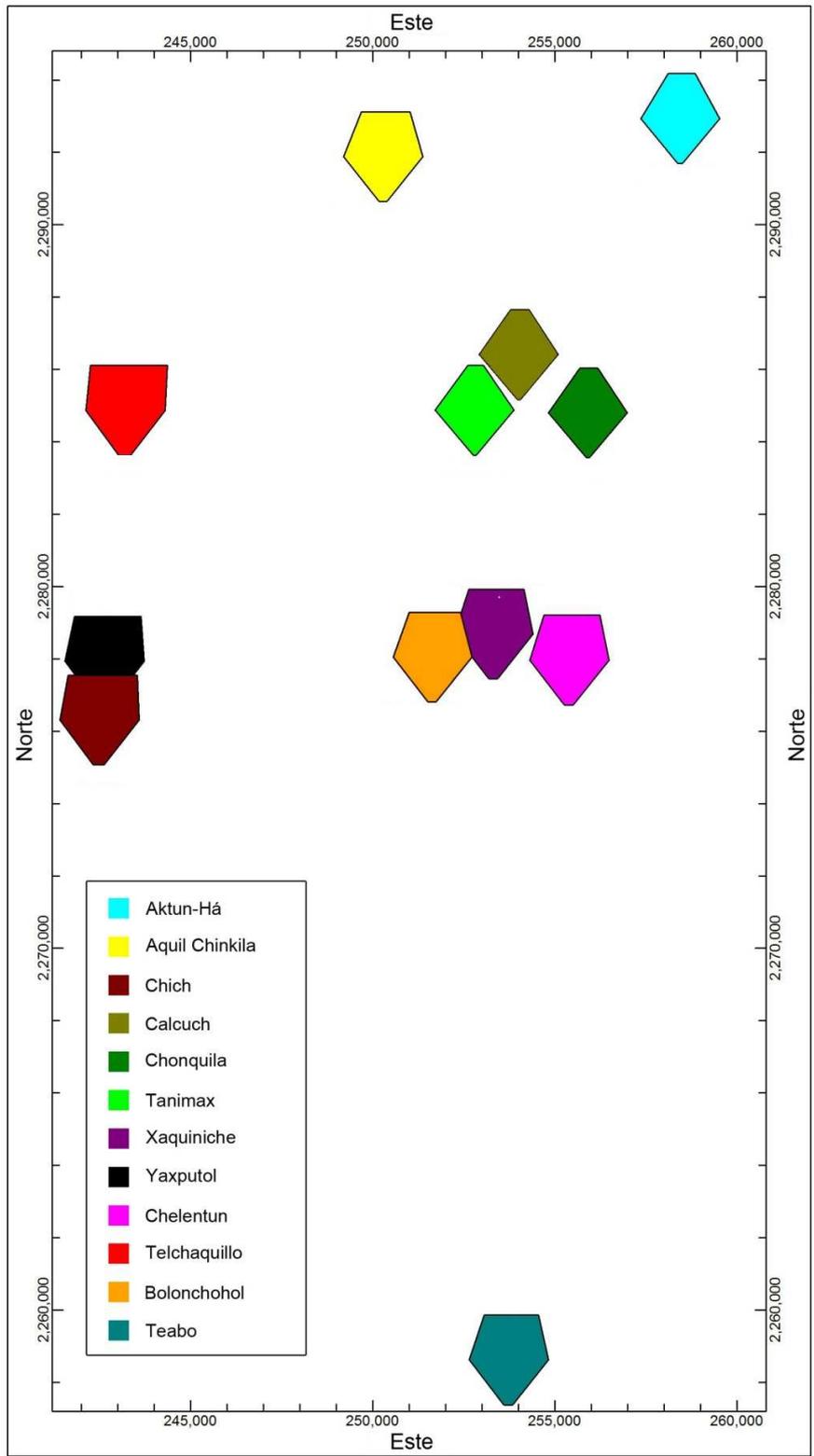


Figura 10. Distribución espacial de diagramas teóricos de Stiff de los puntos muestreados en el Anillo de Cenotes, Yucatán, México

La distribución espacial presentada en la figura 11 corresponde a los diagramas de Stiff para cada cenote basándose en las concentraciones de iones (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-}) medidas experimentalmente; también se encuentran ubicados de acuerdo a la posición que existe entre ellos. Se presentan cambios visibles y variaciones en la composición química de cada cenote en comparación con los diagramas presentados en la figura 10.

En la parte más externa del mapa se agrupan los cenotes Aquil Chinkila, Yaxputol, Chich y Telchaquillo, los cuales cuentan con una composición clorurada y cálcica, a excepción del cenote Aquil Chinkila el cual se considera como cenote magnésico. Habría que tomar como referencia la Figura 4 y destacar que estos cenotes son aquellos que se encuentran más cercanos a la costa. El segundo grupo son aquellos con composición carbonatada cálcico y/o magnésica: Tanimax, Calcuch, Chonquila y Aktun Ha ubicados en la parte central.

Entre los cenotes Bolonchohol, Xaquiniché y Chelentun, que se encuentran cercanos geográficamente no existe una relación clara entre su composición química, todos ellos presentan variaciones uno con el otro y no se pueden agrupar de acuerdo a la concentración de iones que presentan estas muestras. También es el caso para el cenote Teabo.

Como ya se mencionó anteriormente se observa una clara diferencia entre los diagramas de Stiff presentados en ambos mapas, esto corrobora la premisa acerca del enriquecimiento de iones por procesos como intrusión salina o interacción agua/roca.

De la interpretación de los diagramas presentados en las figuras 10 y 11 se puede concluir que existe poca homogeneidad en la composición química del agua de todos los cenotes muestreados. Se pueden llegar a establecer grupos muy aislados, pero la zona completa no cumple con una sola composición ni con una tendencia clara.

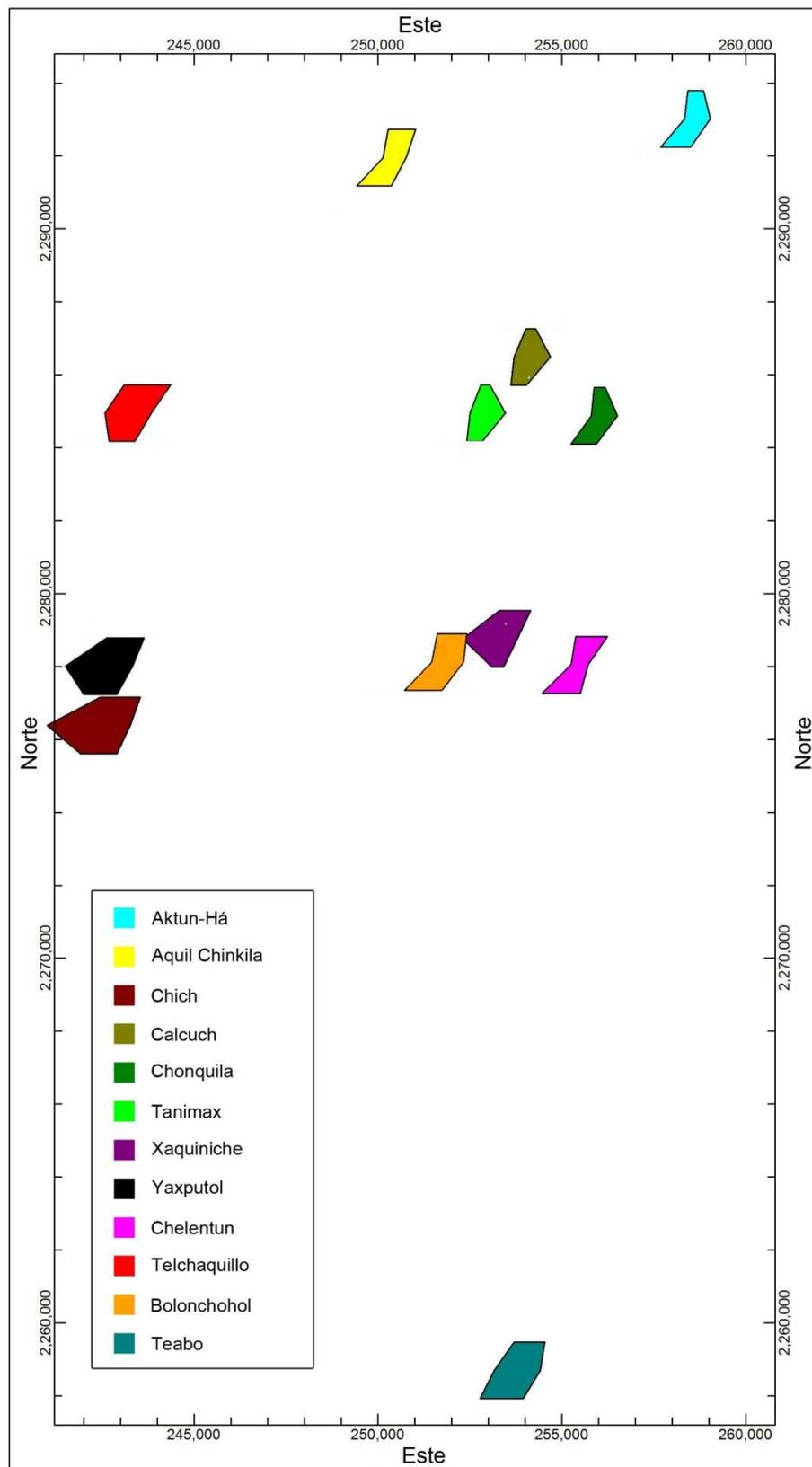


Figura 11. Distribución espacial de los diagramas de Stiff experimentales para muestras de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México.

6.4 Caracterización de agua subterránea

6.4.1 Correlaciones lineales, relaciones y deltas iónicos

Las gráficas de correlación son un método gráfico que ilustran la relación lineal entre dos variables, indicando las especies que se encuentran relacionadas una con otra. Estas correlaciones fueron calculadas entre distintas especies de las muestras de agua real.

Los mejores coeficientes fueron obtenidos para SDT con $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (0.92); y EC con los valores de cloruro (0.92). Esto señala que son los iones predominantes, los procesos que se llevan a cabo en el agua subterránea están altamente controlados por ellos. Esto corrobora el predominio de los cationes calcio y magnesio y que la composición química del agua subterránea esté controlada por ellos. Las gráficas resultantes se muestran en las Figuras 12.

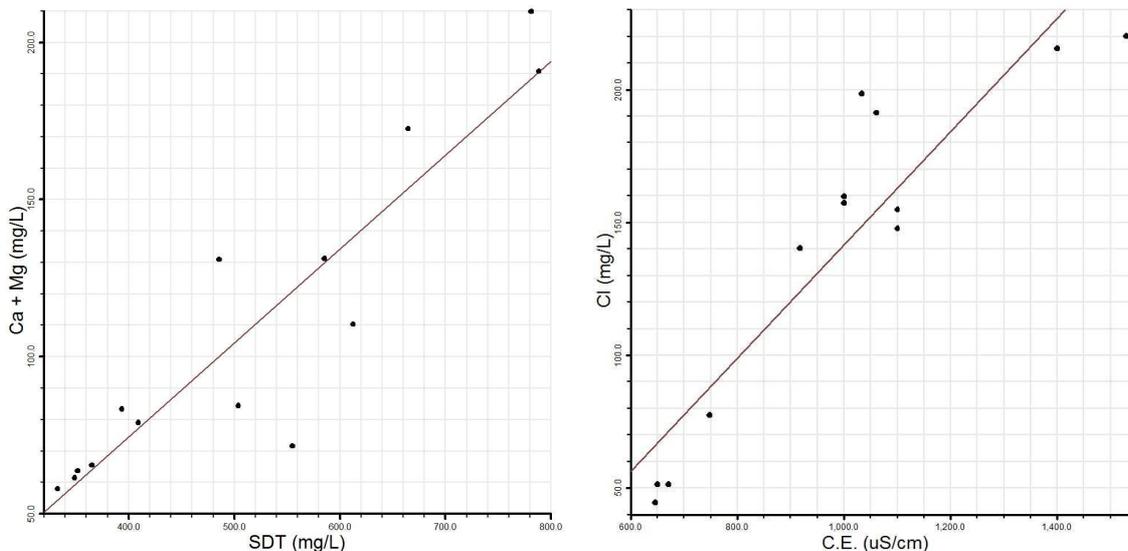


Figura 12. Gráficas correspondientes a la mejor correlación lineal entre las especies presentes en muestras de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México

Para establecer la existencia de un proceso de salinización (intrusión salina) en muchas ocasiones se utilizan algunas relaciones iónicas. Estas relaciones son el cociente de dos iones, cuyo resultado numérico es un indicador del proceso que se está llevando a cabo en el agua subterránea y que se ve reflejado en la composición química.

La relación Mg^{2+}/Ca^{2+} calculada a partir de las concentraciones de estos cationes en cada muestra de agua subterránea, indica principalmente procesos de interacción agua/roca; los valores de este cociente en aguas dulces oscilan dentro de un intervalo de 0.3 a 1; los valores mayores a la unidad indican:

- Predominancia del mineral dolomita ante calcita, en el ambiente geológico
- Liberación del Mg del mineral a la solución.

La relación HCO_3^-/Cl^- es un indicador de la presencia de agua marina en el agua subterránea, dado que el cloruro prevalece en el agua marina mientras que el bicarbonato se caracteriza por predominar en las aguas dulces. En el agua de mar sus valores oscilan entre 20 y 50; en las aguas dulces éstos se encuentran dentro del intervalo de 0.1 a 5; conforme va decreciendo esta correspondencia señala un ambiente bicarbonatado, es decir, disolución de la roca encajonante (caliza y dolomita principalmente).

Perry *et al.*, (2002) y Steinich *et al.*, (1996), proponen usar la relación SO_4^{2-}/Cl^- como un trazador natural en el agua subterránea indica la mezcla que existe entre agua subterránea y el agua marina. La forma $(SO_4^{2-}/Cl^-)*1000$ tiene un valor numérico 103.4 para el agua de mar; este valor se toma como parámetro de la existencia de agua marina. Por lo tanto, valores similares al de referencia indican la presencia de agua salina; las relaciones menores al valor sugieren un alto contacto y disolución de evaporitas.

Se calcularon estas relaciones iónicas con el fin de caracterizar los procesos predominantes que se llevan a cabo en el agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México. Los valores resultantes se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Relaciones iónicas de las muestras de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México; expresadas en meq/L

<i>Cenote</i>	Mg^{2+} / Ca^{2+}	HCO_3^- / Cl	SO_4^{2-} / Cl *1000	Na^+ / Cl	$(Ca^{2+} + Mg^{2+}) / Cl$
<i>Yaxputol</i>	0.58	0.68	239.65	0.02	1.87
<i>Telchaquillo</i>	0.84	0.53	135.34	0.01	1.08
<i>Chich</i>	0.40	0.72	376.25	0.04	2.12
<i>Aquil Chinkila</i>	5.09	0.63	70.43	0.02	1.50
<i>Calcuch</i>	1.28	2.54	80.53	0.01	2.84
<i>Tanimax</i>	1.29	2.86	109.35	0.02	3.16
<i>Chonquilla</i>	5.73	2.26	84.84	0.13	3.03
<i>Akun/Há</i>	6.35	1.46	101.94	0.03	2.29
<i>Teabo</i>	1.66	0.84	245.80	0.04	2.00
<i>Yakman</i>	0.55	0.54	506.97	0.05	1.83
<i>Chelentun</i>	5.53	0.36	103.00	0.02	1.40
<i>Xaquiniche</i>	0.23	0.55	93.33	0.02	1.59
<i>Bolonchohol</i>	4.81	0.88	103.95	0.03	1.51
<i>Chichí de los Lagos</i>	4.44	5.54		0.22	4.38

Los deltas iónicos (Tabla 17), son las diferencias resultantes de la concentración teórica y la concentración real en la muestra para cada especie medida y calculada (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Sr^{2+}); exceptuando al cloruro por ser conservativo, es decir, igual en ambos casos.

Estos valores son un recurso útil para identificar los procesos modificadores, ya que muestran de forma directa las anomalías respecto al comportamiento teórico de una mezcla entre agua subterránea y agua de mar. Los valores negativos representan un empobrecimiento del ión, mientras que los positivos en contraparte reflejarán un enriquecimiento del ión en el agua analizada (Martos *et al.*, 1999).

Tabla 17. Deltas iónicos de las muestras de agua subterránea del Anillo de Cenotes, Yucatán, México.

<i>Cenote</i>	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}
<i>Yaxputol</i>	-4.5	-0.009	0.239	2.66	-2.19	0.736
<i>Telchaquillo</i>	-5.2	0.550	-2.51	1.86	-2.54	0.199
<i>Chich</i>	-4.6	0.038	2.26	2.34	-1.78	1.52
<i>Aquil Chinkila</i>	-3.3	0.025	-5.14	4.18	-3.35	-0.13
<i>Calcuch</i>	-1.2	-0.027	-4.25	2.03	-2.21	-0.03
<i>Tanimax</i>	-1.0	0.013	-4.32	1.99	-2.29	0.008
<i>Chonquilla</i>	-1.0	-0.003	-5.40	3.46	-2.61	-0.03
<i>Aktun/Há</i>	-1.8	0.029	-5.39	3.90	-2.69	-0.003
<i>Teabo</i>	-3.5	0.026	-2.85	4.61	-2.19	0.623
<i>Yakman</i>	-4.9	0.033	0.984	2.78	-2.54	2.455
<i>Chelentun</i>	-3.7	0.035	-5.17	4.45	-4.23	-0.01
<i>Xaquiniche</i>	-3.7	0.035	-0.39	0.47	-3.43	-0.04
<i>Bolonchohol</i>	-3.4	0.055	-5.04	4.40	-2.19	0.003
<i>Chichí de los Lagos</i>	-0.8	0.319	-5.07	4.10	0.82	0.034

El análisis global de estas relaciones, nos lleva a clasificar nuevamente cada uno de los cenotes en un ambiente distinto:

1. *Calcuch, Tanimax.*- en la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} presentan un valor cercano a la unidad, por lo que la existencia de dolomita y calcita es casi equivalente; el agua es de carácter bicarbonatado.
2. *Yaxputol, Telchaquillo, Chich, Yakmam y Xaquiniche.*- Presentan un ambiente mayoritariamente cálcico, con predominancia del ión cloruro.
3. *Aquil Chinkila, Teabo, Chelentun, Bolonchohol.*- Presentan aguas cloruradas, y una predominancia de dolomita.
4. *Aktun/ Há, Chonquilla y Chichí de los Lagos.*- Destaca la presencia de dolomita, el agua es de carácter bicarbonatado.

Como se mencionó anteriormente, Perry *et al.*, (2002) indican que la relación SO_4^{2-}/Cl^- es de gran utilidad para determinar la intrusión salina en el agua subterránea de la Península de Yucatán; en este caso, la interpretación se presta a confusiones en la clasificación del agua en estudio.

Como ejemplo, el cenote Tanimax por esta relación, debiera ser clasificado como agua marina y por la relación $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$, como bicarbonatada; lo cual es una clara contradicción.

La interpretación de esta relación no es significativa para estas muestras de agua real ya que los valores de sulfato son demasiado bajos. Generalmente, la composición de las aguas subterráneas sin intrusión ($\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$) o, con intrusión salina ($\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$) no consideran al sulfato como anión minoritario; para este caso de estudio, esta tendencia no se cumple (Figura 13).

En la Figura 13, se observa una igual tendencia entre los aniones cloruro y sulfatos. Esto puede indicar que provienen de la misma fuente (agua marina), también se observa la poca concentración del ión sulfato. Estas bajas concentraciones de sulfato en las muestras de agua del Anillo de Cenotes, podrían ser justificadas por un proceso de reducción de sulfatos, premisa que se apoya por la predominancia que hay del HCO_3^- frente al SO_4^{2-} .

Esta reducción de sulfatos no podría terminar de confirmarse ya que el principal producto de ese proceso (el ácido sulfhídrico, H_2S) no fue debidamente cuantificado; así como tampoco se determinó la existencia de materia orgánica o actividad bacteriana, con los cuales existe una estrecha relación para llevar a cabo este proceso.

Los valores para los deltas iónicos para el sulfato son iguales a cero, así como algunos datos negativos; esto incrementa la posibilidad de afirmar que la concentración de este ión se está reduciendo en el agua subterránea.

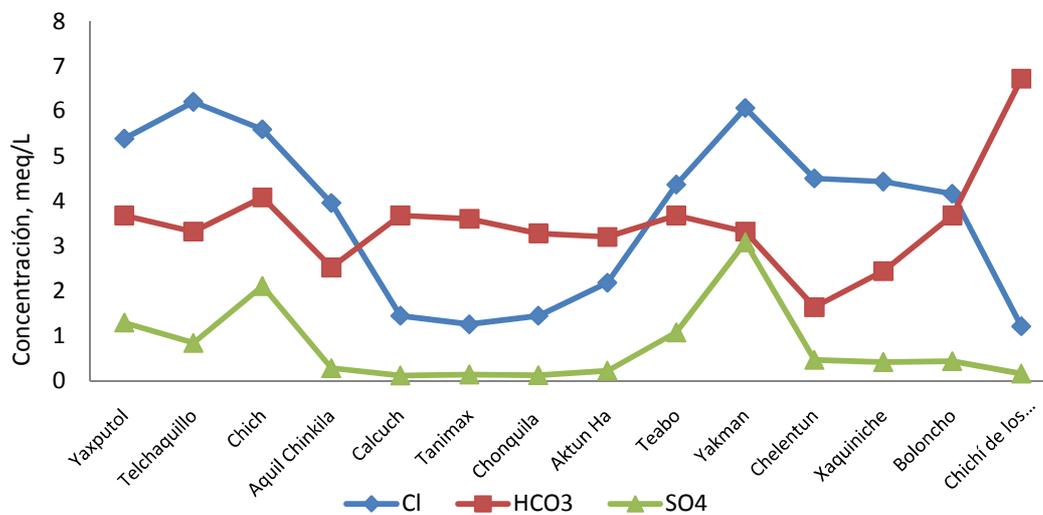


Figura 13. Concentraciones de aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) para los cenotes muestreados.

En los deltas iónicos correspondientes a los cationes (Figura 14), se observa un empobrecimiento general de las especies Na^+ y Ca^{2+} , así como un enriquecimiento de Mg^{2+} ; ($\Delta\text{Mg}^{2+} > \Delta\text{Ca}^{2+} > \Delta\text{Na}^+$). La baja concentración del ión sodio en el agua subterránea (Figura 10) podría descartar una intrusión de agua de mar de importancia o ser un claro indicador de que el proceso predominante es un intercambio catiónico.

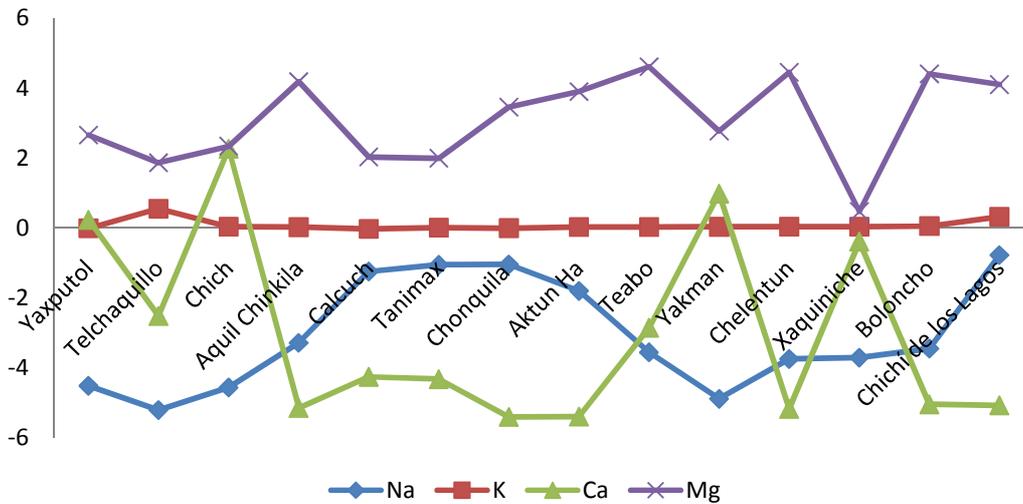


Figura 14. Deltas iónicos (cationes) de los cenotes en estudio.

Todos los cenotes se encuentran en tres grupos de agua: cálcico clorurada ($\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$), magnésico clorurada ($\text{Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$), y magnésico bicarbonatada ($\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$). Como ya se ha mencionado, existe una predominancia de los iones calcio y magnesio frente al sodio y potasio. El agua salina de los acuíferos costeros suele tener la composición $\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$, la relación entre los cationes Na^+ , y K^+ con el Cl^- son bajas. Esta modificación se atribuye a un intercambio catiónico entre las rocas encajonantes y el agua subterránea.

Cuando el agua de mar entra a un acuífero subterráneo, el catión Na^+ reemplaza parte del Ca^{2+} presente en la superficie sólida. Como principal resultado, el Na^+ se adsorbe en una fase sólida y el calcio es liberado hacia la solución; cambiando así de una composición $\text{Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$ a una composición $\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$. Este proceso se refleja en una disminución en la relación Na^+/Cl^- , y un aumento en la relación $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{Cl}^-$, como se observa en los valores presentados en la Tabla 16.

Otra manera de identificar este proceso de intercambio catiónico es cuantificando el exceso de Ca^{2+} y Mg^{2+} . Este exceso es aquella concentración presente en el agua subterránea que no se encuentra asociado directamente a la concentración de HCO_3^- y

de SO_4^{2-} , es decir, que no proviene de la carstificación. Si existe un exceso, se deberá a procesos de intercambio iónico, y se expresa mediante la diferencia $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$.

Por las ecuaciones de intercambio catiónico, presentadas en la sección 4.3.3, que se lleva a cabo en el agua subterránea se observa que las especies que interfieren son principalmente los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ . El aumento de una especie tiene como proceso paralelo la disminución de otra.

En la figura 15 podemos observar que se relacionó la variable Na^+ con la diferencia $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ tanto en concentración como en deltas iónicos. La relación es inversa entre los dos parámetros; indicando un aumento en la concentración de las especies calcio y magnesio, mientras la concentración de Na^+ disminuye, confirmando así el intercambio catiónico.

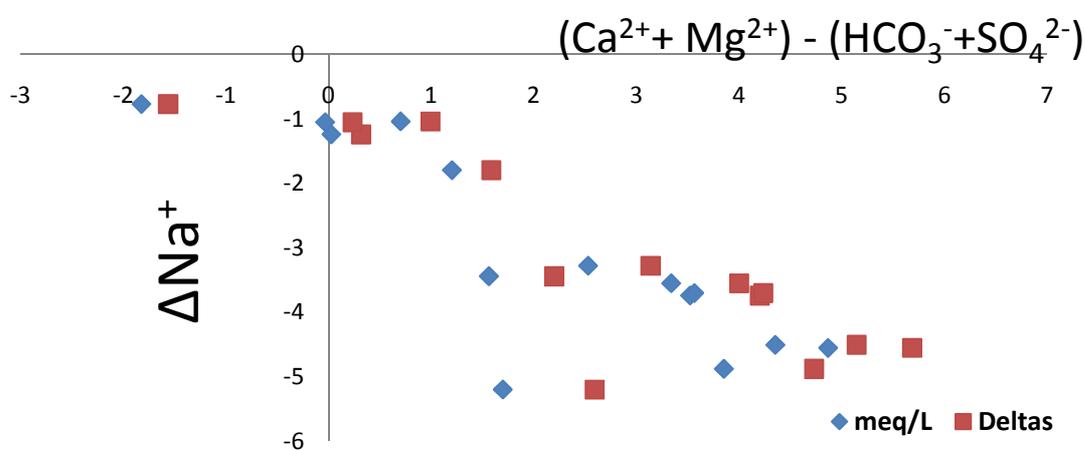


Figura 15. Relación entre Na^+ y el exceso calculado de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

6.4.2 Iones estroncio y potasio

En agua marina los cationes estroncio y potasio tienen concentraciones mayores que en agua subterránea. La pequeña concentración de ellos en agua subterránea (sin intrusión) se debe principalmente a la disolución de ciertos minerales como es la celestita y la aragonita.

En las muestras de agua real del Anillo de Cenotes, los valores para el Sr^{2+} están dentro de un intervalo de 8-21ppm, se trata de concentraciones altas para agua subterránea, indicando así una intrusión marina, su tendencia con el Cl^- no es del todo lineal pero se nota un aumento gradual entre ellos lo cual confirma que el agua de mar puede ser la fuente de este catión en agua subterránea. La falta de linealidad puede deberse a otros procesos que se lleven a cabo como el intercambio catiónico o el aporte por la disolución de rocas.

El potasio encontrado en las muestras reales de agua subterránea se encuentra dentro de un intervalo de 1-5ppm. Tiene un comportamiento similar al del estroncio, una cierta tendencia con el aumento de cloruros (Figura 16) confirmando que el aporte de ambos cationes se debe al agua marina

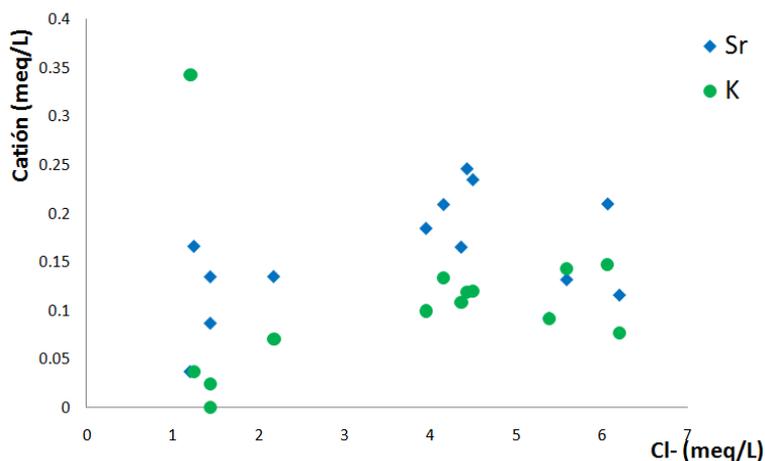


Figura 16. Gráfico de Sr^{2+} y K^+ vs Cl^- para las muestras de agua subterránea del Anillo de Cenotes.

7. CONCLUSIONES

La verificación analítica de la técnica para la determinación simultánea de elementos mayores (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Sr^{2+} , K) en ICP-OES es aceptable en términos de límite de detección, precisión y exactitud. Por lo que puede ser aplicada rutinariamente en muestras de agua real; teniendo en cuenta que precisa de ser verificada periódicamente.

La aplicación de la técnica analítica verificada en muestras de agua subterránea provenientes del Anillo de Cenotes, Yucatán México, y el análisis en conjunto con los aniones medidos (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) mostraron que la composición química tiene una tendencia:

- Catiónica: ($Mg^{2+} \geq Ca^{2+} > Na^+ \geq Sr^{2+} > K^+$)
- Aniónica: ($HCO_3^- \geq Cl^- > SO_4^{2-}$)

El uso de herramientas de clasificación como los Diagramas de Piper y Stiff, agrupan al agua subterránea de los 14 cenotes muestreados en tres principales grupos:

- Cálculo clorurada (Ca-Cl)
- Magnésico bicarbonatada (Mg- HCO_3)
- Magnésico clorurada (Mg-Cl)

Debido a su distribución espacial y por la sencilla caracterización efectuada por medio de las relaciones, deltas iónicos y el cálculo de mezcla con el agua marina; esta composición del agua subterránea se debe principalmente a:

- Intrusión salina
- Intercambio catiónico
- Disolución de la roca encajonante (caliza y dolomita)
- Reducción de sulfatos.

A pesar de conocer los procesos que se llevan a cabo en la zona, no se tiene una tendencia clara entre ellos, lo que deriva en una poca homogeneidad en la composición química del agua subterránea.

8. BIBLIOGRAFÍA

- 1) *Actualización de la disponibilidad media anual de agua subterránea. Acuífero (3015) Península de Yucatán, Estado de Yucatán.* Comisión Nacional de Agua, (2009)
- 2) Aliaga C. *Distribución de elementos de tierras raras entre aguas de percolación y calcita secundaria en terrenos cársticos.* Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México (2009)
- 3) Almagro B. *Desarrollo de nebulizadores neumáticos basados en las tecnologías Flow Focusing y Flow blurring para su uso en técnicas analíticas basadas en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES e ICP-MS).* Tesis de Doctorado, Universidad de Alicante, España, (2008)
- 4) Assad S. *et al.*, *Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy by internal standardization using spectral lines of the same analyte.* Spectrochimica Acta Part B. (1998) 1583-1593
- 5) Back W. *et al.*, *Chemical constraints of groundwater management in the Yucatán Peninsula, Mexico.* Journal of Hydrology. **51** (1981) 119-130
- 6) Bakalowicz M. *et al.*, *Karst groundwater: a challenge for new resources.* Journal of Hydrogeology. 13 (2005) 148-160
- 7) Boss C. *et al.*, *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.* Perkin-Elmer, 2a edición, USA. 1997
- 8) Calderón V. *et al.*, *Analysis of Environmental Samples by ICP-OES Following US EPA Guidelines.* Atomic Spectroscopy, The Application Notebook Varian Inc., (2007) 17-18
- 9) Cheng Z. *et al.*, *Rapid multi-element analysis of groundwater by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry.* Anal. Bioanal. Chem. **379** (2004) 512-518
- 10) Cicerol N. *et al.*, *Nutrient water quality in a tropical coastal zone with groundwater discharge, northwest Yucatán, México.* Estuarine, Coastal and Shelf Science. **68** (2006) 445-454
- 11) Connors M. *et al.*, *Yucatán karst features and the size of Chicxulub crater,* Geophys. J. Int. **127** (1996) 11-14

- 12) Delgado C. *et al.*, *Quality of groundwater for irrigation in tropical karst environment: The case of Yucatán, México*. *Agricultural Water Management*. **97** (2010) 1423-1433
- 13) Ebdon L., *et al.*, *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, Ed. E.H. Evans, John Wiley & Sons, (1998)
- 14) Escolero O. *et al.*, *Delimitation of a hydrogeological reserve for a city within a karstic aquifer: the Merida, Yucatan example*. *Landscape and Urban Planning* **51** (2000) 53-62
- 15) Escolero O. *et al.*, *Development of a Protection Strategy of Karst Limestone Aquifers: The Merida Yucatan, Mexico Case Study*. *Water Resources Management*. **16** (2002) 351-367
- 16) Escolero O., *et al.*, *Geochemistry of the hydrogeological reserve of Mérida, Yucatán, México*. **44** (2005) 301-314
- 17) *Estadísticas del agua en México*, Comisión Nacional del Agua, Edición 2007.
- 18) *Guide to Quality in Analytical Chemistry; an aid to accreditation*. Eurachem 2002
- 19) Gondwe B. *et al.*, *Hydrogeology of the south-eastern Yucatan Peninsula: New insights from water level measurements, geochemistry, geophysics and remote sensing*. *Journal of Hydrology*. **389** (2010) 1-17
- 20) Griffioen J. *et al.*, *Potassium adsorption ratios as an indicator for the fate of agricultural potassium in groundwater*. *Journal of Hydrology* **254** (2001) 244-254
- 21) Harris D. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2ª edición Editorial Reverté. España 2004
- 22) Hill S., *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, Blackwell Publishing, 2a edición, UK, 2007
- 23) Hildebrand, A.R. *et al.*, *Size and structure of the Chicxulub crater revealed by horizontal gravity gradients and cenotes*. *Nature*. **376**, 415-417
- 24) Howard K. *et al.*, *Major ion characterization of coastal saline groundwaters*. *Groundwater*. **21** (1983) 429-437
- 25) Howard K. *et al.*, *Hydrochemical Analysis of groundwater flow and saline incursion in the Clarendon Basin, Jamaica*. *Groundwater*. **34** (1996) 801-809
- 26) Huseby O. *et al.*, *Use of natural geochemical tracers to improve reservoir simulation models*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **48** (2005) 241-253

- 27) Iglésias M. *et al.*, *Influence of the operating conditions and of the optical transition on non-spectral matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*. *Spectrochimica Acta Part B*. **59** (2004) 1841 -1851
- 28) Johnson T. M. *et al.*, *Interpretation of isotopic data in groundwater—rock systems: model development and application to Sr isotope data from Yucca Mountain*. *Water Resour. Res.* **30** (1994) 1571–1587.
- 29) Kelly W. *et al.*, *Some considerations in applying background concentrations to groundwater studies*. *Groundwater*. **46** (2008) 790-792
- 30) Lefticariu M. *et al.*, *Post-Chicxulub depositional and diagenetic history of the northwestern Yucatan Peninsula, Mexico*. *Sedimentary Geology*. **183** (2006) 51-69
- 31) Namiesnik J. *et al.*, *Analytical Measurements in Aquatic Environments*. CRC Press & IWA Publishing, 1a. edición, UK, 2010
- 32) Nelms S. *ICP Mass Spectrometry Handbook*. CRC Press & Blackwell Publishing, 1a. edición, UK, 2005
- 33) Marin, L.E.. *Field Investigations and Numerical simulation of groundwater flow in the karstic aquifer of Northwestern Yucatán, México*. Tesis de Doctorado. Northern Illinois University, DeKalb. IL, USA (1990) p.p. 183.,
- 34) Marin, *et al.*, *Hurricane Gilbert, its effects on the aquifer in Northwestern Yucatán, México*. *International Association of Hydrogeologists, Selected Papers on Hydrogeology from the 28th International Geologic Congress*, Washington, D.C, 1989
- 35) Martos F., *et al.*, *Consideraciones sobre la salinidad de las aguas subterráneas del delta del río Andaraz (Almería)*, *Geogaceta Universidad de Almería*. **25** (1999) 183-186
- 36) Mercado A., *et al.*, *The use of hydrogeochemical patterns in carbonate sand and sandstone aquifers to identify intrusion and flushing of saline water*. *Groundwater*. **23** (1985) 635 -645
- 37) Metcalfe C., *et al.*, *Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico*. *Environmental pollution* (2001) 1-7
- 38) *Method 200.5, Determination of trace elements in drinking water by axially viewed inductively coupled plasma- atomic emission spectrometry*, U.S. Environmental Protection Agency, 2003

- 39) *Method 200.7, Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma- atomic emission spectrometry*, U.S. Environmental Protection Agency, 2003
- 40) *Method 3015, Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and Extracts*. U.S. Environmental Protection Agency, USA, 2007
- 41) Mondal N., et al., *Improvement of groundwater quality due to fresh water ingress in Potharlanka Island, Krishna delta, India*. *Environmental Geology* **55** (2008) 595-603
- 42) Mondal N., et al., *Determining the interaction between groundwater and saline water through groundwater major ions chemistry*. *Journal of Hydrology* **388** (2010) 100-111
- 43) Perry E., et al., *The hydrogeochemistry of the karst aquifer system of the Northern Yucatan Peninsula, Mexico*. *International Geology Review*. **44** (2002) 191-221
- 44) Perry E., et al., *The Ring of Cenotes (sinkholes), northwest Yucatán, México: its hydrogeologic characteristics and possible association with the Chicxulub Impact Crater*. *Geology*, **23** (1995) 17-20
- 45) Perry E., et al., *Groundwater geochemistry of the Yucatan Peninsula, Mexico: Constraints on stratigraphy and hydrogeology*. *Journal of Hydrology* **367** (2009) 27-40
- 46) Pulido P. et al., *Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (Castell de Ferro, Spain)*. *Applied Geochemistry*. **19** (2004) 1517 – 1527
- 47) Quevauviller, Ph. et al., *Certified reference materials for the quality control of trace element determinations in groundwater*. *The Science of the Total Environment*. **220** (1998) 223-234
- 48) Romero X. et al., *The effect of sodium on analyte ionic line intensities in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: influence of the operating conditions*. *Spectrochimica Acta Part B*. **52** (1997) 495 – 502
- 49) Santiago F. et al., *Características del subsuelo en la Península de Yucatán y cimentaciones sobre roca caliza*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM, México 2010
- 50) Sarma J., et al., *Quality of groundwater in the coastal aquifer near Visakhapatnam, India*. *Groundwater*. **14** (1976) 290-295
- 51) Savelas A. et al., *Assessment of high precision, high accuracy Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy to obtain concentration uncertainties less*

- than 0.2% with variable matrix concentrations. *Spectrochimica Acta Part B* **63** (2008) 244-256
- 52) Socki, R.A. *et al.*, *A chemical drill: Sulfur isotope evidence for the mechanism of formation of deep sinkholes in tropical karst, Yucatan, Mexico*: Paper presented at the Geological society of America annual meeting, Reno, NV 1984
- 53) Steinich B. *et al.*, *Determination of the groundwater divide in the karst aquifer of Yucatán, México, combining geochemical and hydrogeological data*. *Geofísica Internacional*. **35** (1996) 153-159
- 54) Stoesell, R.K. *et al.*, *The occurrence and effect of sulfate reduction and sulfide oxidation on coastal limestone dissolution in Yucatan cenotes*, *Groundwater*, **31** (1993) 566-575
- 55) Soto J. *et al.*, *Hydrogeochemical and biological characteristics of cenotes in the Yucatan Peninsula (SE) Mexico*. *Hydrobiologia*. **467** (2002) 215-228
- 56) Stepan M. *et al.*, *Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. *Spectrochimica Acta Part B*. **56** (2001) 443-453
- 57) Tarbuck E. *et al.*, *Ciencias de la Tierra*. 8ª edición Prentice Hall, México (2010)
- 58) Vallejos A. *et al.*, *Evolución geoquímica de las aguas subterráneas en el borde meridional de la Sierra de Gádor (Almería)*. *Geogaceta Universidad de Almería*, **37** (2005) 99-102
- 59) Valencia J. *et al.*, *El agua en México*, Comisión Nacional del Agua, Marzo 2006
- 60) Urrutia-Fucugauchi J. *et al.*, *Impact ejecta and carbonate sequence in the Eastern sector of the Chicxulub crater*. *Geoscience*. **340** (2008) 801-810
- 61) Vengosh A. *et al.*, *A multi isotope (B, Sr, O, H, C) and age dating (^3H - ^3He , ^{14}C) study of groundwater from Salinas Valley, California: hydrochemistry, dynamics, and contamination processes*. *Water Resour. Res.* **38** (2002), 1–17.
- 62) Wang J. *et al.*, *Microwave digestion with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS*. *Analytica Chimica Acta*. **514** (2004) 115-124
- 63) Weiner E. *et al.*, *Applications of Environmental Aquatic Chemistry, A Practical Guide*. CRC Press, 2a edición, USA, 2007
- 64) Young M. *et al.*, *Characterizing sources of groundwater to a tropical coastal lagoon in a karstic area using radium isotopes and water chemistry*. *Marine Chemistry*.

65) Zarza A. *et al.*, *Rocas carbonáticas*. Serie Reduca Petrología sedimentaria, Universidad Complutense de Madrid. **3** (2010) 102-112